

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Elektricität und Magnetismus

Winkelmann, Adolph August

1893

Wärme und elektrische Arbeit von Ketten

schmelzen und dadurch die Leitung unterbrechen. Diese Bleisicherungen befinden sich in Kapseln, welche aus Schiefer, Glas, Porzellan, Steingut bestehen, damit nicht durch das schmelzende Blei Feuersgefahr entsteht. Jeder durchgeschmolzene Bleistreifen lässt sich rasch durch einen gleichen, von derselben Nummer, ersetzen¹⁾.

GRAETZ.

Wärme und elektrische Arbeit von Ketten.

I. Wärme in Folge des Widerstandes.

1) RIESS²⁾ hat zuerst für die Entladung der Leydener Batterie gezeigt, dass die Erwärmung eines Drahtes bei gleicher Capacität der Batterie dem Quadrate der entladenen Elektrizitätsmenge und dem Widerstande proportional ist (für verschiedene Dimensionen und eine grosse Anzahl verschiedener Metalle). JOULE³⁾ fand für den constanten Strom der Kette, dass die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge proportional dem Quadrat der Stromstärke und dem Widerstand ist. Er nahm verschiedene Längen und Dicken von Kupferdraht, ferner Eisen und Quecksilber. E. BECQUEREL⁴⁾ und bald nach ihm LENZ⁵⁾ stellten genauere Messungen an; BOTTO⁶⁾ bestätigte die Folgerungen für specielle Fälle. — CLAUDIUS⁷⁾ behandelte die Wärmewirkung bei Entladung der Batterie nach dem Princip der Erhaltung der Energie und leitete⁸⁾ das Erwärmungsgesetz für den Strom (gewöhnlich als JOULE'sches Gesetz bezeichnet) theoretisch ab. Da die Prämissen der Ableitung durchaus unzweifelhaft sind, so haben die experimentellen Bestätigungen heutigen Tages nur noch ein untergeordnetes Interesse, so dass wir sie hier übergehen. Die Frage ist vielmehr jetzt in der Weise umgekehrt, dass man auf der experimentell ermittelten Wärmemenge absolute Bestimmungen (z. B. des mechanischen Wärmeäquivalentes) aufbaut; höchstens könnten Abweichungen vom JOULE'schen Gesetz interessiren, weil sie auf noch unbekannte Erscheinungen hinweisen würden.

2) Zwischen zwei Flächen, welche auf die resp. constanten Potentiale V_1 und V_2 geladen sind, befinde sich beweglich ein materieller Punkt, geladen mit der Elektrizitätsmenge e . Bewegt er sich von V_1 bis V_2 , so ist die elektrische Arbeit auf dem Wege $= (V_1 - V_2)e$. Folgt die Bewegung den Kraftwirkungen des Feldes (d. h. erfolgt sie von selber), so nimmt seine Geschwindigkeit zu und die elektrische Arbeit ist in kinetische Energie, d. h. in mechanische Arbeit L vollständig umgesetzt. Umgekehrt bei umgekehrter Richtung. Nimmt man an, die lebendige Kraft des Massenpunktes ändere sich nicht, sondern ihr Zuwachs werde durch reibungsähnliche Vorgänge vollständig in Wärme Q umgesetzt, so ist

$$Q = J \cdot L = J(V_1 - V_2)e. \quad (1)$$

¹⁾ Dieser Artikel über elektrische Beleuchtung ist durch ein Versehen vor dem folgenden zum Abdruck gebracht. WINKELMANN.

²⁾ RIESS, POGG. Ann. 40, pag. 342. 1837; 43, pag. 63. 1838.

³⁾ JOULE, Phil. Mag. 19, pag. 260. 1841.

⁴⁾ BECQUEREL, Ann. Chim. Phys. (3) 9, pag. 21. 1843.

⁵⁾ LENZ, POGG. Ann. 61, pag. 18. 1844.

⁶⁾ BOTTO, Arch. de l'Electr. 5. 1845.

⁷⁾ CLAUDIUS, POGG. Ann. 86, pag. 337. 1852.

⁸⁾ CLAUDIUS, POGG. Ann. 87, pag. 415. 1852.

Dabei bezeichnet J das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit¹⁾:

$$J = 41.6 \cdot 10^6 (GC^2S^{-2}/cal). \quad (2)$$

Dieser Fall tritt ein, wenn ein constanter Strom einen Leiter durchfließt. Bezeichnet J die Stromstärke, r den Widerstand, an dessen Enden der Potentialunterschied $V_1 - V_2$ besteht, C eine Constante, t die Zeit, so ist

$$\begin{aligned} Q &= C \cdot I \cdot (V_1 - V_2) t \\ &= C \cdot I^2 r \cdot t \\ &= C \cdot \frac{(V_1 - V_2)^2}{r} t. \end{aligned}$$

Misst man die Electricitätsmenge in Ampère \times Sekunde, die Potentialunterschiede in Volt, so ist

$$\begin{aligned} 1 \text{ Ampère} &= G^{\frac{1}{2}} C^{\frac{1}{2}} S^{-1} \cdot 10^{-1}, \\ 1 \text{ Volt} &= G^{\frac{1}{2}} C^{\frac{3}{2}} S^{-2} \cdot 10^8. \end{aligned}$$

Daher die JOULE'sche Wärme für resp. a Amp, v Volt, $\tilde{\omega}$ Ohm und t sec

$$\begin{aligned} Q(cal) &= \frac{a \text{ Amp} \times v \text{ Volt} \times t \text{ sec}}{4.2} \\ &= \frac{a^2 (\text{Amp})^2 \times \tilde{\omega} \text{ Ohm} \times t \text{ sec}}{4.2} \\ &= \frac{v^2 (\text{Volt})^2 \times t \text{ sec}}{4.2 \tilde{\omega} \text{ Ohm}}, \end{aligned} \quad (3)$$

und die elektrische Arbeit

$$L \text{ Ergs} = (\text{Amp})^2 \times \text{Ohm} \times \text{sec} 10^7 = 10^7 \text{ JOULE}. \quad (3a)$$

Nach (3) giebt z. B. 1 Amp in 1 Ohm, während 1 sec die Wärmemenge 0.24 cal. Setzt man endlich

$$\begin{aligned} 1 \text{ Pferdekraft} &= 1 H \cdot P = 75 \frac{\text{Krggew} \times \text{Meter}}{\text{sec}} \\ &= 736 \cdot 10^7 (GC^2S^{-3}) \\ &= 736 \cdot 10^7 \left(\frac{\text{Ergs}}{\text{sec}} \right), \end{aligned}$$

so heisst dies

$$1 H \cdot P = 736 \text{ Volt} \times \text{Amp} = 736 \text{ WATT}.$$

3) Es ist danach leicht, die Wärme sowohl, welche im ganzen Schliessungskreise einer Säule von der gesammten elektromotorischen Kraft E , wie in den einzelnen Theilen derselben entsteht, zu berechnen. Finden Verzweigungen in dem Stromkreise statt, sind aber keine inneren elektromotorischen Kräfte in denselben enthalten, so ist die Wärmemenge ein Minimum, wenn die Ströme sich nach dem OHM'schen Gesetz (KIRCHHOFF'schen Regeln) vertheilen; d. h. für jede andere Vertheilung, wobei aber dieselbe Electricitätsmenge hindurchströmen soll, wäre die Wärmemenge grösser²⁾.

4) Von der Wärmeentwicklung ist verschieden die Temperaturerhöhung; sie hängt von der Masse, der specifischen Wärme, Ausstrahlung und sonstiger äusserer Wärmeabgabe ab. Daraus erklären sich die beim Glühen von Drähten beobachteten Erscheinungen; z. B. ein in einer Glocke befindlicher Draht fängt an stärker zu glühen, wenn man die Glocke evacuirt; er wird schwächer glühend in Wasserstoff als in Luft, weil ersterer die Wärme besser abführt. Ueber die Gesetze des Glühens liegen Versuche vor von J. MÜLLER, ZÖLLNER, GROVE u. A.³⁾

¹⁾ Die Gramme-calorie soll mit cal., die Kilogramme-calorie mit Cal. bezeichnet werden.

²⁾ Vergl. MAXWELL, Electricity, § 283.

³⁾ Vergl. G. WIEDEMANN's Electricität II, § 462—469. 1883.

5) Anwendungen. HANKEL¹⁾ hat die Verlängerung von Drähten durch die Stromwärme benützt, um Ströme damit zu messen. Ein langer, verticaler Draht ist oben an einem leicht beweglichen Wagebalken befestigt, unten endet er in einer Klemmschraube. Die Drehungen des Wagebalkens werden mit Spiegel und Scala beobachtet. Da die Erwärmung vom Quadrat der Stromstärke abhängt, so bietet die Anordnung für manche Zwecke Vortheile. Neuerdings hat CARDEW sie für technische Messungen (sogenannte Hitzdrahtvoltmeter) in Anwendung gebracht. — PPAUNDLER²⁾ benutzt die in einem Draht entwickelte JOULE'sche Wärme für die Bestimmung specifischer Wärmen. Wegen der geringen Selbstinduction des Drahtes ist sie von HERTZ als Ersatz für das Dynamometer, neuerdings von Anderen zum Nachweis elektrischer Strahlung verwendet worden.

Sobald ein stromdurchflossener Draht constanten Temperaturzustand angenommen hat, so ist die ausgegebene Wärmemenge gleich der durch elektrische Arbeit in ihm erzeugten. Man kann daher die erstere aus Stromstärke und Widerstand ermitteln und darauf genaue, weil statische und relativ bequeme Messungen des Ausstrahlungsvermögens und der Wärmeleitung des umgebenden Mittels gründen. Dies hat SCHLEIERMACHER gethan³⁾. Die Resultate gehören in ein anderes Gebiet.

Das mechanische Wärmeäquivalent ist dabei als bekannt angenommen. Umgekehrt giebt die Bestimmung der JOULE'schen Wärme ein Verfahren, das mechanische Wärmeäquivalent zu ermitteln. Dies ist von QUINTUS-ICILIUS⁴⁾, H. F. WEBER⁵⁾ und neuerdings von DIETERICI⁶⁾ mit grosser Sorgfalt ausgeführt worden.

Periodisch an- und absteigende Ströme können einen Draht zum Tönen bringen⁷⁾.

6) Dass auch elektrolytische Leiter auf einer Strecke, in welcher der Strom keine Aenderungen (durch Concentrationsverschiebungen, Elektrolyse) hervorbringt, eine nach Gleichung (3) bestimmte Wärmemenge entwickeln müsse, ist wohl *a priori* zuzugeben. Die Versuche von JOULE und BECQUEREL (l. c.) können angesichts von Wärmewirkungen, welche FARRE unter gleichen Bedingungen später fand und die kaum als JOULE'sche Wärme zu deuten sind, nicht als ausreichend betrachtet werden. Diesen Versuchen gegenüber hat später JAHN⁸⁾ gezeigt, dass die JOULE'sche Wärme (wenigstens bei CuSO_4 , ZnSO_4 und SbCl_3 zwischen Sb-Elektroden) durch Gleichung (1) bestimmt ist. In der Potentialdifferenz kann dabei noch ein, aber wahrscheinlich kleiner Potentialsprung in Folge von Polarisation enthalten sein; ferner war darin bei SbCl_3 ein sicher constatirter, ziemlich starker (rascher, aber doch stetiger Abfall) in Folge eines zeitlich entstehenden Uebergangswiderstandes. Das hierdurch entstehende Potentialgefälle ist natürlich ohne Weiteres in Gleichung (1) mitzurechnen.

7) Die Wärmewirkungen des Stromes kommen als störende Elemente in Betracht bei der von vielen Beobachtern behaupteten, von Anderen widersprochenen und jetzt wohl als mindestens an der Grenze des zur Zeit mit Sicher-

1) POGG. Ann. 75, pag. 206. 1848.

2) PFAUNDLER, Wien. Akad. Ber. 1869 und 1891; pag. 352.

3) SCHLEIERMACHER, WIED. Ann. 26, pag. 287. 1885; 34, pag. 623. 1888; 36, pag. 346. 1889.

4) QUINTUS-ICILIUS, POGG. Ann. 101, pag. 69. 1857.

5) H. F. WEBER, Züricher Vierteljahrsschrift 1878, Beibl. 2, pag. 503.

6) DIETERICI, WIED. Ann. 33, pag. 417. 1888.

