Besonders auffallend ist dies bei Eisenchlorid, wo das specifische Drehungsvermögen des Salzes mit der Concentration abnimmt; bei der Lösung in Methylalkohol weit langsamer, als bei der Lösung in Wasser. Uebrigens hat schon H. Becquerel¹⁾ das electromagnetische Drehungsvermögen wässeriger Lösungen von Eisenchlorid untersucht, und ist dabei zu ähnlichen Resultaten gekommen.

Salze von nahezu gleichem Atommagnetismus, wie Manganchlorür und Eisenchlorid, zeigen, in derselben Flüssigkeit gelöst, ein sehr verschiedenes specifisches electromagnetisches Drehungsvermögen, das bei dem ersten positiv, bei dem zweiten negativ ist.

Die magnetischen Druckkräfte und das electromagnetische Drehungsvermögen derselben Substanz stehen demnach in keiner einfachen Beziehung zu einander.

Heidelberg, Februar 1885.

**VI. Ueber die Beziehungen der Peltier'schen Wärme zum Nutzeffect galvanischer Elemente;
von Albert Gockel.**

(Hierzu Taf. XII Fig. 5 u. 6.)

Gegen die 1847 von v. Helmholtz²⁾ entwickelte und 1851 von W. Thomson³⁾ weiter ausgeführte Theorie, wonach alle in einem galvanischen Elemente durch die bei geschlossenem Stromkreis vor sich gehenden, chemischen Prozesse erzeugte Wärme ihr Aequivalent in der vom Strom geleisteten Arbeit finde, welche Arbeit sich oft wieder ausschliesslich als eine Erwärmung des äusseren Stromkreises darstellt, hat Hr. Braun⁴⁾ im Jahre 1878 Widerspruch erhoben; er ging dabei von der Erwägung aus, dass kein

1) H. Becquerel, Ann. de chim. et de phys. (5) 12. p. 42. 1877.

2) v. Helmholtz, Ueber die Erhaltung der Kraft. p. 50. 1847.

3) W. Thomson, Phil. Mag. (4) 2. p. 429. 1851.

4) F. Braun, Wied. Ann. 5. p. 132. 1878.

zwingender Grund vorliege, anzunehmen, es sei chemische Energie vollständig in mechanische Arbeit überführbar, dass im Gegentheil uns Processe bekannt seien, z. B. die Explosionen einer Gasmaschine, bei denen alle Bedingungen für die Möglichkeit vollständiger Umwandlung chemischer Spannkraft in mechanische Arbeit vorliege, bei denen aber trotzdem nur ein Theil der durch die chemischen Processe erzeugten Wärme in nutzbare Arbeit übergehe. Ferner wies Hr. Braun darauf hin, dass alle Dissociationsvorgänge von dem Gesichtspunkte des Carnot'schen Gesetzes aus betrachtet werden müssten, da man durch Zuführen einer der Verbindungswärme gleichen Wärmemenge wieder den ursprünglichen Gehalt an potentieller Energie im System herbeiführen könne, und kam so zu dem Schlusse: „Bei jedem chemischen Process, welcher innerhalb einer Kette nach dem Faraday'schen Gesetze verläuft, geht ein Theil, aber auch nur ein Theil der Verbindungswärme in Stromarbeit über; der Rest der chemischen Wärme (wie Braun die durch die chemischen Processe erzeugte Wärme nennt) bleibt im Element und macht einen Bestandtheil der sogenannten Wärme durch secundäre Processe aus.“ Den in Stromarbeit verwandelbaren Theil der Energie nennt Hr. Braun die Arbeitsfähigkeit und das Verhältniss dieser zur gesammten Energie den Nutzeffect des Processes, Bezeichnungen, die ich im Folgenden beibehalten werde.

In einer ausgedehnten experimentellen Arbeit hat Hr. Braun¹⁾ sodann bewiesen, dass es erstens nur Zufall ist, wenn in einigen Elementen, z. B. dem Daniell'schen, alle chemische Wärme in Stromenergie übergeht, dass zweitens bei den meisten Elementen eine nur theilweise Verwandlung der chemischen Wärme in Stromenergie stattfindet, und dass es drittens Combinationen gibt, bei denen die beobachtete electromotorische Kraft grösser ist, als die nach der Thomson'schen Theorie aus den Wärmetönungen berechnete; diese Ketten werden sich daher beim Durchgang des erzeugten Stromes abkühlen. Hr. Braun²⁾ bestimmte ferner die

1) F. Braun, Wied. Ann. 16. p. 561. 1882; 17. p. 593. 1882.

2) l. c. p. 628.

Arbeitsfähigkeit einzelner chemischer Processe und fand auch hier, dass nie die gesammte chemische Wärme in electriche Energie übergehe. Mit diesen Arbeiten Braun's dürfte die Thomson'sche Theorie widerlegt sein; sie hatte sich bis dahin der Zustimmung fast aller Physiker erfreut, obwohl neben verschiedenen Thatsachen, die sie zu bestätigen schienen, so z. B. die Messungen von Joule¹⁾ und J. Favre²⁾ am Daniell'schen und einigen verwandten Elementen, ferner in neuester Zeit die Beobachtungen J. Thomsen's³⁾, auch manche Arbeiten bekannt wurden, deren Resultate nicht mit der Thomson'schen Theorie in Uebereinstimmung zu bringen waren. So hat schon Bosscha⁴⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass manche Versuche Favre's nicht für die Thomson'sche Theorie sprächen, und Edlund⁵⁾ hat 1859 betont und später auch experimentell nachgewiesen, dass die primäre chemische Wärme, d. h. diejenige chemische Wärme, die von den von dem Stromdurchgang unmittelbar veranlassten chemischen Processen herrührt, bald grösser, bald kleiner als die der Stromarbeit äquivalente Wärme ist. Seine qualitativen Resultate befinden sich durchaus im Einklang mit denen der Braun'schen quantitativen Versuche. Auch unter den von J. Thomsen⁶⁾ untersuchten Combinationen befinden sich einige, bei denen die beobachtete electromotorische Kraft erheblich von der nach der Thomson'schen Theorie berechneten differirt. Zu demselben Resultate wie Braun kamen in neuester Zeit auch A. Wright⁷⁾, sowie Hallock.⁸⁾

Chaperon⁹⁾ unternahm es 1882, eine Erklärung der Differenz zwischen Thomson'scher Theorie und Beobach-

1) Joule, Phil. Mag. 19. p. 274.

2) Favre, Ann. de chim. et de phys. 40. p. 293. 1854.

3) J. Thomsen, Wied. Ann. 11. p. 246. 1880.

4) Bosscha, Pogg. Ann. 103. p. 487. 1858 u. 108. p. 312. 1859.

5) Edlund, Pogg. Ann. 159. p. 420. 1876 u. Wied. Ann. 19. p. 287. 1883.

6) J. Thomsen, l. c. p. 246.

7) A. Wright, Phil. Mag. (5) 14. p. 188. 1882.

8) Hallock, Wied. Ann. 16. p. 56. 1882.

9) Chaperon, Compt. rend. 92. 786. 1881.

tung zu geben. Auch er will, wie Braun, die Vorgänge in einem galvanischen Elemente vom Gesichtspunkte des Carnot'schen Gesetzes aus betrachtet wissen und vergleicht die galvanischen Combinationen mit calorischen Maschinen, welche arbeiten zwischen der Temperatur ihrer Umgebung und der Dissociationstemperatur der in der Kette enthaltenen Verbindungen. Da sich die Stromarbeit, electromotorische Kraft mal Electricitätsmenge, als mechanische Arbeit auffassen lässt, so stellt Chaperon für den Nutzeffect die Formel auf, $x = (T_2 - T_1)/T_2$, was aber nur gilt, wenn der Process als ein Carnot'scher angesehen werden kann.

