**8. Zur Theorie der umkehrbaren galvanischen
Elemente;
von A. Denizot.**

Für die Verwandlung der chemischen in elektrische Energie gilt für umkehrbare Elemente bekanntlich die Helmholtzsche¹⁾ Beziehung:

$$(1) \quad E - q = T \frac{dE}{dT}.$$

E ist die elektrische Energie des Elementes, q die mit dem chemischen Umsatz verbundene Wärmetönung, T die absolute Temperatur. Wird q auf 1 g-Äquivalent des chemischen Umsatzes bezogen, so ist die vom Element geleistete Arbeit numerisch gleich seiner elektromotorischen Kraft, indem hierbei 1 g-Äquivalent des positiven Metalls sich an dem positiven Pol niederschlägt und 1 g-Äquivalent des Metalls des negativen Pols in Lösung geht.

Die obige Beziehung beruht auf dem zweiten Hauptsatz und man kann sie daher benutzen, um die absolute Temperatur des Elementes zu bestimmen, wobei es dahingestellt werden mag, ob in dieser Beziehung diese Idee eine praktische Verwendung finden kann; die im folgenden durchgeführte Untersuchung soll vielmehr einen bisher nicht beachteten Zusammenhang zwischen dem Temperaturkoeffizienten der im Element stattfindenden Wärmetönung und den übrigen in Beziehung (1) vorkommenden Grössen aufweisen.

§ 1. Wir denken uns die absolute Temperatur T als Funktion einer beliebigen konventionellen Temperaturskala t

1) H. v. Helmholtz, Wissenschaftl. Abhandl. 2. p. 958. 1883.
Annalen der Physik. IV. Folge. 13.

dargestellt und betrachten daher E und q als meßbare Funktionen der Temperatur t ; alsdann schreiben wir (1):

$$(1a) \quad E(t) - q(t) = T \frac{dE}{dt} \cdot \frac{dt}{dT}$$

oder

$$\frac{dT}{T} = \frac{\frac{dE}{dt} dt}{E(t) - q(t)},$$

und die Integration ergibt

$$(2) \quad \log \text{nat} \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^t \frac{\frac{dE}{dt} dt}{E(t) - q(t)},$$

wo T_0 der zu t_0 gehörige Anfangswert der absoluten Temperatur ist.

Der Integrand in (2) stellt das Verhältnis der durch einen unendlich kleinen umkehrbaren Kreisprozeß gewonnenen (positiven oder negativen) Arbeit zu der zugeführten (positiven oder negativen) Wärmemenge dar, wenn durch das Element bei der konstanten Temperatur t eine unendlich kleine Elektrizitätsmenge hindurchgeht; der Integrand ist also der Ausdruck für den Wirkungsgrad eines unendlich kleinen umkehrbaren Kreisprozesses, welcher überdies unabhängig vom Element und nur eine Temperaturfunktion ist; die absolute Temperatur ist — im Einklang mit einer bereits früher angestellten Untersuchung¹⁾ — durch den Wirkungsgrad einer Reihe von unendlich kleinen umkehrbaren Kreisprozessen bestimmt.

Die durch den Ausdruck (2) vollständig definierte absolute Temperatur will ich im Gegensatz zu anderen Temperaturskalen, z. B. der thermodynamischen, die *elektrochemische* Temperaturskala bezeichnen.

§ 2. Für die weitere Untersuchung nehmen wir den einfachen Fall an, daß $E(t)$ und $q(t)$ in einem gewissen Bereiche lineare meßbare Funktionen der konventionellen Skala t sind, daß also

$$E(t) = E_0 + \lambda t$$

und

$$q(t) = q_0 + \mu t$$

1) A. Denizot, Ann. d. Phys. 7. p. 358—368. 1902.

ist. E_0 und q_0 sind die Werte der elektromotorischen Kraft bzw. Wärmetönung bei $t_0 = 0^0$, λ und μ die Temperaturkoeffizienten von E und q , und zur Unterscheidung will ich einfach λ den elektrischen und μ den thermischen Koeffizienten nennen.