7) WIEDEMANN, El. II, § 470.

8) H. JAHN, WIED. Ann. 25, pag. 49. 1885; 31, pag. 925. 1887.

heit Beobachtbaren gelegen bewiesenen direkten Längenänderung, welche ein Strom in einem Draht hervorbringen soll. Auch der angegebene Einfluss des Stromes auf die Elasticität und Zerreißungsfestigkeit von Drähten gehört wohl theilweise hierher¹⁾.

II. Arbeit und chemischer Umsatz.

8) Eine galvanische Kette von der elektromotorischen Kraft E und dem inneren Widerstand R schicke durch den äusseren Widerstand r ihren Strom. Es bildet sich dann in t Secunden die JOULE'sche Wärme

$$Q = J \cdot I^2(r + R)t = J \cdot EIt = J \cdot EM$$

wenn M die durchgegangene Elektrizitätsmenge bezeichnet.

Macht man R sehr klein gegen r , so bleibt alle Wärme im Schliessungsbogen. Diese Wärme muss ihr Aequivalent haben und es lag nahe anzunehmen, dass dies in den chemischen Processen zu suchen sei, welche sich in der Kette abspielen.

Wir wollen unter M immer verstehen diejenige Elektrizitätsmenge, welche 2 *gr* Wasserstoff abscheidet (193 000 Coulombs) und sie als die elektrochemische Elektrizitätseinheit bezeichnen. Fließt diese durch ein Element hindurch, so hat sich ein bestimmter chemischer Process gleichzeitig abgespielt (z. B. im Daniell sind 64 *gr* Cu aus CuSO_4 durch Zn verdrängt worden). Vollzöge sich dieser Vorgang als (nicht gerichteter) chemischer Process, so würde es von einer gewissen Wärmetönung H begleitet sein. Vollzieht sich der Process, indem er Strom liefert, so nahm man an, dass H nicht mehr da auftritt, wo die chemischen Produkte sich bilden, sondern als Wärme im Schliessungsbogen. Daher wäre

$$Q = H = J \cdot E \cdot M.$$

Daraus folgt in Verbindung mit dem FARADAY'schen Gesetz, dass die elektromotorische Kraft einer Kette proportional sein muss der Wärmetönung, welche die chemischen Prozesse, die sich in der Kette beim Durchgang der Elektrizitätseinheit abspielen, als solche liefern würden.

Diese Auffassung hat JOULE 1841 auf experimentellem Wege zu erweisen gesucht²⁾; von HELMHOLTZ wurde sie in seiner Erhaltung der Kraft ausgesprochen; ausführlicher erörtert und strenger zu beweisen versuchte sie 1851 W. THOMSON³⁾ und auch CLAUDIUS⁴⁾ hat sie adoptirt und kurz abgeleitet.

FAVRE begann im Jahre 1854 seine thermischen Untersuchungen über die hydroelektrischen Ströme. Wenn im Folgenden die Rede ist von Wärme in der Kette, Wärme im Schliessungsbogen etc., so soll immer gemeint sein diejenige Wärmemenge, welche durch den Durchgang der elektrischen Elektrizitätseinheit hervorgebracht ist, bzw. diejenige chemische Wärme (Verbindungswärme, Wärmetönung), welche das elektrochemische Grammäquivalent (z. B. 2 *gr* H, 64 *gr* Cu etc.) bei seiner Umsetzung erzeugt.

9) FAVRE⁵⁾ zeigte zunächst mit seinem Quecksilbercalorimeter (später Calorimeterbombe genannt), dass die ganze Wärme im Stromkreis die gleiche ist, als wenn der elektrische Process als chemischer verlief. Er operirte meist mit SMEE-Elementen. Befinden sich diese in der Bombe und ist in den Stromkreis noch ein Widerstand eingeschaltet, der zunächst gleichfalls ganz in dem Calori-

¹⁾ Vergl. darüber G. WIEDEMANN, Elektr. II, § 471—481. Siehe daselbst auch die Molekularänderungen, welche nach langem Stromdurchgang beobachtet wurden.

²⁾ Phil. Mag. 19, pag. 260, 275. 1841; 20, pag. 204, 18.

³⁾ Phil. Mag. (4) 2, pag. 429. 1851.

⁴⁾ Abhandlungen, 2. Bd., pag. 222. 1867.

⁵⁾ FAVRE, Compt. rend. 39, pag. 1212. 1854.

meter liegt, so zeigt das Calorimeter eine gewisse Wärmemenge A an. Diese ist die gleiche, als wenn man das Zink sich ohne Strom auflösen lässt. Legt man den Widerstand ausserhalb der Bombe, so zeigt sie eine kleinere Wärmemenge a an; diese ergänzt sich aber mit der im äusseren Widerstand entwickelten JOULE'schen b zu A . Durchfliesst der Strom ausserhalb noch ein Voltmeter, so erhält man wieder A , wenn man die zur Zersetzung verbrauchte (wie latent gewordene) Wärmemenge c hinzufügt; z. B.

I) Säule und Leitungen ganz im Calorimeter	$A = 18796^1)$
II) Säule durch äusseres Voltmeter geleitet; Bombe giebt	$a = 11769$
Wärme für H_2O Zersetzung hinzu	$c = 6892$
	$a + c = 18661.$

10) Diese direkten Consequenzen des Princip's der Erhaltung der Energie fanden also Bestätigung. Complicationen traten aber ein, als FAVRE daran ging, zu ermitteln, wie sich die ganze Wärme auf die einzelnen Prozesse in einer Kette, in Voltametern etc. vertheile; z. B. sollte nach den THOMSON'schen Relationen in einem widerstandslosen Element gar keine Wärme mehr auftreten, sondern alle chemisch entwickelte Wärme nur als JOULE'sche Wärme im Schliessungsbogen sein. Hat das Element Widerstand (welchen FAVRE aus der Aenderung der Stromstärke durch zugefügten äusseren Widerstand berechnete), so müsste die ganze JOULE'sche Wärme der chemischen gleich sein. Dies fand sich aber z. B. für ein SMEE'sches Element nicht erfüllt²⁾; es zeigte dasselbe immer noch eine Wärmeentwicklung von etwa 4000 cal., wenn die ganze Wärme im Stromkreis 18700 betrug, d. h. für JOULE'sche Wärme ca. 14700 verausgabte waren.

Diese für den Anfang sehr räthselhafte Wärme, welche man nach FAVRE hätte auffassen können, als wenn das Element ausser dem gewöhnlichen noch einen »elektrolytischen« Widerstand ρ besässe, zeigte sich noch von mannigfachen, zuerst nicht genügend berücksichtigten Umständen³⁾ (z. B. Zinkabsatz auf dem Platin der Elemente) abhängig; später fasste er sie als eine lokale Wirkung auf, herrührend von Processen, welche dem eigentlich elektrolytischen folgen oder vorangehen. — Man könnte z. B. annehmen, dass der abgeschiedene Wasserstoff in eine andere Modifikation unter Wärmeentbindung übergehe⁴⁾.

11) Die Einzelheiten der FAVRE'schen Messungen sind z. Thl. auch wegen späterer Berichtigungen wenig übersichtlich, und wir ziehen es vor, nach einer theoretischen Behandlung auf sie zurückzukommen. Aber eine mit der H-Entwicklung, wenn auch äusserlicher, als es nach FAVRE's Darstellung scheinen kann, zusammenhängende Frage sei wegen ihrer Folgerungen noch besprochen. FAVRE verglich⁵⁾ die Wärmewirkungen der Elemente $Zn|SH_2O_4|Pt$ und $Zn|SH_2O_4|Pd$. Befinden sie sich mitsammt den Rheostaten im Calorimeter, so findet er

$Zn|SH_2O_4|Pt$ liefert 19834 cal.

$Zn|SH_2O_4|Pd$ „ 23938 „

Der Strom war so geschwächt, dass aller Wasserstoff vom Palladium absorbiert wurde.

¹⁾ Die Zahlen beziehen sich auf alte Aequivalente, der Widerstand des Voltmeters, d. h. seine JOULE'sche Wärme konnte vernachlässigt werden.

²⁾ FAVRE, Compt. rend. 46, pag. 658. 1858; 47, pag. 599. 1858; 67, pag. 1015. 1868.

³⁾ FAVRE, Compt. rend. 67, pag. 1016. 1868; 68, pag. 1306. 1869.

⁴⁾ Bestimmungen dieser Werthe auf galvanometrischem Wege vergl. BOSSCHA, POGG. Ann. 103, pag. 495. 1858; damit zusammenhängend POGG. Ann. 101, pag. 535. 1857; 105, pag. 396. 1858.

⁵⁾ FAVRE, Compt. rend. 68, pag. 1306. 1869.

Daraus folgt: der Wasserstoff, wenn er aus dem Gaszustand sich mit Palladium verbindet, entwickelt 4154 Cal. Es fragt sich nun: kommt diese Wärmemenge dem Stromkreis zu gute (als elektrische Energie) oder tritt sie einfach als lokale Wärme auf?

Käme sie dem Stromkreis zu gute, so müsste sie — bei zu vernachlässigendem Widerstand des Elementes — als JOULE'sche Wärme im Schliessungsbogen erscheinen, wenn dem nicht so ist, so tritt sie im Element auf. Er findet das Letztere. Er verbindet: $\text{Zn}|\text{SH}_2\text{O}_4|\text{Pt}$ — Rheostat — $\text{Zn}|\text{SH}_2\text{O}_4|\text{Pd}$ und misst aus dem in Smee entwickelten Wasserstoff die durchgegangenen Elektrizitätsmengen. Der Rheostat hat so viel Widerstand, dass derjenige der Elemente zu vernachlässigen ist. Rheostat und je ein Element bleiben ausserhalb des Calorimeters; einmal befindet sich der Smee, das andere Mal das $\text{Zn}|\text{SH}_2\text{O}_4|\text{Pd}$ -Element in der Bombe. Er findet:

$\text{Zn}|\text{SH}_2\text{O}_4|\text{Pd}$ in Bombe; diese giebt 8850 cal.

$\text{Zn}|\text{SH}_2\text{O}_4|\text{Pt}$ in Bombe; diese giebt 4668 cal.

Differenz 4182 cal.,

d. h. die Condensationswärme ist lokale Wärme. Sie ist, obschon mit dem eigentlichen elektrolytischen Vorgang verbunden, doch nur ein sekundärer Process.

12) Nach der gleichen Erwägung untersucht er auch andere Elemente und kommt zu der folgenden wichtigen Unterscheidung¹⁾. Es giebt drei verschiedene Prozesse:

1) Pro-elektrolytische — diese haben mit dem Strom nichts zu schaffen (etwa chemische Lösung von Zink).

2) Syn-elektrolytische: ihre Energie ist dem Stromkreis entlehnt oder kann in denselben übergeführt werden (transmissible, übertragbare Wärme) und im äusseren Kreis Wärme liefern. Als solche führt er auf Grund der Versuche an die Oxydation des Wasserstoffs im Grove.

3) Meta-elektrolytische: sie folgen auf die Elektrolyse. Sie hängen daher in gewisser, aber mehr zufälliger Weise mit ihr zusammen, aber ihre Energie kann nicht in Wärme des anderen Kreises verwandelt werden (Beispiele: Verbrennung von Wasserstoff im Stromkreis durch Wasserstoffsperoxyd, Oxydation des Wasserstoffs im Ammoniak durch den Sauerstoff bei der Elektrolyse desselben, Vereinigung von Kalihydrat mit SH_2O_4 bei K_2SO_4 -Elektrolyse, wenn beide nicht durch eine Thonzelle getrennt sind).

13) RAOULT²⁾ bestimmte die Wärme (mit der FAVRE'schen Bombe), welche in einem Platindrahte entwickelt wird; die Potentialdifferenz F an seinem Ende maass er durch Abzweigung in Daniells als Einheit; die hindurchgegangene Elektrizitätsmenge M aus der Kupferabscheidung in einem der stromliefernden Daniellelemente. Setzt man (immer wieder $M = 1$) die JOULE'sche Wärme Q

$$Q = K \cdot F,$$

so ist für $F = \text{Daniell}$, K die JOULE'sche Wärme. Er findet für alte Aequivalente $K = 23900 \text{ cal.}$

Diese Wärme bezeichnet er als VOLTA'sche Wärme. Eine direkte Vergleichung mit der aus FAVRE's Wärmetönungen berechneten chemischen Wärme (23205) zeigt eine fast vollkommene Uebereinstimmung. Indem er nun die elektromotorische Kraft einiger anderer Elemente ($\text{PbAc}_2|\text{ZnAc}_2$; $\text{AgAc}_2|\text{CuAc}_2$;

1) Compt. rend. 73, pag. 767. 1871.