Eine experimentelle Bestätigung der Chaperon'schen Folgerungen ist leider zur Zeit nicht möglich, da genaue Daten über die in Betracht kommenden Dissociationstemperaturen nicht vorhanden sind; qualitativ hat allerdings Braun nachgewiesen, dass der Nutzeffect um so geringer ausfällt, je niedriger die Dissociationstemperatur gelegen ist.

Wie aus dem oben Mitgetheilten erhellt, ist der Nutzeffect galvanischer Elemente bald kleiner, bald grösser als 1, d. h., es wird Ketten geben, in denen nicht alle chemische Wärme in Stromenergie übergeführt wird, die sich bei dem Durchgang des Stromes also erwärmen müssen, andere dagegen, in denen die der Stromenergie äquivalente Wärme die chemische übertrifft, diese letzteren werden, geschlossen, sich abkühlen. Zu ermitteln, nach welchen Gesetzen diese Erwärmung, resp. Abkühlung verläuft, und zu untersuchen, ob die Differenz zwischen der gesammten chemischen Wärme und dem verwandelbaren Antheil derselben, gewöhnlich secundäre Wärme genannt, als Peltier'sche Wärme aufgefasst werden kann, ist Zweck der vorliegenden Arbeit, die ich auf Anregung des Hrn. Prof. Braun unternahm. Ich werde bei der theoretischen sowohl als experimentellen Beantwortung der aufgeworfenen Frage von den Elementen absehen, in denen ziemlich schwer controlirbare Processe secundärer Natur vor sich gehen, d. h. Processe, die nicht direct infolge des Durchganges des Stromes, sondern erst durch die Neigung der entstehenden Zersetzungsproducte, anderweitige Verbindungen einzugehen, hervorgerufen werden, so z. B.

die Bildung von Untersalpetersäure im Grove'schen Elemente. Betrachten wir dagegen Ketten, in denen die chemischen Prozesse nur bestehen in der Auflösung eines Metalles und der Ausfällung eines anderen, und in denen auch bei ungeschlossenem Stromkreis die chemische Thätigkeit vollständig ruht, also Elemente, wie das Daniell'sche oder Warren de la Rue'sche, die zusammengesetzt sind aus zwei Metallen und zwei eine und dieselbe Säure enthaltenden Salzen derselben, so wird infolge der Uebersichtlichkeit der chemischen Prozesse die Frage leichter zu lösen sein. Wir wissen, dass mit jedem Durchgang von Strom durch ein Element eine dem Widerstande und dem Quadrate der Stromstärke proportionale Erwärmung desselben verbunden ist; nehmen wir den äusseren Widerstand sehr gross und damit die Stromstärke sehr klein, so können wir diese, die Joule'sche Wärme, als eine unendlich kleine Grösse zweiter Ordnung vernachlässigen; wir wissen aber ferner, dass nach dem Peltier'schen Gesetze der Strom bei dem Durchgang durch das Element an den Contactstellen heterogener Körper eine der Stromstärke selbst proportionale Erwärmung, resp. Abkühlung hervorruft, und es liegt der Gedanke nahe, hier jene Wärme zu suchen, die nach dem oben Gesagten im Elemente auftreten oder verschwinden muss, d. h., es soll die positive oder negative Differenz zwischen der gesammten durch einen chemischen Process entwickelten Wärme und dem in Stromenergie übergegangenen Antheil derselben gleich sein, der nach dem Peltier'schen Gesetze an der betreffenden Stelle auftretenden oder verschwindenden Wärmemenge.

Zu demselben Resultate kam auch v. Helmholtz.¹⁾ Seine Betrachtungen sind in kurze folgende: da mit den meisten chemischen Processen eine Aenderung des Aggregatzustandes und der Dichtigkeit unlöslich verbunden ist, da aber in letzterem Falle nicht nur Wärme, sondern auch frei verwandelbare Arbeit erzeugt wird, da es ferner auch von selbst eintretende, Kälte erzeugende chemische Prozesse gibt; so muss

1) v. Helmholtz, Berl. Ber. 1882.

auch bei den chemischen Vorgängen die Scheidung zwischen dem freier Verwandlung in andere Arbeitsformen fähigen Theil der Affinitätskräfte und dem nur als Wärme erzeugten vorgenommen werden. Lassen wir eine unendlich kleine Electricitätsmenge $d\varepsilon$ durch ein constantes Element hindurchgehen, wobei wir die nach dem Joule'schen Gesetze vor sich gehende Erwärmung der vorausgesetzt unendlich geringen Stromintensität halber vernachlässigen können, so wird die Temperatur der Kette um $d\vartheta$ geändert, und zwar ist das mechanische Aequivalent der Wärmemenge, welche wir dem Element zum Zweck einer Zustandsänderung um $d\varepsilon$ und $d\vartheta$ zuführen müssen:

$$JdQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial U}{\partial \varepsilon} d\varepsilon + p d\varepsilon,$$

wenn J das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit und U den Gesamtwert der im Elemente enthaltenen Energie und p dessen Potentialdifferenz bedeutet; denn mit dem Durchgange der Electricitätsmenge $d\varepsilon$ durch die Kette ist nach dem Faraday'schen Gesetze eine Aenderung der gesamten inneren Energie verbunden, diese Aenderung ihrerseits besteht wieder aus einer Erniedrigung, resp. Erhöhung der Temperatur, also einer Aenderung der Function U nach ϑ und einer Verminderung, resp. Vermehrung der chemischen Spannkraft, also einer Aenderung der Function U nach ε , ausserdem leistet die Electricitätsmenge $d\varepsilon$ beim Durchgang durch das Element eine Arbeit $p d\varepsilon$. Nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie gibt es nun eine Function S von der Beschaffenheit, dass $(\partial S / \partial \vartheta) d\vartheta$ ein vollständiges Differential, und $dS = (1/\vartheta) dQ$ ist, daher:

$$dS = \frac{1}{\vartheta} JdQ = \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{1}{\vartheta} \left[\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p \right] d\varepsilon.$$

Da S eine Function von ϑ und ε ist, so haben wir:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} d\varepsilon,$$

$$\text{daher:} \quad \frac{\partial S}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \quad \text{und} \quad \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p \right)$$

$$\text{und:} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial \vartheta \times \partial \varepsilon} = \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial^2 U}{\partial \vartheta \times \partial \varepsilon},$$

ferner:
$$\frac{\partial^2 \mathcal{S}}{\partial \varepsilon \times \partial \vartheta} = \frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon \times \partial \vartheta} + \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right) - \frac{1}{\vartheta^2} \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p \right),$$

daher wegen der Gleichheit der linken Seiten der beiden letzten Gleichungen auch:

$$\frac{1}{\vartheta} \frac{\partial^2 U}{\partial \vartheta \times \partial \varepsilon} = \frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon \times \partial \vartheta} + \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right) - \frac{1}{\vartheta^2} \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p \right)$$

und nach Multiplication der ganzen Gleichung mit ϑ :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \vartheta \times \partial \varepsilon} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon \times \partial \vartheta} + \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - \frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p \right),$$

daher:

$$\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p,$$

und nach Einsetzen dieses Werthes in die erste Gleichung:

$$JdQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta + \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} d\varepsilon.$$

Der Ausdruck $\vartheta (\partial p / \partial \vartheta) d\varepsilon$, welcher diejenige Wärmemenge angibt, die man dem Elemente zuführen muss, um es nach dem Durchgang der Electricitätsmenge $d\varepsilon$ wieder auf die frühere Temperatur zu bringen, stimmt überein mit der von W. Thomson¹⁾ entwickelten und von Bouty²⁾ experimentell geprüften Formel $\Pi = \vartheta (dp/d\vartheta)(\varepsilon/J)$, worin Π das Maass der bei dem Peltier'schen Phänomen entwickelten Wärmemenge in einer von der Electricitätsmenge ε durchflossenen Combination darstellt, wenn ϑ die absolute Temperatur, $dp/d\vartheta$ die Veränderlichkeit der electromagnetischen Kraft der Kette mit der Temperatur angibt. Man sieht, nach der Helmholtz'schen Betrachtung muss die zur Erwärmung, resp. Abkühlung des Elementes verwendete Wärme sich nach dem Peltier'schen Gesetze berechnen lassen.

