DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXI.

**I. Ueber die thermische Veränderlichkeit
der electromotorischen Kraft galvanischer Elemente
und ihrer Beziehung zur freien Energie derselben;
von Siegfried Czapski.**

Einleitung.

Schon Helmholtz¹⁾ und nach ihm besonders W. Thomson²⁾ hatten unter Voraussetzung der unbedingten Giltigkeit der Gesetze: der Erhaltung der Energie, der festen electrolytischen Actionen und des Joule-Lenz'schen über die Erwärmung metallischer und flüssiger Leiter durch den electrischen Strom den Satz aufgestellt, dass die electromotorische Kraft galvanischer Elemente (ohne Polarisation) der electrothermischen Energie der beim Stromdurchgang sich abspielenden chemischen Prozesse proportional sein und sich aus dieser berechnen lassen müsse. Die meisten Forscher, die sich seitdem mit dieser Frage beschäftigt haben, traten für die genannte Theorie ein. Indessen hatte schon Bosscha³⁾ darauf hingewiesen, dass gewisse Versuche von Favre sich mit derselben in unlösbarem Widerstreit befänden und den Grund darin gefunden, dass die Joule'sche Ausdehnung seines Gesetzes auch auf die Erwärmung von Electrolyten wie die die Kette bildenden unzulässig sei. In neuerer Zeit hat F. Braun diesen Gegenstand wieder aufgenommen⁴⁾ und erst aus allgemeinen Ueberlegungen als wahrscheinlich, dann durch eine sehr grosse Zahl von Versuchen als thatsächlich hingestellt, dass es im Widerspruch

1) Helmholtz, Ueber die Erhaltung der Kraft. p. 50. Berlin 1847.

2) W. Thomson, Phil. Mag. [4] p. 429. 1851.

3) Bosscha, Pogg. Ann. 103. p. 478 ff. 1858; 108. p. 312 ff. 1860.

4) F. Braun, Wied. Ann. 5. p. 182 ff. 1878; 16. p. 561 ff. 1882; 17. p. 593 ff. 1882.

mit der erwähnten Theorie, Ketten gibt, deren electromotorische Kraft kleiner ist, als der Grösse der chemischen Energieänderung nach zu erwarten wäre, andere dagegen, in denen sie sogar grösser ist. Zu dem gleichen Resultat kam A. Wright.¹⁾

Dieselbe Frage: nach dem Arbeitswerthe chemischer Processe, hatte inzwischen Hr. Prof. v. Helmholtz in ganz allgemeiner Behandlungsweise in Angriff genommen.²⁾

In der Einleitung seines ersten Beitrages „zur Thermodynamik chemischer Vorgänge“ gibt Hr. Prof. v. Helmholtz eine Anwendung der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie auf die electrolytischen Vorgänge in einer unpolarisirbaren Kette und leitet daselbst ab, dass und wie man aus dem Sinne und dem Grade der Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft galvanischer Elemente mit der Temperatur einen Schluss ziehen kann auf die Grösse der nicht in electriche Energie verwandelten chemischen Wärme der electrolytischen Processe, die sich im Element beim Stromdurchgang abspielen.

Hr. Prof. v. Helmholtz veröffentlicht an der betreffenden Stelle einige vorläufige Resultate von Versuchen, die er zur Prüfung jenes auf theoretischem Wege gewonnenen Satzes angestellt hatte. Auf seine Anregung habe ich diesen Gegenstand weiter verfolgt und erlaube mir, in dem Folgenden die Ergebnisse mitzutheilen, zu denen ich dabei gelangt bin.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Hrn. Geheimrath v. Helmholtz für die vielfache Anregung und Unterstützung im Laufe der Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen. Ich habe mit seiner Erlaubniss die Versuche in den Räumen und mit den Mitteln des hiesigen physikalischen Instituts im Laufe des vergangenen Jahres (October 1882 bis August 1883) ausgeführt.

§ 1. Die Theorien.

Nach dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft muss die Erzeugung der electriche Energie eines galvanischen

1) A. Wright, *Phil. Mag.* [5] **14.** p. 188. 1882.

2) v. Helmholtz, *Berl. Ber.* 1882. p. 22. u. p. 825.

Stromes in seinem Schliessungskreise von dem Verschwinden des gleichen Betrages von anderer oder gleichartiger Energie einer anderen Energiequelle begleitet sein. Bei den Hydroketten suchte man das Aequivalent der Stromarbeit von jeher in den chemischen Processen, die im Inneren der Zelle vor sich gehen. Wenn diese vor sich gingen, ohne Stromarbeit oder andere Energie zu erzeugen, so würden sie eine gewisse, positive oder negative, unter sonst gleichen Umständen der chemisch veränderten Masse proportionale Wärmemenge, Q , im Element frei werden lassen, die chemische Wärme, Wärmetönung. Wenn aber mit dem Vorsichgehen der chemischen Prozesse das Auftreten von electricischen Strömen verknüpft ist oder von anderen Energieformen, so muss nach jenem obersten Grundsatz der Physik die im Element frei werdende Wärmemenge um einen Betrag q vermindert werden, der jener anderen Energie äquivalent ist. Ist also der Strom J in einem Schliessungskreise vom Widerstand W erzeugt und während der Zeit t unterhalten worden, so kann im Element nur noch die Wärmemenge $Q = Q - J^2 W t$ aufgetreten sein, wenn wir den Widerstand des Elementes als verschwindend gegen W annehmen. Der Rest, $q = J^2 W t$ kann unter Umständen vollständig als Erwärmung des Schliessungskreises wieder erscheinen und ist dann durch den Strom aus der Zelle gleichsam hinweggeführt und auf die ganze Strombahn vertheilt. Zu der Behauptung, dass jedesmal die ganze chemische Wärme als electricische Energie auftreten müsse, lag ein theoretischer Grund in dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft offenbar nicht vor. Der Umstand aber, dass dies Verhältniss bei dem viel gebrauchten Daniell'schen Element stattzuhaben schien, hatte zur Folge, dass dasselbe fast durchgängig generalisirt wurde, mit einer solchen Zuversicht, dass noch in neuerer Zeit H. F. Weber¹⁾ darauf bezügliche Versuche Favre's dadurch für widerlegt hielt, dass sie auf einen Widerspruch mit jener Hypothese führten. Man konnte nach derselben im voraus die electromotorische Kraft einer beliebigen Combination angeben, wenn

1) H. F. Weber, Absolute calorimetrische und electromagnetische Messungen, Zürich 1877. p. 49.

die betreffenden thermochemischen Daten bekannt waren. Denn da man:

$$Q = J^2 W t$$

setzte, und nach dem Ohm'schen Gesetze $J = E/W$ ist, (wenn E die electromotorische Kraft des Stromkreises bedeutet) also $Q = EJt$, und da andererseits $Q = gJt$ ist, wie aus dem Faraday'schen electrolytischen Gesetze folgt, so muss $E = g$ sein. Hierin bedeutet g die Wärmetönung der chemischen Processe, die beim Durchgang der Electricitätsmenge Eins durch das Element vor sich gehen. Alle physikalischen Grössen hat man sich dabei in denselben, z. B. mechanischen Einheiten ausgedrückt zu denken.

Hr. Prof. Braun hat nun vor allem nachgewiesen, dass bei einer überwiegenden Anzahl von Combinationen E nicht gleich g ist, sondern bald grösser, bald kleiner. g ist die Differenz der Wärmetönungen q_1 und q_2 , die den chemischen Processen am negativen und am positiven Pole der Kette zukommen. Braun bewies, dass die electromotorische Kraft E einer Combination sich darstellen lasse in der Form:

$$E = x \cdot q_1 - y q_2,$$

worin x und y echte Brüche sind, abhängig von der Natur des chemischen Processes, mit dessen Wärmetönung multiplicirt sie in obigem Ausdrücke auftreten. Sie stellen das Maass der Arbeitsfähigkeit, freien Verwandelbarkeit der betreffenden chemischen Processe dar, weshalb sie Braun auch die „electromotorischen Nutzeffekte“ derselben nennt. Braun zeigte, dass es nur ein Zufall sei, wenn beim Daniell'schen und einigen anderen Elementen $xq_1 - yq_2 = q_1 - q_2$ ist.¹⁾

Die Betrachtungen von Hrn. Prof. v. Helmholtz gehen davon aus, dass die Vorgänge in einem constanten galvanischen Elemente bei verschwindend kleiner Stromintensität als vollkommen reversibel angesehen werden können und deshalb den thermodynamischen Gesetzen der umkehrbaren Processe unterliegen müssen. Dabei ist die dem Widerstande

1) G. Wiedemann hat (Die Lehre von der Electricität, 3. Aufl. II. § 989, 1883) gegen die Art, wie Braun die chemischen Vorgänge in den Ketten in Rechnung gezogen hat, mehrere Bedenken geltend gemacht, betreffs derer auf das citirte Werk verwiesen sei.

und dem Quadrate der Intensität proportionale Wärmeentwicklung im Stromkreise als eine, den anderen vorkommenden Grössen gegenüber verschwindende vernachlässigt. Der Durchgang der Electricitätsmenge $d\varepsilon$ in einer bestimmten Richtung bringt stets die gleichen chemischen Vorgänge mit sich; in der entgegengesetzten Richtung die entgegengesetzten. Bei derselben Temperatur des Elementes wird seine gesammte Energie nach dem Durchgange des electrischen Quantum $d\varepsilon$ um eine bestimmte Grösse geändert sein, indem nach dem Faraday'schen Gesetze die Summe aller chemischen Spannkkräfte um einen mit $d\varepsilon$ proportionalen Betrag zu- oder abgenommen hat. Im übrigen wird die Energie des Elementes von der Temperatur selbst abhängen. In einem gewissen Momente können wir den Zustand des Elementes als bis auf Constanten bestimmt ansehen durch die bis zu diesem Momente durch das Element gegangene Electricitätsmenge ε und die (absolute) Temperatur des Elementes, ϑ . Die Energie U ist eine Function von ε und ϑ ; die Aenderung dU der Energie ist durch die Grösse der Aenderung der Parameter $d\varepsilon$ und $d\vartheta$ vollkommen bestimmt. Lasse ich das Element von dem durch ε und ϑ fixirten Zustand in den durch $\varepsilon + d\varepsilon$ und $\vartheta + d\vartheta$ definirten übergehen, so geschieht diese Zustandsänderung durch Vorgänge, die naturgemäss in drei Theile zerfallen:

a) Der Aenderung von ϑ in $\vartheta + d\vartheta$ entspricht eine Zunahme der Energie U um $(\partial U / \partial \vartheta) \cdot d\vartheta$, die „Erwärmung“.

b) Der Aenderung von ε in $\varepsilon + d\varepsilon$ bei constanter Temperatur entspricht eine Aenderung der Energie $= (\partial U / \partial \varepsilon) \cdot d\varepsilon$.

c) Wenn die Electricitätsmenge $d\varepsilon$ durch das Element (und seinen ganzen Schliessungskreis) durchgeht, so ist dies, je nach dem Sinne, in dem sie durchgeht, entweder eine Arbeitsleistung von Seiten oder eine solche an dem Elemente, die proportional der Electricitätsmenge $d\varepsilon$ selbst und der im Schliessungskreis vorhandenen Potentialdifferenz p ist. Rechnen wir ε als positiv, wenn es in dem Sinne durch das Element tritt, in dem die Potentialdifferenz desselben es zu bewegen strebt, so ist die Aenderung des Parameters ε in $\varepsilon + d\varepsilon$ mit der Arbeitsleistung $+pd\varepsilon$ von Seiten des Elementes verbunden.