2) Ann. Chim. Phys. (4) 4, pag. 392. 1865.

Pt|SH₂O₄|Zn) mit dem Daniell und die so bestimmte elektrische Kraft mit der aus den Wärmetönungen berechneten vergleicht, findet er zwar theilweise erhebliche Abweichungen, kommt aber doch zu dem Schluss, dass sie sich im Wesentlichen in der durch die Theorie gegebenen Reihe folgen und meint, dass sie im Allgemeinen wenig verschieden seien.

14) Diesen Ansichten gegenüber hob EDLUND¹⁾ hervor, dass die bisherigen Versuche nicht zu dem Schluss berechtigen, dass die galvanische Wärme der chemischen gleich sei. Er weist auf den früher²⁾ von ihm ausgesprochenen Satz hin: »Wenn ein galvanischer Strom einen Elektromotor in derselben Richtung durchläuft, wie der Strom, welcher vom Elektromotor erzeugt wird, so entsteht Absorption von Wärme; geht der Strom in entgegengesetzter Richtung, so entsteht Production von Wärme; die absorbirte resp. producirt Wärme ist proportional der durchgegangenen Stromstärke multiplicirt mit der elektromotorischen Kraft auf der Stelle, wo die Wärmeveränderung geschieht.«

EDLUND wendet diesen Satz auf frühere und eigene Versuche an. Der Satz müsste aber lauten: es wird an der Stelle, wo ein Potentialsprung stattfindet, eine durch das Produkt aus Potentialsprung und durchgegangene Elektrizitätsmenge gegebene Arbeit geleistet oder gewonnen. Ob sie aber als Wärme an dieser Stelle erscheint, oder ob sie als Arbeit etwa an einer anderen Stelle verwandelt werden kann oder endlich sonstwo als Wärme auftritt oder theils als Arbeit, theils als Wärme, ist eine ganz andere Frage. Folgen sich z. B. die metallischen Leiter *A/B/A* in einem Stromkreis, so mag an der Stelle *A/B* eine elektrische Arbeit verloren, an *B/A* eine ebenso grosse geleistet werden; beide können sich doch kompensiren, wie die Arbeiten im aufsteigenden und absteigenden Schenkel eines Hebbers, der mit reibungsloser Flüssigkeit gefüllt sei. Der Potentialsprung bedingt noch keine Wärmeproduction an der betreffenden Stelle³⁾. Eine nothwendige Beziehung zu reversibeler Wärme folgt nur aus thermischen Veränderlichkeiten⁴⁾. — Wenn andererseits in einem widerstandslosen Daniellelement Elektrizität von niederem auf höheres Potential gebracht wird, so wird dazu eine entsprechende elektrische Arbeit verbraucht und diese kann im äusseren Kreise entweder als Wärme oder als Arbeit oder in beiden Formen erscheinen. Die Bestandtheile des Daniell verlieren diese Energie — thermometrisch nachweisbare Wärme braucht aber in ihm nicht zu entstehen; ja sie wird auch nicht entstehen, wenn alle Wärme in elektrische Energie übergeht. Aber gerade um die doch im Allgemeinen auftretende Wärme dreht sich die Frage. — Ich bin auf diese Frage bei dieser Gelegenheit eingegangen, weil der gleiche Schluss (z. B. zur Ableitung der PELTIER'schen Wärme meist in der Absicht, aus ihr die wahre Potentialdifferenz zweier Metalle zu berechnen) noch heute vielfach gezogen ist⁵⁾.

15) Im Jahre 1878 hat der Berichterstatter die gleiche Frage von anderen Gesichtspunkten aus angegriffen⁶⁾. Die potentielle chemische Energie, welche beim Zustandekommen einer chemischen Vereinigung verschwindet, tritt für gewöhnlich als Wärme auf, d. h. sie verwandelt sich in die kinetische Energie

1) EDLUND, POGG. Ann. 159, pag. 420. 1876.

2) EDLUND, POGG. Ann. 137, pag. 481. 1869.

3) BRAUN, Ber. Berl. Acad. 291. 1885.

4) Vergl. u. A. BRAUN, WIED. Ann. 33, pag. 337. 1888.

5) Vergl. z. B. MASCART und JOUBERT, Electricité. T. I, pag. 275. Paris 1882 im Anschluss an MAXWELL, Electricity, § 248. 1873.

6) BRAUN, WIED. Ann. 5, pag. 182. 1878.

von Molekularbewegung. Diese Umsetzungsart erfolgt aber auch dann, wenn Gelegenheit gegeben wäre (wie bei den Explosionen einer Gasmaschine), dass die potenzielle chemische Energie direkt in mechanische Arbeit sich verwandeln könnte. Der Annahme lokaler, oft enormer Temperatursteigerungen, welche erst durch Leitung und Mischung sich ausgleichen, kann sich auch der Chemiker bei den Reactionen, welche er vornimmt, nicht entziehen. Nimmt man daher an, dass auch bei den chemischen Umsetzungen in einer Kette, welche ja doch durch allmähliche Herabsetzung der Stromstärke continuirlich den rein chemischen Processen beliebig genähert werden können, die gleiche Umwandlungsart erfolgt, so muss man schliessen, dass man diese Wärme nicht vollständig in mechanische Arbeit umsetzen kann. Nur ein Theil ist in Arbeit verwandelbar, ein Theil wird in Wärme übergeführt. Nur bis zu demselben Betrag, bis zu dem man mechanische Arbeit aus dem chemischen Vorgang gewinnen könnte, kann auch elektrische Energie daraus erhalten werden¹⁾; der Rest bleibt Wärme und bildet einen Theil der früher als sekundäre Wärme bezeichneten. Diese ist daher nichts Zufälliges, sondern etwas nothwendig mit jedem solchen elektrischen Process Verbundenes. In polarisationsfreien Ketten kann nun bei Entstehen der Verbindungen elektrische Energie (mechanische Arbeit) gewonnen werden, umgekehrt durch Zuführen derselben mechanischen Arbeit die Verbindung wieder zersetzt werden. Aus dieser Thatsache müssen wir schliessen, dass die Vorzüge umkehrbar sind. Dies ist eine Möglichkeit, sie umzukehren; in vielen Fällen könnten wir sie auch theoretisch (durch Dissociation) umkehren. Denkt man, der molekulare Process spiele sich nur ab zwischen zwei Temperaturen t und T , so könnte man von der bei T zugeführten Wärmemenge Q nur umwandeln in Arbeit

$$Q - q = Q \left(1 - \frac{T}{t}\right).$$

Der Process verlaufe continuirlich, anfangend mit der Temperatur t ; dann entstehe die Wärmemenge δq_1 bei einer etwas erhöhten Temperatur t_1 , nachher δq_2 bei t_2 u. s. f. und so gehe es fort, bis die Temperatur wieder t geworden (die Verbindung vollständig gebildet ist), so kann die Arbeit nur gewonnen werden

$$\text{von der ersten Wärmemenge: } \delta l_1 = J \cdot \delta q_1 \left(1 - \frac{t}{t_1}\right)$$

$$\text{von der zweiten Wärmemenge: } \delta l_2 = J \cdot \delta q_2 \left(1 - \frac{t}{t_2}\right)$$

etc.

$$\begin{aligned} \text{d. h. in Summa } \frac{1}{J} L &= \sum \delta q - t \sum \frac{\delta q}{t} \\ &= Q - t \sum \frac{\delta q}{t} \end{aligned}$$

Bezeichnet T die höchste Temperatur, welche überhaupt vorkam, so ist der grösste denkbare Werth

$$L = JQ \left(1 - \frac{t}{T}\right),$$

so dass

$$\frac{1}{J} L = Q - t \sum \frac{\delta q}{t} < Q \left(1 - \frac{t}{T}\right).$$

Wir wollen dies schreiben

$$L = J \cdot x \cdot Q,$$

¹⁾ Vergl. darüber WIED. Ann. 5, pag. 198. 1878.

wo Q die Verbindungswärme, x einen echten Bruch darstellt. Ich habe ihn als elektromotorischen Nutzeffekt, L als mechanische Arbeitsfähigkeit bezeichnet.

16) In den meisten Ketten verlaufen mindestens zwei chemische Prozesse; die beiden Elektroden hat man mit ihren chemischen Vorgängen dann als zwei sich entgegenarbeitende Maschinen zu betrachten. Unterscheiden wir sie durch die Indices 1 und 2, so ist

$$\begin{aligned} L_1 &= J \cdot x_1 Q_1 \\ L_2 &= J \cdot x_2 Q_2 \\ L_1 - L_2 &= M \cdot E = J(x_1 Q_1 - x_2 Q_2). \end{aligned}$$

Darin bedeutet E die elektromotorische Kraft der Kette, M wieder die chemische Elektrizitätseinheit. Die rechte Seite der Gleichung kann $\geq Q_1 - Q_2$ sein. Früher betrachtete man nur diejenigen Ketten als frei von secundären Processen, wo

$$ME = J(Q_1 - Q_2)$$

ist, und da dies zufällig gerade für den meist untersuchten Daniell beinahe genau zutrifft, so war dies wohl der Hauptgrund, warum man den Thatsachen nicht gleichmässig Gerechtigkeit widerfahren liess.

Für den Daniell sind die Wärmemengen (für $M = 1$) $Q_1 - Q_2 = 50\,000$ cal. $= 100 \frac{\text{Cal.}}{2}$. Drückt man daher alle Wärmetönungen in halben Kilogrammmcalorien aus, so wird der Daniell $= 100$ und allgemein in diesem Maasse (mit Unterdrückung des Faktors J)

$$E = x_1 Q_1 - x_2 Q_2.$$

Je nachdem nun $E \geq Q_1 - Q_2$ ist, d. h. die elektrische Arbeit des Elementes \geq als die Wärmetönung, wird bei seiner Thätigkeit (von JOULE'scher Wärme abgesehen) das Element sich abkühlen, keine Temperaturänderung zeigen oder sich erwärmen. Aber auch wenn $E = Q_1 - Q_2$ ist, so ist zwar in Summa im Element keine Wärme verbraucht worden oder entstanden, in Wirklichkeit aber müssen, wenn die Betrachtungen richtig sind, an jeder Elektrode noch Wärmemengen auftreten, nur sind beide zufällig entgegengesetzt gleich. Auf die experimentelle Prüfung soll später eingegangen werden.

17) HELMHOLTZ¹⁾ ist 1882 durch allgemeine Erwägungen zu dem gleichen Resultate gelangt. Der Zustand eines Systems sei durch die Temperatur t und eine Anzahl unabhängiger Parameter p_a bestimmt; ist U seine innere Energie, dQ eine für eine unendlich kleine Aenderung zugeführte Wärmemenge, so ist

$$JdQ = \frac{\partial U}{\partial t} dt + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a \right) dp_a,$$

wo $P_a dp_a$ die ganze bei der Aenderung dp_a zu erzeugende, frei verwandelbare Arbeit bedeutet. Sind die Aenderungen umkehrbar und bedeutet S die Entropie des Systems, so ist

$$\frac{dQ}{t} = dS = \frac{\partial S}{\partial t} \partial t + \sum \frac{\partial S}{\partial p_a} dp_a.$$

Aus beiden Gleichungen folgt

$$\begin{aligned} J \cdot \frac{\partial S}{\partial t} &= \frac{1}{t} \frac{\partial U}{\partial t} \\ J \cdot \frac{\partial S}{\partial p_a} &= \frac{1}{t} \left(\frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a \right). \end{aligned}$$

¹⁾ HELMHOLTZ, Sitzber. Berl. Akad. 1882; pag. 7, Math. nat. Mittheilungen.

