

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beitrag zur Elektrolyse der Alkalisalze im festen Zustande

Birstein, Gustav

1909

Metallisches und elektrolytisches Leitvermögen

[urn:nbn:de:bsz:31-274735](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-274735)

Dadurch fällt, wiederum mindestens in erster Annäherung, der Einfluss der spezifischen Wärmen auf die Reaktionsenergie weg. Durch diese Umstände lässt sich die allgemeine Gleichung:

$$A = Tf(v) - T \int \frac{Q}{T^2} dT, \text{ } ^1)$$

wo A die Reaktionsenergie, Q die Wärmetönung bei der Temperatur T und $f(v)$ eine Volumenfunktion bedeuten, auf eine sehr vereinfachte Form bringen, worauf wir noch bei näherer Betrachtung der oben angedeuteten Standpunkte zurückkommen werden.

Metallisches und elektrolytisches Leitvermögen.

Der Transport der Elektrizität in leitenden Stoffen kann mit oder ohne gleichzeitigen Transport von Materie erfolgen; letzteres wird als metallisches, ersteres als elektrolytisches Leitvermögen bezeichnet. Während über die Natur der metallischen Leitfähigkeit uns noch wenig bekannt ist, ist dagegen der Mechanismus der elektrolytischen Leitfähigkeit, durch ihre Zerlegung nach zwei Faktoren — dem Dissociationsgrad und der Reibung der Ionen aufgeklärt worden, sodass die Fähigkeit eines Stoffes elektrolytisch zu leiten immer eine polare Spaltung, einen Zerfall in positiv und negativ geladene Teilchen voraussetzt. Zum Unterscheiden der elektrolytischen Leitfähigkeit von der metallischen sind folgende Kriterien benutzt worden: Die Änderung des Leitvermögens mit der Temperatur, die Lichtabsorption, bzw. die dadurch nach dem Kirchhoffschen Gesetze bedingte Lichtemission des leitenden Stoffes und, schliesslich, das Auftreten von chemischen Umsetzungen und Polarisationskräften bei Anwendung von Gleichstrom.

¹⁾ Haber, Thermodynamik techn. Gasreakt. S. 23.

Die Leitungsfähigkeit aller Metalle für die Elektrizität nimmt mit wachsender Temperatur ab; dagegen bei wässrigen Elektrolytlösungen und geschmolzenen Salzen nimmt sie mit steigender Temperatur zu. Da indes in beiden Fällen zur Zeit mehrfache Ausnahmen von der allgemeinen Regel bekannt sind, so ist dieses Kriterium nicht allgemein gültig. Wenn die metallische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur nahezu proportional der absoluten Temperatur abnimmt, so ist zu erwarten, dass sie bei sehr tiefen Temperaturen ausserordentlich stark zunimmt und in der Nähe des absoluten Nullpunktes unendlich gross wird. Die Untersuchungen von Wrublewski¹⁾, Dewar und Fleming²⁾, die sich bis zu der mit einem Platinthermometer gemessenen Temperatur von -230°C erstreckten, bildeten in der Tat die wichtigste Stütze dieser Anschauung. Indessen ist von Holborn³⁾ durch Vergleich des Platinwiderstandes mit Wasserstoff und Stickstoffthermometern gezeigt worden, dass der Widerstand des Platins bei niederen Temperaturen viel weniger abnimmt als bei höheren, so dass er nicht gegen Null konvergiert. Ob diese starke Verringerung des Temperaturkoeffizienten bei noch tieferen Temperaturen zu einer Zeichenänderung desselben führt, so dass die Widerstand/Temperatur Kurve ein Minimum aufweist, lässt sich aus Mangel an genauem experimentellen Material nicht mit Sicherheit behaupten, obwohl zur Zeit viele Physiker an diese schon von Lord Kelvin ausgesprochene Ansicht sich anschliessen. Auch bei gewöhnlichen und höheren Temperaturen sind Abweichungen bekannt: Kohle, welche in ihren verschiedenen Formen den Strom metallisch leitet, Silicium, Selen zeigen eine Zunahme der Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur⁴⁾. Allerdings verliert dadurch das Steigen des Widerstandes mit der Temperatur als Kennzeichen der metallischen

¹⁾ Wied. Ann. 26, 27, 1885

²⁾ Winkelmanns Handbuch der Physik, Bd. IV S. 356

³⁾ Holborn Ann. d. Phys. 6, 242, 1901

⁴⁾ Handbuch d. Phys., Winkelmann Bd. IV, S. 380—383.