Ich unternahm es daher, den schon oben aufgestellten Satz, „es müsse die positive oder negative Differenz zwischen der gesamten chemischen Wärme und dem in Stromenergie übergehenden Antheil derselben, also die zur Erwärmung, resp. Abkühlung des Elementes selbst verwendete Wärmemenge, gleich sein derjenigen Wärme, die in der betreffenden Combination durch den chemischen Process hervorrufen-

1) W. Thomson, Phil. Mag. 11. p. 285. 1856.

2) Bouty, Journal de physique. 9. p. 229. 1880.

den Strom nach dem Peltier'schen Gesetze entwickelt, resp. verbraucht wird“ experimentell zu prüfen.

§ 2. Plan der Untersuchung.

Drei Daten sind zur Lösung der Aufgabe nöthig:

1. Kenntniss der durch chemische Processe in einem Elemente entwickelten Wärme.

2. Kenntniss des in Stromenergie übergehenden Antheils derselben.

3. Kenntniss der in dem betreffenden Elemente an den einzelnen Contactstellen beim Durchgang einer bestimmten Electricitätsmenge sich entwickelnden oder verschwindenden Wärme.

Das erste Prostulat ist erfüllt, indem die Wärmetönungen für die in Betracht kommenden Relationen bekannt sind. Der zweiten Forderung ist durch die Arbeiten des Hrn. Braun¹⁾ Genüge geschehen.

Gehen wir nämlich von der von Joule²⁾ und J. Thomsen³⁾ experimentell erwähnten Thatsache aus, dass im Daniell'schen Elemente alle chemische Wärme in galvanische Wärme (wie ich im Folgenden den in Stromenergie umgesetzten Antheil der Verbindungswärme nennen werde) übergeht, so genügt die Kenntniss der electromotorischen Kraft eines Elementes, bezogen auf die einer Daniell'schen Kette als Einheit, um angeben zu können, ein wie grosser Antheil der chemischen Wärme in Stromenergie umgesetzt wurde, da die electromotorischen Kräfte jenem Antheil proportional sein müssen. Bezeichnen wir diejenige Electricitätsmenge mit Eins, welche 2 g Wasserstoff, resp. eine äquivalente Menge anderer Substanz ausscheidet, so ist das Maass der Wärmetönungen im Daniell'schen Elemente beim Durchgang des Stromes Eins gleich $106\,000 - 56\,000Q = 50\,000$ Grammc calorien (wo 106 000 cal die Bildungs- plus Lösungswärme einer 2 g Wasserstoffs electrochemisch äquivalenten Menge Zinkvitriols, 56 000 cal dasselbe für eine äquivalente Menge Kupfervitriol

1) F. Braun, Wied. Ann. 16. p. 561. 1882. 17. p. 593. 1882.

2) Cfr. W. Thomson, Phil. Mag. (4) 2. p. 435. 1851.

3) J. Thomsen, Wied. Ann. 11. p. 246. 1880.

bedeutet). Setzen wir nun die electromotorische Kraft des Daniells = 100 und drücken die Wärmetönungen in halben Kilogrammcalorien aus, so wird q (das Maass der Wärmetönungen) = $50\,000/500 = 100$ und in der Gleichung $E = cq$, wo E die electromotorische Kraft bedeutet, die Constante c gleich 1 und $E = q$. Es lässt sich demnach in den angegebenen Maassen die auf das Daniell als Hundert bezogene electromotorische Kraft einer Kette gleich setzen dem in Stromenergie übergegangenen Antheil der Verbindungswärmen. Hr. Braun hat deshalb die electromotorische Kraft einer Reihe von Combinationen, in denen die vor sich gehenden chemischen Processe und die ihnen entsprechenden Wärmetönungen bekannt sind, mit der electromotorischen Kraft des Daniell verglichen und konnte so, da er auch Elemente untersuchte, in denen nur ein einziger chemischer Process vor sich geht, den Nutzeffect nicht nur ganzer Ketten, sondern auch einzelner chemischer Processe bestimmen.

Es blieb mir demnach noch übrig, den Peltiereffect in einem von der Electricitätsmenge 1 durchflossenen Elemente für die verschiedenen Contactstellen zu bestimmen. Während ich damit beschäftigt war, erschien eine Arbeit von Czapsky¹⁾, die, ausgehend von den oben erwähnten v. Helmholtz'schen Betrachtungen, sich dasselbe Ziel gesteckt hatte. Ich glaubte aber, meine Arbeit trotzdem fortsetzen zu sollen, da ich nach einer Methode arbeitete, die mir gestattete, die thermische Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft nicht nur für ganze Elemente, sondern auch für jede Contactstelle heterogener Körper gesondert zu bestimmen, zweitens eine Reihe von Czapsky unberücksichtigt gelassener Combinationen zu untersuchen, die mir ferner den Vortheil grösserer Constanz der zu untersuchenden Elemente bot.

Obschon es wünschenswerther gewesen wäre, den Peltiereffect direkt auf calorimetrischem Wege zu bestimmen, so zog ich es wegen der Schwierigkeit genauer calorimetrischer Messungen vor, die thermische Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft, also das Verhältniss $dp/d\vartheta$ zu bestimmen,

1) Czapsky, Wied. Ann. 21. p. 209. 1884. (Inaug.-Diss.)

woraus sich nach der oben mitgetheilten Formel der Peltier-effect berechnen lässt. Ich verfuhr demgemäss auf folgende Weise. Angenommen es sei die thermische Veränderlichkeit des Daniell zu messen, so bildete ich ein Element $\text{Cu}-\text{CuSO}_4-\text{Cu}$, erwärmte die eine Berührungsstelle der Salzlösung mit dem Metall, hielt die andere auf Zimmertemperatur oder dem Eispunkte und bestimmte das Verhältniss der beobachteten electromotorischen Kraft zur Temperaturdifferenz der beiden Contactstellen. Desgleichen verfuhr ich mit der Combination Zink—Zinkvitriol—Zink. Zinkvitriol—Kupfervitriol—Zinkvitriol und Zink—Kupfer—Zink. So erhielt ich für das Verhältniss $dp/d\vartheta$ bei:

also für das ganze Element:

$$\begin{aligned} dp/d\vartheta &= 0,000 \, 757 + 0,000 \, 040 - (0,000 \, 766 + 0,000 \, 003) \\ &= 0,000 \, 028 \frac{\text{Volt}}{\text{Celsius}}. \end{aligned}$$

Die Pfeile geben die Richtung des Stromes der erwärmten Stellen an. Für meine Zwecke geeignete Messungen lagen vor von Bouty¹⁾, Wild²⁾, Becquerel³⁾ und Mathiessen.⁴⁾ Die beiden letztgenannten Forscher beschäftigten sich fast ausschliesslich mit den thermoelectrischen Kräften von Metallen gegen Metalle, Bouty mit den von Metallen gegen Flüssigkeiten, Wild mit den von Flüssigkeiten unter sich. In den wenigen Fällen, in denen ich dieselben Substanzen untersuchte, wie die genannten Forscher, habe ich ihre Zahlen in den nachstehenden Tabellen neben den meinigen angegeben.