Daher ist

$$P_a = \frac{\partial}{\partial p_a} (JtS - U).$$

Setzt man

$$F = U - JtS,$$

so ist F , da U und S es sind, eine eindeutige Function von t und den Parametern p_a . Der absolute Werth der beiden Grössen Energie und Entropie ist je noch mit einer unbekanntenen additiven Constante behaftet. Nur die Aenderungen beider Grössen sind bekannt; bezeichnet z. B. q die Wärme, welche die Kette bei der Temperatur t an die Umgebung abgibt oder von ihr entlehnt, so ist die entsprechende Entropieänderung q/t und daher $t \cdot S = q$. Die Grösse F nennt HELMHOLTZ die freie Energie; alle frei verwandelbare äussere Arbeit, speciell also auch die aus der Stromquelle zu erzielende mechanische Arbeit, d. h. die elektrische Energie ist durch die Aenderungen der Function F bestimmt. Geht also z. B. die Elektrizitätsmenge M durch eine Kette hindurch, und habe sich dadurch die innere Energie um U , die Entropie um S geändert, so ist die elektrische Arbeit

$$L = E \cdot M = U - JtS.$$

$U = J \cdot Q$ wird im Wärmemaass durch die Wärmetönung gemessen, so dass also auch hiernach

$$L = EM = J(Q - tS) = J(Q - q)$$

wird. Der Ausdruck ist der gleiche und der Begriff der HELMHOLTZ'schen freien Energie deckt sich mit dem, was ich mechanische Arbeitsfähigkeit genannt hatte. Der Unterschied besteht lediglich darin, dass nach der Ansicht des Verfassers das q herrührt von den früher erörterten, supponirten Processen und daher immer bei einem einzigen chemischen Process wesentlich positiv sein sollte, während HELMHOLTZ über seinen Ursprung gar keine Annahme macht.

18) HELMHOLTZ leitet aber sowohl aus der freien Energie, als auch auf einem andern, direkten Wege eine Beziehung ab zwischen der verhältnissmässig leicht zu beobachtenden thermischen Veränderlichkeit eines Elementes und derjenigen Wärmemenge, welche beim Stromdurchgang als nicht in Arbeit verwandelbare Wärme im Element bleiben muss. Letztere folgt der Bedeutung der Grösse nach unmittelbar als

$$L - U.$$

Sie ergibt sich aber auch als

$$t \cdot \frac{\partial E}{\partial t} \cdot M = J \cdot q.$$

Es folgt leicht aus der Gleichung

$$\begin{aligned} dQ &= \alpha dt + \beta dM, \\ dU &= dQ - E dM, \end{aligned}$$

wenn man beachtet, dass dQ/t und dU vollständige Differentiale sind.

Diese Relation, wonach die nicht verwandelte Wärme denselben Ausdruck annimmt, wie er für die PELTIER'sche Wärme gilt, hat den grossen Werth, dass man die Wärme durch sekundäre Prozesse trennen kann von der, mit dem Vorgang selber nothwendig verbundenen Entstehung nicht verwandelter Wärme. Ueber seine Ableitung sei auf HELMHOLTZ l. c. verwiesen; eine sehr einfache Ableitung aus den Gleichungen des Berichterstatters vergl. WÜLLNER, Lehrbuch, IV. Bd. pag. 1168. 1886.

19) Experimentelle Prüfungen der Theorie der Nutzeffekte. BRAUN hat eine grosse Zahl von Ketten, welche nach dem Typus des Daniell gebaut waren,

auf ihre elektromotorische Kraft untersucht und die beobachteten Werthe mit den nach THOMSON's Theorie berechneten verglichen¹⁾. Die Bestimmungen geschehen theils mit dem Quadrantelektrometer, theils durch Vergleichung mit einem DANIELL'schen Element (DANIELL \pm Kette); in manchen Fällen, wo es besonders wichtig erschien, durch Vergleichung mit schwächeren constanten Ketten, so dass der resultirende Strom im untersuchten Element immer in derjenigen Richtung floss, welche auch das allein arbeitende (bloss durch Widerstände geschlossene) Element geben würde. Ob störende Polarisation eintreten würde für Ströme der benutzten Dichte, wurde besonders geprüft. Sie würde nur in Betracht kommen bei Eisensalzen (ändert dort aber an den Schlussfolgerungen nichts), ferner bei Gold- und Platinchlorid. Die Ketten mit Magnesium lassen wir, da sie der Verfasser von vornherein von der Discussion ausgeschlossen hat, hier ganz bei Seite. Wir geben nur die wesentlichsten Resultate, wegen Details auf die Originalabhandlungen verweisend. Die chemischen Zeichen sind stets so angeordnet, dass der Strom durch die Kette von links nach rechts geht. E bedeutet mit Elektrometer, M mit Multiplicator beobachtet; $\frac{1}{10}$ dass die Lösung ($\frac{1}{2}$ Grammäquivalent, z. B. 31·8 gr metallisches Kupfer im Liter) auf das zehnfache verdünnt war. Da das Metall der Lösung und der Elektrode identisch war, brauchen nicht beide angeführt zu werden.

Sulfate.

	Elektrom.	Multiplic.	berechnet	Differenz
ZnSO ₄ CuSO ₄	—	98·9	100	— 1·1
Zn amalgamirt	—	100	100	—
CdSO ₄ CuSO ₄	67·4	68·5	67	+ 0·4 bis 1·5
Cd amalgamirt	—	66 bis 67	—	—
CdSO ₄ $\frac{1}{10}$	70·0	—	—	—
CdSO ₄ $\frac{1}{10}$ CuSO ₄ $\frac{1}{10}$	67·3	—	—	—
CdSO ₄ FeSO ₄ ²⁾	9·3	6 bis 13	— 7·2	+ 13 bis 21
ZnSO ₄ FeSO ₄	36·5	38 bis 40	+ 26	+ 14 bis 16
FeSO ₄ CuSO ₄ ³⁾	—	58·6	74·4	— 15·8
ZnSO ₄ Ag ₂ SO ₄ ³⁾	135·7	135·3	171·2	— 35·7
CdSO ₄ Ag ₂ SO ₄ ³⁾	103·4	103·6	138·2	— 34·7
CuSO ₄ Ag ₂ SO ₄	33·6	—	71·2	— 37·6

Nitrate.

	Elektrom.	Multiplic.	berechnet	Differenz
Zn(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂	—	89·8	100·4	— 10·6 bis — 14
Cd(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂	—	65	67·2	— 1·4
Zn(NO ₃) ₂ Cd(NO ₃) ₂	—	24	33·2	— 9·2
Zn(NO ₃) ₂ AgNO ₃	—	130 bis 133	171·6	— 41 bis — 93
Cd(NO ₃) ₂ AgNO ₃	102·7	105·3	138·4	— 35·7
Cu(NO ₃) ₂ AgNO ₃	—	39·5	71·2	— 31·7
Pb(NO ₃) ₂ AgNO ₃	—	85·7	102·4	— 16·7

¹⁾ BRAUN, WIED. Ann. 16, pag. 561. 1882.

²⁾ Eisen sollte negativer Pol sein, ist aber positiver Pol.

³⁾ Verdünnte H₂SO₄ dazwischen geschaltet.

Acetate.

	Elektrom.	Multiplic.	berechnet	Differenz
Zn Ac Cu Ac	—	96 bis 97	100·8	— 3·6
Zn amalgamirt	—	99·2	—	— 1·6
Cd Ac Cu Ac	—	67·4 bis 68·2	71·4	— 3·6
Zn Ac Cu Ac	—	30·5	30	0
Zn Ac Pb Ac	49·1	49 bis 52	70	— 19
$\frac{1}{10}$ $\frac{1}{10}$	52·0	—	—	—
Cd Ac Pb Ac	21·7	20·6	40·4	— 18·7
$\frac{1}{10}$ $\frac{1}{10}$	21·7	—	—	—
Pb Ac Cu Ac	44·7	45·6	31·0	+ 14·0
$\frac{1}{10}$ $\frac{1}{10}$	45·4	—	—	—

Chloride.

	Elektrom.	Multiplic.	berechnet	Differenz
Zn Cl ₂ Cu Cl ₂ ¹⁾	—	90 bis 97	100·6	—
Cd Cl ₂ Cu Cl ₂	—	69·5	67·2	+ 2·3
Zn Cl ₂ Cd Cl ₂	—	26·0	33·4	— 7·4
Zn Cl ₂ HCl Pt Cl ₄	150·3	131·3	141·4	—
Cd Cl ₂ HCl Pt Cl ₄	127·5	105 bis 112	108	—
Zn Cl ₂ HCl Au Cl ₃	171·4	163·7	183·6	—
Cd Cl ₂ HCl Au Cl ₃	143·3	133·5	150·2	— 6·9
Pt Cl ₄ Au Cl ₃	13 bis 16	20·7	42·2	—

Jodide und Bromide.

	Elektrom.	Multiplic.	berechnet	Differenz
Zn Br ₂ Cu Br ₂	—	103	100·4	+ 2·6
	—	108 ²⁾	—	+ 7·6
Zn Br ₂ Cd Br ₂	—	23·0	33·2	— 10·2
Zn J ₂ Cd J ₂	—	23·5	33·2	— 9·7

20) Die Zahlen zeigen, dass die THOMSON'sche Theorie den Thatsachen nicht entspricht³⁾. Die Ketten mit den Sulfaten und Acetaten von Zn, Cu und Cd genügen zwar scheinbar der Theorie. Wir wollen für den Augenblick annehmen, dies rühre daher, dass, wie die Theorie es will, die ganze chemische Energie in elektrische übergehe. Combinirt man aber die Acetate und genannten Metalle mit PbAc₂ so zeigt die Beobachtung.

	Elektrische Kraft
ZnAc ₂ PbAc ₂	49·1 bis 52
CdAc ₂ PbAc ₂	21·1 bis 22·2
PbAc ₂ CuAc ₂	43·8 bis 46·4

Rechnet man nun hieraus, welche Wärmetönung der Bildung von PbAc₂ nach THOMSON's Theorie beizulegen wäre, so ergibt sich PbAc₂ = 145·5 bis 152·8, rund also 150, während direkt beobachtet nur 131·6 ist. Die Bildung von Bleiacetat müsste also eine grössere elektrische Arbeit liefern, als der Wärmetönung äquivalent ist. Und da Pb in zwei der Elemente positiver, im dritten negativer Pol ist, so müsste die Bildung sowohl, wie die Zerlegung des Salzes

¹⁾ Das Cu übergiesst sich rasch mit Chlorür.

²⁾ Cu längere Zeit in der Lösung gestanden.

³⁾ Wir verweisen auch auf die Versuche von ALDER WRIGHT, Phil. Mag. (5) 14, pag. 188. 1882. F. STREINTZ, Wien. Ber. 77 (2). 1878.

eine grössere Arbeit liefern resp. konsumiren als der Wärmetönung entspricht. Da sich endlich für die benutzten Ströme, selbst nach 24stündigem Stromschluss keine grössere Polarisation findet als 0·001 Daniell entspricht, so kann man auch diese nicht zur Erklärung heranziehen.

Zu ganz dem gleichen Schluss führen die Combinationen von Cd, Cu, Znsulfat mit Ag_2SO_4 .

Nimmt man in Consequenz davon an, dass jede Wärmetönung sich nur mit einem Bruchtheil ihres Werthes an der Strombildung betheilige, so dass man also setzt

$$E = x_1 Q_1 - x_2 Q_2,$$

so kann man nun auch die Arbeitsfähigkeit $x_1 Q_1$ eines Processes wenigstens in Grenzen einschliessen, indem man z. B. der Reihe nach $x_2 Q_2 = Q_2$, $\frac{1}{2} Q_2$ und 0 setzt. Dabei wählt man zweckmässigerweise Q_2 klein.

21) Man kann aber für eine Anzahl von Processen auch die Arbeitsfähigkeit direkt bestimmen¹⁾, nämlich für Ketten, in denen nur ein chemischer Process sich abspielt. Solche sind z. B. $\text{Ag}|\text{AgJ}|\text{J}|\text{C}$, $\text{Pb}|\text{PbBr}_2|\text{Br}|\text{C}$ etc. Man erhält solche, wenn man die betreffenden Metalle in Jod oder Brom eintaucht. Die Metalle überziehen sich in längerer oder kürzerer Zeit mit einer Schicht des Haloidsalzes; die Combination strebt einem constanten Werth zu, demselben, welchen man erreicht, wenn man sie direkt mit den chemisch auf anderem Wege gebildeten Haloidsalzen herstellt. Wegen der Vorsichtsmaassregeln, welche dabei zu beachten sind, muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Hat man so die Arbeitsfähigkeiten für einige Prozesse ermittelt, so giebt die Combination mit wässrigen Elektrolyten (wie in der PINKUS'schen AgCl -Kette oder im LATMER-CLARK-Element) auch die Arbeitsfähigkeit dieser. Wie weit die Uebereinstimmung der so, aus mehreren, oft (bei den schlecht leitenden trockenen Ketten) ziemlich schwierigen Bestimmungen erhaltenen Zahlen geht, zeigt folgendes Beispiel:

$$\begin{aligned} x_1 \cdot \text{CdBr}_2, \text{aq} - x_2 \cdot \text{Hg}_2\text{Br}_2 &= 70 \\ x_1 \cdot \text{CdBr}_2, \text{aq} - x_3 \cdot \text{Ag}_2\text{Br}_2 &= 53 \cdot 2 \\ x_3 \cdot \text{Ag}_2\text{Br}_2 &= 84. \end{aligned}$$

Daraus berechnet sich $x_2 \cdot \text{Hg}_2\text{Br}_2 = 60 \cdot 2$ für die nasse Kette; direkt beobachtet ist für die trockene 58—63. Nach THOMSON's Theorie sollte es = 98²⁾ sein.

