

VIII. *Experimental-Untersuchung über den Einfluß der Wärme auf die elektromotorische Kraft; von Dr. L. Bleekrode* ¹⁾.

§. 1. Einleitung.

Welchen Einfluß die Wärme auf die elektromotorische Kraft ausübe, ist eine Frage, mit deren Beantwortung sich dann und wann einige Physiker beschäftigt haben. Beschränken wir uns auf die elektromotorische Kraft, welche beim Contact von Elektrolyten mit Metallen und von Elektrolyten mit einander entsteht, so sind bis jetzt nur drei Fälle systematisch untersucht worden: 1) wenn Säuren und Metalle, 2) wenn Salzlösungen mit einander und 3) wenn Salzlösungen mit Metallen in Berührung stehen.

Es war Faraday, der i. J. 1840 diesen Gegenstand zuerst einer Untersuchung unterwarf. Unter Verweisung auf seine Original-Abhandlung ²⁾ will ich jedoch seine Experimentir-Methode etwas auseinander setzen, da einzusehen ist, daß dasselbe Princip auch in den beiden anderen Fällen angewandt werden kann. Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in ein an beiden Enden offenes, U-förmiges Rohr (Fig. 1 Taf. VI) gegossen und dann der obere Theil des einen Schenkels erwärmt. In beide Schenkel tauchten die Elektroden, welche aus gleichem Metall bestanden. Wenn diese vollkommen homogen, d. h. in jeder Hinsicht gleichartig waren (worauf viele Sorgfalt verwandt worden), so konnte nach der Eintauchung kein Strom entstehen, weil die elektromotorischen Kräfte an beiden Seiten einander das Gleichgewicht hielten. So wie aber an einer Seite erwärmt wurde, mußte an derselben die chemische Affinität sich verändern,

1) Auszug aus meiner Inaugural-Dissertation: *Proefondervindelyk Onderzoek omtrent den Invloed der Warmte op de elektromotorische Kracht*, Leyden 1867.

2) *Phil. Transact. f.* 1840 (Ann. Bd. 53, S. 316).

und demzufolge das Galvanometer einen Strom anzeigen. Wirklich war dieß der Fall, sobald man jeden störenden Einfluß, z. B. Bewegung der Elektroden, ungleiche Eintauchung usw. mit größter Sorgfalt beseitigt hatte. Aus den gemachten Beobachtungen ergab sich das Resultat, daß allemal, wenn ein Metall mit einer Säure im Contact war, die chemisch auf dasselbe einwirken konnte, ein sehr merklicher Strom entstand; daß dagegen, wenn wegen geringer Affinität, eine solche chemische Einwirkung nicht stattfand, der bei Erwärmung beobachtete Strom sehr schwach war, so z. B. bei Gold und Platin mit Säuren. Faraday meint, in diesen Fällen die Ströme als thermo-elektrische zwischen Metall und Flüssigkeit betrachten zu können; bei den anderen Metallen aber, wenn sie in Salpeter, Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure getaucht sind, sieht er ihren Grund in der durch die Wärme geänderten Affinität.

Ueber den Einfluß der Wärme auf den Contact der Flüssigkeiten miteinander ist i. J. 1858 von Wild eine ausführliche Experimental-Untersuchung angestellt. Da dieselbe in Bd. CIII dieser Ann. aufgenommen worden, so will ich hier nur einige Resultate derselben anführen, nämlich, daß, gleich wie die Metalle, so auch die Elektrolyte unter einander elektrische Ströme hervorrufen, daß diese Ströme bei denjenigen Flüssigkeiten, die zur Volta'schen Spannungsreihe gehören, nur der Erfolg einer durch den gegenseitigen Contact der Flüssigkeiten erregten thermo-elektrischen Kraft sind, wogegen bei denen, die nicht zu dieser Reihe gehören, noch andere Kräfte elektromotorisch wirken. Es wurde auch genau untersucht, in wiefern noch andere Umstände als die Wärme hier möglicherweise elektromotorisch wirken könnten, z. B. der Concentrations-Unterschied der Salzlösungen, die gegenseitige Diffusion desselben usw. Es ließ sich demnach mit Grund behaupten, daß wirklich nur die Wärme hier als Elektrizitätsquelle auftrat. Diese Behauptung würde mit voller Gewißheit festgestellt seyn, wenn sie nicht einem Einwurfe ausgesetzt wäre, welcher auf experimentellem Wege nicht wiederlegt wird. Wie

bekannt, ist der Peltier'sche Versuch ein Kriterium, um zu entscheiden, ob elektrische Ströme, die auf irgend eine Art hervorgebracht wurden, thermo-elektrischer Natur seyen. Ist es der Fall, muß nämlich, wenn ein galvanischer Strom in bestimmter Richtung durch die Contactstellen geleitet wird, eine Erkaltung eintreten. Indefs, obgleich Wild die elektromotorische Kraft zwischen einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer und verdünnter Schwefelsäure auf das Dreifache der bei Erwärmung von Wismuth und Antimon erregten anschlägt, war doch an einem empfindlichen Thermometer nichts von einer Temperatur Erniedrigung zu bemerken, als der Strom einer Batterie von vier kräftigen Grove'schen Elementen durch die Gränzflächen der Flüssigkeiten geleitet wurde. Es ist auch Du Bois-Reymond nie gelungen, die Peltier'sche Erscheinung in diesem Fall hervorzubringen, z. B. nicht beim Contact einer Chlornatriumlösung mit verdünnter Schwefelsäure, obgleich er Thermometer, die $\frac{1}{50}$ eines Centigrades angeben, und eine Batterie von 30 Grove'schen Elementen benutzte.

Wir kommen nun zu dem Fall, wo Metalle und Salzlösungen in Contact gestellt sind, namentlich zu dem, wo zwei gleichartige Elektroden, z. B. von Kupfer, in die Lösung eines Kupfersalzes tauchen und eine der Contactstellen erwärmt wird. Die ersten Versuche über diesen Gegenstand sind von Lindig unternommen und in diesen Annalen Bd. CXXIII, S. 1 beschrieben. Hauptsächlich wurde dabei der Einfluß bestimmt, welchen die Wärme auf die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette ausübt. Im Speciellen untersuchte er, welchen Antheil die Erwärmung einer jeden der Flüssigkeiten auf sich selbst an der Abänderung der elektromotorischen Kraft der Kette habe. Dazu wurden zwei Gefäße mit gleich concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Kupfer durch ein heberförmiges Rohr mit einander verbunden und in beide möglichst gleichartige Kupferelektroden getaucht, die mit einem empfindlichen Galvanometer verknüpft waren. Als hierauf das eine Gefäß mittelst eines Luftbades erhitzt wurde, trat sogleich ein gal-

vanischer Strom auf, welcher mit der Temperatur Erhöhung zunahm und in der Flüssigkeit vom kalten zum warmen Theile ging. Vorher war möglichst dafür gesorgt, daß durch Heterogenität der Metalle kein Strom entstände; man konnte also die Elektricitäts-Erregung als Folge der Wärmewirkung auf die beim Contact des Metalls mit seinem Salze entstehende elektromotorische Kraft betrachten. Das Nämliche fand Lindig bei Lösungen von schwefelsaurem Zink oder Chlorzink mit Zink-Elektroden.

Andere Salze sind auf diese Weise noch nicht untersucht; es ist daher der Zweck der vorliegenden Untersuchung, diese Lücke auszufüllen. Ich fühle mich dabei verpflichtet, meinen Dank gegen meinen hochgeschätzten Lehrer, Hrn. Prof. Rijke zu Leyden, öffentlich auszusprechen, da er mir mit der grössten Bereitwilligkeit gestattete, diese Untersuchung im physikalischen Laboratorium daselbst unter seiner Leitung anzustellen.

§. 2. Beschreibung der Versuche sammt ihren Resultaten.