Nach dem ersten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie muss es eine bestimmte Wärmemenge dQ geben, durch deren Zu-, resp. Ableitung man die mit der gleichzeitigen Arbeitsleistung $p d\varepsilon$ erfolgte Energieänderung dU des Systemes hervorgebracht denken kann, sodass $dQ = dU + p d\varepsilon$, also hier:

$$(1) \quad dQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta + \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p \right) d\varepsilon.$$

Dabei hat man sich alle physikalischen Grössen, die in die Rechnung mit eingehen, in demselben, z. B. in mechanischem Maasse ausgedrückt zu denken.

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gibt es wegen der vorausgesetzten Umkehrbarkeit der Processe eine Function S der Variablen ε und ϑ , die Entropie des Systemes, deren Aenderung

$$dS = \frac{1}{\vartheta} \cdot dQ \text{ ist, also } = \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta + \frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p \right) d\varepsilon.$$

Da aber:
$$dS = \frac{\partial S}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta + \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \text{ ist,}$$

und $d\varepsilon$ und $d\vartheta$ jeden unendlich kleinen Werth haben dürfen, so muss:

$$\frac{\partial S}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\vartheta} \cdot \frac{\partial U}{\partial \vartheta}; \quad \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p \right) \text{ sein.}$$

Bilde ich aus jeder der beiden linken Seiten dieser Gleichungen den Ausdruck $\partial^2 S / \partial \varepsilon \partial \vartheta$, resp. $\partial^2 S / \partial \vartheta \partial \varepsilon$, so werden auch die rechten Seiten beider Gleichungen, in derselben Weise behandelt, wie die linken Seiten, einander gleich, also ist:

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

folglich:
$$\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p = \vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta}.$$

Die Gleichung (1) kann daher geschrieben werden:

$$(1_a) \quad dQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta + \vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot d\varepsilon.$$

Daher ist $\vartheta \cdot \partial p / \partial \vartheta \cdot d\varepsilon$ die Grösse derjenigen Wärmemenge, die ich dem Element zuführen muss, um den positiven oder negativen Wärmeschwund zu compensiren, der mit dem Durchgang der Electricitätsmenge $d\varepsilon$ durch das Element in der

hier als positiv angenommenen Richtung verbunden ist, oder, was dasselbe ist: um das Element beim Durchgange von $d\varepsilon$ auf constanter Temperatur zu erhalten.

Dies ist das Resultat, zu dem Hr. Prof. von Helmholtz in seiner Abhandlung gelangt ist.

Suchen wir dasselbe noch von einer anderen Seite, als eben, zu deuten:

Der Durchgang von $d\varepsilon$ durch ein Element im positiven Sinne hat, wie vorhin schon bemerkt, eine Aenderung der potentiellen chemischen Energie des Elementes zur Folge. Nehmen wir an, dass die Wärmetönung der Verbindungen, welche stattfinden, die der Zersetzungen übertreffe — wenn alle in Bezug auf chemisch äquivalenten Mengen berechnet werden —, so können wir sagen, mit dem Durchgange von $d\varepsilon$ sei eine Verminderung der chemischen Spannkräfte verbunden. Die Grösse der Verminderung wird eben durch den Ueberschuss der positiven Wärmetönungen über die negativen angegeben. Um diese Verminderung ohne Temperaturänderung des Elementes vor sich gehen zu lassen, muss ich dem Elemente eine Wärmemenge entziehen, die gleich jenem Ueberschuss ist, d. h. soviel als im Elemente naturgemäss frei würde, wenn keine andere Energieerzeugung mit dem Verlaufe der chemischen Processe einhergehen würde. Wenn die Wärmetönung der Processe am positiven Pole die der Processe am negativen Pole überwiegt, so ist das Umgekehrte der Fall: Die Summe der chemischen Spannkräfte wird vermehrt, und ich müsste dem Elemente Wärme zuführen, um es trotz dieser Vermehrung seiner chemischen Energie bei constanter Temperatur zu erhalten.

Die Leistung der Stromarbeit $p d\varepsilon$ andererseits, der zweite Vorgang im Elemente, der mit dem Durchgange von $d\varepsilon$ verbunden ist, kann immer nur auf Kosten anderer Energie geschehen, und es muss daher dem Elemente ein der Stromarbeit $p d\varepsilon$ äquivalenter Betrag von Energie zugeführt werden, damit sich dasselbe nicht abkühle; denn von den gleichzeitigen chemischen Processen ist für den Augenblick abgesehen.

Je nachdem also die Stromarbeit eines Elementes grösser oder kleiner ist, als die gesammte Wärmetönung der chemi-

schen Processe die beim Stromdurchgang sich abspielen, muss ich demselben Wärme zuführen oder entziehen, um seine Temperatur ungeändert zu erhalten. Die Quantität dieser Wärmemenge gibt jener Ausdruck $\vartheta \cdot (\partial p / \partial \vartheta) d\epsilon$ an. Er ist also auch anzusehen als die Differenz: Stromarbeit minus Wärmetönung im Element, und da ϑ seiner Natur, $d\epsilon$ unserer Annahme nach positive Grössen sind, so wird die Beobachtung ergeben müssen, dass diejenigen Elemente, die nicht alle chemische Wärme in Stromarbeit umsetzen, eine mit wachsender Temperatur abnehmende electromotorische Kraft haben, und umgekehrt diejenigen, welche zum Theil auf Kosten ihres eigenen Wärmeinhaltes arbeiten, eine mit der Temperatur wachsende Kraft.

Es handelte sich für mich darum, das thatsächliche Vorhandensein einer solchen Beziehung qualitativ und quantitativ festzustellen.

§ 2. Methode der Untersuchung und Berechnungsweise.

Ich verfuhr zu diesem Zwecke folgendermassen:

Um es zunächst mit messbaren Grössen zu thun zu bekommen, kann man die Gleichung:

$$(2) \quad dQ = \vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot d\epsilon,$$

die aus (1_a) hervorgeht, dadurch dass man $d\vartheta = 0$ setzt, innerhalb beliebiger Grenzen unter der Voraussetzung constant bleibender Temperatur ϑ integriren, sodass:

$$Q = \vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \epsilon$$

wird, wenn man der Kürze wegen mit ϵ die von dem beliebigen Zeitpunkt t an durch das Element tretende Electricitätsmenge und mit Q die dem Element zur Constanthaltung seiner Temperatur gleichzeitig zuzuführende Wärmemenge bezeichnet.

Wählt man für die in Betracht kommenden Arbeitsgrössen als gemeinsames Maass das calorische und zwar die Kilogrammcalorie = Cal. als Einheit, so kann man die Wärmetönung der chemischen Processe, die nach dem Faraday'schen Gesetz mit dem Durchgang der Electricitätsmenge ϵ

durch das Element verknüpft sind, nach den vorhandenen thermochemischen Daten berechnen, sobald nur die chemischen Processe selbst genügend bekannt sind. Andererseits kann durch Rechnung das Wärmeäquivalent der Stromarbeit gefunden werden, welche die bei der Potentialdifferenz der untersuchten Combination durch den Schliessungskreis derselben fließende Electricitätsmenge ϵ leistet, wofern diese Potentialdifferenz gemessen und in entsprechenden Einheiten ausgedrückt ist. Endlich muss die Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft des Elementes mit der Temperatur, also die Grösse $\partial p / \partial \vartheta$, experimentell bestimmt, in denselben Einheiten wie p und ϵ ausgedrückt und mit den Zahlenwerthen von ϑ und ϵ multiplicirt werden. Dieses Product musste gleich der Differenz der vorher erwähnten beiden Grössen sein.

Es blieb also übrig, experimentell die electromotorische Kraft verschiedener galvanischer Elemente und deren thermische Veränderlichkeit zu messen und in absoluten Einheiten auszudrücken.

Ich will nur kurz erwähnen, dass für diesen Zweck geeignete Messungen noch nicht vorlagen. W. H. Preece gibt einen Theil der ohnehin nicht bedeutenden Literatur in einer neuen Arbeit an.¹⁾ Preece glaubte, diesem Uebelstande zu praktischen Zwecken bei den gebräuchlichsten Elementen abhelfen zu müssen. Doch war sein Verfahren ein so unzweckmässiges, dass bei seinen Versuchen die beiden Flüssigkeiten der zu messenden Zellen während der Messung noch gegen einander Temperaturdifferenzen bis zu 17° (!) C. hatten, woraus sich seine sonderbaren Resultate wohl ohne weiteres erklären.

In der That war es nöthig, die Messungsweise electromotorischer Kräfte bis zu einem beträchtlichen Grade von Genauigkeit und Feinheit zu treiben, wie schon eine ungefähre Schätzung erkennen lässt. Denn wenn Q selbst den Werth von 20 Cal. erreichte, so war $\partial p / \partial \vartheta$ wegen des grossen Factors ϑ ($= 293$ ca.) kleiner als $\pm 0,0005$ Normal-Daniell.

Folgende Bedingungen waren zu erfüllen:

1) Preece, Proc. of the London Roy. Soc. 35. p. 48. 1883.