So ergibt sich die folgende Tabelle für die Wärmetönungen, Arbeitsfähigkeiten und Nutzeffekte.

	Wärmetönung Q	Arbeitsfähigkeit $x \cdot Q$	Nutzeffekt x
$(\text{Zn}, \text{Cl}_2, \text{aq})$	225·6	195	0·86
$(\text{Cd}, \text{Cl}_2, \text{aq})$	186·5	159·4	0·83
$(\text{Ag}_2, \text{Cl}_2)$	117·5	97	0·83
$(\text{Cu}, \text{Cl}_2, \text{aq})$	125·4 ³⁾	99·2	0·79
$(\text{Fe}, \text{Cl}_2, \text{aq})$	199·9	150·8	0·75
$\frac{2}{3}(\text{Au}, \text{Cl}_3, \text{HCl}, \text{aq})$	42·4	24	0·57
$(\text{Hg}_2, \text{Cl}_2)$	125·2	94	0·75
$\frac{1}{2}(\text{Pt}, \text{Cl}_4, \text{HCl}, \text{aq})$	84·6	41·4	0·49

¹⁾ BRAUN, WIED. Ann. 17, pag. 593. 1882.

²⁾ Mit Zugrundelegung der von NERNST neu bestimmten Wärmetönung (Zeitschr. für physik. Chemie 2, pag. 22. 1888; vergl. daselbst auch J. THOMSON, pag. 22).

³⁾ Die Zahl bezieht sich wahrscheinlich auf Kupferchlorür, mit dem sich das Kupfer rasch überzieht.

	Wärmetönung Q	Arbeitsfähigkeit $x \cdot Q$	Nutzeffekt x
(Zn, Br ₂ , aq)	181·9 ¹⁾	167	0·92
(Cd, Br ₂ , aq)	148·8	138	0·91
(Ag ₂ , Br ₂)	90·8	85	0·94
(Pb, Br ₂)	128·9	118	0·91
(Cu, Br ₂ , aq)	81·6	63	0·77
(Hg ₂ , Br ₂)	98·0	63	0·63
(Zn, J ₂ , aq)	121·1 ²⁾	118	0·97
(Cd, J ₂ , aq)	87·9	92·5 bis 95	1·05 bis 1·08
(Ag ₂ , J ₂)	55·2	60	1·09
(Hg ₂ , J ₂)	56·8	48	0·86

22) Wir wollen noch eine Reihe von Combinationen anführen, in welchen die elektromotorischen Kräfte grösser sind, als der Wärmetönung entspricht, d. h. welche unter gleichzeitiger Abkühlung arbeiten. Es sind dies namentlich die Combinationen mit Quecksilberhalogenen (für letztere die NERNST'schen Wärmetönungen zu Grunde gelegt)

	beobachtet	berechnet
Zn ZnCl ₂ Hg ₂ Cl ₂ Hg	101·0	100·4
Zn ZnBr ₂ Hg ₂ Br ₂ Hg	104·0	85·3
Zn ZnJ ₂ Hg ₂ J ₂ Hg	70·0	64·2
Cd CdCl ₂ Hg ₂ Cl ₂ Hg	65·4	61·3
Cd CdBr ₂ Hg ₂ Br ₂ Hg	75·0	54·4
Cd CdJ ₂ Hg ₂ J ₂ Hg	44·5	31·0
Cu CuBr ₂ Hg ₂ J ₂ Hg	0	—15·0

Von besonderem Interesse ist die letzte Kette; sie liefert keinen Strom und würde sich bei Stromdurchgang doch abkühlen, wenn der Strom von links nach rechts sie durchflösse.

Zum Schluss geben wir eine schematische Uebersicht der Arbeitsfähigkeiten. Aus ihnen berechnet sich sofort durch Subtraction die elektromotorische Kraft einer umkehrbaren Kette. Für die Sulfate, Nitrate und Acetate können nur Grenzwerte ermittelt werden.

	Cl ₂	Br ₂	SO ₄	N ₂ O ₆	Ac ₂	J ₂
Zn	195	167	176 bis 127	160 bis 127	wahrscheinlich wie bei den Nitraten	118
Cd	150	138	143 „ 104	} 133 „ 100		94
Fe	151	—	} 136 „ 95			} 119 „ 85
Pb	—	118		} 76 „ 36		
Cu	99	63	—			—
Ag ₂	97	85	—	—		60
Hg ₂	94	63	—	—		48
Pt $\frac{1}{2}$	41	—	—	—		—
Au $\frac{2}{3}$	24	—	—	—	—	

23) Kritik der Versuche. 1) OSTWALD³⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, dass die als Nutzeffekt bezeichneten Brüche für Sulfate, Nitrate und Acetate nicht frei von Willkür sind; man müsste z. B. statt, wie es der Verfasser gethan hat, mit

¹⁾ Brom flüssig.

²⁾ Jod fest.

³⁾ OSTWALD, Allg. Chemie, II, pag. 519. 1887.

(Cu, O, SO₃ aq) zu rechnen die Wärmetönung (Cu, SO₄ aq), welche aber nicht bekannt ist, nehmen, um sie mit den Chloriden in Parallele zu stellen. Dieser Einwand ist berechtigt; frei davon sind aber, wie auch OSTWALD hervorhebt, die direkt ermittelten Arbeitsfähigkeiten.

2) G. WIEDEMANN¹⁾ hat eine Anzahl weiterer Bedenken erhoben, von denen die beiden wesentlichsten hier besprochen werden sollen. Nämlich

a) In den Zahlen für die Wärmetönungen bei der Bildung von Salzen ist auch die Trennungswärme bei der Zerlegung eines Metallmoleküles in seine Atome enthalten. Es ist nun fraglich, ob diese Trennungsarbeit der Metallatome als elektrisch verwertbare Arbeit zu rechnen ist oder nicht. Abgesehen davon, dass die ganze Fragestellung durch Hereinziehen solcher, doch recht hypothetischer Vorstellungen zu leicht aus dem Gebiete des Thatsächlichen verschoben wird und auch THOMSON's Theorie davon absah, ist dagegen Folgendes zu erinnern: bei Quecksilber (ich will von den erst neuerdings gewonnenen Thatsachen, welche sich auf die Dampfdichte anderer Metalle, kryoskopisches Verhalten der Amalgame beziehen, ganz absehen) hatte man zur Zeit, als die Versuche angestellt wurden, Grund zu der Annahme, dass es im flüssigen Zustand als einatomig enthalten sei; für seine Haloidsalze sind aber direkte Bestimmungen der Arbeitsfähigkeit ausgeführt und geben eine sehr erhebliche Abweichung von den Verbindungswärmen. — Vor allem hat G. WIEDEMANN übersehen: wollte man in dem angeführten Grunde die Abweichungen suchen, so müssten die Arbeitsfähigkeiten desselben Metalles gegen verschiedene Halogene sich um eine constante Grösse unterscheiden. Dies ist aber nicht der Fall, wie die Zusammenstellung in der folgenden Tabelle (letzte Spalte) zeigt.

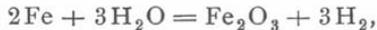
	Wärmetönung Q	Arbeitsfähigkeit L	Differenzen $Q - L$		Wärmetönung Q	Arbeitsfähigkeit L	Differenzen $Q - L$		
(Hg ₂ , Cl ₂) .	125·2	94	31	31·2	(Zn, Cl ₂ , aq) .	225·6	195	28	30·3
(Hg ₂ , Br ₂) .	98	63			(Zn, Br ₂ , aq) .	181·9	167		
(Hg ₂ , J ₂) .	56·8	48	15	8·8	(Zn, J ₂ , aq) .	121·1	118	49	3·1
(Ag ₂ , Cl ₂) .	117·5	97	12	20·5	(Cd, Cl ₂ , aq) .	186·5	159·4	21·4	27·1
(Ag ₂ , Br ₂) .	90·8	85	25	5·8	(Cd, Br ₂ , aq) .	148·8	138		
(Ag ₂ , J ₂) .	55·2	60			—	4·8	(Cd, J ₂ , aq) .	87·9	94

Auch die Differenz zwischen den Arbeitsfähigkeiten von den Verbindungen je desselben Metalles mit Chlor, Brom, Jod ist nicht constant. Damit allein schon fällt auch die Möglichkeit weg, die Trennungswärme der Metalloidmoleküle etwa in der gleichen Weise heranziehen zu wollen.

b) Dass die Konzentrationsunterschiede und die ihnen entsprechenden Wärmevorgänge, welche nach WIEDEMANN's Ansicht nicht genügend beachtet sind, zur Erklärung nicht ausreichen, geht aus den vielen Beobachtungen mit geänderter Concentration (einige sind auch oben angeführt) hervor. — Secundäre Prozesse, auf welche WIEDEMANN hinweist, können auch nicht die Ursache sein; um diesem Einwand vorzubeugen, hatte der Verfasser die vielfachen und von vornherein sonst unnöthig erscheinenden Kontrollversuche mit angeführt, wonach demselben Process, mag er in Bildung oder Zersetzung des Salzes bestehen, die gleiche Arbeitsfähigkeit (Beitrag zur elektromotorischen Gesamtkraft) beizulegen ist. Dies widerspricht aber der Natur des sekundären Processes, dieser ist einseitig, kann nicht rückläufig sein; wenn z. B. aus FeSO₄, aq sich elektrolytisch Eisen abscheidet, welches das Wasser zersetzen mag und man wollte rechnen mit den

¹⁾ G. WIEDEMANN, Elektrizität, II, pag. 892.

Wärmemengen, wie sie entsprechen 1) dem primären Process ($\text{Fe}, \text{SO}_4 \text{ aq}$);
2) etwa dem Vorgang



so kann nicht der gleiche Vorgang eintreten, wenn sich SO_4 an einer Eisen-
elektrode abscheidet. Dort könnte stattfinden entweder der glatte Process
 $\text{Fe} + \text{SO}_4 = \text{FeSO}_4$ oder daneben ein Zerfall von SO_4 in $\text{SO}_3 + \text{O}$. Man muss
zu ganz willkürlichen Annahmen seine Zuflucht nehmen und es wird schwer sein,
gleichzeitig durch solche mehreren Thatsachen gerecht zu werden; in der That
weist z. B. G. WIEDEMANN darauf hin und mit Recht, dass aus den Nitraten sich
Nitrite bilden können; aber gerade einige dieser Ketten stimmen ganz oder
doch ziemlich befriedigend mit THOMSON'S Gesetz; ferner macht er darauf auf-
merksam, dass bei Elektrolyse von Kupferacetat sich Kupferoxyd mit ausscheidet;
aber gerade die Kette aus Kupferacetat mit Zink- oder Cadmiumacetat geben
die aus den Wärmetönungen berechnete Kraft.

3) Eine Schwierigkeit dagegen, welche der Verfasser selber hervorgehoben
und welche mit Recht Anstoss erregt hat¹⁾, besteht in der Thatsache, dass für
die Prozesse (Ag, J) und ($\text{Cd}, \text{J}_2, \text{aq}$) die Arbeitsfähigkeit grösser ist als sich aus
der Wärmetönung berechnet. Der Nutzeffekt wäre also grösser als 1, während
er der Theorie nach ein echter Bruch sein sollte. Ob in beiden Fällen vielleicht
die thermochemischen Daten einer Correctur bedürfen, steht noch dahin. Die
Anwendung des HELMHOLTZ'schen Satzes über die thermische Veränderlich-
keit würde die einfachste Entscheidung geben. Im Uebrigen zeigen die Nutz-
effekte, soweit eine solche Vergleichung zur Zeit möglich ist, für die thermisch
leicht dissociirbaren Substanzen (Haloide des Au, Pt und Hg) auch, wie es die
Theorie erwarten lässt, besonders kleine Werthe; legt man die vereinfachte
Form $1 - t/T$ zu Grunde, so würde z. B. für T folgen bei Hg_2Cl_2 900°C .,
 Hg_2Br_2 511° , Hg_2J_2 1843°C . Die Temperaturen für die Gold- und Platinsalze
liegen noch tiefer; doch sind die betreffenden Elemente nicht polarisationsfrei.