1) Bouty, Journ. de phys. 9. p. 229. 1880.

2) Wild, Pogg. Ann. 103. p. 353. 1858.

3) Becquerel, Ann. de chem. et de phys. (4) 8. p. 192.

4) Mathiessen, Pogg. Ann. 103. p. 405. 1858.

§ 3. Anordnung der Versuche.

Meine Thermoelemente für die Untersuchung der Combinationen Metall—Salzlösung—Metall, bestand gleich dem von Bouty für denselben Zweck gebrauchten aus 2 ungefähr 3 cm weiten Reagensgläsern, die durch ein 30—40 cm langes Heberrohr verbunden waren. Das letztere war vollständig, die beiden ersteren etwa zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt, in die Salzlösung tauchte je ein Metallstreifen und ein Thermometer. Das letztere Instrument war in ganze Grade getheilt, liess aber Zehntelgrade bequem schätzen. Das eine der Reagensgläser hing in einem allseitig geschlossenen, ungefähr 2 l haltenden heizbaren Messinggefäss, das mit Sand umgeben war. Vermittelst eines durch ein Uhrwerk in Bewegung gesetzten Rührers und der Heizvorrichtung gelang es, die Temperatur so constant zu halten, dass sie während einer Viertelstunde um nicht mehr als $0,1$ — $0,2^{\circ}$ C. schwankte. Das zweite Reagensglas tauchte in ein Gefäss mit Wasser, das stets auf Zimmertemperatur erhalten wurde, manchmal wurde dasselbe auch durch Schnee oder Eisstückchen ersetzt. Ein hölzerner Schirm verhinderte die Ausstrahlung des einen Gefässes nach dem anderen.

Da es für die Genauigkeit der Messungen der electromotorischen Kraft von grossem Werthe war, das Thermoelement möglichst stromlos zu gebrauchen, so arbeitete ich nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode, die ich auf Vorschlag des Hrn. Prof. Braun folgendermassen abänderte. In den Hauptstrom wurde ein Widerstand von 1000 S.-E. eingeschaltet, um die Widerstandsänderungen des compensirenden Daniell vernachlässigen zu können. Als variabler Widerstand diente ein kleiner Rheostat von 1 bis 100 S.-E. und ein Brückendraht (Neusilber) dessen Widerstand von mir bei 1000 mm Länge zu 1,09 S.-E. bestimmt war. Eine Verschiebung des Gleitcontactes um 1 mm entsprach also einer Aenderung der electromotorischen Kraft um $(0,00109/1000)$ D. Den Widerstand des Normaldaniell fand ich gleich einer halben Siemenseinheit, seine electromotorische Kraft wurde im Laufe jeder Beobachtungsreihe

mehreremals mit der eines Latimer-Clark-Elementes verglichen. Das letztere Element war nach der von Latimer-Clark gegebenen Vorschrift aus chemisch reinem Material verfertigt. Ich habe dasselbe Element $1\frac{1}{2}$ Jahre hindurch fast täglich benutzt, es von Zeit zu Zeit mit neu hergestellten verglichen und nie eine Differenz von über 0,2 Proc. in der electromotorischen Kraft gefunden. Die letztere beträgt nach Latimer-Clark¹⁾ 1,457 Volt bei 15° C. Die thermische Veränderlichkeit, 0,06 Proc. für 1° C., wurde, wo nöthig, in Rechnung gezogen. Allerdings gibt Lord Rayleigh²⁾ in neuester Zeit einen etwas anderen Werth 1,434 Volt für die electromotorische Kraft des Latimer-Clark an, doch habe ich eine Umrechnung meiner Zahlen nicht für nothwendig erachtet, indem die hierdurch bewirkte Aenderung der Resultate den sonstigen Fehlerquellen gegenüber vernachlässigt werden konnte. Die Vergleichung des Latimer-Clark mit dem Daniell geschah nach der Fechner'schen Oppositionsmethode. Dabei war stets ein starker Widerstand von 10—20000 S.-E. in den Stromkreis eingeschaltet. Das Daniell selbst änderte im Laufe eines halben Tages seine electromotorische Kraft kaum jemals in einer irgendwie in Betracht zu ziehenden Weise. Als Messinstrument diente ein empfindliches Wiedemann'sches Galvanometer. Der Widerstand jeder Rolle betrug 3000 S.-E., die Zahl der Windungen war 5800. Die electromotorischen Kräfte konnten, da eine Verschiebung des Gleitcontactes auf dem Brückendraht um 10 mm etwa ein Scalenthail (1 mm) Ausschlag am Galvanometer gab, bis auf 0,0109/1000 D. = 0,00001 D. genau gemessen werden, meistentheils liessen sich Milliontel Daniell noch schätzen. Eine Fehlerquelle aber, die diese Genauigkeit der Messungen oft illusorisch machte, bestand in der Inconstanz einiger Elemente, z. B. aller Kupferacetat enthaltenden Combinationen. Auch wenn die beiden Contactstellen zwischen Metall und Salzlösung auf gleicher Temperatur gehalten wurden, war fast in allen Elementen eine electromotorische Kraft vorhanden, die bei einigen Combinationen nur 0,00001 D.

1) Latimer-Clark, Phil. Trans. 154. p. 1—14.

2) Lord Rayleigh, Rep. d. Phys. 20. p. 595. 1884.

betrug, bei einigen anderen aber bis auf 0,0015 D. stieg; änderte sich diese electromotorische Kraft im Laufe der Beobachtungsreihe um nicht mehr als 0,00005 D., und betrug daher der durch sie hervorgebrachte Fehler nicht mehr als 3 Proc., so konnte diese Aenderung vernachlässigt werden, war dieselbe jedoch eine grössere, so wurde die Beobachtungsreihe verworfen. War, wie z. B. bei den Kupferacetat enthaltenden Combinationen, vorauszusehen, dass auf längere Zeit eine Constanz nicht zu erreichen sei, so wich ich von meinem gewöhnlichen Verfahren, die electromotorische Kraft eines Thermoelementes bei Temperaturdifferenzen von etwa 0°, 10°, 20°, 30°, 40°, 30°, 20°, 10°, 0° zu bestimmen, insofern ab, als ich nach Messung der electromotorischen Kraft für die Temperaturdifferenz Null möglichst rasch eine andere constante Temperaturdifferenz herzustellen suchte und nach Messung der ihr entsprechenden electromotorischen Kraft sofort auf die Temperaturdifferenz Null zurück ging und wiederum die electromotorische Kraft bestimmte. Die Ausführung dieser drei Messungen erforderte, da die Elemente behufs gleichmässiger Durchwärmung mindestens eine Viertelstunde auf constanter Temperatur gelassen werden mussten, etwa 1½ Stunden. Während dieser Zeit blieb das Element meistens genügend constant, wurden dann die Metalle von Zeit zu Zeit frisch gereinigt oder, wenn nöthig, frische Lösung angewandt, so gelang es, bei diesem allerdings Zeit raubenden Verfahren, doch immerhin Werthe zu erhalten, die selbst bei so leicht zur Zersetzung neigenden Salzlösungen, wie Kupferacetat oder Zinkjodid, wenigstens um nicht mehr als 5 Proc. differirten. Manchmal gelang es, inconstante, von der Heterogenität der Electroden herrührende Ströme durch Auskochen des ganzen Elementes zu entfernen, auch das Ueberziehen des nicht in die Flüssigkeit tauchenden Theiles der Electroden mit Schellack erwies sich besonders bei Zink- und Cadmiumstangen vortheilhaft, dagegen brachte der luftdichte Verschluss des ausgekochten Elementes durch über die Salzlösung gegossenes Paraffin keinen Nutzen.