Leitfähigkeit ihren absoluten Charakter. Andererseits darf man nicht vergessen, dass die analoge Regelmässigkeit, welche für die Elektrolyte in entgegengesetzter Richtung beobachtet wurde, auf einem ausgedehnten Beobachtungsmaterial beruht, das zumeist den wässerigen Elektrolytlösungen zukommt. Wasser aber nimmt in Bezug auf die Fähigkeit elektrolytisch leitende Lösungen zu bilden, sowie auf die Einfachheit und Durchsichtigkeit der allgemeinen Beziehungen (Kohlrausch's Gesetz, Theorie von Arrhenius) eine besondere Stellung ein. In Schwefeldioxydlösungen von 0^0 , zum Beispiel, bewegen sich die Temperaturkoeffizienten verschiedener Salze zwischen $+0,44$ und $-0,35$ (während im Wasser fast für alle Elektrolyte ca. $+0,02$). Dass aber auch bei wässerigen Lösungen solcher Elektrolyte, die eine positive Dissociationswärme aufweisen, negative Temperaturkoeffizienten vorkommen, darf ihrer Abhängigkeit wegen, sowohl von der Änderung des Dissociationsgrades wie auch von der Änderung der Beweglichkeit nicht überraschend sein¹⁾. Die Zunahme des elektrolytischen Leitvermögens mit der Temperatur schreibt sich daher, dass die Beweglichkeit der Ionen mit steigender Temperatur wächst. Wenn aber die elektrolytische Dissociation mit steigender Temperatur, wie es z. B. bei der Phosphorsäure, unterphosphoriger Säure²⁾ Kupfervitriollösung³⁾ o—Nitrobenzoesäure und Bromzimmtsäure der Fall ist, zurückgeht, so kann die Abnahme der Ionen einen grösseren Einfluss üben, als die Zunahme ihrer Beweglichkeit, so dass das elektrolytische Leitvermögen mit steigender Temperatur fällt. Eine Umkehrung dieser Überlegung lässt sich bei metallisch leitenden Stoffen anstellen, wenn man ihre Leitfähigkeit den freien negativen Elektronen zuschreibt und eine Abdissociation derselben, die mit der Temperatur, entsprechend dem Vorzeichen und der Grösse der damit ver-

¹⁾ Sack, Wied. Ann. 43, 212, 1891

²⁾ Arrhenius Ztschr. f. phys. Ch, 4, 96, 1889

³⁾ Sack, Wied. Ann. 43, 212, 1891.

knüpften Wärme, veränderlich ist, annimmt. Wenn bei einem Metalle im allgemeinen die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur fällt, so wird man darin eine abnehmende Beweglichkeit der Elektronen mit der Temperatur erkennen; wird diese durch eine Zunahme der Elektronendichte mit steigender Temperatur überkompensiert, so wird sich die Abnahme in eine Zunahme verwandeln. Diese Betrachtungen sind von Königsberger¹⁾ in letzter Zeit vielfach verfolgt worden. Es hat sich indessen dabei kein Weg gezeigt um über die Natur der metallischen Leitung aus dem Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens zu erschliessen, da ein Leitfähigkeitsmaximum, wie es Herr Königsberger schliesslich als charakteristisch für die metallische Leitung ansieht, bei der elektrolytischen Leitfähigkeit ebenfalls nicht ausgeschlossen ist. Die entsprechende Temperatur lässt sich sogar in einzelnen Fällen aus der Arrhenius'schen Beziehung,

$$A_t = A_1 e^{-Ct} (1 + at)^2 \text{ bestimmen, wo}$$

A_t — die molekulare Leitfähigkeit

C — die Konstante der Reaktionsisochore

a — den Temperaturkoeffizienten der Reibung, d. h. den Temp.-Koef. der molekul. Leitf. für äusserste Verdünnung

A eine Konstante bedeuten.

Diese Funktion hat ein Maximum wenn

$$(1 + at) C = a.$$

In der Tat besitzt das Leitvermögen der unterphosphorigen Säure ein Maximum bei etwa 54° , dasjenige²⁾ der Phosphorsäure, ein solches bei etwa 74° , der Kupfervitriollösung bei 95° ⁴⁾, 0,1n. Chlornatriumlösung und 0,1n. Chlorkaliumlösung zwischen 281° und 306° ⁵⁾.