Das von mir angewandte Verfahren ist dasselbe, welches Lindig benutzte. Die Anordnung der Apparate wird Fig. 2 Taf. VI erläutern. *A* und *B* sind zwei kleine Bechergläser, von denen das eine sich in dem Luftbade *O* und das andere daneben befindet. In beide tauchen empfindliche Thermometer; die Elektroden sind von dem Metall, dessen Salz untersucht wird, und von dem eine gleich concentrirte Lösung sich in beiden Gefäßen befindet. Letztere sind durch ein rechtwinklig gebogenes, heberförmiges Rohr verbunden. Durch Aufsaugen werden dann die Flüssigkeiten *A* und *B* in Contact gesetzt. Zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft befolgte ich die Fechner'sche Methode, welche gerade in diesem Fall, wo man die eintretenden Abänderungen ziemlich schnell hintereinander messen muß, ihrer Einfachheit wegen viele Vortheile gewährt. Die Elektroden waren mit einem von Rühmkorff vortrefflich angefertigten Spiegelgalvanometer verbunden und die Ablenkungen wurden mittelst Fernrohr und einer in Millimeter getheilten

Skale abgelesen. Ausserdem wurde die Empfindlichkeit des Instruments noch dadurch erhöht, dafs in der Nähe der Nadel und ihr gegenüber ein Stabmagnet M aufgestellt war, der die Wirkung des Erdmagnetismus auf ein Minimum reducirte und somit die Nadel, wenn sie abgelenkt worden, noch eben zur Ruhe kommen liefs. Jetzt war die Empfindlichkeit wirklich überraschend grofs; die geringste Heterogenität der Elektroden rief, bei gleicher Temperatur, schon eine sehr merkliche Ablenkung hervor.

Die elektromotorische Kraft wurde durch eine sehr einfache Formel bestimmt. Sey φ der Ablenkungswinkel und k die Constante des Galvanometers, so darf (da die Ablenkung nur selten gröfser als 3° war) gesetzt werden:

$$J = k\varphi$$

und wenn m die abgelesenen Scalentheile sind

$$\tan 2\varphi = \frac{m}{D}$$

wo D die Entfernung des Spiegels von der Scale bezeichnet, und wie m in Millimetern ausgedrückt ist.

Ferner:

$$\varphi = \frac{m}{2D} \left\{ 1 - \frac{1}{3} \frac{m^2}{D^2} + \frac{1}{5} \frac{m^4}{D^4} - \dots \right\}$$

$$\varphi = \frac{m}{2D} \qquad J = \frac{km}{2D}.$$

Nun wurde ein grofser Widerstand in die Leitung eingeschaltet, so dafs gegen ihn die Veränderungen des inneren Widerstandes der Kette bei den verschiedenen Temperaturen vernachlässigt werden durfte. Mittelst des Ohm'schen Gesetzes hat man dann

$$\frac{E}{E'} = \frac{J}{J'} = \frac{m}{m'}.$$

Es ist also die elektromotorische Kraft den abgelesenen Scalentheilen direct proportional und gerade diese einfache Beziehung macht die angewandte Fechner'sche Methode hier empfehlenswerth. Man hat nämlich, da die Temperatur sich fortwährend ändert, nur wenig Zeit zur genauen Messung der zugehörigen elektromotorischen Kraft und deshalb

eben ist es sehr vorthailhaft, dafs man durch Ablesung der Scalentheile sogleich die relative Abänderung der Kraft (um die es sich doch hauptsächlich handelt) kennen lernt. Der eingeschaltete Widerstand bestand, aufser denjenigen der drei vereinigten Drahtsysteme des Galvanometers, aus dem von 1217 Windungen des feinen Kupferdrahts eines Inductatoriums *J* in Fig. 2 Taf. VI. Der Widerstand *in* der Kette rührte her von der Flüssigkeit in dem rechtwinklig gebogenen Heber; er änderte sich zwar mit der Temperatur, allein da diese durch den Uebergang der Wärme aus dem erwärmten Gefäfs während des ganzen Versuchs höchstens ein oder zwei Grad stieg, so können die Veränderungen des inneren Widerstands durch Temperaturveränderung als sehr gering gegen den viel gröfseren äufseren Widerstand betrachtet werden.

Der elektrische Strom lief erstens durch das Inductorium *J*, dann durch einen Commutator (zugleich Stromunterbrecher), mittelst dessen man bei jeder Messung eine Ablenkung auf beiden Seiten des Nullpunkts erhalten und einige Beobachtungsfehler eliminiren konnte, und endlich durch einen empfindlichen Multiplicator *G*. Dieser Multiplicator, der durch den Draht *ab* ein- und ausgeschaltet werden konnte, diente hauptsächlich dazu, gewisse bei den Messungen auftretende Umstände, z. B. Umkehr der Stromesrichtung, plötzliches Verschwinden des Stroms usw. zu controliren, damit man gewifs seyn konnte, dafs diese nicht etwa von zufälligen Störungen des Spiegels herrührten.

Ferner verfolgte der Strom seinen Weg durch dieses Instrument und kehrte alsdann zum zweiten Becherglase zurück.

Bei der Beobachtung verfuhr ich im Allgemeinen also. Zuerst überzeugte ich mich, dafs bei gleicher Temperatur keine Ablenkung am Galvanometer erfolgte; dazu mußten die Elektroden vollkommen homogen seyn. Alsdann wurde das Luftbad des einen Gefäßes bis zu einer Temperaturdifferenz von etwa 5 Grad erhitzt. Der Strom wurde geschlossen, und, nachdem die Nadel zur Ruhe gelangt war,

beobachtete man beide Thermometer. Hiedurch wurde also die Temperaturveränderung während der Bewegung der Nadel selbst mit in Betracht genommen. Kehrete nun die Nadel nach Unterbrechung des Stroms nicht zum Nullpunkt der Skale zurück, so wurde, falls sie nur 2 bis 3 Mllm. davon entfernt blieb, eine Correction angebracht; sonst wurde die Beobachtung wiederholt.

Die höchste Temperatur, welche bei den Versuchen angewandt wurde, war 75 bis 78° C.; sie wurde nach zwei oder drei Stunden erreicht. Eine höhere Erwärmung verursachte eine zu starke Verdampfung. Die Beobachtungen wurden in Intervallen von 5 Grad gemacht, damit die Nadel völlig zur Ruhe gekommen war, bevor eine neue Messung angestellt wurde.

Was nun die untersuchten Salzlösungen betrifft, so muß ich noch folgendes bemerken. Ich hatte mir vorgenommen, den Einfluß der Wärme auf die elektromotorische Kraft unter möglichst wenig complicirten Umständen zu untersuchen, damit ich die Erscheinungen desto genauer beurtheilen könnte. Ich habe mich also nur mit denjenigen Salzlösungen beschäftigt, deren Metall als Elektroden dienen konnte, ohne davon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen zu werden; z. B. mit Kupfersalzen und Kupfer-Elektroden, Zinksalzen und Zink-Elektroden usw. Dagegen habe ich nicht experimentirt mit Eisensalzen und Eisen, mit Magnesiumsalzen und Magnesium, mit den meisten Quecksilbersalzen und Quecksilber usw., da bekanntlich in allen diesen Fällen eine chemische Einwirkung zwischen der Salzlösung und dem Metall stattfindet.

Außerdem war es von großer Wichtigkeit, daß kein von fremden Ursachen herrührender Strom schon vorhanden war, da es zu erwarten stand, daß die Wärme nur schwache Ströme erregen würde und die Nadel gerade in der Nähe ihres Nullpunkts am empfindlichsten ist. Ich habe auch darum mit keiner Salzlösung gearbeitet, bei der nicht vollkommene Homogenität der Elektroden erreicht war, was bisweilen viele Sorgfalt erforderte. Konnte ich dieses durch

Reinigung der Metalle nicht erreichen, so liefs ich den Heterogenitätsstrom so lange durchgehen, bis er von selber verschwunden war. Ich brauche auch kaum zu bemerken, dafs die Elektroden bis zu einer bestimmten Höhe mit Kautschuck überzogen waren, damit das Steigen der Flüssigkeit beim Erwärmen keinen störenden Einflufs auszuüben vermochte.

In den nachfolgenden Tabellen sind bisweilen zwei Beobachtungsreihen über eine selbe Lösung mitgetheilt, um die Uebereinstimmung sichtlich zu machen, die bei diesen Versuchen erreicht wurde. In den zwei ersten Spalten, mit T_k (kalt) und T_w (warm) bezeichnet, sind die Temperaturen der beiden Lösungen angegeben; dann folgt unter ΔT die Temperaturdifferenz und unter ΔE die zugehörige elektromotorische Kraft. Unter $\frac{\Delta E}{\Delta T}$ findet man das Verhältnifs der elektromotorischen Kraft zur Temperaturdifferenz. Ferner ist mit dem Zeichen $K \leftrightarrow W$ oder $W \leftrightarrow K$ die Richtung des Stroms in dem Elemente angedeutet; das erstere gilt für den Fall, dafs er von kaltem zum warmen Gefäfse ging, das zweite für den umgekehrten Fall.