Die Bestimmung der thermoelectrischen Kräfte von Flüssigkeiten gegen einander geschah in folgender Weise.

4 Reagensgläser *A, B, C, D*, Fig. 5, waren durch unten mit Pergamentpapier verschlossene Heberröhren miteinander verbunden. Die Gläser *A* und *D* waren mit der einen Salzlösung, z. B. Kupfervitriol, gefüllt, die beiden anderen enthielten die zweite in Anwendung kommende Flüssigkeit, z. B. Zinkvitriollösung. Die Heberröhren *F* und *H* waren in diesem Fall mit Kupfer-, die Röhre *G* mit Zinksalzlösung gefüllt. Ich hatte also im Gefäss *B* und *C* Contacte zwischen den beiden Flüssigkeiten. Das Glas *B* hing in dem früher beschriebenen Heizgefässe, die drei anderen standen in ein und demselben Wasser von Zimmertemperatur oder schmelzendes Eis enthaltendem Gefässe. In *A* und *D* tauchten die Electroden, in unserem Falle Kupferstäbe. Fehler durch Diffusion konnten als ausgeschlossen betrachtet werden, denn selbst als ich die beschriebene Kette 4 Tage lang, ohne sie auseinander zu nehmen, stehen liess, zeigte sich eine nur schwache Blaufärbung des Zinksalzes in den oberen Schichten der in den Gefässen *B* und *C* enthaltenen Lösung. Zu Messungen bestimmte Elemente wurden nach jeder Beobachtungsreihe behufs Erneuerung der Flüssigkeit in den Gläsern *B* und *C* und im Heberrohr *F* auseinander genommen. Die vier angewandten Thermometer waren in ganze Grade getheilt. Bei den Messungen wurde das oben erwähnte Verfahren, nach jeder Beobachtung wieder auf die Temperaturdifferenz Null zurückzugehen, eingehalten. Trotz aller Vorsicht konnten die erhaltenen Resultate selten gut übereinstimmen, da die unvermeidlichen Fehler durch Polarisirung der Electroden oft grösser waren als die thermische Veränderlichkeit einer solchen Flüssigkeitssäule. Für meine Zwecke war dieser an sich missliche Umstand insofern ohne grosse Bedeutung, als die thermoelectrischen Kräfte von Flüssigkeiten unter sich gegenüber den von Metallen gegen Salzlösungen sehr gering waren.

Fast ganz vernachlässigt konnten die thermoelectrischen Kräfte von Metallen gegen Metalle werden. Ich habe indessen auch diese theilweise bestimmt, indem ich ein Element, z. B. Zn—Cu—Zn bildete und die eine Berührungsstelle der beiden Metalle auf die Temperatur des Wasserdampfes,

die andere auf die des schmelzenden Eises brachte. In vielen Fällen benutzte ich für meine Rechnungen auch die Becquerel'schen Zahlen.

§ 4. Material.

Es wurden untersucht Combinationen von Cd, Zn, Cu, Pb, Ag, Hg mit Haloiden, Sulfaten und Acetaten der betreffenden Metalle. Auf die chemische Reinheit der angewandten Metalle war die grösste Sorgfalt verwendet. Hr. Prof. Braun hatte die Güte gehabt, mir einen Theil der Substanzen zu überlassen, die er in seiner oben erwähnten Arbeit verwandt hatte; die Reindarstellung des Quecksilbers und Silbers, sowie die Herstellung von Haloidsalzen dieser beiden Metalle war nach den von ihm¹⁾ angeführten Methoden bewerkstelligt worden. Die Kupferelektroden allein bestanden aus käuflichem Kupferblech, das aber galvanisch stark verkupfert wurde.

Die Concentration der Lösungen war stets so, dass in 1000 Theilen Flüssigkeit ein halbes Gramm—Aequivalent enthalten war. So bestand z. B. die Zinkvitriollösung aus 143,5 g Salz und 856,5 g Wasser. Es wurde stets dafür gesorgt, dass die Lösungen möglichst neutral waren, doch konnte nicht verhindert werden, dass die Cadmium- und Zinkbromidlösungen etwas flockiges, basisches Salz absetzten, auch die Zinkjodidlösung war nie vollständig klar, es entstand bald ein kleiner Niederschlag, und die Flüssigkeit färbte sich gelb, jedoch ohne dass ein Geruch nach freiem Jod zu bemerken war. Das Bleiacetat schied bei der Auflösung rasch basisches Salz ab und musste deshalb vor dem Gebrauche abfiltrirt werden. Die Kupferacetatlösung zer setzte sich sehr rasch, sie wurde deshalb oft erneuert.

Zu keinem Resultate führten, trotz aller oben angeführten Vorsichtsmaassregeln, Versuche mit Nickelblech in Nickelchloridlösung.

1) F. Braun, Wied. Ann. 17. p. 600. 1882.

§ 5. Berechnung der Resultate.

Behufs Berechnung der Resultate wurde zunächst eine Curve construirt, indem ich die beobachteten Temperaturdifferenzen zu Abscissen, die ihnen entsprechenden thermoelectrischen Kräfte, ausgedrückt in Volts, zu Ordinaten nahm. Ich erhielt so stets eine Gerade, und es liess sich dann das Resultat darstellen durch die Gleichung $p = a + m(t_2 - t_1)$. Den Factor m , den ich auch mit $dp/d\vartheta$, Dimension $\frac{\text{Volt}}{\text{Celsius}}$, bezeichnen werde, berechnete ich, um alle Beobachtungen gleichmässig zu verwerthen, nach der Methode der kleinsten Quadrate. Aus dem Factor $dp/d\vartheta$ lässt sich, wie schon oben bemerkt, die Peltier'sche Wärme berechnen nach der Formel $\Pi = \vartheta \times dp/d\vartheta \times E/J$. Hierbei muss E gleich derjenigen Electricitätsmenge gesetzt werden, die im Stande ist, 2 g Wasserstoff oder das entsprechende Aequivalent anderer Substanz electrolytisch abzuscheiden, da sich auch die thermoelectrischen Angaben, mit denen ich meine Resultate vergleiche, stets auf diejenige Menge von Substanz beziehen, die 2 g Wasserstoff äquivalent sind. Es beträgt diese Electricitätsmenge E in absolutem Maasse $19140 \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$. Der Strom, der ein Gramm H_2O in der Secunde zersetzt, ist nämlich im absoluten Maasse gleich $60 \times 1,7699 \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$) und derjenige, der 2 g Wasserstoff abscheidet, also 18 g H_2O in der Secunde zersetzt, gleich $18 \times 60 \times 1,769 = 19149 \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$. Das mechanische Aequivalent einer Grammcallee ist im cm, g, sec-Maass $= 428,5 \times 981 \times 100$, daher $J = 42\,040\,000$. Die absolute Temperatur ϑ betrug im Mittel 288° . Ich erhielt aus der besprochenen Gleichung, wenn $dp/d\vartheta$ ausgedrückt war in Volts (ein Volt $= 10^8 \text{ cm}^{1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-2}$), den Peltiereffect in Grammcalleen, und wenn ich durch 500 dividirte, in halben Kilogrammcalleen.