1) Es musste ein Normalelement hergestellt werden, auf das die electromotorische Kraft der Versuchselemente bezogen werden könnte, das also selbst merklich constant war;

2) musste die electromotorische Kraft des Normalelementes in absoluten Einheiten gemessen werden oder gegeben sein;

3) musste das zu untersuchende Element hinreichend constant und polarisationsfrei sein;

4) musste dasselbe so zusammengesetzt sein, dass die electrolytischen Prozesse in ihm reversibel und wohl bekannt waren;

5) musste die electromotorische Kraft des Versuchselementes mit der des Normalelementes genau verglichen werden;

6) musste die Temperatur des Versuchselementes hinlänglich constant gehalten und genau verglichen werden.

Ich will darauf eingehen, wie diese Voraussetzungen zu erfüllen gesucht wurden:

ad 1) das Streben nach einem empirischen Normal der electromotorischen Kraft, welches jederzeit leicht und genau herstellbar und längere Zeit hindurch constant sei, ist meines Wissens noch nicht von endgültigen Erfolgen gekrönt worden. Auf folgendem Wege glaubte ich, mich möglichst vor Fehlern sicher zu stellen: Ich construirte zwei Zink-Quecksilber-elemente von der Art, die Hr. Prof. v. Helmholtz in dem zweiten Beitrag zu seiner citirten Abhandlung beschreibt, aus $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ mit etwa achtprocentiger Chlorzinklösung. Diese Elemente wurden in zwei- oder dreihalsigen Woulf'schen Flaschen luftdicht verschlossen, damit ihr Zustand durch Oxydationen nicht geändert werde. Die electromotorische Kraft beider war nicht ganz die gleiche. Diese beiden Elemente nahm ich zu Normalen. Da ich dieselben nur stromlos gebrauchte, da sie sich mit der Temperatur äusserst wenig ändern und auch (in einem Wasserbade) nahe auf constanter Temperatur gehalten wurden, so glaubte ich, mich darauf verlassen zu können, dass bei dem Mangel aller denkbaren inneren Veränderungen auch die electromotorische Kraft dieselbe bleiben würde. Eine Controle verschaffte ich mir überdies noch dadurch, dass ich entweder das zu untersuchende Element jedesmal mit beiden Calomels (K_1 und K_2) oder mit nur einem der-

selben und dieses in kurzen Intervallen mit dem anderen verglich. Relative Aenderungen der Normalelemente mussten bei diesem Verfahren deutlich erkennbar sein. Wenn nun etwa unbekannte Vorgänge in einem oder beiden Elementen sich abspielten, die die electromotorische Kraft beeinflussten, so war doch unwahrscheinlich, dass dies in beiden Elementen derart geschehe, dass die electromotorischen Kräfte durch sie im selben Verhältniss geändert würden, und wenn daher dies Verhältniss constant befunden wurde — was mit grosser Annäherung der Fall war¹⁾ — so war mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auf die Constanz der electromotorischen Kräfte im einzelnen zu schliessen. Schliesslich wurden zweimal Vergleichen mit einem anderen, recht gut genau herstellbaren, für meine Zwecke aber aus anderen Gründen nicht brauchbaren Normalelement vorgenommen, sodass auch die absolute Aenderung der electromotorischen Kraft jedes der beiden Calomelemente erkennbar werden musste. Nämlich um

ad 2) alle Messungen der electromotorischen Kräfte auf absolute Einheiten zurückzuführen, und da sich bei dem Versuche einer directen Bestimmung derselben in absolutem Maasse mir schwer überwindliche Hindernisse entgegenstellten, so verglich ich die beiden Calomels mit einem Element, dessen absolutes Maass der electromotorischen Kraft ich als anderweitig hinreichend genau bestimmt ansah. Es war dies ein Daniell aus galvanoplastischem, frisch amalgamirtem Zink in neutraler gesättigter Zinksulfatlösung und galvanoplastischem, blankgeputztem Kupfer in neutraler, gesättigter Kupfersulfatlösung; die beiden Lösungen in den Schenkeln eines U-förmigen Rohres von ca. 23 cm Höhe ohne Diaphragma übereinander geschichtet. Hr. Prof. v. Helmholtz hatte mir diese Anordnung empfohlen. Zu jedem Versuche muss dies Element wegen der Störungen infolge von Diffusion neu zusammengesetzt werden. Soviel ich aus den kurzen Mittheilungen des Hrn. Prof. H. F. Weber²⁾ ersehen kann, ist das eine der von ihm benutzten Elemente von der ge-

1) Anhang, Tab. I.

2) l. c. p. 45.

nannten Zusammensetzung. Er findet im electromagnetischen absoluten Maasssystem ein solches Normal-Daniell N.-D. = 1,0954 Volt. ($10^8 \text{ cm}^3 \text{ g}^{1/2} / \text{sec.}^1$). Die Vergleichen mit den beiden Calomels ergaben¹⁾:

am 15. Juni	1883	$K_1 = 0,99322$	N.-D. = 1,0884 Volt.
„ 2. Aug.	1883	$K_1 = 0,99172$	N.-D.
„ 15. Juni	1883	$K_2 = 0,99494$	N.-D. = 1,0904 Volt.
„ 2. Aug.	1883	$K_2 = 0,99390$	N.-D.

Jede dieser Angaben ist das Resultat zahlreicher Versuche, durch die ich unter anderem feststellen konnte, dass bei den gewählten Dimensionen das N.-D. sich im Laufe eines Tages noch kaum merklich ändert; nachher aber schneller. Die Differenzen zwischen den ersten und den zweiten Bestimmungen erklären sich aus einer etwas verschiedenen Zusammensetzung des N.-D. Es war nämlich im N.-D. das specifische Gewicht, gemessen an der Wage mittelst Tara und Schwimmkörper, von:

	ZnSO_4, aq	CuSO_4, aq
am 15. Juni	1883 = 1,4628 (21° C.)	= 1,1648 (22° C.)
„ 2. Aug.	1883 = 1,4605 (20° C.)	= 1,1653 (19° C.)

Die Verschiedenheiten der Concentration an beiden Polen wirken in dem Sinne, um das N.-D. im zweiten Falle stärker zu machen, als im ersten Falle, sodass hierin und nicht in der Veränderung der Calomels die wahrscheinliche Erklärung der betreffenden Abweichungen liegen dürfte. Unter Zugrundelegung des am 15. Juni gefundenen Werthes ist also:

$$K_1 = 1,0884 \text{ Volt.}$$

$$K_2 = 1,0904 \text{ Volt.}$$

Die Genauigkeit einer solchen Bestimmung ist immerhin keine sehr grosse, trotz der guten Uebereinstimmung, die die einzelnen Versuchsreihen in sich zeigen; denn zwischen der F. Weber'schen Bestimmung des absoluten Werthes der Siemens'schen Quecksilbereinheit, auf der seine Messung des absoluten Werthes von electromotorischen Kräften basirt, und den Resultaten der von anderen Physikern vorgenommenen bestehen die bekannten erheblichen Differenzen. Jedoch liegt sein Werth ungefähr in der Mitte zwischen den übrigen, und die nach ganz verschiedenen Methoden gewon-

1) Anhang, Tab. II.

nenen Versuchsreihen zeigen in sich und untereinander eine sehr gute Uebereinstimmung. Aus demselben Grunde habe ich bei der Berechnung meiner Versuche als Joule'sches Wärmeäquivalent 428,55 kg gewählt, welchen Werth F. Weber¹⁾ als Mittel aus seinen Versuchen über Erwärmung von Stromleitern durch constante Ströme calorimetrisch und aus dem durch Regnault untersuchten Verhalten der Gase durch Rechnung erhalten hat.

ad 3) und 4) In wie weit die Versuchselemente als constant angesehen werden dürfen, ist aus den einzelnen Beobachtungsreihen zu erkennen. In dieser Beziehung musste zunächst auf möglichste Reinheit der das Element bildenden Substanzen und guten Abschluss derselben gegen die atmosphärische Luft alle Sorgfalt verwendet werden. Die Bedingungen 3) und 4) beschränken die Wahl der brauchbaren Combinationen auf eine verhältnissmässig geringe Zahl. Es konnten nur Elemente vom Typus:

angewendet werden, wie z. B. die Normalelemente:

Ferner musste das eine Salz fest und in der Lösung des anderen selbst unlöslich, überhaupt gegen dieses chemisch indifferent sein, und beide Salze mussten bei den Temperaturen, denen sie ausgesetzt wurden, in ihren Lösungen beständig und gegen ihre Metalle neutral sein. Besonders darf das positive Metall nicht mit anderen, noch positiveren, und das negative mit negativeren verunreinigt sein. Die Umkehrbarkeit ist dann bei dem angegebenen Typus selbstverständlich. Wie weit aber die chemischen Processe wirklich statthaben, die in Rechnung gezogen werden, hängt von dem thatsächlich erreichten Grade der Reinheit der Substanzen und der Zuverlässigkeit der bezüglich ihrer bekannten chemischen Angaben ab.

ad 5) Zur Messung der electromotorischen Kräfte, d. h. zur Vergleichung derselben, wurde die du Bois-Reymond'sche Compensationsmethode gewählt, bei welcher das zu messende Element stromlos gebraucht wird, sodass die

1) l. c. p. 31, 44.