24) Thermische Veränderlichkeit und ihre Beziehungen zur
Energieumwandlung. Die HELMHOLTZ'sche Relation wurde zuerst von CZAPSKI²⁾
auf die Fragen angewendet. Er bestimmte den Temperaturcoefficienten einer
Anzahl von galvanischen Elementen und berechnete daraus die nicht verwandelte
Wärme. Er fand qualitativ stets Uebereinstimmung zwischen den nach der
HELMHOLTZ'schen Formel berechneten und den aus den Wärmetönungen und
des Verfassers Beobachtungen sich ergebenden Zahlen.

Die gleiche Frage, mit ebensolchen Resultaten, hat bald darauf GOCKEL³⁾
behandelt. Er bestimmte die thermische Veränderlichkeit der einzelnen Elek-
troden; z. B. $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$, $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{Zn}$ etc., ferner der anderen im Element
vorkommenden Kontaktstellen und berechnete daraus die Temperaturcoefficienten
der ganzen Elemente. Für die Beobachtungen hat dies den Vortheil, dass man
störende anderweitige Aenderungen bei den Versuchen leichter vermeiden kann;
für die Discussion, dass man die Vertheilung der Wärmemengen kennen lernt.
— Aehnliche Bestimmungen, mit denen GOCKEL's gut übereinstimmend, lagen
schon vor von BOUTY⁴⁾; frühere bereits von BLEEKRODE⁵⁾, LINDIG⁶⁾, FARADAY u. A.

1) Vergl. z. B. DUHEM, Potentiel thermodynamique, Paris 1886, pag. 108.

2) CZAPSKI, WIED. Ann. 21, pag. 209. 1884.

3) GOCKEL, WIED. Ann. 24, pag. 618. 1885.

4) BOUTY, Compt. rend. 90, pag. 97, 917. 1880.

5) BLEEKRODE, POGG. Ann. 138, pag. 571. 1869.

6) LINDIG, POGG. Ann. 123, pag. 1. 1864 (wesentlich nur DANIELL).

Gegen das Verfahren von GOCKEL, aus den Einzelbestimmungen einen Schluss auf die Wärme in den ganzen Combinationen zu ziehen, sind Einwände erhoben worden¹⁾. Der HELMHOLTZ'sche Satz gelte nur für den Fall, dass die ganze Kette constante Temperatur besitze. Das ist richtig. Aber gegen die Berechnungsweise der thermischen Veränderlichkeit lässt sich dieser Einwand nicht erheben, denn sie folgt unmittelbar aus dem Satze, dass die Potentialdifferenz an den Enden einer Kette gleich der Summe der dazwischen gelegenen Potentialdifferenzen ist. Und nur auf diese Temperaturcoefficienten kommt es zunächst an.

GOCKEL hat desshalb später²⁾, was auch HELMHOLTZ³⁾ schon für einen Fall gezeigt hatte, an einer grossen Zahl von Combinationen die Berechtigung seiner Rechnungsweise experimentell nachgewiesen.

26) Wir geben nun eine Reihe von Zahlen. Die Wärmetönungen für Hg sind wieder nach NERNST eingesetzt.

Beobachtungen von CZAPSKI.

	Wärme, die im Element bleibt,	
	aus thermischer Veränderlichkeit	aus Wärmetönung und elektromotorischer Kraft ⁴⁾
ZnCl ₂ (1·247) AgCl . . .	+ 6·8 Cal./2	+10·68 Cal./2
sehr verdünnt AgCl . . .	+10·2 „	+18·4 „
FeCl ₂ Hg ₂ Cl ₂	+ 9·8 „	+17·8 „
ZnCl ₂ Hg ₂ Cl ₂	— 2·0 „	— 0·6 „
ZnBr ₂ Hg ₂ Br ₂	— 9·4 bis — 15·6 ⁵⁾	bis — 19 „
CdCl ₂ Hg ₂ Cl ₂	— 5·4 „	— 4·2 „

Beobachtungen von GOCKEL

(Lösungen $\frac{1}{2}$ Gramm-Aequivalent im Liter; dieselbe Concentration wie bei den Messungen von BRAUN).

	Aenderung der elektromot. Kraft für 1° C. (Volt)	Im Element verbleibende Wärme	
		aus thermischer Veränderlichkeit	aus Wärmetönung und elektromotorisch. Kraft ⁶⁾
ZnAc CuAc	— 0·000025	+ 0·6 Cal./2	+ 3·6 Cal./2
ZnAc PbAc	— 0·000044	+12·0 „	+19·0 „
ZnAc CdAc	— 0·000190	+ 5·0 „	0 „
CdAc PbAc	— 0·000275	+ 7·2 „	+18·7 „
CdAc CuAc	+ 0·000157	— 4·0 „	+ 3·6 „
PbAc CnAc	+ 0·000385	— 10·3 „	— 14·0 „
ZnSO ₄ CuSO ₄	+ 0·000034	— 0·8 „	0 „
ZnJ ₂ CdJ ₂	— 0·000090	+ 2·4 „	+ 9·7 „
ZnBr ₂ CdBr ₂	— 0·000028	+ 0·73 „	+10·2 „

¹⁾ DUHEM, Compt. rend. 104, pag. 1606. 1887. H. JAHN, WIED. Ann. 34, pag. 785. 1888. G. MEYER, WIED. Ann. 33, pag. 265. 1888, führt auch Versuche dagegen an.

²⁾ GOCKEL, WIED. Ann. 40, pag. 450. 1890.

³⁾ HELMHOLTZ, Sitzungsber. Berl. Acad. pag. 12. 1882.

⁴⁾ Direkte Beobachtungen von CZAPSKI.

⁵⁾ ZnBr₂ von verschiedener Concentration.

⁶⁾ Nach BRAUN's Messungen.

	Aenderung der elektromot. Kraft für 1° C. (Volt)	Im Element verbleibende Wärme	
		aus thermischer Veränderlichkeit	aus Wärmetönung und elektromotorisch. Kraft ¹⁾
ZnCl ₂ AgCl	-0·000419	+11·3 Cal./2	+12 bis +16
CdCl ₂ AgCl	-0·000252	+ 6·88 „	—
ZnBr ₂ AgBr	-0·000273	+ 7·28 „	+11·2 Cal./2
CdBr ₂ AgBr	-0·000171	+ 4·56 „	+ 3·1 „
ZnJ ₂ AgJ	-0·000188	+ 5·00 „	+ 7·1 „
ZnCl ₂ Hg ₂ Cl ₂	+0·000113	- 2·9 „	- 0·6 „
CdCl ₂ Hg ₂ Cl ₂	+0·000106	- 2·8 „	- 4·1 „
CdBr ₂ Hg ₂ Br ₂	+0·000141	- 3·76 „	-20·6 „
ZnJ ₂ Hg ₂ J ₂	+0·000341	- 8·90 „	- 5·8 „
CdJ ₂ Hg ₂ J ₂	+0·000297	- 7·90 „	-13·5 „

27) Eine direkte und sehr sorgfältige Prüfung der HELMHOLTZ'schen Relation hat endlich H. JAHN²⁾ vorgenommen. Er bestimmte die thermische Veränderlichkeit von Elementen und dann die im Element bei Stromdurchgang entstandene Wärmemenge mittelst des Eiscalorimeters. So erhielt er die folgenden sehr gut übereinstimmenden Werthe.

	Thermische Veränderlichkeit (Volt)	Sekundäre Wärme	
		gefunden	berechnet
ZnSO ₄ + 100 aq CuSO ₄ + 100 aq	+0·000034	- 0·83 Cal./2	- 0·86 Cal./2
PbAc + 100 aq CuAc + aq . .	+0·000385	-10·9 „	- 9·7 „
ZnCl ₂ + 100 aq AgCl	-0·000409	+ 9·4 „	+10·3 „
ZnCl ₂ + 50 aq AgCl	-0·00021	+ 4·4 „	+ 5·3 „
ZnBr ₂ + 25 aq AgBr	-0·000106	+ 2·3 „	+ 2·7 „
Pb(NO ₃) ₂ aq AgNO ₃ aq	-0·000632	+15·9 „	+15·8 „
Cu(NO ₃) ₂ aq AgNO ₃ aq	-0·000708	+18·9 „	+18·9 „

28) Mit der Untersuchung der Wärmewirkungen, welche an einer einzigen Elektrode auftreten, haben sich BOUTY, EDLUND, H. JAHN und kürzlich GILL beschäftigt.

Wir geben zunächst Zahlen für die thermoelektrische Kraft (1° C. Temperaturdifferenz).

Beobachtungen von BOUTY³⁾.

Pt PtCl ₄	+0·000375 ⁴⁾ Daniell				
Cu CuSO ₄	0·000688	„	Fe	FeSO ₄ + (NH ₄) ₂ SO ₄ - 0·000024 Dan	
Cu CuAc	0·000704	„		FeSO ₄	0·000000 „
				FeCl ₂	+0·000077 „
Zn amalg. { ZnCl ₂ (σ=1·05 bis 1·5)	0·000677	„	Ag AgNO ₃	FeAc	+0·000087 „
					Ag AgNO ₃
Zn { ZnSO ₄	0·000696	„	Fe ⁶⁾	FeCl ₃	-0·00170 „
{ ZnAc ₂	0·000756	„		{ NO ₃	-0·00169 „
				{ SO ₄	-0·00149 „
Cd { CdCl ₂	0·000615	„		Alaun	-0·00134 „
{ CdSO ₄	0·000598	„			
{ Cd(NO ₃) ₂	0·000634	„	Ni	NiCl ₂	-0·00208 „
Hg HgNO ₃ ⁵⁾	0·000140	„		{ Ni(NO ₃) ₂	-0·00234 „
Au AuCl ₄ H	0·000024	„		{ Ni ₂ SO ₄	-0·00200 „

1) Nach BRAUN's Messungen. — 2) H. JAHN, WIED. Ann. 28, pag. 21, 491. 1886; vergl. auch eine indirektere Prüfung von FR. STREINIZ, WIED. Ann. 38, pag. 514. 1889. — 3) BOUTY Compt. rend. 90, pag. 917. 1880. Die Beobachtungen an polarisirbaren Elektroden lassen wir bei Seite. — 4) + heisst, das warme Metall ist positiver Pol. — 5) Oxydulsalz. — 6) Salze des Oxydes.

Beobachtungen von GÖCKEL.
(Die Concentrationen wie früher angegeben.)

	Thermoelektrische Kraft [Mikrovolt/° C.]	Berechneter PELTIER-Effekt
Cu CuSO ₄	+ 754	—
Zn ZnSO ₄	+ 760	—
Cu CuAc	+ 660	—
Pb PbAc	+ 176	—
Zn ZnAc	693	—
Cd CdAc	503	—
Zn ZnCl ₂	562	—14·99 Cal./2
Cd CdCl ₂	562	—14·99 „
Zn ZnBr ₂	675	—17·72 „
Cd CdBr ₂	632	—16·86 „
Zn ZnJ ₂	602	—16·05 „
Cd CdJ ₂	594	—15·85 „
Ag (AgCl, ZnCl ₂) ¹⁾	143	— 3·88 „
Ag (AgCl, CdCl ₂)	310	— 8·46 „
Ag (AgBr, ZnBr ₂)	327	— 8·07 „
Ag (AgBr, CdBr ₂)	461	—12·30 „
Ag (AgJ, ZnJ ₂)	414	—11·05 „
Hg (Hg ₂ Cl ₂ , ZnCl ₂)	680	—17·81 „
Hg (Hg ₂ Cl ₂ , CdCl ₂)	673	—19·80 „
Hg (Hg ₂ Br ₂ , ZnBr ₂)	650	—16·90 „
Hg (Hg ₂ Br ₂ , CdBr ₂)	815	—22·24 „
Hg (Hg ₂ J ₂ , ZnJ ₂)	948	—25·26 „
Hg (Hg ₂ J ₂ , CdJ ₂)	891	—23·76 „

Zum Vergleich seien dieselben auch für den Contact einiger der Lösungen unter einander, desgleichen für einige Metalle angeführt.