Die Beziehung (2) liefert dann

$$\log \text{nat} \frac{T}{T_0} = \int_0^t \frac{\lambda}{E_0} - \frac{\lambda}{q_0} + \frac{\lambda}{(\lambda - \mu)} t$$

und hieraus folgt

$$(3) \quad T = T_0 \left\{ 1 + \frac{\lambda - \mu}{E_0 - q_0} t \right\}^{\frac{\lambda}{\lambda - \mu}}.$$

Sind also E_0 und q_0 und außerdem λ und μ bekannt, so können wir aus der beobachteten konventionellen Temperatur t die absolute Temperatur T des Elements bestimmen, wenn noch über T_0 passend verfügt wird.

§ 3. Ist für alle Temperaturen $E(t) = q(t)$, so ist auch $E_0 = q_0$ und $\lambda = \mu$, und da in diesem Falle gemäß der Differentialgleichung (1a) $\lambda = 0$ ist, so ist auch $\mu = 0$, und wir haben den bekannten Satz: Ist die Wärmetönung gleich der maximalen Arbeit im Element, so sind beide von der Temperatur unabhängig ($\lambda = \mu = 0$). Aber wir sehen, daß nicht jede Umkehrung dieses Satzes gilt, denn es kann in Gleichung (3) $\mu = 0$ sein, ohne daß die maximale Arbeit gleich der Wärmetönung ist. In diesem Falle, für $\mu = 0$, erhalten wir aus (3):

$$(4) \quad T = T_0 \left\{ 1 + \frac{\lambda}{E_0 - q_0} t \right\}.$$

Nur wenn hierin noch $\lambda = 0$ ist, dann muß auch $E_0 = q_0$ und $E(t) = q(t)$ sein.

Aus (3) ist noch ersichtlich, daß $E_0 - q_0$ und $\lambda - \mu$ stets von demselben Vorzeichen und der Exponent $\lambda/(\lambda - \mu)$ stets positiv sein müssen.

Um weitere Schlüsse zu ziehen, entwickeln wir (3) (unter Voraussetzung der Gültigkeit der Bedingung $\frac{\lambda - \mu}{E_0 - q_0} t \leq 1$) in eine Reihe:

$$(3a) \quad \frac{T}{T_0} = 1 + \frac{\lambda}{E_0 - q_0} t + \frac{\lambda \mu}{2(E_0 - q_0)^2} t^2 + \frac{\lambda \mu (2\mu - \lambda)}{6(E_0 - q_0)^3} t^3 + \dots$$

Da dieser Ausdruck für die absolute Temperatur ebenso wie ihr Anfangspunkt unabhängig vom Element ist, so müssen die einzelnen Koeffizienten in (3a) Konstante sein. Insbesondere ergibt sich für die bei t und t^2 stehenden Koeffizienten (die anderen ergeben nichts Neues):

$$(5) \quad \frac{\lambda}{E_0 - q_0} = a$$

und

$$(6) \quad \frac{\lambda \mu}{2 (E_0 - q_0)^2} = b;$$

mit Hilfe von (5) geht (6) über in

$$(7) \quad \frac{\mu}{E_0 - q_0} = \frac{2b}{a}$$

und aus (5) und (7) geht hervor

$$(8) \quad \frac{\lambda}{\mu} = \frac{a^2}{2b}.$$

Unsere Betrachtung führt daher zu folgendem Schluß:

Für reversible Elemente besteht außer der bisher bekannten Konstanz:

$$(5a) \quad \frac{E_0 - q_0}{\lambda} = \frac{1}{a},$$

noch die Konstanz

$$(7a) \quad \frac{E_0 - q_0}{\mu} = \frac{a}{2b},$$

und ebenso wie λ hat auch μ mit $E_0 - q_0$ dasselbe Vorzeichen gemein, wobei λ und μ einander proportional sind. Hieraus folgt auch ohne weiteres, daß der Exponent der Beziehung (3):

$$(9) \quad \frac{\lambda}{\lambda - \mu} = \frac{a^2}{a^2 - 2b},$$

sowie der in der Klammer bei t stehende Koeffizient als Differenz von (5) und (7):

$$(10) \quad \frac{\lambda - \mu}{E_0 - q_0} = \frac{a^2 - 2b}{a}$$

Konstante sein müssen.