Störungen vermieden werden, welche durch electrische Differenzen infolge von Erwärmung und Concentrationsänderung an den Electroden entstehen. Es zeigte sich aber bald als nothwendig, auch das Normalelement, mit dem das zu untersuchende verglichen wurde, stromlos zu gebrauchen. Dies konnte in einfachster Weise dadurch erreicht werden, dass beide Elemente mit einem dritten verglichen wurden, das seinerseits nur während der Dauer jeder einzelnen Messung constant zu sein brauchte. Ich schaltete also in den Schliessungskreis zweier hohen Daniells ohne Diaphragma, wie sie hier im physikalischen Institute üblich sind, einen Siemens'schen Widerstandskasten, der 10 000 S.-E. enthielt; führte von dem einen Ende desselben einen Draht zu einem empfindlichen Wiedemann'schen Multiplicator, welcher andererseits mit den beiden gleichnamigen Polen des Normal- und des Versuchselementes verbunden war. Von den anderen beiden Polen derselben gingen Leitungen zu zwei Quecksilbernäpfen, die durch einen letzten Draht nach Belieben mit einer mittleren Stelle des Widerstandskastens verbunden werden konnten. Die Beobachtung des Multiplicatorspiegels geschah natürlich mittelst Fernrohres und Scala. Wie schon oben erwähnt wurde, ist die thermische Veränderlichkeit der galvanischen Elemente meist eine so geringe, dass eine sehr genaue und feine Messung der electromotorischen Kräfte nöthig war. Bei der du Bois-Reymond'schen Compensationsmethode erhält man das Verhältniss zweier electromotorischen Kräfte als gleich dem Verhältniss zweier Widerstände, nämlich dessen des ganzen Stromkreises der compensirenden Elemente und des mit ihm gemeinschaftlichen Theiles der Strombahn der compensirten Elemente. Letzterer, a , wird direct am Rheostaten abgelesen; ersterer begreift ausser dem des Rheostaten b noch den Widerstand w der stromgebenden Elemente selbst plus dem der Zuleitungsdrähte in sich. Die Summe der letzteren beiden, also w , (50 bis 60 S.-E.) wurde nach einem, wenn ich nicht irre, zuerst von Beetz¹⁾ angegebenen Verfahren bestimmt, welches einfach darin besteht, dass man das Verhältniss der-

1) Beetz, Pogg. Ann. 142. p. 573. 1871.

selben beiden electromotorischen Kräfte nach der du Bois-Reymond'schen Methode durch zwei Widerstandsverhältnisse mit verschiedenem Zähler ausdrückt. Man hat dann:

$$\frac{e}{E} = \frac{a}{b+w} = \frac{a'}{b'+w}; \quad w = \frac{ab' - a'b}{a - a'},$$

wenn e die zu messende, E die stromgebende electromotorische Kraft bedeutet, und a, b, w die vorhin angegebenen Grössen sind, während a' und b' die Werthe sind, die man respective für a und b bei der zweiten Compensation erhält. Vorausgesetzt ist hierbei, dass w , also besonders der Widerstand der stromgebenden Elemente bei beiden Messungen derselbe sei. Derselbe hängt aber von der Intensität des das Element durchfliessenden Stromes ab, wie man hier sehr deutlich zu beobachten Gelegenheit hatte. Da nun die Stromlosigkeit der den Multiplicator enthaltenden Strombahn selten vollkommen erreicht wird, sondern wegen der Unstetigkeit des Rheostatenwiderstandes, wenn ich so sagen darf, zwischen zwei engste Grenzen interpolirt werden muss, so hat man darauf zu achten, dass die Compensation mit dem insgesamt geringeren Widerstande der Strombahn nur durch momentane Stromschlüsse geschehe. Man erhält dann bei verschiedenen Bestimmungen von w Werthe, die nur um 1 bis 3 S.-E. schwanken. Ein Fehler von ± 5 S.-E. in dem Werthe von w bringt bei den gewählten Grössenverhältnissen der übrigen Widerstände erst einen Fehler des Resultates von etwa 0,0003 Proc. hervor. Die Empfindlichkeit des Galvanometers war eine derartige, dass in der Nähe der Compensationsstelle die Ein- oder Ausschaltung von 1 S.-E. im Widerstandskasten noch einen deutlichen Ausschlag hervorbrachte, wenn der Widerstand der Strombahn der compensirten Ketten bis 5000 und der der compensirenden bis 10000 S.-E. betrug. Man konnte also meist noch den gesuchten Widerstand bis auf 0,1 S.-E. schätzen; ein Irrthum von 0,2 S.-E. ändert den Werth der gesuchten electromotorischen Kraft erst um 0,00002 bis 0,00008 Daniell.

Es wurde nun nach folgendem Schema beobachtet: Nachdem die Leitung, wie a. v. S. angegeben, hergestellt war, compensirte ich alternirend fünf- bis siebenmal einerseits das Ver-

suchselement, andererseits das Normalelement durch die beiden Daniells, wobei die Widerstandsverhältnisse geringe Variationen zeigten. Dann mass ich, um den Widerstand der hohen Daniells selbst zu finden, das zuletzt compensirte Element noch in einem anderen Widerstandsverhältniss mit numerisch verschiedenem Zähler, also auch Nenner.

Ich greife eine beliebige Messung heraus. Ein Cd-Element wurde mit K_2 verglichen, und ich erhielt zur Bestimmung von Cd/K_2 :

$$\begin{array}{lcl} K_2 : 2D. = 4797 / (9797 + w) & | & K_2 : 2D. = 4797,5 / (9797,5 + w) \\ Cd : 2D. = 2673,5 / (7673,5 + w) & | & = 1947 / (3947 + w) \\ K_2 : 2D. = 4797 / (9797 + w) & | & = 4800 / (9800 + w) \\ Cd : 2D. = 2673,7 / (7673,7 + w) & | & = 1948 / (3948 + w) \\ K_2 : 2D. = 4797,5 / (9797,5 + w) & | & = 4800 / (9800 + w). \\ Cd : 2D. = 2674 / (7674 + w) & | & \end{array}$$

Hieraus folgt:

$$w = \frac{5 \cdot 1947,5 - 2 \cdot 4798}{4798 - 1947,5} \cdot 10^3 = 50 \text{ S.-E.}$$

$$Cd = \frac{2673,7}{7724} \cdot \frac{9847}{4797,2} \cdot K_2 = 0,71054 K_2.$$

Die ganze Messung dauert, wenn man schnell operirt, 1—3 Minuten.

Wenn auf diese Weise eine Messung erfolgt war, so wurde sie nach etwa einer Stunde wiederholt, um eine Controle betreffs der Constanz der electromotorischen Kraft und der Temperatur zu erhalten. Durch solche und andere Vorichtsmaassregeln gelang es in der That, die Methode der Messung bis zu einer genügenden Feinheit zu bringen, so dass jede einzelne Vergleichung der electromotorischen Kräfte als solche bis auf 0,00001 Dan. genau gelten kann. Wenn die Uebereinstimmung der zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Werthe der Potentialdifferenz desselben Elementes bei derselben Temperatur nicht eine ebenso weitgehende war, so lag dies vor allem an der unvollständigen Constanz der Versuchselemente, deren Bedingungen ad 3) und 4) angegeben sind und fast unmöglich ganz und gar erfüllt werden können.

ad 6) Was endlich die Constanthaltung der Temperatur der Versuchselemente betrifft, so wurde diese gewöhnlich

durch einen Thermostaten von bedeutender Wärmecapacität zu erreichen gesucht, von der Art, wie sie z. B. Hr. d'Arsonval in den Comptes rendus von 1879 und 1881 beschrieben hat, in denen nämlich das den constant zu temperirenden Raum umgebende Wasser in seiner Totalität selber als der Thermo-regulator dient. Die Temperatur von 0° C. wurde natürlich lieber mit schmelzendem Eis hergestellt; hierbei muss auch die äussere Temperatur möglichst nahe 0° sein, um die Erwärmung oder Abkühlung der Electroden durch Leitung auszuschliessen. Es ist ferner nöthig, das Element mehrere Stunden auf der gewünschten Temperatur zu erhalten, bevor man sicher sein kann, dass es in allen Theilen gleichmässig durchwärmt ist. Da sich die thermochemischen Angaben zunächst gewöhnlich auf die Temperaturen 15—20° beziehen, so konnte es genügen, die Function $\partial p / \partial \vartheta$ in diesem Intervalle zu bestimmen, also die electromotorischen Kräfte etwa zwischen 0 und 30° zu beobachten.

Die Wiedergabe der Resultate der einzelnen Messungen geschieht im Anhang. Ich will daher nur noch die der Berechnung zu Grunde gelegten Werthe der physikalischen Constanten angeben und dann gleich die schliesslichen Resultate mittheilen.

Um die thermochemischen Daten ohne Aenderung benutzen zu können, wurde als Einheit der Electricitätsmenge diejenigen genommen, die im Stande ist, 2 g H electrolytisch abzuscheiden. Man hat die sogenannte chemische Stromeinheit (durch welche 1 ccm normalen Knallgases per Minute zersetzt wird) electromagnetisch gemessen und dieselbe,

1 chem. Stromeinheit = $0,00948 \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{1/2} \text{ sec.}^{-1}$
gefunden. Dies normale Knallgas hat

die Dichte = $0,000536 \text{ g cm}^{-3}$.

Der Strom, der 1 g H₂O zersetzt, ist also

$$= \frac{0,000948}{0,000536} \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{1/2} \text{ sec.}^{-1}.$$

Nun werden 18 g H₂O in 2 g H und 16 g O zerlegt; also ist der Strom, der 2 g H abscheidet, achtzehnmal so gross, und der, welcher dies in einer Sec. leistet, noch 60 mal grösser, d. i.:

$$= 19140 \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{1/2} \text{ sec.}^{-1},$$

und da Intensität = Electricitätsmenge / Zeit, so gibt die

Zahl 19140 das electromagnetische absolute Maass der angenommenen Electricitätsmenge im C.-G.-S.-System an.

Hat ferner ein Element die Potentialdifferenz p , so ist die Arbeit, die es dadurch leistet, dass es die Electricitätsmenge ϵ durch seinen Schliessungskreis treibt, $= p \cdot \epsilon$. Es muss also auch p in absolutem Maasse ausgedrückt sein, worüber oben die Rede war. Der bequemeren Zahlen wegen wurden, wie dort schon bemerkt, nicht die mechanischen, sondern die calorischen Aequivalente der vorkommenden Arbeitsgrössen ausgerechnet, sodass auch jetzt noch die thermochemischen Daten unverändert beibehalten werden konnten. Man hat also das Wärmeäquivalent der Stromarbeit $= p \cdot \epsilon / J$, worin $J = 428,55$ ist, und p durch K_1 oder K_2 gemessen ist, und $K_1 = 1,0884$ Volt.; $K_2 = 1,0904$ Volt.

Die chemische Wärme endlich kann geradezu aus den Angaben der betreffenden Experimentatoren (wenn möglich aus denen J. Thomsen's) entnommen werden, die sich meist schon auf Stoffmengen beziehen, die 2 g H äquivalent sind.

Statt des Ausdrucks $Q = \vartheta \cdot (\partial p / \partial \vartheta) \epsilon$ wurde nun auch der entsprechende $= \vartheta (\partial p / \partial \vartheta) \epsilon / J$ in Rechnung gezogen.

Folgendes sind die Ergebnisse¹⁾ zu denen ich mit Hülfe der im Vorstehenden angegebenen Methoden und Rechnungsweisen gelangt bin.