Endlich sind jeder Versuchsreihe einige Bemerkungen hinzugefügt, welche sich beim Experimentiren einstellten. Auch habe ich die Beobachtungen in Fig. 4 Taf. VI graphisch dargestellt. Die Zeichnung ist an sich klar. Die Abscissen deuten die Temperaturen an, die Ordinaten die dazu gehörigen elektromotorischen Kräfte; das Verhältnifs zwischen Stromstärke und Temperaturdifferenz ist also sehr anschaulich.

Kupfersalze [mit Kupferelektroden].

Schwefelsaures Kupfer ¹⁾						Schwefelsaures Kupfer							
T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
1,2	11,2	10,0	17	1,70	$K \leftrightarrow W$	Bei gleicher Temperatur der Lösungen am Ende des Versuches waren die Elektroden nicht mehr homogen; es war jetzt ein Strom vorhanden, der eine Ablenkung von 3 mm zeigte und in Richtung dem früheren entgegengesetzt war, vom warmen zum kalten Gefäß ging.							Dieser Versuch ist wiederholt, indem die eine Lösung zu 65° erhitzt wurde und alsdann langsam abkühlte.
1,5	16,3	14,8	27	1,82	"		5,7	25,8	20,1	37	1,84	$K \leftrightarrow W$	Nachdem beide Lösungen gleiche Temperatur angenommen hatten, war auch hier ein Strom durch Heterogenität der Elektroden vorhanden mit einer Ablenkung von 6 mm in entgegengesetzter Richtung des früheren, also vom warmen zum kalten Gefäß.
1,7	21,8	20,1	38	1,89	"		5,7	30,4	24,7	46	1,86	"	
1,7	26,8	25,1	44	1,75	"		5,7	35,4	29,7	35	1,85	"	
1,7	32,2	30,5	55	1,80	"		5,7	40,5	34,8	67	1,93	"	
1,7	37,4	35,7	65	1,82	"		6,0	45,4	39,4	75	1,90	"	
2,1	42,1	40,0	71	1,78	"		6,0	50,8	44,8	87	1,94	"	
2,1	47,1	45,0	82	1,82	"		6,0	55,8	49,8	95	1,91	"	
2,7	52,0	49,3	90	1,83	"		6,0	61,0	55,0	104	1,89	"	
2,7	57,5	54,8	97	1,78	"		6,0	65,8	59,8	112	1,87	"	
3,0	62,4	59,4	108	1,82	"		6,0	70,8	64,8	122	1,88	"	
3,2	66,4	63,2	118	1,87	"								

1) Die hier angewandten Kupferdrähte waren besonders rein, sie bestanden aus Kupfer, welches Prof. Tyndall für galvanometrische Versuche hatte anfertigen lassen, und für dessen Gebrauch ich Prof. Rijke verpflichtet bin.

1) Die hier angewandten Kupferdrähte waren besonders rein, sie bestanden aus Kupfer, welches Prof. Tyn-
dall für galvanometrische Versuche hatte anfertigen lassen, und für dessen Gebrauch ich Prof. Rijke
verpflichtet bin.

Essigsäures Kupfer						Essigsäures Kupfer							
T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
14,4	19,5	5,1	3	0,59	$K \leftrightarrow W$	Der Strom, durch Heterogenität der Elektroden am Ende des Versuches erregt, gab eine Ablenkung von 8mm in der näm- lichen Richtung als durch Erwärmung.	12,2	18,1	5,9	3	0,51	$K \leftrightarrow W$	
14,4	24,6	10,2	9	0,88	»		12,2	23,9	11,7	10	0,86	»	
14,5	29,6	15,1	15	0,99	»		12,2	27,8	15,6	15	0,96	»	
14,5	35,0	20,5	20,5	1,00	»		12,3	33,6	21,3	20,5	0,96	»	
14,5	41,3	26,8	28	1,04	»		12,3	37,6	25,3	24	0,95	»	
14,5	45,0	30,5	35	1,15	»		12,3	43,6	31,3	35	1,12	»	
14,5	50,6	36,1	41	1,14	»		12,4	47,8	35,4	40	1,13	»	
14,5	55,0	40,5	48	1,19	»		12,5	52,7	40,2	47	1,17	»	
14,6	60,6	46,0	55	1,20	»		12,5	58,8	46,3	53	1,14	»	
14,6	64,6	50,0	58	1,16	»		12,7	64,4	51,7	58	1,12	»	
14,7	70,4	55,7	63,5	1,14	»		12,8	67,7	54,8	60	1,10	»	
							13,1	72,6	59,5	65	1,09	»	

Salpetersaures Kupfer						Cyankupfer-Cyankalium							
T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
12,5	27,1	14,6	91	6,23	$K \leftrightarrow W$	Der Heterogenitätsstrom war hier entgegengesetzt dem früheren, durch Erwärmung erregt, und gab eine Ablenkung von 8mm.	18,4	24,9	6,5	17	2,62	$K \leftrightarrow W$	Der Heterogenitätsstrom brachte am Ende des Versuches einen Strom hervor, welcher eine Ablenkung von 400mm zeigte in umgekehrter Richtung wie der durch Erwärmung erregte.
12,6	31,0	18,4	112	6,09	»		18,3	30,4	12,1	23	1,90	»	
12,6	37,0	24,4	146	5,98	»		18,2	34,9	16,7	5	0,30	»	
12,6	42,5	29,9	182	6,09	»		18,2	39,4	21,2	4	0,19	»	
12,7	47,5	34,8	209	6,01	»	Der Versuch wurde hier mit abnehmenden Temperaturen angestellt; die Lösung wurde nämlich zuvor bis 74° erhitzt und alsdann langsam abgekühlt.	18,2	45,9	27,7	57	2,08	»	»
12,7	52,8	39,1	246	6,28	»		18,3	50,9	32,6	86	2,64	»	
12,5	57,9	45,4	283	6,23	»		18,5	55,7	37,2	120	3,23	»	
12,2	62,0	49,8	316	6,35	»		18,5	59,9	41,4	159	3,84	»	
12,0	67,3	55,3	342	6,18	»		18,7	64,9	46,2	195	4,22	»	
11,9	73,5	61,6	412	6,69	»		18,7	69,4	50,7	245	4,83	»	

Zinksalze [mit amalgamirten Zinkelektroden].

Schwefelsaures Zink						Schwefelsaures Zink								
T_i	T_e	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_i	T_e	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	
8,8	14,5	5,7	2	0,35	$K \leftrightarrow W$	Das Zink war nicht besonders rein und nicht amalgamirt. Der Strom gab durch Heterogenität der Elektroden am Ende des Versuches eine Ablenkung von 4mm in derselben Richtung als der durch Erwärmung erregte Strom.	9,5	15,2	5,7	2	0,35	$K \leftrightarrow W$	Die Lösung war dieselbe des vorigen Versuches.	
8,9	19,3	10,4	3	0,29	»		9,7	20,4	10,7	4	0,37	»	»	
9,0	24,4	15,4	4	0,26	»		9,7	25,2	15,5	6	0,39	»	»	
9,1	29,4	20,3	6,5	0,32	»		9,8	30,2	20,4	8	0,39	»	»	Die Elektroden waren hier amalgamirt.
9,2	34,5	25,3	8	0,32	»		9,9	35,0	25,1	10	0,40	»	»	
9,2	39,6	30,4	9	0,30	»		10,0	40,0	30,0	12	0,40	»	»	Es war hier am Ende des Versuchs keine Heterogenität der Elektroden.
9,6	45,0	35,4	10,5	0,30	»		10,2	45,3	35,1	14	0,40	»	»	
9,7	50,3	40,6	13	0,32	»		10,4	50,6	40,2	16,5	0,41	»	»	
9,7	55,0	45,3	16	0,35	»		10,6	56,0	45,4	18,5	0,41	»	»	
9,9	61,2	51,3	19,5	0,38	»		10,6	61,1	50,5	21	0,42	»	»	
10,2	65,5	55,3	21	0,38	»		10,6	67,0	56,4	24	0,43	»	»	
10,7	71,0	60,3	24	0,40	»		10,7	71,0	60,3	26	0,43	»	»	
11,0	75,5	64,5	27	0,42	»		10,7	75,7	65,0	28,5	0,44	»	»	
							11,5	80,0	68,5	30	0,44	»	»	