	Thermoelektrische Kraft [Mikrovolt/° C.]	
CuSO ₄ ZnSO ₄	+ 40	+ 41 WILD
CuAc ZnAc	8	
ZnAc CdAc	0	
CuAc CdAc	0	
PbAc ZnAc	73	
PbAc CdAc	54	
PbAc CuAc	133	
ZnCl ₂ CdCl ₂	9	
ZnBr ₂ CdBr ₂	15	
ZnJ ₂ CdJ ₂	82	
Cu Zn	+ 0·27	
Cu Cd	0·18	0·20 BECQUEREL
Cu Pb	2·5	2·0 „

29) Die Versuche der verschiedenen Beobachter, die PELTIER'sche Wärme an der Grenzfläche von Metall und Elektrolyt zu messen, haben zu keinem übereinstimmenden Resultat geführt. BOUTY²⁾ fand zwar eine sehr gute Ueberein-

¹⁾ Das Metall mit dem depolarisirenden Stoff überschichtet, dieser gut mit Flüssigkeit durchtränkt.

²⁾ BOUTY, Compt. rend. 90, pag. 987. 1880 (vergl. auch 89, pag. 146. 1879).

stimmung zwischen Theorie und Beobachtung (für ZnSO_4 und CuSO_4), doch ist seine Methode, namentlich wegen der nothwendig eintretenden Strömungen, durchaus nicht einwandsfrei. JAHN¹⁾ fand mit dem Eiscalorimeter ganz andere Werthe, theilweise sogar Abweichungen im Vorzeichen; nämlich

	beobachtet	berechnet
$\text{Cu} \text{CuSO}_4$	— 2·8 Cal./2	—18·8 Cal./2
$\text{Zn} \text{ZnSO}_4$	— 4·28	—19·1
$\text{Cd} \text{CdSO}_4$	+ 8·5	—16·4
$\text{Ag} \text{AgNO}_3$	+15	+ 4·5

Auch der Referent hat in vielen nicht publicirten Messungen trotz mannigfach geänderter Versuchsbedingungen keine Uebereinstimmung der Beobachtungen mit der Theorie (es waren $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$; $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$; $\text{Cd}|\text{CdJ}_2$) finden können; nur das Vorzeichen fand sich im richtigen Sinn, die absoluten Werthe aber fast durchgängig grösser als die Theorie verlangt, obschon alle Fehler nach der entgegengesetzten Seite gehen mussten. Vielleicht ist ihm gestattet, als die, wie er jetzt glaubt, zweckmässigste Methode den folgenden Vorschlag zu machen: Man trenne zwei Kammern, welche die Elektroden mit ihren Lösungen enthalten, durch eine mit der gleichen Lösung hergestellte verticale Gelatineschicht. Die Concentration in ihr lässt sich so wählen, dass sie gleichen specifischen Widerstand wie die Flüssigkeit hat. Dann fällt die in ihr entwickelte JOULE'sche Wärme fast vollständig aus den Beobachtungen heraus, während die Gelatineschicht doch die Ausgleichung der zu messenden Wärmemengen genügend hindert. Als Elektroden wird man wohl nur flüssige Amalgame gebrauchen können; auch Ausschluss gelösten Sauerstoffs wird nothwendig sein (Verdrängen mit einem indifferenten Gase).

Qualitativ ergaben die Messungen verschiedener Experimentatoren meist Uebereinstimmung. So fand EDLUND²⁾ an der Anode (d. h. bei Bildung des Salzes) Erwärmung für $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ und $\text{Cu}|\text{CuAc}$; $\text{Cd}|\text{CdAc}$; $\text{Pb}|\text{PbAc}$; $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$; dagegen eine Abkühlung für $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{SO}_4$; $\text{Ag}|\text{AgNO}_3$; $\text{Ag}|\text{AgAc}$. — GILL³⁾ beobachtete mit bolometerartiger Einrichtung qualitativ das Gleiche für die Combinationen $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$; $\text{Cd}|\text{CdSO}_4$; $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$; $\text{Ag}|\text{AgNO}_3$. Wegen seiner Messungen an polarisirbaren Elektroden, sowie sonstiger Einzelheiten vergl. die Abhandlung.

Das übereinstimmend beobachtete, mit der Formel für die PELTIER-Wirkung in Einklang stehende Verhalten der genannten Silbersalze ist auffallend.

30) Fasst man die Resultate aller dieser Untersuchungen zusammen, so hat man es offenbar mit den folgenden Vorgängen zu thun: In der Kette (desgleichen in einem Voltameter) spielt sich bei Stromdurchgang ein gewisser chemischer Process ab; ob der Strom selber durch diesen chemischen Process entstanden ist oder nicht, macht natürlich keinen Unterschied; der Process ist einfach an den Durchgang der Elektrizität gebunden. Träte der Process als chemischer auf, so würde eine gewisse Wärmemenge Q entstehen. Würde dagegen seine Energie vollständig in elektrische umgesetzt, so entstünde am Orte des Processes gar keine Wärme, sondern lediglich JOULE'sche Wärme in den Leitungen nach Maassgabe der Widerstände. In Wirklichkeit bleibt noch eine Wärmemenge q am Orte des Processes (nicht verwandelte); diese verhält sich der Erscheinungsform nach wie PELTIER'sche, nur mit dem Unterschiede, dass letztere in einem

¹⁾ JAHN, WIED. Ann. 34, pag. 769. 1888.

²⁾ EDLUND, WIED. Ann. 19, pag. 287. 1883.

³⁾ GILL, WIED. Ann. 40, pag. 115. 1890.

geschlossenen Kreise metallischer Leiter der gleichen Temperatur in Summa = 0, diese dagegen von Null im Allgemeinen verschieden ist. Dies sind diejenigen Prozesse, welche immer ganz streng mit einander verknüpft sind. — Daneben (gleichzeitig oder bald darauf) spielen sich noch weitere, rein sekundäre Vorgänge ab, welche je nach den äusseren Bedingungen variiren können, auch wenn an Q und q sich nichts ändert. Solche sekundäre Prozesse (FAVRE's metaelektrolytische) können z. B. langsame Oxydation der abgeschiedenen Metalle auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, des Wassers, der gleichzeitig abgeschiedenen Gase etc. sein. Die Wärme, welche sie liefern, entspricht einer Energieänderung des Systems, welche bisweilen durch chemische Analyse ermittelt werden kann, manchmal aber überhaupt sehr schwer wird controlirt werden können (wenn es z. B. Uebergang des Metalles in eine andere Modification wäre).

Um dies nochmals analytisch zu formuliren, so gehe ein Strom I durch eine Combination, etwa ein Voltmeter; auf den Elektroden 1 und 2 seien die Potentiale resp. V_1 und V_2 ; in unmittelbarer Nähe derselben in der Flüssigkeit seien sie resp. \bar{V}_1 und \bar{V}_2 , so dass also dort die Potentialsprünge A und B vorausgesetzt werden, nämlich

$$A = V_1 - \bar{V}_1; \quad B = \bar{V}_2 - V_2.$$

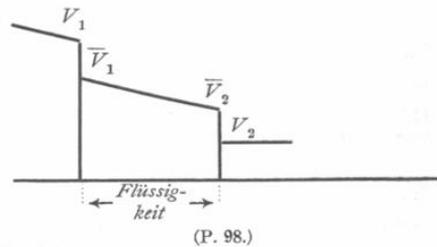
Wir setzen $\pm p$ (etwa Polarisation)

$$p = A + B.$$

Dann ist

$$V_1 - V_2 = p + (\bar{V}_1 - \bar{V}_2) = p + Ir,$$

wenn r den Widerstand der Flüssigkeit bedeutet.



Die elektrische Arbeit auf der betrachteten Strecke für den Durchgang von I ist

$$I(V_1 - V_2) = pI + I^2 r.$$

$I^2 r$ erscheint erfahrungsmässig als JOULE'sche Wärme; von pI ist *a priori* ganz unbestimmt, ob es als elektrische Arbeit (FAVRE's übertragbare Energie), oder als lokale Wärme oder getheilt in beiderlei Formen erscheint. Dies hängt von den Bedingungen ab. —

Sei z. B. eine Kette von der elektromotorischen Kraft E und dem Widerstand R ohne dazwischen geschalteten Widerstand mit der Combination verbunden, so ist

$$(E \pm p) = I(R + r);$$

d. h.

$$(E \pm p)I = I^2(R + r).$$

Die ganze Wärme, welche thatsächlich im Stromkreis beobachtet wird, sei Q .

a) Ist $Q = (E \pm p)I$ (ganze Wärme = elektrische Arbeit), so ist es auch $= I^2(R + r)$, d. h. $I p$ erscheint nicht als Wärme; wir finden in Summa nur JOULE'sche Wärme. Dies schliesst aber nicht aus, dass nicht noch an einzelnen Stellen Wärmemengen $\pm q_1$ auftreten, wenn nur $\sum q_1 = 0$ ist (z. B. PELTIER'sche Wärme oder wenn zwei widerstandslose unter positiver oder negativer Wärmeconsumtion arbeitende Elemente gegen einander in den Stromkreis geschaltet sind).

b) Es kann aber auch — im allgemeinsten Falle —

$$Q = (E \pm p)I + CI + \sum \Lambda + \sum q_1$$

sein; dann hätten wir

1) $(E \pm p)I =$ JOULE'sche Wärme.

2) Eine mit I proportionale — reversibele — Wärme.

3) Eine lokale Wärme $\sum \Lambda$, welche mit I in funktioneller Abhängigkeit stehen kann, aber nicht nothwendig zu stehen braucht (z. B. eine mit der Stromdichte wachsende Umwandlungswärme eines gasförmigen Produktes).

4) Die $\sum q_1$, welche für sich verschwinden mag.

Das Princip der Erhaltung der Energie verlangt weiter nichts, als dass

$$Q + \Sigma U = 0$$

ist, wenn ΣU die Aenderung der gesamten inneren Energie bedeutet.

31) Wir kehren nun nochmals zu einigen FAVRE'schen Versuchen zurück, zu Wärmewirkungen in einzelnen Elementen. Durch einen eingeschalteten Rheostaten soll erreicht sein, dass die JOULE'sche Wärme im Element zu vernachlässigen ist. Er beobachtete z. B.¹⁾

	Calorimeter zeigt an
Grove + Smee + Rheostat im Calorimeter (1)	72214
Grove allein " " (2)	2867
Grove + Rheostat " " (3)	52714
Uebertragbare Wärme des Grove = (3) - (2) =	49847

Der Smee wird hinzugenommen, um in ihm die gebildete Quantität Wasserstoff zu messen; die Zahl (3) wurde aus (1) durch Subtraction von 19500 erhalten; 19500 ist die Wärme, welche der Smee mit Rheostat zusammen im Calorimeter liefern würde (nach früheren Bestimmungen vergl. No. 11).

Dieser Grove entwickelte also bei Stromdurchgang noch Wärme; er war mit rauchender Salpetersäure gefüllt. — Enthält er verdünntere Salpetersäure, so kühlt er sich durch den Strom ab, wie FAVRE²⁾ früher gefunden hatte. Er erhielt dort³⁾ z. B.