§ 3. Die Resultate.

1) Ein von Hrn. Warren de la Rue dem Hrn. Prof. v. Helmholtz zugesandtes Element eigener Construction, das mir Hr. Prof. v. Helmholtz freundlichst zur Verfügung stellte. Zu bemerken ist, dass bei diesen Elementen, die aus:

bestehen, das Silber ungeschützt mit der Chlorzinklösung in Berührung ist.

Specifische Dichte der ZnCl_2 -Lösung $= 1,2466$, also etwa 1 Molecül ZnCl_2 auf 22 Molecüle H_2O .

Electrom. Kraft $p = 0,9057 K_1$ bei 16°C. :

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = -0,00024 K_1$$

im Mittel aus zwei Beobachtungsreihen.

1) Die einzelnen Messungen sind in Tab. III (Anhang) zusammengestellt.

Hiernach Arbeitswärme $p \epsilon K_1 / J = 44,3$ Cal.

Chemische Wärme zwischen:

$$\begin{array}{rcl} (\text{Zn, Cl}_2, \text{aq.}) = 112,84 & \} & \text{und } (\text{Zn, Cl}_2) = 97,21 \\ - (\text{Ag}_2, \text{Cl}_2) = -58,76 & \} & - (\text{Ag}_2, \text{Cl}_2) = -58,76 \\ \hline & & = 54,08 \text{ Cal.} \qquad \qquad = 38,45 \text{ Cal.} \end{array}$$

Es macht sich gleich hier fühlbar, dass unsere bisherigen Kenntnisse der thermochemischen Verhältnisse ungenügende sind, indem die Auflösungswärme fester Salze in wässerigen oder anderen Lösungen dieser Salze, verschiedener Concentration, nicht in ihrer Abhängigkeit von dieser Concentration, als Function derselben hinreichend bekannt sind. Meistens kennt man nur die Auflösungswärme in einer so verdünnten Lösung, dass weiterer Wasserzusatz in ihr keine Temperaturänderung hervorbringt, dies ist in unserem Falle $(\text{Zn, Cl}_2, \text{aq.}) = 15,63$ Cal. Dagegen ist $(\text{Zn, Cl}_2) = 97,21$ Cal. die Bildungswärme des festen Salzes, die ihrerseits wiederum um ihre Krystallisationswärme von der Bildungswärme in einer ganz gesättigten Lösung verschieden ist. In unserem Falle können wir daher nur sagen, dass die Auflösungswärme des neugebildeten Chlorzinks in der Chlorzinklösung des Elementes um einige Calorien kleiner sein werde als 15,36, also auch die Grösse $(\text{Zn, Cl}_2, \text{aq.}) < 112,84$ Cal.,

aber erheblich $\gg 97,21$ Cal.

Demnach die ganze chemische Wärme $< 54,08$ Cal., aber viel weiter entfernt von 38,45.¹⁾

Auf diese Weise ist eine genaue Controle der Uebereinstimmung der Versuche mit dem Gesetze kaum mehr möglich. Nur eine Schätzung des Grades der Uebereinstimmung bleibt übrig.

Wir haben also:

1) Während des Druckes dieser Arbeit erhielt ich den III. Bd. von J. Thomsen, Thermochem. Untersuchungen. Mittelst des dort gegebenen über die Verdünnungswärme von ZnCl_2 berechnet sich für die angewandte Lösung $(\text{Zn, Cl}_2, \text{aq.})$ ca. $= 108,40$ Cal. Demnach die chemische Wärme $= 49,64$; dies von dem Arb.-Aequ. $= 44,3$ Cal. abgezogen gibt $= -5,34$, während erhalten wurde $= -3,39$.

Stromarbeit = 44,32 Cal. bei 16° C.

Chem. Wärme < 54,08 „

Differenz > - 9,76 Cal.

Berechn.: $\vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{s}{J} = - 3,39$ „ ,

also von gleichem Vorzeichen und innerhalb des Bereiches der möglichen Werthe, da die Bezeichnung > - 9,76 Cal. einen algebraisch grösseren Werth ausdrücken soll.

2) Dasselbe Element mit einer Chlorzinklösung von der specifischen Dichte $\sigma = 1,7343$, also viel concentrirter.

Gefunden wurde:

$p = 0,8108 K_1$ bei 17° C.

$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = - 0,000195 K_1$ aus zwei Beobachtungsreihen.

Berücksichtigen wir, dass die Chlorzinklösung mehr als doppelt soviel Salz enthält, als die vorige, so werden wir sagen müssen, dass für (Zn, Cl₂, aq.) ein Werth zu setzen ist, der erheblich kleiner als 112,84 Cal. und schon näher an (Zn, Cl₂) = 97,21 Cal. ist; also für die ganze chemische Wärme der entsprechend zugehörige. Danach ist:

Stromarbeit = 39,67 Cal. = 39,67 Cal. bei 17° C.

Chem. Wärme << 54,08 „ und > 38,45 „

Differenz >> - 15,60 Cal. < + 1,22 Cal.

Berechn.: $\vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{s}{J} = - 2,77$ „ ¹⁾

3) Ich will gleich hier die Ergebnisse einfügen, zu denen ich bei einem anderen Exemplar gleicher Zusammensetzung gelangt bin. Ich stellte mir dieses her, um die Einwürfe zu vermeiden, die man aus dem erwähnten Umstande entnehmen könnte, dass das Silber frei durch die Chlorzinklösung zum Chlorsilber ging. Es bestand aus sogenanntem „chemisch-reinen“ Zink, sehr verdünnter ZnCl₂-Lösung und AgCl, das um einen Silberdraht geschmolzen war; das Ganze war in ein Glasgefäß nach Evacuierung der Luft eingeschmolzen. Dies Element gab ausserordentlich regelmässige Resultate. Die electromotorische Kraft war zwischen

1) Hier ergibt sich aus den Thomsen'schen Versuchen durch Interpolation die chemische Wärme = 47,1 Cal., also die gesuchte Differenz = - 7,5.

19° und 31° sehr nahezu eine lineare Function der Temperatur, und zwar:

$$p = 0,91972 K_1 \text{ bei } 19^\circ \text{ C.}$$

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = -0,0003606 K_1;$$

$$\text{Stromarbeit} = 44,69 \text{ Cal.}$$

$$\text{Chemische Wärme} < 54,08 \text{ „}$$

$$\text{Differenz: } > -9,39 \text{ Cal.}$$

$$\text{Berechn.: } \vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{e}{J} = -5,12 \text{ „ ,}$$

also eine durchaus genügende wahrscheinliche Uebereinstimmung.

4) Weniger zuverlässige Resultate konnten mit den Elementen erhalten werden, die Eisenchlorür, FeCl_2 , als den einen Electrolyten enthielten. Es gelang mir nicht, eine Lösung herzustellen, die neutral wäre und sich bei möglichstem Luftabschluss unverändert erhielte. Stets trat nach einiger Zeit eine Ausscheidung der bekannten braunrothen Salze ein, die wohl Oxychloride sind. Demgemäss war die electromotorische Kraft inconstant. Das erste einigermaßen brauchbare Element bestand aus Fe (feinster Klaviersaitendraht), FeCl_2 (3,36 g in 100 ccm Wasser, frisch dargestellt); Hg_2Cl_2 und Hg.

Seine electromotorische Kraft wuchs mit der Zeit (entsprechend der durch das Absetzen der unlöslichen Oxychloride eintretenden Verdünnung der Lösung). Der Sicherheit wegen wurde das Element jedesmal mit beiden K 's verglichen. Im Mittel aus einer Beobachtungsreihe, die der Zeit nach von hoher zu niederer Temperatur ging, und einer sich unmittelbar daranschliessenden, die von niederer zu höherer Temperatur ansteigend gemacht wurde, liess sich die electromotorische Kraft durch den quadratischen Ausdruck:

$$p = \{0,65681 + 0,001366 \vartheta - 0,0000245 \vartheta^2\} K_1$$

darstellen. Hiernach ist z. B. bei 20° C.:

$$p = 0,67433 K_1,$$

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = +0,000337 K_1.$$

$$\text{Die chemische Wärme } \begin{cases} (\text{Fe, Cl}_2, \text{aq.}) < 99,95 \text{ Cal.} \\ -(\text{Hg}_2, \text{Cl}_2) = -82,55 \text{ „} \end{cases}$$

$$\text{also } < +17,4 \text{ Cal.}$$

Nun berechnet sich bei 20° C.:

$$\begin{array}{rcl} \text{Arbeitsäquivalent} & = & 33,00 \text{ Cal.} \\ \text{Chemische Wärme} & < & 17,40 \text{ „} \\ \hline \text{Differenz ca.} & = & + 15,6 \text{ Cal.} \end{array}$$

$$\vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{\epsilon}{J} = + 4,85 \text{ „}$$

Die empirische Formel, die p als Function von ϑ darstellt, sagt aus, da sie in ϑ quadratisch ist, dass auch $\partial p / \partial \vartheta$ noch von der Temperatur abhängt, und zwar linear mit relativ beträchtlichem Coëfficienten abnehme, wenn die Temperatur steigt. Man kann nun die in Betracht kommenden drei Grössen, die Stromarbeit, die chemische Wärme und $\vartheta \cdot (\partial p / \partial \vartheta) \epsilon / J$ bei einer beliebigen anderen Temperatur berechnen, und auch dann noch müsste der Theorie nach die Differenz der ersteren beiden Grössen gleich der letzteren sein. Nun ist aber die zweite, die chemische Wärme von der Temperatur meist sehr wenig abhängig. Denn nach den in der Thermochemie angewandten Grundsätzen ist innerhalb gewisser Grenzen:

$$[(\text{Fe}, \text{Cl}_2, \text{aq.}) - (\text{Hg}_2, \text{Cl}_2)]_t = [(\text{Fe}, \text{Cl}_2, \text{aq.}) - (\text{Hg}_2, \text{Cl}_2)]_T + (T - t) \{ \overline{\text{FeCl}_2} - \overline{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \overline{\text{Fe}} + 2\overline{\text{Hg}} \},$$

wenn die mit einem horizontalen Strich versehenen Buchstaben die „specifischen Molecularwärmen“ der betreffenden chemischen Substanzen bezeichnen, d. h. die Producte aus den specifischen Wärmen und Moleculargewichten. Der mit $(T - t)$ multiplicirte Ausdruck ist aber gegen die übrigen vorkommenden Grössen sehr klein; er ändert die rechte Seite der Gleichung kaum um 0,1 Cal. Man kann daher innerhalb eines solchen Temperaturintervalles, dass in ihm die in der $\{ \}$ -Klammer genannten Substanzen ihren physikalischen Zustand nicht wesentlich ändern, die chemische Wärme, W , als nahezu constant ansehen.