Schwefelsaures Zink						• Salpetersaures Zink					
T_1	T_2	ΔT	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	ΔT	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
6,4	12,0	5,6	3,75	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden waren hier von sehr reinem Zink und amalgamiert.	11,5	17,2	5,7	29	5,09	$K \leftrightarrow W$
6,5	17,4	10,9	4,13	"		11,4	23,1	11,7	63	5,38	"
6,6	21,8	15,2	4,08	"		11,4	27,6	16,2	90	5,56	"
6,6	26,9	20,3	3,99	"	Es war am Ende des Versuchs keine Heterogenität merkbar.	11,5	31,3	19,8	124	6,26	"
6,7	31,7	25,0	4,13	"		11,5	37,4	26,9	170	6,32	"
6,7	36,9	30,2	3,97	"		11,5	42,6	31,1	210	6,75	"
6,7	42,7	36,0	4,25	"		11,6	46,8	35,2	252	7,16	"
6,7	46,9	40,2	4,38	"		11,7	51,9	40,2	310	7,71	"
6,7	52,5	45,8	4,40	"		11,8	57,1	45,3	371	8,19	"
6,9	57,9	51,0	4,51	"		11,9	62,4	50,5	421	8,34	"
7,1	63,8	56,7	4,76	"		11,9	67,6	55,7	490	8,80	"
7,6	67,2	59,6	4,93	"							

Die Elektroden waren amalgamiert.
Die Heterogenität der Elektroden veranlaßte am Ende des Versuchs bei gleicher Temperatur der Lösungen einen Strom von 26mm in entgegengesetzter Richtung von dem durch Erwärmung entstandenen.

Essigsaures Zink						Essigsaures Zink					
T_1	T_2	AT	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	AT	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
19,5	25,2	5,7	5	$K \leftrightarrow W$		14,8	20,6	5,8	6	$K \leftrightarrow W$	
19,3	29,3	10,0	10,5	"		14,8	26,3	11,5	10,5	"	
19,3	35,1	15,8	17	"		14,8	30,4	15,6	16	"	
19,3	40,7	21,4	24	"		14,8	35,9	21,1	22	"	
19,3	46,4	27,1	31	"		14,8	42,4	27,6	28	"	
19,4	50,1	30,7	37	"		14,9	45,6	30,7	33	"	
19,5	55,6	36,1	43	"		15,0	50,6	35,6	41	"	
19,5	60,0	40,5	50	"		15,1	55,3	40,2	46	"	
19,5	65,8	46,3	56	"		15,2	63,0	47,8	56	"	
19,6	70,1	50,5	64,5	"		15,3	66,9	51,6	64	"	
19,8	74,4	54,6	70	"		15,5	71,6	56,1	69	"	

Chlorzink						Cyanzink - Cyankalium							
T_i	T_e	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_i	T_e	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
7,3	11,4	4,1	17	4,15	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden waren hier amalgamiert. Am Ende des Versuches war keine Heterogenität der Elektroden bemerkbar.	10,2	17,5	7,3	2,5	0,34	$K \leftrightarrow W$	Es war sehr schwer die amalgamirten Zinkelektroden hier homogen zu erhalten.
7,3	18,8	11,5	48	4,17	"		10,1	21,7	11,6	5	0,43	"	"
7,0	23,4	16,4	60	3,68	"		10,0	25,4	15,4	1	0,06	"	"
6,8	27,9	21,1	85	4,03	"		10,0	30,4	20,4	2	0,09	$W \leftrightarrow K$	Der Heterogenitätsstrom gab nach Beendigung des Versuches, bei gleicher Temperatur der Lösungen, eine Ablenkung von 20mm in Richtung von der warmen nach der kalten Lösung.
6,7	32,9	26,2	101	3,86	"		10,0	35,7	25,7	6	0,23	"	"
6,7	37,6	30,9	130	4,21	"		10,0	42,4	32,4	13	0,40	"	"
6,7	42,8	36,1	150	4,16	"		10,0	47,4	37,4	17	0,45	"	"
6,7	48,8	42,7	176	4,18	"		10,1	51,4	41,3	24	0,58	"	"
6,7	53,9	47,2	192	4,07	"		10,2	55,9	45,7	54	1,18	"	"
6,7	57,8	51,1	205	4,07	"	10,3	63,9	55,6	102	2,02	"	"	
6,7	62,3	55,6	225	4,05	"	10,5	69,3	58,8	200	3,40	"	"	
6,9	68,4	61,5	255	4,15	"								

Kadmiumsalze [mit Kadmium-Elektroden].

Schwefelsaures Kadmium						Schwefelsaures Kadmium							
T_k	T_*	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_k	T_*	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
17,1	24,4	7,3	10,5	1,44	$K \leftrightarrow W$	Das Kadmium war hiernichtamalgamirt.	17,4	23,8	6,4	11	1,72	$K \leftrightarrow W$	Das Kadmium war bei diesem Versuch amalgamirt.
17,2	28,8	11,6	18	1,55	"		17,3	27,9	10,6	22	2,08	"	"
17,2	35,0	17,8	30,5	1,71	"		17,3	34,4	17,1	42	2,46	"	Es hatte sich etwas metallisches Kadmium auf die warme Elektrode abgesetzt.
17,3	38,6	21,3	41	1,93	"		17,3	39,2	21,9	61	2,79	"	"
17,3	45,6	28,3	53	1,87	"		17,3	45,1	27,8	80	2,88	"	"
17,5	48,4	30,9	66	2,14	"		17,3	49,1	31,8	90	2,83	"	Durch Heterogenität nach Beendigung des Versuches und bei gleicher Temperatur der Elektroden zeigte ein Strom in entgegengesetzter Richtung des vorigen mit einer Ablenkung von 18mm.
17,5	53,5	36,1	89	2,46	"		17,5	54,4	36,9	100	2,71	"	"
17,7	59,1	41,4	105	2,54	"		17,6	60,4	42,8	125	2,92	"	"
17,8	64,6	46,5	120	2,57	"		17,7	63,9	46,2	137	2,97	"	"
17,9	69,1	51,2	140	2,73	"		18,1	69,4	51,3	151	2,94	"	"

Chlorkadmium						Chlorkadmium							
T_i	T_e	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_i	T_e	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
17,2	23,4	6,2	7	1,13	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden waren nicht amalgamirt.	18,0	24,4	6,4	10	1,56	$K \leftrightarrow W$	Bei diesem Versuche waren die Elektroden amalgamirt.
17,1	27,1	10,0	13	1,30	"		18,0	28,6	10,6	15	1,42	"	
17,1	33,6	16,5	23,5	1,42	"	18,1	33,6	15,5	20,5	1,32	"		
17,1	38,6	21,5	30	1,40	"	18,2	40,9	22,7	34	1,50	"		
17,2	42,6	25,4	33,5	1,32	"	18,2	44,6	26,4	40	1,52	"		
17,3	49,1	31,8	44,5	1,40	"	18,3	49,6	31,3	49	1,57	"		
17,4	53,8	36,4	53,5	1,47	"	18,3	55,6	37,3	58	1,56	"		
17,4	57,0	40,2	63	1,57	"	18,3	59,9	41,6	70	1,68	"		
17,5	62,5	45,0	75	1,67	"	18,3	67,6	49,3	77	1,57	"		
17,6	67,6	50,0	89	1,78	"	18,3	69,4	51,1	86	1,68	"		