Bei der Festsetzung des Vorzeichens für den Peltiereffect bin ich von folgenden Erwägungen ausgegangen. Leite ich durch irgend eine Combination einen Strom, so wird derselbe nach dem Peltier'schen Gesetze eine Abküh-

1) Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik. 1880.

lung hervorrufen an denjenigen Stellen, an denen durch Erwärmung ein dem durchgeleiteten Strome gleichgerichteter Thermostrom entstehen würde. Nun ging in allen untersuchten Thermoelementen der Strom stets an der erwärmten Stelle vom Salz zum Metall; $dp/d\theta$ habe ich daher stets als positiv bezeichnet; dem Peltiereffect, welcher derselben Stromrichtung entspricht (und der in einer Abkühlung besteht), habe ich das negative Vorzeichen gegeben. Die gleichen Erwägungen gelten für ganze Elemente. Nimmt die electromotorische Kraft einer Kette mit der Erwärmung zu, und ist $dp/d\theta$ daher positiv, und der Thermostrom dem Hydrostrom gleich gerichtet, so wird der Hydrostrom Abkühlung des Elementes, d. h. nach meiner Bezeichnung einen negativen Peltiereffect hervorbringen.

Versuchsergebnisse.

§ 6. Lösungen eines Metalles.

(Typus des Daniell'schen Elementes.)

Im Folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der für $dp/d\theta$ erhaltenen Werthe, soweit sie sich auf das Verhalten von Metallen gegen Lösungen, Lösungen gegeneinander und Metalle gegeneinander beziehen. Die dritte Spalte der folgenden Tabelle enthält die diesbezüglichen Resultate von Bouty und Wild, ebenfalls in Volts umgerechnet, unter der Voraussetzung, dass ein Daniell = 1,1 Volt ist.

I.

Cu/CuSO ₄	+ 0,000 754 V.	+ 0,000 757 V. Bouty
Zn/ZnSO ₄	+ 0,000 760 "	+ 0,000 766 "
Cu/CuAc ¹⁾	+ 0,000 660 "	Zn amalgamirt
Pb/PbAc	+ 0,000 176 "	
Zn/ZnAc	+ 0,000 698 "	
Cd/CdAc	+ 0,000 503 "	
Zn/ZnCl ₂	+ 0,000 562 "	0,000 766 V. Zn amalg.
Cd/CdCl ₂	+ 0,000 562 "	0,000 676 "
Zn/ZnBr ₂	+ 0,000 675 "	
Cd/CdBr ₂	+ 0,000 632 "	
Zn/ZnJ ₂	+ 0,000 602 "	
Cd/CdJ ₂	+ 0,000 594 "	

1) CuAc statt Cu(C₂H₃O₂)₂ + H₂O.

II.

$\text{CuSO}_4/\text{ZnSO}_4$	+ 0,000 040 V.	0,000 041 Wild
CuAc/ZnAc	+ 0,000 008 "	
ZnAc/CdAc	0,000 000 "	
CuAc/CdAc	0,000 000 "	
PbAc/ZnAc	0,000 073 "	
PbAc/CdAc	0,000 054 "	
PbAc/CuAc	0,000 133 "	
$\text{ZnCl}_2/\text{CdCl}_2$	0,000 009 "	
$\text{ZnBr}_2/\text{CdBr}_2$	0,000 015 "	
$\text{ZnJ}_2/\text{CdJ}_2$	0,000 082 "	

Die den positiven Pol des Thermoelementes bildende Flüssigkeit ist hier stets vorangestellt.

III.

Cu/Zn	0,000 000 27 V.	0,000 000 20 Becquerel
Cu/Cd	0,000 000 18 "	
Cu/Pb	0,000 002 5 "	0,000 002 0 "

Für die in der Tabelle angeführten Haloïdsalze ist der bei ihrer Zersetzung, resp. Bildung in Stromenergie übergehende Theil der Wärmetönung durch Hrn. Braun¹⁾ bestimmt worden, es müsste, falls die secundäre Wärme sich als Peltier'sche auffassen lässt, die Differenz zwischen der gesammten chemischen Wärme und den in Stromenergie übergehenden Antheil derselben (welchen Antheil ich mit Edlund die galvanische Wärme nennen werde) gleich sein dem aus meinen Zahlen berechneten Peltiereffect. Dass dieses nicht der Fall ist, sieht man aus der folgenden Tabelle:

Combination	Änderung der electromot. Kraft für 1° C. T. D.	Berechneter Peltiereffect	Secundäre ²⁾ Wärme
Zn/ZnCl_2	+ 0,000 562 V.	-14,99 Cal./2	-30,6 Cal./2
Cd/CdCl_2	+ 0,000 562 "	-14,99 "	-27,9 "
Zn/ZnBr_2	+ 0,000 675 "	-17,72 "	-14,9 "
Cd/CdBr_2	+ 0,000 632 V.	-16,86 "	-10,8 "
Zn/ZnJ_2	+ 0,000 602 "	-16,05 "	- 3,1 "
Cd/CdJ_2	+ 0,000 594 "	-15,85 "	+ 4,6 bis 7,1 J. fest -14,5 bis -17,0 J. gasförmig

1) F. Braun, Wied. Ann. 17. p. 639. 1882.

2) Secundäre Wärme = nicht verwandelte Wärme. Die Wärmetönung ist bei der von uns betrachteten Stromrichtung negativ zu nehmen.

Da für Acetate der Nutzeffect nicht bekannt ist, so können die für diese Verbindungen erhaltenen Werthe nur benutzt werden zur Berechnung der thermischen Veränderlichkeit und des Peltiereffectes in ganzen Elementen. Die folgende Tabelle enthält die für dieselben erhaltenen Zahlen:

Element	Änderung d. electromot. Kraft für 1°C.	Peltiereffect	Im Element verbleibende Wärme
Zn/Zn Ac/Cu Ac/Cu	-0,000 025	+ 0,6 Cal./2	+ 3,6 Cal./2
Zn/Zn Ac/Pb Ac/Pb	-0,000 444	+12,00 "	+19,0 "
Zn/Zn Ac/Cd Ac/Cd	-0,000 190	+ 5,00 "	0
Cd/Cd Ac/Pb Ac/Pb	-0,000 275	+ 7,20 "	+18,7 "
Cd/Cd Ac/Cu Ac/Cu	+0,000 157	- 4,00 "	+ 3,6 "
Pb/Pb Ac/Cu Ac/Cu	+0,000 385	-10,26 "	-14,0 "
Zn/Zn SO ₄ /Cu SO ₄ /Cu	+0,000 034	- 0,85 "	0
Dasselbe für Haloide.			
Zn/Zn J ₂ /Cd J ₂ /Cd	-0,000 090	+ 2,40 "	+ 9,7 "
Zn/Zn Br ₂ /Cd Br ₂ /Cd	-0,000 028	+ 0,73 "	+10,2 "
Zn/Zn Cl ₂ /Cd Cl ₂ /Cd	—	—	+ 7,4 "

Man ersieht aus den beiden Tabellen, dass überall (mit Ausnahme der Combination Cd/Cd Ac/Cu Ac/Cu, wo der von mir erhaltene Werth klein und unsicher ist) da, wo mit dem Stromdurchgang eine Abkühlung verbunden ist, auch der berechnete Peltiereffect in einer Verminderung der Wärme besteht. Quantitativ dagegen ist die Annahme, dass die Differenz zwischen chemischer und galvanischer Wärme als Peltiereffect aufzufassen sei, nicht bestätigt. Beachtenswerth ist in der ersten Tabelle die Reihenfolge, mit der die Chloride für den Peltiereffect einen kleineren, die Jodide einen höheren Werth liefern, als die obige Annahme verlangt; nur bei den Bromiden sind die Zahlen der dritten und vierten Spalte ungefähr gleich.