¹⁾ Jahrb. d. Radioakt. und Elektronik IV B. Heft 2 S. 198

²⁾ Arrhenius Ztschr. f. phys. Ch. 4, 96 1889

³⁾ Arrhenius Ztschr. f. phys. Ch. 4, 96 1889

⁴⁾ Sack Wied. Ann. 43, 212, 1891

⁵⁾ Noyes und Coolidge, Ztschr. f. phys. Ch. Ostwalds Jubelband, 46, 1903 S. 366.

Ein relativ scharf ausgesprochenes, entgegengesetztes Verhalten der Kurven-Leitfähigkeit/Temperatur scheint mir zwischen metallisch und elektrolytisch leitenden einheitlichen Stoffen am Schmelzpunkt hervorzutreten. Beim Festwerden von Quecksilber tritt z. B. eine bedeutende Erhöhung der Leitfähigkeit ein. Das Leitvermögen für das feste Hg beim Schmelzpunkt ist etwa viermal so gross, als für das flüssige, unmittelbar vor dem Erstarren. Auch beim Festwerden von geschmolzenem Kalium, Natrium, Zinn, Blei und Cadmium wird wie bei Quecksilber der Widerstand sprunghaft geringer¹⁾. Dagegen bei den zusammengesetzten festen Stoffen, die schon unterhalb ihres Schmelzpunktes ein Leitvermögen besitzen, tritt beim Schmelzpunkte sprunghaft eine Änderung in entgegengesetzter Richtung ein, sodass das Leitvermögen im festen Zustande sogar der Grössenordnung nach von dem im geschmolzenen Zustande verschieden ist. Auch diejenigen nichtmetallischen Elemente, bei denen die Leitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt, und die chemisch dadurch ausgezeichnet sind, dass sie in einigen allotropen Modifikationen vorkommen, zeigen beim Schmelzen eine Zunahme des Leitvermögens. Geschmolzener Phosphor leitet besser als fester: dasselbe gilt auch für den oktaedrischen Schwefel.

Das zweite Kriterium der optischen Lichtabsorption²⁾ beruht auf dem inneren Zusammenhang, welcher zwischen den optischen und elektrischen Erscheinungen durch die elektromagnetische Lichttheorie geschaffen wurde.

Nach der Maxwell'schen Theorie ergibt sich die Beziehung

$$n^2 \varrho = \delta T, \text{ wo}$$

n — den Brechungsindex, ϱ — den Absorptionsindex
 δ — die Leitfähigkeit nach elektrostatischem Maasse und
 T die Schwingungszahl bedeuten.

¹⁾ Winkelmann, Handbuch d. Phys. Bd. 4, S. 365

²⁾ Ztschr. f. Elektroch. II, 1900 S. 41 Nernst, Theoret. Chem. 1907, S. 402.

Nun ist für die Lichtschwingungen $T = 2.10^{-15}$. Ist nun die elektrische Leitfähigkeit so gross, wie z. B. beim Quecksilber, bei welchem sie 1.10^{16} beträgt, so erreicht das Produkt $\delta T = 2.10$ einen Wert, dem die linke Seite nur gleich werden kann, wenn der Absorptionsindex φ von dem Werte Null sich sehr stark unterscheidet. Die gut leitenden Stoffe müssen demzufolge undurchsichtig sein, während die bestleitenden Elektrolyte deren Leitfähigkeit rund 10000 mal kleiner als die des Quecksilbers durchaus nach der elektromagnetischen Lichttheorie die Eigenschaft der Durchsichtigkeit erwarten lassen. Dieses Kriterium lässt sich indessen nicht ohne weiteres umkehren, sodass man aus der starken Lichtabsorption nicht auf metallische Leitfähigkeit schliessen kann. Die Ableitung gilt im Grunde nur für unendlich lange Wellen und Körper, welche für das Licht undurchsichtig sind, können für sehr lange Wellen sehr gut durchlässig sein.