Bronkadmium						Bronkadmium							
T_k	T_e	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_k	T_e	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
15,5	21,1	5,6	7	1,25	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden wa- ren hier nicht amal- gamirt.	16,3	21,9	5,6	11	1,96	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden wa- ren jetzt amalgamirt. Der Strom hatte durch Heterogenität am Ende des Ver- suches bei gleicher Temperatur der Lö- tungen eine entge- gensetzte Richtung als der vorige und gab eine Ablenkung von 4 bis 5mm.
15,8	26,8	11,0	16	1,46	»		16,3	27,6	11,3	20	1,77	»	
15,9	31,8	15,9	21	1,32	»	Am Ende des Ver- suches war kaum ei- nige Heterogenität merkbar.	16,4	33,6	17,2	31,5	1,79	»	
15,9	39,1	23,2	37	1,59	»		16,4	39,3	22,9	48	2,10	»	
16,0	41,3	25,3	48	1,90	»		16,5	41,8	25,3	58	2,29	»	
16,0	44,6	28,6	62	2,17	»		16,6	48,6	32,0	75	2,34	»	
16,1	54,1	38,0	79	2,08	»		16,7	52,1	35,4	85	2,40	»	
16,2	58,8	42,6	89	2,09	»		16,8	58,6	41,8	105,5	2,52	»	
16,3	62,0	45,7	96	2,10	»		16,9	62,6	45,7	120	2,63	»	
16,3	67,1	50,8	118	2,32	»		17,1	67,6	50,5	135	2,67	»	
16,4	71,6	55,2	133	2,41	»		17,6	72,8	55,2	144	2,61	»	

Salpetersaures Kadmium

T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
20,1	27,4	7,3	15	2,05	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden waren hier amalgamirt. Es war nicht möglich ohne dieses dieselbe homogen zu erlangen.
20,5	31,9	11,4	28	2,46	»	
20,5	36,9	16,4	44	2,68	»	
20,5	42,9	22,4	66	2,95	»	Der Strom gab durch Heterogenität der Elektroden eine Ablenkung von 25 ^{mm} in entgegengesetzter Richtung des vorigen.
20,7	46,9	26,2	83	3,17	»	
29,8	52,9	32,1	113	3,52	»	
21,0	57,4	36,4	123	3,38	»	
21,0	62,4	41,4	130	3,14	»	
21,0	67,2	46,2	111	2,40	»	
21,0	73,9	52,9	133	2,51	»	

Bleisalze [mit Blei-Elektroden].

Essigsäures Blei

T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
4,9	34,9	30,0	Spuren	—		
5,5	40,3	34,8	1,5	0,043	$K \leftrightarrow W$	Es waren nur Spuren von Heterogenität am Ende des Versuches merkbar.
5,6	45,8	40,2	3	0,075	»	
5,7	50,9	45,2	5,5	0,122	»	
5,8	56,3	50,5	7	0,139	»	
5,9	60,9	55,0	6	0,109	»	
6,3	66,2	59,9	5	0,083	»	
6,5	71,6	65,1	4	0,061	»	
6,7	73,1	66,4	3,5	0,053	»	

Salpetersaures Blei							Salpetersaures Blei						
T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
6,5	11,5	5,0	14	2,80	$W \leftrightarrow K$		5,6	11,5	5,9	17	2,88	$W \leftrightarrow K$	Es ist hier die Heterogenität am Ende des Versuches nicht bestimmt, weil die Elektroden an der Oberfläche durch locale Wirkung und Berührung mit der Lösung sehr merkbar abgeändert waren.
6,5	16,4	9,9	6	0,61	"		6,4	17,9	11,5	11	0,96	"	
6,6	21,8	15,2	0				6,4	22,8	16,4	6	0,37	"	
6,7	27,4	20,7	5	0,24	$K \leftrightarrow W$		6,5	27,3	20,8	0			
6,7	32,4	25,7	10	0,39	"		6,6	31,9	25,3	3	0,12	$K \leftrightarrow W$	
6,7	36,4	29,7	16	0,54	"		6,6	36,9	30,3	5	0,16	"	
6,8	42,3	35,5	27	0,60	"		6,7	41,9	35,2	11	0,31	"	
6,9	47,4	40,5	34	0,84	"		6,7	46,8	40,1	20	0,50	"	
7,0	52,8	45,8	46	1,03	"		6,7	51,0	44,3	20	0,45	"	
7,1	57,4	50,3	28	0,56	"		6,7	56,8	50,1	0			
7,2	59,4	52,2	0				7,0	60,4	53,4	41	0,77	$W \leftrightarrow K$	
7,4	62,3	54,9	60	1,09	$W \leftrightarrow K$		7,1	63,3	56,2	114	2,03	"	
7,5	67,6	60,1	100	2,06	"		7,2	66,7	59,5	155	2,60	"	
7,7	70,6	62,9	135	2,15	"		7,5	68,6	61,1	116	1,99	"	
							7,6	69,8	62,2	76	1,22	"	

Silbersalze [mit Silber-Elektroden].

Essigsäures Silber						Essigsäures Silber							
T_k	T_e	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_k	T_e	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
16,3	21,4	4,9	1	0,20	$W \leftrightarrow K$	Die Silber-Elektroden waren bei diesem Versuche aus besonders reinem Silber genommen.	17,8	24,6	6,8	1,5	0,22	$W \leftrightarrow K$	Bei diesen beiden Versuchen waren die Lösungen gegen die Einwirkung des Lichtes geschützt, indem sie mit schwarzem Papier bedeckt waren.
16,5	25,7	9,2	2	0,22	"		17,3	27,1	9,8	2,5	0,26	"	
16,5	32,0	15,5	3,5	0,23	"		17,2	32,1	14,9	3,5	0,23	"	
16,7	37,2	20,5	4,5	0,22	"	Der Strom gab durch Heterogenität hier eine Ablenkung von I_{mm} in derselben Richtung wie der durch Erwärmung hervorgebrachte Strom.	16,9	36,7	19,8	5	0,25	"	
16,8	41,9	25,1	5,5	0,22	"		16,7	44,3	27,6	7	0,25	"	
16,9	46,6	29,7	7	0,24	"		16,5	46,6	30,1	8	0,27	"	
17,3	53,0	35,7	8	0,22	"		16,5	53,1	36,6	9	0,25	"	
17,3	59,8	42,5	9,5	0,22	"		16,5	58,1	41,6	10	0,24	"	
17,5	62,1	44,6	10,5	0,24	"		16,5	61,8	45,3	11	0,24	"	
17,5	68,3	50,8	13	0,26	"		16,4	66,6	50,2	12	0,24	"	
						16,5	70,2	53,7	14	0,26	"		

Salpetersaures Silber						Cyansilber-Cyankalium							
T_i	T_r	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_i	T_r	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
10,6	15,5	4,9	1	0,29	$W \leftrightarrow K$	Der Strom gab durch Heterogenität der Elektroden nach Beendigung des Versuches und bei gleicher Temperatur der Lösung eine Ablenkung von 3mm in derselben Richtung wie der Strom durch Erwärmung.	17,5	22,6	5,1	1	0,20	$K \leftrightarrow W$	Die Heterogenität der Elektroden gab, wie gewöhnlich untersucht, eine Ablenkung von 3mm in der Richtung von der kalten nach der erwärmten Lösung.
10,6	20,9	10,3	2	0,19	"		17,6	28,6	11,0	3	0,27	"	
10,6	25,9	15,3	4	0,26	"		17,6	34,6	17,0	17	0,41	"	
10,6	31,4	20,8	6	0,29	"		17,6	39,6	22,0	12	0,55	"	
10,6	36,9	26,3	8	0,31	"		17,6	43,6	26,0	15,5	0,60	"	
10,7	41,0	30,3	10,5	0,35	"		17,6	48,6	31,0	21,5	0,69	"	
10,7	46,3	35,6	12,5	0,35	"		17,7	55,3	37,6	15	0,40	"	
10,9	50,8	39,9	14	0,35	"		17,7	58,6	40,9	19	0,46	"	
10,9	56,8	45,9	17	0,37	"		17,7	63,6	45,9	12,5	0,27	"	
11,4	67,0	55,6	20,5	0,37	"		17,7	67,6	49,9	0	—		
11,7	71,1	59,4	28	0,47	"		17,7	71,1	53,4	1	0,19	$W \leftrightarrow K$	
							18,1	74,6	56,5	2	0,35	"	

Salpetersaures Silber in Cyankalium gelöst

T_i	T_e	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
10,7	20,5	9,8	16	1,63	$K \leftrightarrow W$	Der Heterogenitätsstrom entstand während der Erwärmung, ging, nachdem beide Lösungen zu gleichen Temperaturen gekommen waren, von der kalten zu der früher erwärmten und gab eine Ablenkung von 10 ^{mm} .
10,7	26,3	15,6	26	1,67	»	
10,7	32,0	21,3	32	1,50	»	
10,7	36,9	26,2	42	1,60	»	
10,7	41,3	30,6	46	1,50	»	
10,8	45,6	34,8	54	1,55	»	
10,8	50,3	39,5	62	1,57	»	
11,0	56,4	45,4	73	1,61	»	
11,2	61,0	49,8	86	1,73	»	
11,4	67,0	55,6	100	1,76	»	
12,0	71,1	59,1	111	1,79	»	

Schwefelsaures Silber.