Die hier aufgestellten Beziehungen (5) etc. können — wie leicht zu übersehen ist — noch in folgende mathematische Form gekleidet werden: Die beiden Verhältnisse $\lambda / E_0 - q_0$ und $\mu / E_0 - q_0$ sind Wurzeln der quadratischen Gleichung:

$$(11) \quad \xi^2 - \frac{a^2 - 2b}{a} \xi - 2b = 0.$$

§ 4. Die numerischen Werte für die Konstanten a und b erhält man durch Vergleichung der Beziehung (3) bez. (3a), des Ausdrucks für die elektrochemische Temperaturskala, mit dem Ausdruck einer anderen, z. B. der thermodynamischen Temperaturskala, wobei selbstverständlich in den beiden Ausdrücken für die absolute Temperatur (T) dieselbe konventionelle (t) vorausgesetzt wird. Für diese Berechnung habe ich drei von Weinstein¹⁾ für das Kohlensäurethermometer auf Grund der Beobachtungen von Andrews, Roth, Regnault, Wüllner, E. Wiedemann und nach dem Vorgange von Jochmann aufgestellte Beziehungen benutzt. Die betreffenden Ansätze lauten:

$$(12) \quad \begin{cases} \frac{T}{T_0} = (1 + 0,003\,6000\,t)^{1,01238} \\ \frac{T}{T_0} = (1 + 0,003\,6080\,t)^{1,01077} \\ \frac{T}{T_0} = (1 + 0,003\,5913\,t)^{1,01377} \end{cases}$$

Aus diesen ergeben sich für die zu t und t^2 gehörigen Koeffizienten:

a	b
0,003 644 6	$\frac{1}{2} \cdot 0,000\,000\,162\,43$
0,003 646 9	$\frac{1}{2} \cdot 0,000\,000\,141\,71$
0,003 640 8	$\frac{1}{2} \cdot 0,000\,000\,180\,04$
Mittel 0,003 644 1	$\frac{1}{3} \cdot 0,000\,000\,161\,39$

Aus den drei verschiedenen Werten von a und b erhält man für die Beziehungen (5a), (7a), (8), (9), (10) im Mittel:

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{E_0 - q_0}{\lambda} = 274,4 \\ \frac{E_0 - q_0}{\mu} = 22\,792 \\ \frac{\lambda}{\mu} = 83,1 \\ \frac{\lambda}{\lambda - \mu} = 1,012 \\ \frac{E'_0 - q_0}{\lambda - \mu} = 277,8. \end{cases}$$

1) M. B. Weinstein, Inaug.-Diss. p. 27. Berlin 1881.

Für die Gleichung (11) erhält man:

$$\xi^2 - 0,00359998 \xi - 0,00000016139 = 0.$$

Werden die Wurzeln dieser Gleichung mit ξ_1 und ξ_2 bezeichnet, so folgt für die obigen Verhältnisse, ausgedrückt durch ξ_1 und ξ_2 :

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{\xi_1} = 274,4 \\ -\frac{1}{\xi_2} = 22578 \\ -\frac{\xi_1}{\xi_2} = 82,3 \\ \frac{\xi_1}{\xi_1 + \xi_2} = 1,012 \\ \frac{1}{\xi_1 + \xi_2} = 277,8. \end{array} \right.$$

Die Verschiedenheit dieser letzteren gegen die bei (14) verzeichneten Werte ist nicht groß, läßt aber erkennen, daß den hier angegebenen Konstanten und ebenso den auf Grund dieser letzteren weiter unten berechneten Werten nur eine mehr oder weniger angenäherte Gültigkeit zuzuschreiben ist.