Das wichtigste und am meisten massgebende Kriterium zum Unterscheiden zwischen Leitern erster und zweiter Klasse ist durch die oben angeführte Definition derselben gegeben: der schärfste Unterschied zwischen ihnen erscheint in ihrem Verhalten der Elektrolyse mit Gleichstrom gegenüber, da nur bei den Elektrolyten, wo der Stromtransport durch Materie besorgt wird, chemische Umsetzungen und Gegenkräfte auftreten, was bei den metallischen Leitern nicht der Fall ist. Bei Anwendung dieses Kriteriums muss immer berücksichtigt werden, dass wenn das Auftreten dieser Kennzeichen als erschöpfender Beweis elektrolytischer Leitung gültig ist, so ist das Fehlen derselben bei zusammengesetzten Stoffen für Annahme metallischer Leitung insofern nicht massgebend, als bei höheren Temperaturen durch störende Einflüsse aller Art Neben- und Gegenreaktionen entstehen, welche die ursprünglich abgeladenen Stoffe nicht zu vermindern, sondern sogar vollständig zu entfernen vermögen. Diese Rolle der sogenannten Metallnebel und Konvektionsströme ist durch die ausführlichen Versuche

von Lorenz über Elektrolyse geschmolzener Salze festgestellt worden¹⁾. Das Auftreten derselben bei festen Stoffen wird durch innere Risse, die oft beim Erstarren geschmolzener Stoffe entstehen, indem diese dampfen, einen Weg von der einen zur anderen Elektrode öffnen, ermöglicht. Dadurch verursacht erscheint unter Umständen ein elektrolytisches Leitvermögen als pseudometallisches oder konvektives²⁾. So hat Faraday, der im Jahre 1833 das Leitvermögen der Salze und anderer Verbindungen im festen Zustande entdeckte, das Leitvermögen im Fluorblei als metallisches bezeichnet, da während der Elektrolyse kaum eine Spur von Zersetzung im Fluorid zu bemerken war. Dagegen konnte Beetz³⁾ bei der Elektrolyse desselben Salzes Elektrodenveränderungen, sowie auch Polarisation an den Platinblechen nachweisen. Der Unterschied in den beiden Auffassungen ist in der Temperatur begründet, da Faraday offenbar bei einer ungünstigeren höheren Temperatur seine Beobachtungen ausführte.

Auch beim Schwefelsilber, welches nach Faraday sich als Leiter erster Klasse verhält, entsteht nach Hittorf⁴⁾, dessen Arbeit an der Spitze der älteren Untersuchungen über die Leitfähigkeit fester Stoffe steht, an der Kathode ein weisser Silberfleck, während an der Anode sich Schwefel abscheidet. Dagegen bei Kupfersulfid und einer Reihe anderer Sulfide handelt es sich nach Hittorf um metallische Leitung, eine Ansicht, die auch durch die neueren Untersuchungen gestützt wird⁵⁾. So ist für Pyrit eine Abnahme des Widerstandes mit sinkender Temperatur⁶⁾, bei Bleiglanz⁷⁾ kein Auftreten der elektrom-

¹⁾ Lorenz, Elektrol. geschmolz. Salze, II. Teil S. 40

²⁾ Lorenz, " " " " II. Teil S. 175

³⁾ Pogg. Ann. Bd. 92, S. 457 und 461 (1854)

⁴⁾ Pogg. Ann. d. Phys. Bd. 84, S. 20 (1851)

⁵⁾ Vergl. ältere Liter. bei F. Beyernek, N. Jahrb. f. Min. B. = Bd. II, 439, 1887

⁶⁾ Van Aubel C. R. 135, 456 u. 734, 1902

⁷⁾ Münch., N. Jahrb. f. Min. B. = Bd. 20, 325 1905

torischen Gegenkraft beobachtet worden. Nach Weigel¹⁾ soll auch das Silbersulfid keine Ausnahme bilden und die scheinbare Elektrolyse desselben wird auf ein Wassergehalt, das sich auch bei höheren Temperaturen schwierig entfernen lässt, zurückgeführt.