	Uebertragbare Wärme	Wärme im Element
Daniell	24000	+ 1067
Grove mit NH_3	46448	- 4957
" " Wasserstoffsperoxyd und Salzsäure .	20804	+ 44701
Smee	15000	+ 4500

Wegen der Einzelheiten (es ist oft schwer zu ersehen, ob FAVRE sich auf thermochemische Daten stützt oder ob auf elektrothermische Messungen, auch scheinen an einzelnen Stellen Druck- oder Rechenfehler untergelaufen zu sein) müssen wir auf das Original verweisen. —

Genauere Messungen hat später (1880) J. THOMSEN²⁾ gemacht; er findet beim Daniell vollkommene Umwandlung der chemischen in elektrische Energie (NB. immer nur die Gleichheit der Summe gemeint); nämlich die Summe der Wärmetönungen 50130, während calorimetrisch aus der Stromwärme folgt 50292. Indem er die elektromotorische Kraft anderer Ketten mit dem Daniell vergleicht, findet er Werthe, aus denen er eine so gut wie vollkommene Umwandlung folgerte; nämlich

	Chemische Energie absolute	relative	Elektromot. Kraft
Zn $\text{H}_2\text{SO}_4 + 100 \text{ aq}$ $\text{CuSO}_4 \text{ conc.}$ Cu	50130 Cal.	1	1
" " " $\text{CdSO}_4 \text{ conc.}$ Cd	16590 "	0.33	0.33
Zn HCl AgCl Ag	54080 "	1.08	1.065
Zn $\text{H}_2\text{SO}_4 + 100 \text{ aq}$ HNO_3 C	96080 "	1.92	1.86
" " " $\text{HNO}_3 + 7 \text{ aq}$ C	82810 "	1.65	1.69
Cu $\text{H}_2\text{SO}_4 + 100 \text{ aq}$ $\text{CrO}_3, \text{SO}_3 \text{ aq}$ C	99790 "	1.99	1.85
" " " HNO_3 C	45950 "	0.92	0.88
" " " $\text{HNO}_3 + 7 \text{ aq}$ C	32680 "	0.65	0.73
Fe $\text{FeCl}_2 \text{ aq}$ $\text{FeCl}_3 \text{ aq}$ C	44430 "	0.89	0.90

¹⁾ Compt. rend. 73, pag. 890.

²⁾ FAVRE, Compt. rend. 69, pag. 34.

³⁾ J. THOMSEN, WIED. Ann. 11, pag. 246. 1880.

32) Elektrolyse. FAVRE berechnete aus den Wärmetönungen, dass eine Lösung von K_2SO_4 , um in ihre Ionen zu zerfallen, 104000 cal. gebrauchen sollte; sie könnte daher mit 5 Smee-Elementen ($= 5 \times 15000$ cal.) nicht zerlegt werden, er fand aber, dass ihre Zersetzung thatsächlich eine wesentlich kleinere Wärme als die berechnete dem Stromkreise entzog. Die entzogene Wärme stieg aber erheblich, als er die Kathode durch Quecksilber bildete, so dass das betreffende Amalgam entstehen konnte. So findet er für die Zersetzung je äquivalenter Mengen

Wärme, welche dem Stromkreis entzogen wird, wenn die Kathode ist

Verdünte Lösung von	Platin ¹⁾	Quecksilber ²⁾	Verdünte Lösung von	Platin ¹⁾	Quecksilber ²⁾
KHO	50990	76206	H ₂ SO ₄	48474	—
NaHO	50880	77586	Na ₂ SO ₄	—	92883
(NH ₄) ₂ O	51300	94000	K ₂ SO ₄	—	90160
Ba ₂ O	50400	—	(NH ₄) ₂ SO ₄	—	88940
Sr ₂ O	49470	—			

Er zieht ³⁾, geleitet durch diese Beobachtungen, einen sehr bemerkenswerthen Schluss. Er sagt: wenn die Elektrolyse schwer sei (z. B. Essigsäure) und die elektromotorische Kraft der Säule schwach, so schein es, als ob diejenigen Reactionen, welche der eigentlichen Elektrolyse folgen und daher für gewöhnlich nicht übertragbare Wärme liefern, sich mit denjenigen zu mischen suchen, welche die Energie der Säule vergrössern (z. B. Verbrennung von Wasserstoff durch den Sauerstoff der Elektrolyte, Oxydation anderer Körper, vielleicht Zersetzung der in Freiheit gesetzten Radikale, wenn diese das Wasser nicht zersetzen können und von selber zerfallen, wie das Radical der Oxalsäure).

Vermehrt man die Energie der Säule, so wird ihre Energie weniger und weniger unterstützt, selbst von denjenigen Reactionen, welche sonst am leichtesten sich mit den eigentlich elektrolytischen Reactionen vermischen (z. B. Reaction der Metalle auf das Wasser); z. B.

	Zahl der Smee-Elemente	Wärme, der Säule entlehnt, für 1 Aeq. des Körpers	Wärme, welche im Calorimeter bleibt
Essigsäure	10	116960	—
„	9	113229	—
„	8	106333	—
„	8	102816	61618
„	5	62932	38315
Zinkacetat	10	89225	—
„	8	84232	—
„	6	66198	—
„	5	62572	21405
Oxalsäure	5	38635	31471

Wenn die Versuche vielleicht auch nicht einwandfrei sind (der Widerstand des Voltameters ist wohl unterschätzt) und der Satz, selbst wenn er thatsächlich gälte, doch noch selber der Erläuterung bedarf, so scheint er doch sehr beachtenswerth. Wenigstens findet der Referent, dass eine grosse Zahl anderweitiger Thatsachen vorliegen, welche gleichfalls nur durch eine derartige Annahme zu

¹⁾ Compt. rend. 73, pag. 767.

²⁾ Compt. rend. 73, pag. 1036.

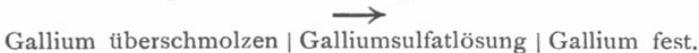
³⁾ Compt. rend. 73, pag. 1085.

erklären sind, wie er auch wiederholt auf eine wesentlich auf das Gleiche hinauslaufende hingewiesen hat, ohne von dem Ausspruch FAVRE's, den er erst jetzt kennen lernte, zu wissen. Es scheint, wir müssen, um der thatsächlichen Continuität der Stromleitung auch durch polarisierbare Leiter zu genügen, noch Uebergangsformen zwischen rein chemischen und physikalisch-chemischen Processen als in der Natur vorhanden zugestehen und mehr darauf achten, diese zu finden, als auf dem seitherigen Standpunkt zu bleiben, wo man sucht diejenigen Vorgänge zu eliminieren, welche uns jetzt fremdartig erscheinen und auf welche doch die Natur unzweifelhaft hinweist HELMHOLTZ hat zwar erfolgreiche und weitgehende Schritte bereits gethan, indem er für die Polarisation der verdünnten Schwefelsäure die mechanische Arbeit, welche durch die Lösung der Gase gewonnen wird, als eine derartige Unterstützungsarbeit hinzufügte¹⁾. Dieser Schritt scheint aber nicht immer möglich (z. B. bei Elektrolyse geschmolzener Salze, wo man noch präziser dieselben Schwierigkeiten bietenden Erscheinungen beobachtet oder bei festen Elektrolyten). Nach der Ueberzeugung des Referenten liegen dabei intermediäre Prozesse vor, wie der Chemiker auch zugeben wird, dass die meisten der gewöhnlich angenommenen selbst sogen. glatten Umsetzungen doch nur Schemen sind, welche die Natur in dieser Einfachheit nicht befolgt.

33) Einfluss des Amalgamirens auf die elektromotorische Kraft. REGNAULD hat die daraus entstehende Aenderung mit dem Sinne der bei Amalgambildung auftretenden Wärmetönung in Beziehung gebracht²⁾. Entwickelt sich beim letzteren Vorgang Wärme, so wird es mit reinem Metall zusammengestellt, positiver Pol der Kette; z. B.

	Bei Amalgambildung wird	Strom →
Thalliumamalgam	Wärme entwickelt	Tl TlSO ₄ Tl + Hg,
Cadmiumamalgam	„ „	Cd CdSO ₄ Cd + Hg,
Zinkamalgam	„ „	Zn + Hg ZnSO ₄ Zn.

Mit Gallium, welches leicht im überschmolzenen Zustand bleibt, zeigte er³⁾, dass bei constanter Temperatur der Strom geht



RAOULT⁴⁾ findet im Gegensatz dazu nur eine sehr geringfügige (25 mal kleiner, als der latenten Schmelzwärme entspricht) und nicht beim Erstarrten plötzlich eintretende Aenderung der elektromotorischen Kraft (beobachtet an Bi, Pb und Sn).

ROBB⁵⁾ fand, dass reines (galvanisch niedergeschlagenes Zink) sich in säurefreiem Zinksulfat von dem unreinen, aber amalgamirten Metall elektromotorisch nicht unterscheidet.

LINDECK⁶⁾ glaubt nach seinen Versuchen, dass bei Vermeidung aller sekundären Einflüsse ein Metall durch Amalgamiren entweder gar nicht oder nach der negativen Seite der galvanischen Spannungsreihe für die betreffende Flüssigkeit sie ändert. Silberamalgam verhält sich wie Quecksilber. — Wie sich die elektromotorische Kraft mit wachsendem Gehalt des Amalgams an Metall ändert, mag eine Reihe zeigen.

1) HELMHOLTZ, Berl. Acad. Ber. 373. 1883; WIED. Ann. 34, pag. 737. 1888.

2) REGNAULD, Compt. rend. 52. 1861.

3) J. REGNAULD, Compt. rend. 86, pag. 1457. 1878.

4) RAOULT, Compt. rend. 68, pag. 643. 1869.

5) ROBB, WIED. Ann. 20, pag. 798. 1883.

6) LINDECK, WIED. Ann. 35, pag. 311. 1888 (vergl. daselbst auch weitere Literatur).

Zinkamalgame.

Procent-Gehalt	Elektromot. Kraft	Procent-Gehalt	Elektromot. Kraft
1·860	0·003 Volt	0·0010	0·11 Volt
0·467	0·020 „	0·00038	0·13 „
0·064	0·046 „	0·00027	0·14 „
0·028	0·056 „	0·00020	0·15 „
0·0014	0·096 „	0·00015	0·16 „

F. BRAUN.

Elektrolyse.

A. Allgemeine Resultate.

1) Historisches. Nomenklatur.

Im Jahre 1800 beobachteten NICHOLSON und CARLISLE¹⁾, dass, wenn ein Tropfen Wasser in den Kreis eines elektrischen Stromes eingeschaltet wurde, eine Zersetzung des Wassers stattfindet, dass nämlich an dem einen der beiden Drähte, welche in das Wasser eintauchen, Sauerstoff, an dem andern Wasserstoff gasförmig auftreten. Dieser Versuch wurde dann vielfach wiederholt und abgeändert und es zeigte sich als allgemeine Thatsache, dass stets, wenn ein elektrischer Strom durch einen chemisch zusammengesetzten, leitenden Körper hindurchgesendet wird, eine Zersetzung dieses Körpers insofern eintritt, als an der Eintritts- und Austrittsstelle des Stromes die Bestandtheile des Körpers entweder frei auftreten oder insofortige chemische Umsetzung mit den vorhandenen Stoffen eintreten, dass dagegen im Innern der zusammengesetzten Substanz scheinbar keine Zersetzung stattfindet.

Man nennt nach dem Vorgang von FARADAY²⁾ den Process der Zersetzung zusammengesetzter Körper durch den elektrischen Strom Elektrolyse, die zusammengesetzten Körper selbst, welche durch den Strom zersetzt werden oder zersetzt werden können, Elektrolyte. Die Leitung des Stromes in Elektrolyten nennt man elektrolytische Leitung, im Gegensatz zu der metallischen Leitung. Man bezeichnet ferner die Drähte oder Platten, durch welche der Strom in die Elektrolyten hinein- oder aus ihm herausgeleitet wird, als Elektroden und unterscheidet sie als Anode und Kathode. Anode ist diejenige Elektrode, welche mit dem positiven Pol der galvanischen Batterie verbunden ist (z. B. dem Kupfer im DANIELL'schen Element), Kathode diejenige, welche mit dem negativen Pol der Batterie verbunden ist (dem Zink in dem meisten galvanischen Kombinationen). Die Bestandtheile eines Elektrolyten, welche durch den Strom frei werden, bezeichnet man als Ionen, und unterscheidet das Anion an der positiven, das Kation an der negativen Elektrode.

Die Ionen eines Elektrolyten treten nur in wenigen Fällen selbst an den Elektroden frei auf. Vielmehr üben sie, da sie im *status nascendi* sind, energische chemische Wirkungen auf die vorhandenen Substanzen (auf das Metall der Elektroden, auf das Wasser der Lösungen, auf die noch unzersetzte Substanz, auf den Sauerstoff der Luft) aus, sie gehen, wie man sagt, sekundäre Prozesse rein chemischer Art ein und die Endprodukte der Elektrolyse sind daher häufig

1) NICHOLSON und CARLISLE, Gilb. Ann. 6, pag. 340. 1800.

2) FARADAY, Exp. Res. Ser. 7, pag. 661 ff. 1834. Deutsche Ausg. von KALISCHER I, pag. 177 ff.