Eine möglichst concentrirte Lösung gab jedoch zu geringe Ablenkungen am Galvanometer, um noch hiermit Messungen der elektromotorischen Kraft bei verschiedenen Temperaturen anstellen zu können. Durch Entfernung des eingeschalteten Widerstandes wurde zwar die Ablenkung größer, und so zeigte sich dann ein Strom der von der kalten zur erwärmten Lösung lief. Bei einer Temperaturdifferenz von 50° war die Ablenkung der Nadel nur 4 bis 5^{mm}.

Quecksilbersalze.

Damit das Quecksilber als Elektrode angewandt werden könnte, wurde die folgende Vorrichtung zusammengestellt. Möglichst reines Quecksilber wurde auf den Boden der Bechergläser gebracht bis zu einer Höhe von 4 bis 5^{mm} (Fig. 3 Taf. VI); eine Glasröhre, etwas höher als das Ge-

fäfs, wurde senkrecht darauf eingetaucht und durch ein Querstäbchen festgehalten. Die Flüssigkeit wurde jetzt auf das Quecksilber gegossen und ein Platindraht in das Rohr gestellt, bis zur Berührung mit dem Quecksilber. Also waren die Quecksilbersalze nur mit ihrem Metalle in Contact gesetzt.

Indessen waren die erhaltenen Resultate wenig befriedigend. Die meisten Salze wirken ein auf das metallische Quecksilber und Homogenität ist alsdann nicht zu erreichen, viele sind auch nicht zu lösen ohne Zersetzung. Ich habe nur mit dem Cyan-Quecksilber und dem Cyan-Quecksilber-Cyankalium wesentliche Versuche machen können.

Cyanquecksilber.

Eine möglichst concentrirte Lösung gestattete keine vollständige Reihe von Beobachtungen. Nach Ausschluss des eingeschalteten Widerstandes wurde bei 45° Temperaturdifferenz eine Ablenkung von nur 2^{mm} erhalten, welche einen Strom anzeigte, der von der kalten zu der warmen Lösung ging.

Cyanquecksilber-Cyankalium

T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
18,7	23,4	4,7	3,5	0,74	$K \leftrightarrow W$	Es war hier, nachdem der Versuch beendet war, bei gleicher Temperatur der Lösungen ein Strom durch Heterogenität merkbar, der eine Ablenkung von 4 ^{mm} gab in entgegengesetzter Richtung des durch Erwärmung hervorgebrachten Stroms.
18,3	29,6	11,3	8	0,71	»	
18,2	34,1	15,9	10,5	0,66	»	
18,1	39,1	21,0	13	0,62	»	
18,1	44,4	26,3	16	0,61	»	
18,1	49,6	31,5	21	0,67	»	
18,1	53,1	35,0	24,5	0,70	»	
18,1	59,6	41,5	29	0,70	»	
18,0	64,1	46,1	31	0,67	»	
18,1	69,1	51,8	35	0,66	»	
18,1	72,6	54,5	38	0,70	»	

Platinsalze.

Ich habe nur das Chlorplatin untersucht mit Platinelektroden, welche zuvor mit Salmiak in einem Platintiegel geglüht waren, damit bei dem Versuche keine fremdartige Substanz darauf vorhanden seyn konnte. Die Elektroden waren auch, nachdem sie gleichzeitig eingetaucht waren, sofort homogen.

Chlorplatin

T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
18,1	29,1	11,0	3	0,27	$K \leftrightarrow W$	Es war keine Heterogenität am Ende des Versuches merkbar.
18,1	33,6	15,5	5	0,32	"	
18,3	38,9	20,6	7,5	0,36	"	
18,4	44,6	26,2	9,5	0,36	"	
18,5	50,4	31,9	11	0,34	"	
18,5	55,6	37,1	14	0,38	"	
18,9	59,5	40,6	16	0,39	"	
19,0	64,6	45,6	18,5	0,41	"	
19,4	70,0	50,6	23	0,45	"	

Die Unregelmäßigkeit der letzten Beobachtung muß wahrscheinlich der Polarisation der Elektroden zugeschrieben werden. Dafs auch hier störende Einflüsse auftraten, war bei der siebenten Beobachtung merkbar; die Magnetnadel zeigte anfänglich eine Ablenkung in entgegengesetzter Richtung als zuvor, kam bald zum Nullpunkt der Scale, und wich sodann nach der anderen Seite ab, aber sehr wenig. Ich habe darauf die Lösung erkalten lassen bis 25° und erhielt den nämlichen Ausschlag, wie schon bei dieser Temperatur gefunden war; der Versuch wurde nun weiter fortgesetzt bei erhöhter Temperatur.

§. 3. Ueberblick über die erhaltenen Resultate.

Wie mir scheint, sind wir durch die vorstehenden Versuche einigermaassen in Stand gesetzt, die Wirkung der Wärme auf die elektromotorische Kraft in den untersuchten Fällen näher zu erörtern. Zwei Dinge treten dabei hauptsächlich in den Vordergrund, nämlich die Richtung des Stromes in dem Element und seine Intensität in Beziehung zur Temperatur. Aus den Beobachtungen ergibt sich, dafs bei den einfachen Verbindungen die Stromstärke im Allgemeinen mit der Temperatur zunimmt. Es weichen jedoch die Bleisalze von dieser Regel ab; bei ihnen erreicht der Strom ein gewisses Maximum, nimmt dann ab bis Null, um in umgekehrter Richtung wieder zu erscheinen; ebenso verhalten sich die Cyankaliumsalze, jedoch mit Ausnahme der des Quecksilbers. Das Wachsen der Intensität findet bei etlichen Salzen sehr regelmäfsig statt, so z. B. beim schwefelsauren Kupfer, Chlorzink, essigsaurer Silber. Die Zunahme der Intensität scheint dabei der Temperaturdifferenz der beiden Flüssigkeiten proportional zu seyn, da das Verhältnifs der Stromstärken bei verschiedenen Temperaturdifferenzen ziemlich genau einen constanten Werth bewahrt. Die geringen Abweichungen davon dürften unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zuzuschreiben seyn.

Meistens aber wächst die Intensität schneller als die Temperatur und wird daher die Beziehung genauer gegeben durch die bekannte empirische Formel:

$$J = at + bt^2 + ct^3 + \dots$$

worin $a, b, c \dots$ Constanten und t die Temperatur bezeichnen; nur bei kleiner Temperaturdifferenz würde man setzen können: $J = at$. Die Constanten sind aus den Beobachtungen zu bestimmen, sind aber für jedes Salz verschieden. Es ist nicht leicht zu entscheiden, ob die einfache Proportionalität übersteigende Temperaturzunahme blofs den bei den Versuchen vorkommenden Unregelmäfsigkeiten und den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern, deren Einflufs nicht zu beseitigen ist, zugeschrieben werden müsse.

So wird die Temperatur der erwärmten Lösung keines-

wegs genau durch das hineingestellte Thermometer angegeben, da die Flüssigkeit nicht umgerührt werden darf, weil dies bekanntlich schon einen Strom erzeugen kann. Um jedoch eine möglichst gleichförmige Temperatur in der Lösung zu erhalten, wurde das Gefäß mitten im Luftbade aufgestellt und von dessen Boden durch Holz getrennt. Die Erwärmung bewirkt auch durch Verdampfung eine Aenderung in der Concentration der Lösung, besonders gegen Ende des Versuchs; ich werde später zeigen, daß dieses einen Einfluß auf die Stromstärke ausüben kann. Auch locale Wirkungen, die besonders im erwärmten Gefäße stattfinden, wirken störend ein; dadurch wird die Oberfläche der Elektroden eine andere als sie zuvor war, und das muß auch die elektromotorische Kraft zwischen dieser und der Flüssigkeit abändern. Daß eine solche Wirkung ohne Zweifel die Beobachtungen beeinträchtigt haben müsse, ergibt sich aus der Heterogenität der Elektroden nach Beendigung des Versuches, als die Temperatur in beiden Lösungen wieder dieselbe geworden war; es entstand dadurch ein Strom, der anfangs durchaus nicht merklich war.