Berechnet man aber die bei uns in Betracht kommenden Grössen, z. B. für 10° C., so findet man:

$$\begin{array}{l} p = 0,66802 K_1, \\ \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = + 0,000876 K_1. \end{array}$$

$$\text{Stromarbeit} = 32,69 \text{ Cal.}$$

$$\text{Chemische Wärme} = 17,40 \text{ „}$$

$$\text{Differenz:} = + 15,29 \text{ Cal.}$$

$$\vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\varepsilon}{J} = + 12,13 \text{ „}$$

und für 0° C.: $p = 0,65681 K_1,$

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = 0,001366 K_1.$$

$$\text{Stromarbeit} = 32,89 \text{ Cal.}$$

$$\text{Chemische Wärme} = 17,40 \text{ „}$$

$$\text{Differenz:} = + 15,49 \text{ Cal.}$$

$$\vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\varepsilon}{J} = + 18,25 \text{ „}$$

Man sieht also, dass man durch passende Wahl der Temperatur, für die man die fraglichen Grössen ausrechnet, willkürlich eine beliebige Uebereinstimmung der Versuche mit der Theorie herstellen kann.

Wenn jedoch, wie es die Theorie verlangt:

$$p \frac{\varepsilon}{J} - W = \vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\varepsilon}{J}$$

für jede Temperatur gültig sein soll, so muss auch ($\varepsilon/J = C$ gesetzt):

$$C \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - \frac{\partial W}{\partial \vartheta} = C \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} + \vartheta \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial \vartheta^2} \right) \text{ gelten,}$$

oder:

$$C \vartheta \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial \vartheta^2} = - \frac{\partial W}{\partial \vartheta}.$$

Da aber die chemische Wärme sich, wie gezeigt, innerhalb gewisser Grenzen kaum merklich ändert, also $\partial W / \partial \vartheta = 0$ ist, so muss auch annähernd $\partial^2 p / \partial \vartheta^2 = 0$ sein. Keinesfalls darf der Coëfficient von ϑ^2 einen relativ erheblichen Werth haben, wie in der obigen empirischen Formel.

Daher habe ich graphisch aus allen Versuchen einen dieselben möglichst gut wiedergebenden linearen Ausdruck für p gebildet, nämlich:

$$p = (0,65681 + 0,000663 \vartheta) K_1,$$

dann ist bei 20° C.:

$$\text{Stromarbeit} = 32,84 \text{ Cal.}$$

$$\text{Chemische Wärme} = 17,40 \text{ „}$$

$$\text{Differenz:} = + 15,44 \text{ Cal.}$$

$$\vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\varepsilon}{J} = + 9,50 \text{ „}$$

Die Uebereinstimmung der Grössenordnung nach ist unzweifelhaft und in Anbetracht der Schwierigkeit der Versuche vielleicht als genügend anzusehen. Andere Versuchsreihen mit demselben Element ergaben ganz analoge Resultate; ich unterlasse daher, sie hier aufzuführen.

5) Ich stellte noch ein zweites Element gleicher Zusammensetzung, wie das vorige, zusammen, nur dass ich die FeCl_2 -Lösung viel concentrirter wählte. (Den Grad der Concentration kann ich leider nicht angeben, da der zur Analyse reservirte Rest der Lösung durch ein Versehen abhanden kam.) Bei der Berechnung der chemischen Wärme wird man hier jedenfalls nicht mehr $(\text{Fe}, \text{Cl}_2 \text{ aq}) = 99,95 \text{ Cal.}$ ansetzen dürfen, sondern einen Werth, der zwischen diesem und $(\text{Fe}, \text{Cl}_2) = 82 \text{ Cal.}$ liegt. Die ganze chemische Wärme ist dann $< 17,35 \text{ Cal.}$ und könnte im Minimum etwa 0 Cal. sein. Ich muss bemerken, dass die FeCl_2 -Lösung schwach sauer war, sodass an der Fe-Electrode eine ganz geringe H-Entwicklung stattfand.

Aus den Beobachtungen der electromotorischen Kraft bei vier Temperaturen liess sich eine lineare Beziehung zwischen p und ϑ nicht herstellen. Ich habe schliesslich die beiden äussersten Temperaturen und die beiden mittleren je einer linearen Formel zu Grunde gelegt, weil ich so deutlich zwei Grenzwerte erhielt. Aus den Beobachtungen bei 0° und 30° war:

$$p = (0,5282 + 0,00153 \vartheta) K_1; \quad \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = + 0,00153,$$

während von 12 bis 20° annähernd:

$$p = (0,5497 + 0,00085 (\vartheta - 12)) K_1; \quad \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = + 0,00085 \text{ ist,}$$

und nach beiden Formeln bei 16° C. :

$$p = 0,5525 K_1.$$

Hiernach berechnet sich für $\vartheta = 16^\circ \text{ C.}$:

$$\text{Aeq. der Stromarbeit} = 26,85 \text{ Cal.},$$

$$\text{Chemische Wärme} < 17,35 \text{ „ „ } > 0 \text{ Cal.}$$

$$\text{Differenz} > + 9,5 \text{ Cal.}, < + 26,85 \text{ Cal.}$$

$$\vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{e}{J} = + 21,47 \text{ „ „}$$

$$\text{resp.} = + 11,93 \text{ „ „}$$

Durch geeignete Concentration der FeCl_2 -Lösung kann man erreichen, dass die chemische Wärme geradezu = Null ist. Solche Elemente arbeiten also zum grössten Theile, resp. ganz auf Kosten ihrer Eigenwärme und erreichen dabei eine electromotorische Kraft von etwa 0,5 Volt. Hr. Prof. Braun hatte ebenfalls beobachtet, dass Combinationen mit Eisen als der einer Electrode eine viel grössere electromotorische Kraft haben, als ihnen der Wärmetönung nach zukommt, und bei $\text{Cd} | \text{CdSO}_4 | \text{FeSO}_4 | \text{Fe}$ sogar umgekehrte Polarität der Electroden gefunden.

6) 7) 8) Ich will hier die Messungen erwähnen, die ich an den Normalelementen selbst angestellt habe und an ganz analog gebauten, in denen die Chlormetalle durch die entsprechenden Brommetalle Hg_2Br_2 , ZnBr_2 ersetzt waren. Hr. Prof. Braun hat auch diese Combinationen der Messung unterworfen, und auch in seinen Augen sind sie wegen der genauen Bestimmbarkeit der in ihnen vor sich gehenden chemischen Processe und ihrer Polarisationsfreiheit ganz vorzüglich geeignet, zur Entscheidung der vorliegenden Fragen herangezogen zu werden. Nach seiner Berechnung ist

für $\text{ZnCl}_2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2$:		für $\text{ZnBr}_2 \text{Hg}_2\text{Br}_2$:	
Arbeitswärme	= 50,5 Cal.	Arbeitswärme	= 52,0 Cal.
Chemische Wärme	= 30,2 „	Chemische Wärme	= 22,6 „
Differenz	20,3 Cal.	Differenz	29,4 Cal.

Diese Zahlen lassen eine relativ grosse Abhängigkeit der electromotorischen Kraft von der Temperatur vermuthen. Im Gegensatz dazu erwähnt bereits Hr. Prof. v. Helmholtz die geringe thermische Veränderlichkeit der Chlorzink-Calomel-Elemente, und ich bin trotz wiederholter Versuche sowohl bei diesen, als den $\text{ZnBr}_2 | \text{Hg}_2\text{Br}_2$ Elementen zu keinem anderen Resultate gekommen. So berechnet sich für das eine Normalelement:

Stromarbeit	=	48,68 Cal.
Chemische Wärme	=	30,25 „
Differenz	=	+ 18,43 Cal.

Hingegen nahm die electromotorische Kraft zwischen 0 und 20° nur um 0,000 072 4 ihres Werthes pro +1° C. zu, wonach

$$\vartheta \cdot (\partial p / \partial \vartheta) \varepsilon / J = + 1,07$$

wird. Der Unterschied lässt sich weder aus Beobachtungsfehlern noch aus der Unbestimmtheit der thermochemischen Verhältnisse erklären, da im Gegentheil für die chemische Wärme schon die obere Grenze angesetzt ist. Dasselbe gilt von den beiden, aus den Bromüren gebildeten Elementen, die wiederum verschieden concentrirte Bromzinklösung enthielten (sie waren mir von Hrn. stud. phil. R. v. Helmholtz für diese Messungen freundlichst überlassen worden). Für das Element, dessen Zinklösung verdünnter war, als die des anderen ergab sich:

$$p = \{0,84215 + 0,4702 \cdot 10^{-3} (\vartheta - 9,87) - 0,6986 \cdot 10^{-5} (\vartheta - 9,87)^2\} K_2$$

oder als mittlerer linearer Ausdruck:

$$p = \{0,83203 + 0,000547 \vartheta\} K_2 \text{ und bei } 20^\circ \text{ C.}$$

$$\text{Stromarbeit} = 41,21 \text{ Cal., resp. } = 41,05 \text{ Cal.}$$

$$\text{Chemische Wärme} = 22,67 \text{ „ „ } = 22,67 \text{ „}$$

$$\text{Differenz} = + 18,38 \text{ Cal., resp. } = + 18,54 \text{ Cal.}$$

$$\vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{\varepsilon}{J} = + 7,80 \text{ „ „ } = + 4,69 \text{ „}$$

Diese Uebereinstimmung liegt auch nicht innerhalb der Grenzen des Möglichen, wie bei den anderen Elementen noch stets der Fall war.