Während die Sulfide wahrscheinlich einen Übergang von erster zu zweiter Klasse Leiter bilden, so handelt es sich bei den Oxyden nach Nernst²⁾ und Bose³⁾ hauptsächlich um elektrolytische Leitung. Bei stromdurchflossenen Oxyden lässt sich sowohl eine deutliche Wanderung der beigemengten farbigen Oxyde wie auch polare Unterschiede an den beiden Elektroden nach längerem Speisen der Stifte mit Gleichstrom beobachten. Die scheinbare Abweichung vom Faraday'schen Gesetze ist lediglich auf die Konvektionsströme zurückzuführen, die bei den kolossalen Temperaturen der Glühkörper so sehr in Vordergrund treten, dass die eigentliche Elektrolyse fast vollständig verschwindet. Mit vollständiger Sicherheit ist die elektrolytische Natur des Leitungsvermögens fester krystallisierender Salze und amorpher Gemenge festgestellt worden. Auch hier bilden den Ausgangspunkt einige Versuche Faraday's über die Leitfähigkeit von Fluorblei und Quecksilberjodid, die ausser Hittorf auch Beetz⁴⁾ den Anlass zu einer Untersuchung gaben, in welcher das Auftreten von elektrolytischer Polarisation bei diesen beiden Salzen nachgewiesen wird.

Die älteren von den zahlreichen bisher vorliegenden Arbeiten über die Elektrizitätsleitung fester Salze beschäftigen sich einerseits mit quantitativen Messungen der Leitfähigkeit, ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und anderen Einflüssen, andererseits mit meist qualitativen Untersuchungen über die chemischen Vorgänge an den Elektroden und Polarisationskräfte, ohne Rück-

¹⁾ Weigel, N. Jahrb. f. Min. B == Bd. 21, 325 1905 (Ausführliche Liter.-Zusammenst.).

²⁾ Ztschr. f. Elektrochem. Bd. 6, S. 41 1899

³⁾ Ann. d. Phys. 9, 164 1902

⁴⁾ Pogg. Ann. Bd. 92, S. 457 und 461 (1854)

sicht auf die Gültigkeit des Faraday'schen Gesetzes und auf die Wärmetönung der Umsetzungen. Die ersteren haben neben unsicheren Zahlen¹⁾ für die Grösse der Leitfähigkeit fester Salze, welche von Wiedemann, Kohlrausch, Grätz mit Wechselstrom, Poincaré und anderen nach einer modifizierten Fuchs'schen Methode bestimmt worden sind, auch das Resultat ergeben, dass die Leitfähigkeit mit der Temperatur steigt, ohne dass am Schmelzpunkt Unstetigkeit eintritt, dagegen ist in der Nähe des Schmelzpunktes der Temperaturkoeffizient sehr gross. Die Unsicherheit der Zahlen rührt daher, dass die Leitfähigkeit durch zahlreiche Umstände beeinflusst wird. Nach Graetz erhöht ein Druck von 4000 Atm. die Leitfähigkeit der Silberhaloide auf den 200fachen Wert; nach Arrhenius wird die Leitfähigkeit der Silberhaloide durch Beleuchtung vergrössert. Ferner üben Verunreinigungen sehr grossen Einfluss. So sind die Zahlen von Graetz für Chlorzink rund 1000 mal so gross wie die neuerdings von Schulze bestimmten. Bei seinen Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Bleihalogeinde hat Wiedemann³⁾ auch den auftretenden Polarisationsstrom gemessen, ohne dass näher auf ihn eingegangen wurde.

Die erste eigentliche Elektrolyse fester Salzgemeinde mit guter Stromausbeute wurde von Warburg⁴⁾ ausgeführt, indem er festes Glas bei 300° zwischen Natriumamalgamanode und Quecksilberkathode elektrolysierte. Dabei blieb das elektrolysierte Glas klar ohne jede Spur von Korrosion, während ein dem Faraday'schen Gesetze mit grosser Annäherung entsprechendes Natriumquantum hindurchwanderte. Bei Benutzen einer Lithiumamalgamanode tritt Lithium für das an der Kathode austretende Natrium in das Glas ein, welches dementsprechend auch

¹⁾ Handb. d. Phys., Winkelmann Bd. IV, S. 449—451

²⁾ Wied. Ann. 40, 18, 1890, Ztschr. f. anorg. Chem. 20, 333, 1899

³⁾ Pogg. Ann. d. Phys. Bd. 154 S. 318 (1875); Wied. Ann. d. Phys. Bd. 43 S. 700 (1891)