Dieser Strom, welcher dem durch Erwärmung erregten Hauptstrom in Richtung entweder gleich oder entgegengesetzt ist, und dadurch zeigt, daß er von zufälligen Ursachen abhängt, muß auch nothwendig am Ende des Versuches störend eingewirkt haben. Dadurch war es auch nicht gut möglich, jeden Versuch in umgekehrter Weise zu wiederholen, nämlich zuerst die Lösung bis zur höchsten Temperatur zu erwärmen, und dann während des Erkaltens bei einer bestimmten Temperaturdifferenz (derselben wie zuvor bei der Erwärmung) zu beobachten; denn die Heterogenität der Elektroden mußte schon vor dem Erkalten eingetreten seyn und zu einem Gegenstrom Veranlassung gegeben haben. Nur in einzelnen Fällen ist es mir gelungen übereinstimmende Resultate zu erhalten.

Auch die Polarisation der Elektroden muß in Betracht gezogen werden; durch sie wird der Hauptstrom bei erhöhter Temperatur geschwächt. Ich habe schon vorhin erwähnt,

dafs sich vielleicht hieraus einige der Unregelmäfsigkeiten erklären lassen, die sich besonders zeigten, wenn der Strom lange geschlossen blieb, obgleich die Heterogenität der Elektroden, wie sich am Ende der Versuche ergab, nur gering war. Vielleicht ist dadurch auch die Stromstärke beim schwefelsauren Zink und Zink kleiner als bei demselben Salze und amalgamirten Zink, bei welchem bekanntlich keine Polarisation stattfindet. Ebenso ist es bei Kadmiumsätzen.

Wir werden jetzt einen anderen Hauptpunkt in Betracht nehmen, nämlich die Stromesrichtung in der Lösung. Bei gewissen Reihen von Salzen geht der Strom immer von der kälteren zur wärmeren Flüssigkeit; bei anderen ist es umgekehrt, und bei noch anderen ändert sich seine Richtung abwechselnd. Diefs mufs aber zusammenhängen mit der Ursache, welche hier den galvanischen Strom hervorruft, und daher mufs es zugleich mit dieser betrachtet werden.

Dasselbe Princip, auf welchem die entsprechenden Versuche von Faraday über den Einflufs der Wärme auf die elektromotorische Kraft zwischen Metallen und Säuren beruhen, war auch der hier befolgten Methode zum Grunde gelegt. Bei gleicher Temperatur wird *caeteris paribus* die elektromotorische Kraft, welche an der einen Seite zwischen dem Metall und der Salzlösung erregt ist, im Gleichgewicht gehalten durch dieselbe Kraft an der andern Seite. Wird jetzt eine der Contactstellen erwärmt, so ist es gewissermafsen zu erwarten, dafs dadurch ein Strom in bestimmter Richtung entstehen werde. Allein es erhebt sich dabei die Frage, auf welche Weise die Wirkung der Wärme stattgefunden habe, ob die Wärme blos in Elektrizität umgesetzt sey, wie bei Erhitzung der LÖthstelle zweier Metalle, man also den beobachteten Strom als einen thermo elektrischen zwischen Metall und Flüssigkeit betrachten müsse, oder ob die Wärme zwischen diesen eine anfangs nicht vorhandene oder nicht merkbare chemische Wirkung hervorgerufen habe, die, wie in den galvanischen Elementen, von einer Elektrizitäts-Entwicklung begleitet ist.

Auch hier habe ich versucht, durch Experimente näheren

Aufschluß zu erhalten. Bei der angewandten Methode scheinen zwei Ursachen eine chemische Wirkung veranlassen zu können. Bei den Faraday'schen Versuchen waren Säuren und Metalle in unmittelbare Berührung und konnten also Salze bilden; hier war nur möglich, daß bei der Temperatur-Erhöhung basische Salze entstanden (z. B. bei den Bleisalzen, Kupfersalzen usw.). Aber es konnte auch dadurch eine chemische Wirkung hervorgerufen seyn, daß in dem Salze bei seiner Bereitung eine sehr geringe Menge Säure zurückgeblieben war. In diesem Falle hätte man gleichfalls Berührung von Metallen und Säuren und es würden bei Erwärmung die aus den Versuchen Faraday's bekannten Ströme auftreten; eine sehr geringe Menge der Säure würde schon hinreichen, an dem hier angewandten höchst empfindlichen Galvanometer sehr merkliche Ablenkungen hervorzubringen.

Diese Ursache konnte jedoch hier nicht hauptsächlich wirksam gewesen seyn, denn die durch Faraday bestimmte Richtung des Strom zwischen Metallen und Säuren ist eine andere als die, welche ich bei den nämlichen Metallen und entsprechenden Salzlösungen erhalten habe. So z. B. ist der bei Berührung von Zink mit verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure erregte Strom in Richtung gerade umgekehrt wie der, welcher bei meinen Versuchen mit Zink und schwefelsaurem Zink, salpetersaurem Zink oder Chlorzink entstand. Diesen Punkt glaubte ich durch Anwendung von Silber und salpetersaurem Silber vollständig entscheiden zu können. Durch Umschmelzen des Salzes kann man die geringste Spur von zurückgebliebener Säure ganz entfernen, und da diese Verbindung keine basische Salze bildet, auch nicht sauer reagirt, so ist hier keine chemische Wirkung denkbar. Dennoch wurde durch Erwärmung ein Strom erregt. Wollte man diesen Strom der genannten Ursache zuschreiben, so müßte man annehmen, das salpetersaure Silber sey in der Art zersetzt worden, daß die der erwärmten Elektrode am nächsten liegenden Moleküle von NO_3Ag in NO_3 und Ag zerfielen, das freie

NO_3 sich sofort mit dem Ag des anliegenden Molecüls verbinde, und sofort durch die ganze Flüssigkeit hin bis zu dem nicht erwärmten Theil der Lösung, wo denn an der Elektrode Ag abgesetzt seyn müßte. Freilich würde die Entstehung des Stromes in Uebereinstimmung seyn mit der mechanischen Theorie der Elektrolyse. Es wird nämlich zur Zersetzung der erwärmten Molecüle nicht so viel Wärme verbraucht als für die der nicht erwärmten, und dieser Ueberschufs wird in einen galvanischen Strom umgewandelt. Es läßt sich aus dieser Theorie sogar die Richtung des Stroms vorhersagen. Allein gegen diese Erklärung lassen sich wichtige Einwendungen machen. Die Molecüle müssen, damit die beschriebenen Zersetzungen und Verbindungen stattfinden können, eine bestimmte Lage gegen einander einnehmen, und hiezu ist keine angebbare Ursache vorhanden, wie bei der Elektrolyse, bei der man voraussetzen kann, daß der in die Lösung eingeführte Strom zuerst die geforderte Orientirung der Molecüle zu Wege bringt. Auch sollte dann eine ziemlich geringe Temperatur-Erhöhung (60°C.) im Stande seyn, eine Zersetzung von unorganischen Salzen zu bewirken, welche die Chemie doch als sehr standhaft kennen lehrt, wie z. B. das salpetersaure Silber, welches ohne Zersetzung geschmolzen werden kann. Außerdem hat der Strom in einzelnen Fällen gerade die entgegengesetzte Richtung von der, welche er nach dieser Theorie haben müßte; bisweilen hat er abwechselnd die eine oder andere Richtung.

Ich habe versucht, diese Theorie an der Lösung des salpetersauren Silbers zu prüfen. Es müßte nämlich, wenn der durch die Erwärmung erregte Strom lange geschlossen blieb, eine Ablagerung von Silber an der nicht erwärmten Elektrode stattfinden und diese dadurch an Gewicht zunehmen. Bei diesem Versuch habe ich die Elektroden nicht mit Kautschuckröhrchen versehen, damit die organische Substanz nicht schon eine Zersetzung des Silbers bewirke. Der Strom blieb jetzt mehrere Stunden lang geschlossen, und

nicht blofs, wie bei den früheren Versuchen, während die Intensität desselben am Galvanometer gemessen wurde.