Das andere Bromzinkelement zeigte eine noch geringere thermische Veränderlichkeit; nach den bei ca. 10, 20, 30° angestellten Beobachtungen ist:

$$p = \{0,81415 + 0,22478 \cdot 10^{-3} (t - 9,9^\circ) - 0,2936 \cdot 10^{-5} (t - 9,9)^2\} K_2.$$

Demnach bei 20° C.:

$$\text{Stromarbeit} = 39,74 \text{ Cal.}$$

$$\text{Chemische Wärme} = 22,67 \text{ „}$$

$$\text{Differenz} = + 17,07 \text{ Cal.}$$

$$\vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{\varepsilon}{J} = + 1,53 \text{ „}$$

Der Mangel an Uebereinstimmung zwischen der berechneten und gefundenen Zahl ist hier noch eclatanter. Die beiden Bromürelemente sind aber aus einem anderweitigen Grunde ungeeignete Objecte für solche Messungen, indem Hg_2Br_2 , welches als feines Pulver über dem Hg lagert, sich

mit der Zeit in der ZnBr_2 -Lösung auflöst, also die Bedingungen nicht erfüllt sind, die dem Gelingen der Versuche zu Grunde liegen. Bei den Calomelementen kann dieser Grund nicht geltend gemacht werden, da zwar auch Hg_2Cl_2 in Wasser und wässerigen Salzlösungen löslich ist, aber in so verschwindendem Maasse, dass man diesem Umstande kaum eine merkliche Folge zuschreiben darf, ehe nicht besondere Untersuchungen darüber das Gegentheil lehren.

9) Analog den Chlorzink-Calomel und Chlorzink-Chlorsilberketten stellte ich zunächst eine solche her, die statt des Zn Cd enthielt, also $\text{Cd} | \text{CdCl}_2 | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$.

Die Chlorcadmiumlösung war eine zehnfache Verdünnung¹⁾ einer bei 24°C . gesättigten Lösung vom specifischen Gewicht = 1,8786.

Dieselbe geringe thermische Veränderlichkeit, derselbe Mangel an Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung, wie bei den vorerwähnten Ketten, zeigte sich auch hier. Dabei war das Element sehr constant und gab in verschiedenen Messungsreihen sehr gut stimmende Werthe. Das eine mal, ich werde bald erwähnen, unter welchen Umständen, erhielt ich p sehr nahezu als lineare Function von ϑ , und zwar in der Nähe von 20° :

$$p = \{0,71121 + 0,000186(\vartheta - 20,47)\} K_1.$$

Die chemische Wärme ist:

$$\begin{array}{rcl} (\text{Cd}, \text{Cl}_2, \text{aq}) & = & 96,25 \text{ Cal. (höchstens)} \\ - (\text{Hg}_2, \text{Cl}_2) & = & - 82,55 \text{ „} \\ \hline & = & 13,70 \text{ Cal. (höchstens)} \end{array}$$

Für $20,5$ berechnet sich:

$$\begin{array}{rcl} \text{Stromarbeit} & = & 34,56 \text{ Cal.} \\ \text{Chemische Wärme} & = & 13,70 \text{ „} \\ \hline \text{Differenz} & = & + 20,86 \text{ Cal.} \end{array}$$

$$\vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = + 2,65 \text{ Cal.}$$

1) Es scheint mir geeigneter, bei thermochemischen Arbeiten die Concentration in Bezug auf den Sättigungsgrad anzugeben als das Verhältniss der H_2O -Moleculé zur Zahl der gelösten Salz-moleculé, da die Auflösungswärme mit der ersteren in einem naturgemässen Zusammenhange steht, während bei der letzteren Art die Natur (Löslichkeit) des betreffenden Salzes gar nicht berücksichtigt ist.

Dass der Fehler die einzelnen Beobachtungen treffe, daran kann hier ebensowenig wie bei den Normalen gedacht werden, da die extremsten bei derselben Temperatur erhaltenen Werthe kaum den Ziffernwerth des angegebenen Resultates verändern. Ich untersuchte diesbezüglich mehrere Umstände. Das Cd-Metall scheint nicht vollkommen rein gewesen zu sein; darauf deutete wenigstens der Umstand, dass es sich, in die CdCl_2 -Lösung getaucht, schnell mit einem bläulich-schwarzen Ueberzug bedeckte. Die directe chemische Analyse gab nicht so unzweifelhafte Resultate, dass ich sie hier anführen möchte, da auch die zu Gebote stehenden Reagentien, wie z. B. Salpetersäure, eisenhaltig zu sein schienen, und ich mich einer eingehenden chemischen Untersuchung nicht widmen konnte. Es traten ferner im Elemente chemische Reactionen ein, die nicht in Rechnung gezogen sind: im weiteren Laufe der Zeit bildete sich über dem Cadmium, soweit es in die Flüssigkeit tauchte, eine weisse, ziemlich dicke Kruste, deren Bildung wesentlich vom Luftzutritt bedingt und in meinem Element wahrscheinlich schon durch die inwendig abgesperrte Portion ermöglicht war. Ein anderer von den Praktikanten des physikalischen Institutes, Hr. Arons, hat sich seinerzeit mit jenem Salze näher befasst.

Auf den Einfluss eines dritten Umstandes brachte mich die Bemerkung, dass alle Elemente, welche Hg als den einen Pol halten, schlechtere Resultate für die Rechnung gaben, als Elemente sonst gleicher Zusammensetzung, in denen statt des Hg ein festes Metall, z. B. Silber und daneben seine Chlorverbindung angewendet war. Hr. Prof. v. Helmholtz erwähnt nämlich in seinem zweiten Beitrag p. 826, dass in den Elementen mit Hg-Electrode durch Erschütterungen electromotorische Kräfte infolge der Dehnung und Zusammenziehung der Hg-Oberfläche erregt werden. Man beobachtet dann eine Abnahme der sonst vorhandenen electromotorischen Kraft, die erst nach fünf bis zehn Minuten wieder verschwunden ist.

Nun stand der Thermostat, in dem sich die Elemente meist befanden, durch untergelegte hohe Holzklötze gestützt auf einem gewöhnlichen Stativtische, er war also weder vor

den in der Stube, noch vor den ausserhalb, auf der Strasse etc. erregten Erschütterungen im mindesten geschützt. Die Beobachtung der spiegelnden Oberfläche von Quecksilber in einem auf ihn gestellten Gefässe zeigte dies aufs augenscheinlichste. Da sich diese Erschütterungen, wenn auch nicht regelmässig, so doch schnell genug folgen, um sich in ihren Wirkungen auf die electromotorische Kraft abzulösen, so könnte trotz ihnen eine merklich constante Kraft beobachtet werden, die aber kleiner als die wahre sein mochte. Dieser Umstand allein würde nun die Rechnung noch mehr zu Ungunsten der zu erwartenden Uebereinstimmung gestalten, da proportional mit der electromotorischen Kraft die Stromarbeit wächst, wenn nicht die von den Erschütterungen herrührende Gegenkraft selbst mit der Temperatur wächst. In allen benutzten Elementen mit Hg als dem einen Pol wächst die ganze electromotorische Kraft mit der Temperatur. Die Stärke der Gegenkraft hängt von der Veränderung der Capillaritätsconstante des Hg ab, daher sowohl von ihrem ursprünglichen Werthe, als von der Stärke der Erschütterung. Letztere wird sich vielleicht bei gleicher mechanischer Grösse doch bei wärmerem, also specifisch leichterem Hg bemerklicher machen, als bei dichterem, und erstere ist thatsächlich von der Temperatur abhängig. Wie diese beiden Factoren zusammenwirken, ist nicht ohne weiteres anzugeben, aber die Möglichkeit, dass hierin eine Fehlerquelle liege, war vorhanden. Dieselbe hätte schlagend bewiesen werden können, durch eine an einem erschütterungsfreien Orte angestellte Beobachtungsreihe. Eine solche lässt sich aber bekanntlich kaum verwirklichen. Stellte ich den Thermostaten auf einen Pfeiler, der vom Stubenfußboden isolirt bis in den Grund des Gebäudes ging, so war an der Quecksilberoberfläche des erwähnten Gefässes zwar schon mit blossem Auge eine Verminderung der Erschütterungen erkennbar, aber dieselben waren keineswegs verschwunden. Die Beobachtungen, die ich unter diesen Umständen an dem Elemente machte, sind es, die der oben gegebenen Berechnung zu Grunde gelegt wurden. Unzweifelhaft war dabei zu erkennen, dass die Curve der electromotorischen Kraft eine einfachere (fast

eine Gerade) und stärker ansteigende war — wie ich erwartet hatte. Auch zeigten die zu gleichen Temperaturen gehörigen Beobachtungen unter sich geringere Differenzen bei dieser als bei jenen früheren Messungsreihen, und der Werth der electromotorischen Kraft nach derselben war für alle Temperaturen höher als die entsprechenden vorher gefundenen; sodass diese Versuche ganz die Voraussetzungen zu bestätigen scheinen, zu deren Prüfung sie angestellt wurden. Ob aber hierin die genügende Ursache für die starken Abweichungen des gefundenen von dem theoretisch geforderten Resultate liegt, will ich nicht ohne weiteres behaupten. Dass den erstgenannten beiden Umständen, der Unreinheit des Cd und den secundären chemischen Actionen kein allzu grosses Gewicht beizulegen ist, zeigen

10) die Resultate, die bei zwei Elementen erhalten wurden, die auch Cd-Pol und CdCl_2 als Electrolyten hatten, ferner aber aus AgCl und Ag bestanden. Die CdCl_2 -Lösung war von derselben entnommen, von der ein Theil im $\text{CdCl}_2 | \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Element verwandt war; das AgCl war um die Ag-Electrode herumgeschmolzen, sodass ungeschütztes Silber hier ebensowenig, wie bei dem von mir selbst hergestellten de la Rue'schen Element mit der anderen Salzlösung in Berührung kam. Das eine Element war durch die gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln, das andere durch Evacuiren, und Einschmelzen in Glas vor Luftzutritt geschützt. Bei diesem letzteren trat infolge dessen die Bildung des weissen unlöslichen Cadmiumsalzes nicht ein. Die electromotorische Kraft war bei demselben wieder sehr annähernd lineare Function der Temperatur, und zwar im Mittel aus acht Beobachtungen:

$$p = 0,66646 - 0,000256 (\vartheta - 19,5).$$

Also bei $19,5^\circ \text{C.}$:

Aequiv. der Stromarbeit	=	32,4 Cal.
Chemische Wärme höchst.	=	37,4 „
<hr style="width: 20%; margin: 5px auto;"/>		
Differenz:	= -	5,0 Cal.
$\vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{s}{J}$	= -	3,6 „ .

Schluss.