Von den unter (13) aufgeführten Beziehungen ist, wie bereits erwähnt, die Konstanz des ersten Verhältnisses bekannt; aber zu diesem Resultat ist man durch eine andere Überlegung gelangt, indem die Anwendung und Prüfung der Beziehung (1) bisher in der Weise geschah, daß in die Beziehung (1) von vornherein $T = 273 + t$, also $dT/dt = 1$ gesetzt wurde; insbesondere ergab sich für $t = 0^\circ \text{C.}$:

$$E_0 - q_0 = 273 \cdot \lambda.$$

Die Konstante ist also hier gleich dem angenäherten Anfangswert der absoluten Temperatur ($T_0 = 273$) gesetzt. Wir sehen aber, daß die Kenntnis der absoluten Anfangstemperatur, die nur durch gewisse willkürliche Festsetzungen und Extrapolation ermittelt wird, hierbei gar nicht in Betracht kommt. Auch für eine beliebige Temperatur, z. B. $t = t_0$ ist

$$\frac{E_{t_0} - q_{t_0}}{\lambda} = \text{konst.}$$

Der Wert der Konstanten ist aber nicht, wie es bisher geschah, gleich $273 + t_0$ zu setzen, sondern ergibt sich exakter in

derselben Weise wie oben, nur muß der Anfangspunkt der willkürlichen Skala nach t_0 verlegt werden.

§ 5. Was nun die in Beziehung (3) oder (3a) vorkommenden Konstanten anlangt, so können E_0 , q_0 und λ experimentell bestimmt werden; den Temperaturkoeffizienten μ kann man, solange die Reaktionen unter konstantem Druck vor sich gehen, aus der Differenz der Wärmekapazitäten einmal vor der Umwandlung, das andere Mal nach vollendeter Umwandlung berechnen.¹⁾ Der so ermittelte Wert für den Temperaturkoeffizienten μ wird um so genauer sein, je genauer die betreffenden spezifischen Wärmen bestimmt sind. Allein die so gefundenen Zahlen wird man wegen ihrer Kleinheit und der Verschiedenheit in der Angabe der spezifischen Wärmen nur mit großem Vorbehalt betrachten müssen. *Entschieden sicherer wird sich μ mit Hilfe der Beziehung (7) oder (8) und des unter § 4 Gesagten ermitteln lassen.*

§ 6. Die obigen Entwicklungen gelten für vollständig reversible Elemente. Wenn man daher auf diese Eigenschaft hin verschiedene Elemente untersucht, so kann man wegen der Schwierigkeit der direkten Bestimmung von μ nur die Beziehung (5a) durch direkte Messung prüfen. Dieses ist zuerst von H. Jahn²⁾ geschehen, der die Wärmemessungen verschiedener in sich geschlossenen galvanischen Elemente mittels Bunsenschen Eiskalorimeters ausführte. F. Streintz³⁾ hat in *Sekundärelementen* $E_0 - q_0$ dadurch direkt gefunden, daß er die im Elemente auftretende Wärmemenge einmal während der Ladung, das andere Mal während der Entladung mittels Bunsenschen Eiskalorimeters maß und aus der Differenz dieser beiden Wärmemengen und der Stromstärke den Wert für $E_0 - q_0$ fand. Andere Forscher haben in ihren zum Teil sehr ausgedehnten und interessanten Untersuchungen bei der Prüfung und Anwendung der Beziehung (1) die Wärmetönung aus den vorhandenen thermochemischen Daten bestimmt; da diese Zahlen aber eine Genauigkeit von nur einigen Prozenten bürgen, was in g-Kal. ausgedrückt, mehreren Hunderten der

1) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **104**. p. 614. 1858. Vgl. auch M. Planck, Thermodynamik p. 70. 1897.