Was die ganzen Elemente betrifft, so sieht man, dass nur bei Combinationen der Acetate von Zn, Cu, Cd eine Uebereinstimmung der Zahlen der dritten und vierten Spalte insofern vorhanden ist, als hier sowohl die Differenz zwischen chemischer und galvanischer Wärme gering (nicht über 4 Cal/2) ist.

§ 7. Unlösliche Salze.

(Typus des Marié Davy'schen Elementes.)

Da eine directe Bestimmung der thermoelectrischen Kraft einer Combination: Quecksilber, Quecksilberchlorür, Quecksilber wegen des grossen Widerstandes der trockenen Salze nicht möglich war, wurde über das feste Quecksilber- oder Silbersalz eine Lösung eines anderen Salzes derselben Säure geschaltet, sodass ich z. B. folgendes Element erhielt: $\text{Hg} / \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 / \text{Zn Cl}_2 / \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 / \text{Hg}$.

Die Lösungen waren von derselben Beschaffenheit, wie in den oben erwähnten Combinationen verwendeten. Die Gefässe für das Quecksilber hatten folgende Form:

Die etwa 15 cm lange und 2—3 cm weite Röhre *ab* war in ihrem unteren Theil mit Quecksilber gefüllt, darüber lag als 1—2 cm hohe Schicht das feste Salz und darüber, es durchdringend, die erwähnte Lösung. Die 1—2 mm weite Röhre *bedef* war ganz mit Quecksilber gefüllt, in dasselbe tauchte bei *f* ein Platindraht, der durch eine Klemmschraube mit dem zum Galvanometer, resp. zur Brücke führenden Leitungsdraht verbunden war. Die Stücke *ef* der beiden Gläser befanden sich in ein und demselben Gefässe mit Wasser, das auf Zimmertemperatur erhalten wurde. Bei dem Umstande, dass die Röhre *def* etwa 50 cm lang war, und dass bei gleicher Temperaturdifferenz die thermoelectrische Kraft der Combination Quecksilber—Platin nicht einmal 1% derjenigen der Combination $\text{Hg} / \frac{\text{Hg}_2 \text{Cl}_2}{\text{Zn Cl}_2}$ beträgt, dürfen Fehler, hervorgerufen durch etwaige kleine Temperaturdifferenzen an den Contactstellen Quecksilber—Platin als ausgeschlossen gelten. Für die Silbersalze wurden die schon erwähnten weiten Reagensröhren gebraucht. Der Silberdraht war in einem Glasröhrchen durch die Flüssigkeit hindurchgeführt und stand nur an seinem unteren Ende mit den Salzen in Berührung.

Die festen Quecksilber- und Silbersalze mussten gut von Flüssigkeit durchtränkt sein, da sonst erhebliche Störungen der Messungen (Diffusionsströme?) eintraten.

Von dem Herumschmelzen des festen Silbersalzes um

den Draht wurde Abstand genommen, da nach mündlichen Mittheilungen des Hrn. Prof. Braun es nicht möglich ist, die geschmolzene Salzmasse von Rissen frei zu erhalten, sodass also der Hauptzweck der Anwendung von geschmolzenen Salzen, nämlich die Berührung des Silbers mit der Salzlösung zu verhüten, nicht erreicht wird.¹⁾ Da ich meine Elemente stromlos gebrauchte, dürften Störungen durch innere Polarisation wohl kaum in Betracht kommen.

Das die beiden angewandten Gefässe verbindende Heberrohr *h* war unten mit Pergamentpapier geschlossen.

Die nun als Leiter verwendete Salzlösung sollte, sofern sie, was stets der Fall war, ein Metall enthält, das Quecksilber, resp. Silber aus wässriger Lösung ausfällt, keinen Einfluss auf die beim Stromdurchgang an der Contactstelle Metall—Salz entstehende Wärme ausüben, da ja die Wärmeentwicklung dieselbe bleibt, wenn der Strom zuerst Zn ausscheidet, welches sofort Hg ausfällt, wie wenn er das Quecksilbersalz direct zersetzt. Daraus würde dann umgekehrt, wenn diese Wärme als Peltier'sche aufgefasst werden kann, folgen, dass auch die thermoelectrische Kraft der Combination unabhängig von dieser Salzlösung ist. Zur Prüfung dieser Annahme wurden Versuchsreihen mit folgenden sechs Elementen unternommen.

	Aenderung der elect. Kraft für 1° C. $\frac{dp}{d\theta}$
Hg—Hg ₂ Cl ₂ —ZnCl ₂ —Hg ₂ Cl ₂ —Hg	+0,000 675 Volt Celsius
Hg—Hg ₂ Cl ₂ —CdCl ₂ —Hg ₂ Cl ₂ —Hg	+0,000 680 „
Hg—Hg ₂ Cl ₂ —NiCl ₂ —Hg ₂ Cl ₂ —Hg	unbrauchbar
Hg—Hg ₂ Cl ₂ —BaCl ₂ —Hg ₂ Cl ₂ —Hg	+0,000 440 „
Hg—Hg ₂ Cl ₂ —SrCl ₂ —Hg ₂ Cl ₂ —Hg	+0,000 287 „
Hg—Hg ₂ Cl ₂ —NaCl ₂ —Hg ₂ Cl ₂ —Hg	+0,000 119 „

Man sieht, die obige Annahme wird durch die Beobachtungen nicht bestätigt, die für die einzelnen als Leiter angewandten Salzlösungen erhaltenen Werthe differiren er-

1) Vgl. auch die Beobachtungen von Czapsky, Wied. Ann. 21. p. 227 u. 28. 1884.

heblich unter einander. Aus Beobachtungsfehlern lassen sich die Differenzen nicht erklären, die angewandten Substanzen waren chemisch rein, die Polarisation unbedeutend, im höchsten Falle 0,002 Daniell, die für dasselbe Element erhaltenen Zahlen differiren um nicht mehr als 5 Proc.