Nach den im Laufe der Untersuchung gemachten Erfahrungen würde ich wohl jetzt im Stande sein, einen Theil der zuerst ausgeführten Messungen mit noch grösserer Präcision auszuführen. Jedoch befinden sich auch diese, ebenso wie die übrigen über den Zusammenhang der thermischen Veränderlichkeit galvanischer Elemente mit deren freier Energie angestellten Versuche ausnahmslos in Uebereinstimmung mit dem von Hrn. Prof. v. Helmholtz theoretisch abgeleiteten Satze, in so fern man aus dem Sinne dieser Veränderlichkeit unmittelbar einen Schluss darauf ziehen kann, ob in dem betreffenden Elemente die frei verwandelbare Energie der beim Stromdurchgang sich abspielenden chemischen Prozesse grösser oder kleiner, als ihre gesammte Wärmetönung ist.

Zu einer genauen quantitativen Prüfung des Satzes fehlen vor allem die thermochemischen Daten.

Anhang.

Tabelle I.

Das Verhältniss der beiden Normalelemente, meist aus directen Vergleichen, bei einer mittleren Temperatur von 18°C.

Datum	$K_2 : K_1$	Fehler	Datum	$K_1 : K_2$	Fehler
21. Febr. 1883	1,0014	-0,0001	28. Juni 1883	0,99847	+0,00027
22. " "	1,0013	-0,0002	29. " "	0,99875	+0,00055
22. " "	1,0015	$\pm 0,0000$	30. " "	0,99833	+0,00013
23. " "	1,0015	$\pm 0,0000$	30. " "	0,99782	-0,00038
23. " "	1,0017	-0,0002	2. Juli 1883	0,99867	+0,00047
23. " "	1,0013	-0,0002	2. " "	0,99861	+0,00041
21. " "	1,0007	-0,0008	3. " "	0,99843	+0,00023
22. " "	1,0014	+0,0001	4. " "	0,99833	+0,00013
23. " "	1,0017	+0,0002	5. " "	0,99797	-0,00023
23. " "	1,0016	+0,0001	16. " "	0,99910	+0,00010
15. Juni "	1,0018	+0,0003	19. " "	0,99810	-0,00010
15. " "	1,0016	+0,0001	26. " "	0,99786	-0,00034
15. " "	1,0018	+0,0003	26. " "	0,99792	-0,00028
18. " "	1,0019	+0,0004	26. " "	0,99795	-0,00025
18. " "	1,0018	+0,0003	26. " "	0,99802	-0,00018
23. " "	1,0015	$\pm 0,0000$	27. " "	0,99790	-0,00030
Mittel =	1,0015	$\pm 0,0002$	27. " "	0,99784	-0,00036
			27. " "	0,99782	-0,00038
			27. " "	0,99786	-0,00034
			Mittel =	0,99820	$\pm 0,00028$

Tabelle II.

Vergleich der Normal-Calomelemente mit einem
Normal-Daniell.

a)			b)		
Datum	$K_1 : ND$	$K_2 : ND$	Datum	$K_1 : ND$	$K_2 : ND$
15. Juni 1883	0,99328	0,99493	28. Juli 1883	0,99015	0,99330
15. " "	0,99293	0,99470	2. Aug. "	0,99172	0,99390
15. " "	0,99346	0,99520	2. " "	0,99250	0,99462
16. " "	0,99472	0,99637	3. " "	0,99252	0,99462
18. " "	0,99293	0,99519			
18. " "	0,99391	0,99551			
18. " "	0,69449	0,99635			
Mittel	0,99367	0,99546			

NB. Die Messungen, bei denen dasselbe N.-D. gebraucht wurde, sind mit { zusammengefasst. Bei b) wurde nur das zweite Paar den Rechnungen zu Grunde gelegt, da im ersten N.-D. die Zinklösung nicht gesättigt war.

Tabelle III.

Die Messungen, aus denen die im Text angegebenen Werthe
von $\partial p / \partial \vartheta$ abgeleitet sind.

ad 1) (nach einer unvollkommen Methode).

Datum	Temp.	$R_1 : K_1^{-1}$	
21. Februar 1883	16,26° C.	0,9164	
21. " "	16,20	0,9148	} 0,91495
22. Januar "	15,97	0,9151	
22. " "	14,05	0,9154	} 0,91555
22. " "	14,00	0,9157	
22. " "	0,00	0,9198	} 0,91893
22. " "	0,00	0,9180	
22. " "	0,00	0,9190	
ad 2)		$R_2 : K_1'$	
8. Februar 1883	17,65	0,81096	} 0,81407 } 0,81080
8. " "	0,00	0,81414	
8. " "	0,00	0,81400	
8. " "	16,55	0,61064	} 0,81070
9. " "	16,91	0,81042	
9. " "	0,00	0,81304	
9. " "	16,85	0,81098	

1) K_1' war das anfänglich benutzte eine Normalelement, das nachher durch K_1 ersetzt wurde.

ad 3)

Datum	Temp.	$R_3 : K_1$	Datum	Temp.	$R_3 : K_1$
25. Juli 1883	19,35°	0,91969	27. Juli 1883	27,15°	0,91654
25. " "	19,51	0,91975	27. " "	27,26	0,91654
26. " "	21,19	0,91882	27. " "	29,96	0,91594
26. " "	23,34	0,91840	27. " "	30,20	0,91582
26. " "	23,36	0,91836			

ad 4)

Datum	Temp.	$Fe_3 : K_1'$	$Fe_3 : K_2$	$K_2 : K_1'$
6. Februar 1883	17,63°	0,65037	—	—
6. " "	7,86	0,62784	—	—
6. " "	5,12	0,62664	—	—
6. " "	17,60	0,64460	—	—
7. " "	17,17	0,6498	—	—
7. " "	0,00	0,6269	—	—
7. " "	0,00	0,6288	—	—
7. " "	17,31	0,6474	—	—
8. " "	0,00	0,6275	—	—
8. " "	16,92	0,6448	—	—
16. " "	32,38	0,67583	0,67163	1,0049
16. " "	32,38	0,67397	—	—
16. " "	31,65	0,67456	0,67000	1,0068
16. " "	31,90	0,67312	—	—
16. " "	20,75	0,67077	0,66640	1,0071
16. " "	20,60	0,67150	0,66856	bis 1,0055
16. " "	0,00	0,65627	0,65340	1,0044
16. " "	0,00	0,65736	0,65453	1,0044
19. " "	15,35	0,67559	0,67214	1,0051
19. " "	16,00	0,67601	0,67305	1,0044
19. " "	35,15	0,68245	0,67943	1,0044
19. " "	32,00	0,67701	0,67411	1,0044

ad 5)

Datum	Temp.	$Fe_4 : K_1$	$Fe_4 : K_2$
21. Februar 1883	20,00°	0,5568	0,5576
22. " "	12,00	0,5497	0,5504
23. " "	31,15	0,5760	0,5768
23. " "	0,00 (?)	0,5282	0,5294

ad 6)

Temperaturen K_1' K_2		$K_2 : K_1'$	
17,60°	17,60°	1,00343	} 18° = 1,00354
19,54	19,54	1,00332	
19,43	19,43	1,00365	
19,05	19,05	1,00365	
17,43	17,14	1,00365	
17,03	0,66	1,00226	} 0,37° = 1,00219
16,78	0,09	1,00213	

ad 7)

Datum	Temp.	$Br_1 : K_1$	$Br_1 : K_2$
19. Februar 1883	32,0°	—	0,8491
21. " "	32,0	—	0,8483
21. " "	20,0	0,8456	0,8462
22. " "	9,8	0,8409	0,8421
22. " "	0,0	—	0,8302
23. " "	31,2	0,8485	0,8500
23. " "	0,0	0,8309	0,8320

ad 8)

		$Br_2 : K_1$	$Br_2 : K_2$
21. Februar 1883	32,0°	—	0,8173
21. " "	20,0	0,8154	0,8160
22. " "	9,8	0,8130	0,8141
23. " "	31,1	0,8159	0,8173
23. " "	0,0	0,8135	0,8148

ad 9)

Datum	Temp.	$Cd_1 : K_1$	$Cd_1 : K_2$
28. Juni 1883	21,2°	0,71255	—
29. " "	28,1	0,71187	—
29. " "	37,3	0,71301	—
29. " "	37,3	0,71309	—
30. " "	32,8	0,71218	0,71099
30. " "	27,3	0,71209	0,71054
30. " "	23,4	0,71077	0,70982
30. " "	20,9	0,71024	0,70926
3. Juli "	33,2	0,71263	0,71150
4. " "	19,8	0,70965	0,70854
4. " "	20,1	0,71068	0,70869
5. " "	24,0	0,71146	0,71001

Diese Resultate wurden erhalten, als das Cadmium-element auf dem Stativtische stand. Sie liessen sich in eine quadratische Formel zusammenfassen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, die erhalten wurden, als das Versuchselement auf dem Pfeiler stand.

ad 9)

Datum	Temp.	$Cd_1 : K_1$	Datum	Temp.	$Cd_1 : K_1$
26. Juli 1883	19,45°	0,71113	27. Juli 1883	30,19°	0,71302
27. „ „	27,11	0,71205	28. „ „	20,56	0,71118
27. „ „	27,26	0,71256	28. „ „	20,47	0,71121
27. „ „	29,96	0,71260	28. „ „	23,99	0,71142

ad 10)

Datum	Temp.	$Cd_2 : K_1$	Datum	Temp.	$Cd_2 : K_1$
16. Juli 1883	19,03°	0,66930	25. Juli 1883	19,49°	0,66646
17. „ „	26,53	0,66767	26. „ „	21,19	0,66571
17. „ „	29,20	0,66600	26. „ „	23,34	0,66600
18. „ „	20,75	0,66757	26. „ „	23,36	0,66583
18. „ „	28,30	0,66657	27. „ „	27,15	0,66431
18. „ „	25,45	0,66797	27. „ „	27,26	0,66521
19. „ „	19,96	0,66753	27. „ „	29,96	0,66445
19. „ „	19,01	0,66806	27. „ „	30,20	0,66400

Cd_3 war das in Glas eingeschmolzene Element, dessen Formel im Text angegeben ist. Cd_2 gab für die Differenz zwischen Stromarbeit und chemischer Wärme:

$$A = -5,0 \text{ Cal.},$$

$$\vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{e}{J} = -6,15 \text{ Cal.}$$