2) H. Jahn, Wied. Ann. **28**. p. 21. 1884 und **50**. p. 189. 1893.

3) F. Streintz, Wied. Ann. **49**. p. 564. 1893.

Einheit entspricht, und die Untersuchungen eine für die Berechnung nötige und der Beobachtung zugängliche Größe zu wenig enthalten, so sind sie zur Illustration obiger theoretischer Entwicklungen nicht verwendet worden.

§ 7. An der Hand der von H. Jahn und F. Streintz gelieferten Daten ist im Anschluß an obige Auseinandersetzungen die weiter unten folgende Tabelle zusammengestellt.

Die von H. Jahn angegebenen Werte für E_0 und q_0 sind auf 1 g-Äquivalent des abgeschiedenen Kupfers bez. Silbers reduziert. E_0 bedeutet dann die Arbeit, welche das Element leistet, wenn bei 0° C. 1 g-Äquivalent des einen Metalles (Cu bez. Ag) sich an dem positiven Pol niederschlägt und 1 g-Äquivalent des Metalles des negativen Poles (Zn bez. Pb) in Lösung geht. Hiernach sind auch der Temperaturkoeffizient λ der elektromotorischen Kraft und die von F. Streintz angegebenen Zahlen auf 1 g-Äquivalent des chemischen Umsatzes bezogen und aus Volt in g-Kal. (durch Division mit 0,0000434) umgerechnet.

Zur Erklärung der nachstehenden Tabelle diene folgendes:

In der zweiten Horizontalreihe sind die bei (13) angegebenen, aus den Koeffizienten a und b des Kohlensäurethermometers berechneten Werte vermerkt. Wenn auch bei den hier angeführten experimentellen Untersuchungen die Temperaturangaben sich nicht auf das Kohlensäurethermometer beziehen, so sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Thermometern zu geringfügig, um sich bei den hier angegebenen Zahlen, namentlich auch in Anbetracht der gemachten Beobachtungen geltend zu machen.

Kolumne 5 enthält die nach den Angaben für E_0 , q_0 und λ der genannten Autoren berechneten Werte für das Verhältnis $E_0 - q_0/\lambda$ und können mit dem auf andere Weise berechneten Werte 274,4 verglichen werden.

Kolumne 7 enthält die aus dem Ansatz

$$\frac{E_0 - q_0}{\mu} = 22792$$

mit Hilfe der beobachteten Größen $E_0 - q_0$ berechneten Werte μ .