Es wurden ferner auf die beschriebene Weise untersucht die thermoelectrischen Kräfte von Quecksilber gegen Quecksilberbromür und -jodür und Silber gegen Silberchlorid, -bromid und -jodid. Als leitende Flüssigkeit wurden die betreffenden Zink- und Cadmiumsalze benutzt.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

I. Einzelne chemische Processe.

Combination	$\frac{dV}{d\vartheta}$	$\vartheta \cdot \frac{dp}{d\vartheta} \frac{1}{J}$ Peltiereffect	Secundäre Wärme
Ag { AgCl ZnCl ₂	+0,000 143 Volt Celsius	— 3,88 Cal./2	} —20,5
Ag { AgCl CdCl ₂	+0,000 310 „	— 8,46 „	
Ag { AgBr ZnBr ₂	+0,000 327 Volt Celsius	— 8,07 „	} — 5,8
Ag { AgBr CdBr ₂	+0,000 461 „	—12,30 „	
Ag { AgJ ZnJ ₂	+0,000 414 „	—11,05 „	} + 5,8
Ag { AgJ CdJ ₂	unbrauchbar	—	
Hg { Hg ₂ Cl ₂ ZnCl ₂	+0,000 680 „	—17,81 „	} —71,2
Hg { Hg ₂ Cl ₂ CdCl ₂	+0,000 673 „	—19,80 „	
Hg { Hg ₂ Br ₂ ZnBr ₂	+0,000 650 „	—16,90 „	} —73,6
Hg { Hg ₂ Br ₂ CdBr ₂	+0,000 815 „	—22,24 „	
Hg { Hg ₂ J ₂ ZnJ ₂	+0,000 948 „	—25,26 „	} —48,9
Hg { Hg ₂ J ₂ CdJ ₂	+0,000 891 „	—23,76 „	

II. Elemente.

	berechneter Peltiereffect	Secundäre Wärme
Zn/ZnCl ₂ /AgCl/Ag -0,000 419	+ 11,30 Cal./2	+ 12,2—15,9
Cd/CdCl ₂ /AgCl/Ag -0,000 252	+ 6,88 "	—
Zn/ZnBr ₂ /AgBr/Ag -0,000 273	+ 7,28 "	+ 11,2
Cd/CdBr ₂ /AgBr/Ag -0,000 171	+ 4,56 "	+ 3,1
Zn/ZnJ ₂ /AgJ/Ag -0,000 188	+ 5,00 "	+ 7,1
Cd/CdJ ₂ /AgJ/Ag unbrauchbar	—	—
Zn/ZnCl ₂ /Hg ₂ Cl ₂ /Hg +0,000 113	— 2,9 "	—41,6
Cd/CdCl ₂ /Hg ₂ Cl ₂ /Hg +0,000 106	— 2,8 "	—44,1
Zn/ZnBr ₂ /Hg ₂ Br ₂ /Hg unbrauchbar	—	—58,7
Cd/CdBr ₂ /Hg ₂ Br ₂ /Hg +0,000 141	— 3,76 "	—62,8
Zn/ZnJ ₂ /Hg ₂ J ₂ /Hg +0,000 341	— 8,90 "	—45,8
Cd/CdJ ₂ /Hg ₂ J ₂ /Hg +0,000 297	— 7,90 "	—53,5

Einige von diesen Elementen hat auch Czapski untersucht. Ich füge hier seine Resultate zum Vergleich mit den meinigen bei.

	Berechneter Peltiereffect	
	Gockel	Czapski
Zn/ZnCl ₂ /AgCl/Ag	+ 11,30	+ 6,8 bis 10,2 Cal./2
Cd/CdCl ₂ /AgCl/Ag	+ 6,88	+ 7,2 "
Zn/ZnCl ₂ /Hg ₂ Cl ₂ /Hg . . .	— 2,9	— 2,1 "
Cd/CdCl ₂ /Hg ₂ Cl ₂ /Hg . . .	— 2,8	— 5,2 "
Zn/ZnBr ₂ /Hg ₂ Br ₂ /Hg . . .	—	— 3 bis — 9,4 "

Da angenommen werden könnte, die Quecksilberverbindungen würden zunächst in Quecksilber und Merkurisalze zerfallen, sodass der chemische Process beim Stromdurchgang in einer Zersetzung von Quecksilberchlorid-, resp. -bromid oder -jodid bestände, so habe ich die Differenzen zwischen chemischer und galvanischer Wärme auch unter dieser Voraussetzung berechnet.

a. Einzelne Processe.

	Peltiereffect	secund. Wärme
Hg { Hg_2Cl_2 ZnCl_2	-19,10 Cal./2	-32 Cal./2
Hg { Hg_2Cl_2 CdCl_2	-17,00 "	
Hg { Hg_2Br_2 ZnBr_2	-16,90 "	-28 "
Hg { Hg_2Br_2 CdBr_2	-22,24 "	
Hg { Hg_2J_2 ZnJ_2	-25,26 "	-20 "
Hg { Hg_2J_2 ZnJ_2	-23,76 "	-20 "

b. Elemente.

	Peltiereffect	Secundäre, im Element verbleibende Wärme
Zn/ ZnCl_2 , Hg_2Cl_2 /Hg . . .	-2,9 Cal./2	- 1,7 Cal./2
Cd, CdCl_2 , Hg_2Cl_2 /Hg . . .	-2,8 "	- 5,1 "
Zn, ZnBr_2 , Hg_2Br_2 /Hg . . .	—	-23,8 "
Cd, CdBr_2 , Hg_2Br_2 /Hg . . .	-3,76 "	-27,2 "
Zn, ZnJ_2 , Hg_2J_2 /Hg . . .	-8,90 "	-13,5 "
Cd, CdJ_2 , Hg_2J_2 /Hg . . .	-7,90 "	-34,2 "

§ 8. Schluss.

Als Resultat meiner Arbeit ergibt sich, dass der aus der thermischen Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft berechnete Peltiereffect seinem Vorzeichen nach übereinstimmt mit dem Sinne der secundären Wärme. Quantitativ dagegen ist die Annahme, der Peltiereffect sei identisch mit der Differenz zwischen chemischer und galvanischer Wärme nicht bestätigt. Wenn Czapsky¹⁾ glaubt, die auch von ihm gefundenen Differenzen zwischen den aus den Beobachtungen und dem aus der v. Helmholtz'schen Theorie berechneten Peltiereffect durch den Mangel genauer thermochemischer Daten erklären zu können, so muss ich darauf

1) Czapsky, Wied. Ann. 21. p. 239. 1884.

hinweisen, dass die Wärmetönungen der in Betracht kommenden Processe so genau bestimmt sind, dass sie zu der Erklärung dieser Differenzen nicht ausreichen. Nehmen wir z. B. die Combination $\text{Zn}, \text{ZnCl}_2, \text{Zn}$. Die hier vor sich gehenden Processe beim Durchgange eines Stromes sind Zersetzung des Zinkchlorids am einen Pol, Bildung desselben Salzes am anderen; die einem solchen Processe entsprechende Wärmetönung ist 194,4 Cal./2, dazu kommt die Lösungswärme des gebildeten Salzes mit 31,6 Cal./2, gibt Bildungswärme in wässriger Lösung 226 Cal./2, die Arbeitsfähigkeit beträgt 195 Cal./2, es müsste demnach, wenn Wärmetönung minus Arbeitsfähigkeit gleich dem von mir bestimmten Peltiereffect (15 Cal./2) sein sollte, die erstere um 16 Cal./2 = 7,8 Proc. zu hoch bestimmt sein. Dass die grossen Differenzen zwischen dem aus dem Beobachtungs- und dem aus der Theorie berechneten Peltiereffect bei den Hg enthaltenden Elementen nicht aus unrichtig bestimmten Wärmetönungen erklärt werden können, gibt auch Czapsky zu. Vor allem sprechen gegen die Annahme, dass die gesammte secundäre Wärme als Peltiereffect aufzufassen sei, die Resultate, die ich mit festen Quecksilbersalzen und den verschiedenen darüber geschichteten Salzlösungen erhielt; aus jenen Zahlen erhellt klar, dass der Peltiereffect nicht mit der secundären Wärme identisch ist.

Die vorstehende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1883 bis September 1884 in dem physikalischen Institut des Polytechnicums zu Karlsruhe ausgeführt. Hrn. Prof. Dr. F. Braun spreche ich für die Anregung und die Unterstützung, die er mir stets zu Theil werden liess, hiermit meinen besten Dank aus.

Kittler Fig. 1-4. Gockel Fig. 5-6. Robert Weber Fig. 7-9.