Bei einer Temperaturdifferenz von etwa 50° C. betrug die Ablenkung der Galvanometernadel 20 bis 30 Mllm. in gleicher Richtung wie bei den früheren Versuchen mit demselben Salze. Die Heterogenität der Elektroden am Ende des Versuches verursachte einen Strom, welcher dem früheren, durch Erwärmung erzeugten, entgegengesetzt war. Aus drei, mit möglichster Sorgfalt gemachten Beobachtungen ergab sich das Gewicht

	der nicht erwärmten Elektrode		
Vor dem Versuch	7,57910 ^{grm}	0,83000 ^{grm}	7,8210 ^{grm}
Nach „ „	7,57895	7,82295	7,8200
Differenz	—0,00015	—0,00005	—0,0010
	der erwärmten Elektrode		
Vor dem Versuch	7,8840 ^{grm}	6,5652 ^{grm}	7,45710 ^{grm}
Nach „ „	7,8843	7,5671	7,54605
Differenz	+0,0003	+0,0019	—0,00105.

Hier hat also die nicht erwärmte Elektrode bei jedem Versuch etwas an ihrem Gewicht verloren, die erwärmte dagegen in den beiden ersten Versuchen ein wenig gewonnen, im dritten aber auch verloren. Allein die Abnahme ist meistens so gering, dafs sie nicht über die Gränzen der Fehler beim Abwägen hinausgeht. Ausserdem stimmt die Gewichtszunahme des erwärmten Drahts nicht überein mit der Stromesrichtung, der gemäfs eine Zunahme der nicht erwärmten Elektrode zu erwarten war. Es wird also durch die Waage nichts entschieden.

Ich habe mich darauf bemüht, mittelst chemischer Reactionen nähere Auskunft zu erhalten. Als nämlich beide Lösungen auf die Temperatur der Umgebung herabgekommen waren, habe ich die Flüssigkeit in jedem Gefäfs für sich geprüft, ob sich darin während der Stromesbildung freie Salpetersäure ausgeschieden habe, da es erlaubt war, eine solche Ausscheidung der elektrolytischen Wirkung des Stromes zuzuschreiben, um so mehr als die Lösung anfangs durchaus neutral war. Ich bediente mich hiezu der be-

kannten Indigoreaction. Die zu prüfende Lösung des salpetersauren Silbers wurde zu dem Ende mit vieler Sorgfalt abdestillirt, bei einer 80° C. nicht übersteigenden Temperatur, damit keine Spur des Salzes mit den Wasserdämpfen, welche die Salpetersäure enthalten sollten, übergeführt würden. Außerdem überzeugte ich mich noch mittelst Kochsalzlösung, dafs in dem Destillat kein salpetersaures Silber vorhanden war. Wenn jetzt freie Salpetersäure nachgewiesen werden konnte, so mußte sie von der zersetzenden Wirkung des durch die Erwärmung erzeugten Stromes herühren. Der Versuch zeigte, dafs in der erwärmten Lösung wirklich freie Salpetersäure vorhanden war, keineswegs aber in der nicht erwärmten. Das salpetersaure Silber mußte also zersetzt worden seyn, und damit überein stimmte die merkwürdige Thatsache, dafs sich in dieser Flüssigkeit sehr deutlich metallisches Silber abgesetzt hatte, zum Theil als schwarzer Niederschlag auf dem Boden und der Elektrode, wo es jedoch auch sehr schön in dendritischen Nadeln abgelagert war. Einige sehr feine Lamellen schwammen auf der Lösung. Diese Art der Ablagerung konnte aber nicht durch den Strom veranlaßt seyn, da ja seine Richtung dagegen sprach, und sie auch, wenn es der Fall gewesen wäre, im erwärmten Gefäfse stattgefunden haben müßte. Wollte man behaupten, der Strom habe nur das Wasser zersetzt und der dadurch freigewordene Wasserstoff habe das Silber aus der Lösung reducirt, so müßte dieses jedenfalls an der nicht erwärmten Elektrode abgesetzt worden seyn. Dafs übrigens der Wasserstoff für sich Silberlösungen zersetzen und metallisches Silber daraus abscheiden kann, werde ich nächstens durch einige absichtlich angestellte Versuche zeigen.

Die erwähnte Zersetzung bedarf jedoch einer Erklärung. Zu dem Ende habe ich untersucht, wie sich eine Lösung des salpetersauren Silbers verhalten würde, wenn man sie nur mit *einem* Silberdraht, also ohne galvanischen Contact, bis zu einer Temperatur von 60° bis 70° C. erwärmte. Auch jetzt wurde dendritisches Silber abgeschieden.

Eine Zersetzung des salpetersauren Silbers ist schon von Hittorf beobachtet worden¹⁾, doch nur in dem Fall, daß das Salz mit dem Metall geschmolzen wurde, während ich es nur einer ziemlich geringen Temperatur Erhöhung aussetzte. Damit nicht etwa Concentrationsströme, wie sie Bucholz beobachtete²⁾, in der Flüssigkeit durch ungleiche Erwärmung entstehen, und dadurch eine Selbstreduction veranlassen möchten, habe ich einen Versuch angestellt, bei dem die Flüssigkeit fortwährend geschüttelt wurde. Der Silberdraht hatte anfangs ein Gewicht von 7,76375 Grm. und nach dem Versuch von 7,76540 Grm.; es waren also 1,5 Millgrm. Silber ausgeschieden. Ich muß gestehen, daß eine solche Zersetzung des Silbersalzes mir sehr räthselhaft erscheint; sie bleibt aber eine chemische Thatsache und kann jedenfalls keinen Antheil an dem durch Erwärmung entstandenen Strom gehabt haben, denn ein Strom kann bekanntlich niemals durch eine locale Wirkung erregt werden.

Außer der chemischen Wirkung kann man auch die Wärme für sich als Hauptursache betrachten, und demgemäß würden die besprochenen Ströme zu den Thermoströmen gehören, erregt zwischen einem Metall und der Lösung des Metallsalzes. Schon Wild war der Meinung bei seinen früheren Untersuchungen; aber der Peltier'sche Versuch, der dieses entscheiden konnte, fehlte gänzlich. Ich hatte keine Gelegenheit denselben anzustellen, muß aber bemerken, daß wenn sich dabei an der Contactstelle von Metall und Flüssigkeit eine Temperaturveränderung zeigen würde (was mit einem viel empfindlicheren Mittel als das Thermometer, nämlich mit einem kleinen Thermo-Elemente und einem Multiplicator untersucht werden könnte) dieses dennoch herrühren könnte von elektrolytischen Vorgängen

1) Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 41.

2) Bucholz veröffentlichte 1808 die Beobachtung, daß ein Metalledraht, der eingetaucht ist in eine Lösung, welche nicht überall die nämliche Concentration besitzt, einen galvanischen Strom veranlaßt, welcher das Metall reducirt.

an den Elektroden, zumal dieser Versuch erfordert, daß ein starker galvanischer Strom durch die Salzlösung geleitet werde.

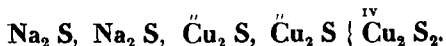
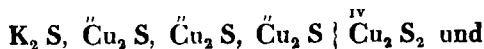
Eine tiefere Kenntniss des inneren Baus der chemischen Verbindungen wird vielleicht über die hier beobachteten Ströme Aufklärung gewähren.

Haag, Mai 1869.

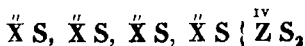
IX. *Ueber neue Schwefelsalze; von R. Schneider.*

(Dritte Abhandlung.)

Unter 6 und 7 der vorigen Abhandlung (s. diese Annalen Bd. 138, S. 299 bis 324) habe ich zwei Schwefelsalze beschrieben, deren Zusammensetzung durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden kann:



Diese Salze können als die Repräsentanten einer längeren Reihe analog constituirter Verbindungen gelten, die sämmtlich nach dem folgenden allgemeinen Schema zusammengesetzt sind:



worin X eine zweiwerthige Gruppe oder ein zweiwerthiges Element, Z dagegen eine vierwerthige Gruppe oder ein vierwerthiges Element bedeutet.

Einige Glieder dieser Reihe sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

10. Kaliumplatin-Sulfoplatinat.

Man erhält diese Verbindung mit Leichtigkeit und in reichlicher Menge, wenn man 1 bis 2 Th. Platinschwamm,