In Kolumne 8 sind die Werte für das Verhältnis λ/μ verzeichnet, das sich aus den von den Beobachtern angegebenen λ und den eben berechneten μ zusammensetzt.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Element	$E_0 - q_0$ g-Kal. beob.	Temperaturkoeff. λ pro 1° C. Volt	g-Kal.	$\frac{E_0 - q_0}{\lambda}$	$\frac{E_0 - q_0}{\mu}$	Temp.- Koeff. μ g-Kal.	$\frac{\lambda}{\mu}$	$\lambda - \mu$	$\frac{\lambda}{\lambda - \mu}$	$\frac{E_0 - q_0}{\lambda - \mu}$
I. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu, CuSO}_4 + 100 \text{H}_2\text{O} \\ \text{Zn, ZnSO}_4 + 100 \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$	+ 208	+0,000 034 ¹⁾	+0,7834	265,5	—	+0,009	85,5	+0,774	1,012	268,6
II. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu, Cu(CH}_3\text{.COO)}_2\text{aq} \\ \text{Pb, Pb(CH}_3\text{.COO)}_2 \\ \quad + 100 \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$	+2076	+0,000 385 ¹⁾	+8,371	234,0	—	+0,091	97,4	+8,780	1,010	236,5
III. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag, AgCl} \\ \text{Zn, ZnCl}_2 + 100 \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$	—2570	—0,000 409	—9,4238	272,7	—	—0,113	83,6	—9,311	1,012	276,0
IV. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag, AgCl} \\ \text{Zn, ZnCl}_2 + 50 \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$	—1310	—0,000 21	—4,8387	270,7	—	—0,058	84,2	—4,781	1,012	274,0
V. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag, AgCl} \\ \text{Zn, ZnCl}_2 + 25 \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$	—1327	—0,000 202	—4,8387	274,2	—	—0,058	83,1	—4,781	1,012	277,6
VI. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag, AgBr} \\ \text{Zn, ZnBr}_2 + 25 \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$	—744	—0,000 106	—2,4424	304,6	—	—0,033	74,8	—2,410	1,014	308,7
VII. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Sekundärelement} \\ \text{Dichte d. Schwefels.} \\ \quad \delta = 1,155 \end{array} \right\}$	+2170,5	+0,000 326	+7,5115	289	—	+0,095	78,9	+7,416	1,013	292,7
VIII. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Sekundärelement} \\ \text{Dichte d. Schwefels.} \\ \quad \delta = 1,153 \end{array} \right\}$	+2053	+0,000 316	+7,2811	282	—	+0,090	80,8	+7,191	1,013	285,5
IX. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Sekundärelement} \\ \text{Dichte d. Schwefels.} \\ \quad \delta = 1,237 \end{array} \right\}$	+1071,4	+0,000 15 ²⁾	+3,4562	310	—	+0,047	73,5	+3,409	1,014	314,3

1) Von A. Gockel beobachtet, Wied. Ann. 24. p. 618. 1885.

2) Vgl. F. Dolezalek, Theorie d. Bleiakкумуляtoren p. 54. 1901.

Die in Kolumne 9 angegebenen Differenzen sind ebenfalls aus den beobachteten λ und den berechneten μ gebildet.

Kolumne 10 gibt das Verhältnis $\lambda/\lambda - \mu$ an, wobei für λ die in Kolumne 4 und für $\lambda - \mu$ die in Kolumne 9 angegebenen Werte gesetzt sind.

Endlich enthält Kolumne 11 vergleichshalber die Werte für $E_0 - q_0/\lambda - \mu$, wobei der Zähler aus den beobachteten und der Nenner aus den in Kolumne 9 angegebenen Zahlen gebildet ist.

Die in den Kolumnen 8, 10 und 11 angegebenen Werte, obwohl sie aus den teils experimentell gefundenen, teils durch Rechnung ermittelten Werten zusammengesetzt sind, lassen immerhin mit den rein berechneten Werten einen Vergleich zu, der zu gunsten der hier angestellten Betrachtung ausfällt.

Zu dieser Tabelle ist folgendes hinzuzufügen: Die ausgeführten Rechnungen werden unter Zugrundelegung linearer Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft und Wärmetönung von der Temperatur ihre volle Gültigkeit nur bei denjenigen Elementen behaupten können, welche die Bedingung der Reversibilität möglichst erfüllen. Dieses trifft zweifellos bei den Elementen mit einem Elektrolyten und einem festen Depolarisator zu, also bei dem Typus des Warren de la Rueschen Elementes (III, IV, V). Hier zeigt auch die Tabelle sowohl in der Kolumne 5 wie auch in den Kolumnen 8, 10 und 11 am meisten übereinstimmende Werte mit den aus den Angaben für die Kohlensäurethermometerskala gewonnenen Werten. Weniger günstig in bezug auf die Reversibilität liegen die Verhältnisse bei den Elementen mit zwei Flüssigkeiten, wenn nicht bei den Messungen — wie es Streintz bei der Untersuchung der Sekundärelemente eingerichtet hat — der Strom einmal in der einen Richtung und dann in der anderen Richtung geht. Die bei dem Element II — Kupfer in Kupferacetat, Blei in Bleiacetat — angegebenen Zahlen (abgesehen vom Sekundärelement IX, bei dem die Unsicherheit in der Bestimmung von λ in der Abweichung jedenfalls die größte Rolle spielt) weisen in allen Rubriken mit die größte Abweichung von den auf andere Weise ermittelten Werten auf; dieses Element ist auch sicher nicht streng reversibel: Das

Bleiacetat bildet leicht basische Salze und aus dem Kupferacetat scheidet sich kein reines Kupfer, sondern ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxyd ab. Für die Messungen an den drei Sekundärelementen hat F. Streintz den reversiblen Zustand dadurch geschaffen, daß unter Vermeidung einer Abscheidung von freien Gasen die Bildung von Bleisulfat aus metallischem Blei auf der negativen Platte, aus Bleisuperoxyd an der positiven Platte während der Ladung, Rückbildung der genannten Substanzen aus diesem Salze während der Ladung vor sich ging. Etwas merkwürdig erscheint es nur, daß die aus den Jahnnschen Angaben erhaltenen Werte im allgemeinen viel besser in das hier zusammengestellte Schema hineinpassen, als die aus den F. Streintzschen Angaben berechneten. Ich möchte aber nicht die namentlich beim Sekundärelement IX auftretende sehr starke Abweichung auf die von dem zuletzt Genannten zur Messung von $E_0 - q_0$ getroffene vorzügliche experimentelle Anordnung, sondern auf die ungenaue Bestimmung des Temperaturkoeffizienten λ zurückführen. Möglicherweise ist aber auch, daß hier ebenso wie in anderen Fällen die einfache Annahme der linearen Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft und Wärmetönung von der Temperatur nicht mehr ausreicht, welchen Fall ich später zu behandeln gedenke.

Zum Schluß möchte ich noch bemerken, daß zur weiteren Beleuchtung der vorliegenden Auseinandersetzung einige neue Versuche geplant sind.

§ 8. *Zusammenfassung.* Wird die von Helmholtz für umkehrbare galvanische Elemente aufgestellte Beziehung als eine die absolute Temperatur definierende Differentialgleichung aufgefaßt, so ergibt sich unter Zugrundelegung einer linearen Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft und Wärmetönung von einer beliebigen konventionellen Temperaturskala:

Die absolute Temperatur ist in einem gewissen Bereiche als Funktion der konventionellen Skala bekannt, wenn die elektromotorische Kraft und Wärmetönung bei dem Anfangspunkt der konventionellen Skala sowie die als elektrischer und thermischer bezeichneten Temperaturkoeffizienten irgend eines umkehrbaren Elementes bekannt sind.

Außerdem ergeben sich für reversible Elemente außer der bekannten Tatsache:

- I. Das Verhältnis der bei dem Anfangspunkt der konventionellen Skala gemessenen elektrischen Energie und Wärmetönung zum elektrischen Temperaturkoeffizienten ist konstant,

noch die Sätze:

- II. Das Verhältnis derselben Differenz zum thermischen Koeffizienten und
- III. das Verhältnis des elektrischen zum thermischen Koeffizienten ist konstant.

Die numerischen Werte für die erwähnten konstanten Verhältnisse erhält man durch Vergleichung des aufgestellten Ausdruckes für die elektrochemische Temperaturskala mit dem einer anderen, z. B. der thermodynamischen.

Die Sätze II oder III liefern die Bestimmung des thermischen Koeffizienten in verschiedenen Elementen.

Dieser ist nach den von H. Jahn für einige galvanische Elemente, sowie den von F. Streintz für Sekundärelemente vorhandenen Versuchsergebnissen ermittelt und die theoretischen Betrachtungen werden durch diese Versuche bestätigt.

Charlottenburg, August 1903.

(Eingegangen 16. Oktober 1903.)