⁴⁾ Wied. Ann. d. Phys. Bd. 21, S. 622; Tegetmeier; Wied. Ann. d. Phys. Bd. 41, S. 18, 1890

seine Eigenschaften nach der Elektrolyse ändert. Es scheint diesen Versuchen nach nur das Kation im Glase beweglich zu sein, eine Anschauung, der auch Lehmann¹⁾ für das in Jodsilber gebundene Silber auf Grund seiner mikroskopischen Untersuchungen beiträgt. Durch die Warburg'sche Untersuchung ist auch die elektrolytische Leitung des Glases festgestellt worden, was übrigens schon auch aus den älteren Versuchen von Buff²⁾ und Beetz³⁾ folgte; diese Deutung des Leitvermögens des Glases ist aber nicht unwidersprochen geblieben, indem Curie und Beekenkamp, in ähnlicher Weise wie das neulich von Weigel⁴⁾ für die Sulfide behauptet wurde, die Elektrolyse des Glases auf gleichmässig verteilte intramolekular die Masse durchdringende Wasserlösung zurückzuführen versuchten. In neuerer Zeit hat Haber⁵⁾ den Nachweis erbracht, dass auch beim Stromdurchgang durch Porzellan das Faraday'sche Gesetz erfüllt ist. Die Elektrolyse wurde mit einer Zinnkathode und in dem Zinn wurden die aufgenommenen Stoffe quantitativ bestimmt. Es ergab sich die Vorstellung, dass der Transport des Stromes durch die Wanderung und Abladung der Alkalimetallionen bewirkt werde; während die Rückwirkung des entstehenden Zinnnatrides auf Porzellan zu komplizierten chemischen Veränderungen führt. Erst oberhalb 900⁰ scheint ein Leitvermögen des Aluminiumsilikats, welches bei den niederen Temperaturen wie ein nicht leitendes Lösungsmittel sich verhält, zu bestehen. Ein solches Auftreten elektrolytischer Leitung beim Aluminiumsilikat wäre ein Analogon zu dem von Haber und Tolloezko⁶⁾ schon früher beim reinen Bariumchlorid nachgewiesenen rein elektrolytischen Leitvermögen. Es ist ihnen gelungen, reines Chlorbaryum 400⁰ unter dem Schmelzpunkt

¹⁾ Wied. Ann. d. Phys. 38. (1889) 396

²⁾ Ann. d. Chem. Bd. 90 S. 257 (1854)

³⁾ Pogg Ann. d. Phys. Jubelband S. 23 (1879)

⁴⁾ S. 9 dieser Arbeit

⁵⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. Bd. 57, S. 154 (1908)

⁶⁾ " " " " " 41, S. 407 (1904)

und auch Gemische von Chlorbaryum und Baryumkarbonat im festen Zustande zu elektrolysieren, die kathodisch entstandenen Produkte quantitativ zu bestimmen und die dabei auftretenden Gegenkräfte noch 700° unter dem Schmelzpunkt nach der Kompensationsmethode mit einem Kapillarelektrometer als Nullinstrument zu messen. Beim Salzgemisch entsteht kathodisch Kohlenstoff, indem das Karbonat reduziert wird; ist der Elektrolyt karbonatfrei, so entsteht quantitativ Bariumchlorür. Das wurde einerseits in Einklang mit dem Faraday'schen Gesetze gefunden, anderseits thermodynamisch durch Messung der Gegenkräfte begründet. Mit diesem Beweis der Erfüllung des Faraday'schen Gesetzes bei Stromdurchgang durch feste krystallisierte Salze ist auch die elektrolytische Natur der Leitfähigkeit derselben festgestellt worden.

Freie Energie fester galvanischer Elemente.

Die erste theoretische Auffassung der galvanischen Elemente wurde von Helmholtz und W. Thomson auf Grund des Prinzipes der Erhaltung der Energie entwickelt. Sie ging dahin, dass die Arbeit, welche der galvanische Strom leisten kann, das mechanische Äquivalent der Wärmetönung ist. Für das Daniэлеlement trifft das sehr nahe zu und darin fand die Thomson'sche Regel lange Zeit eine Bestätigung. Diese Regel wäre aber nur dann allgemein richtig, wenn jedes Element ohne Temperaturänderung wirken würde, also beim einfachen Schluss ausser der Joule'schen Wärme keine andere Wärmeänderung eintreten würde. Schon Favre¹⁾ konstatierte bei seinen Untersuchungen über die thermischen Verhältnisse der Ketten, dass in der Kette $Zn/H_2SO_4/Pd$ nicht alle entwickelte Wärme in elektrische Energie verwandelt wird. Im Jahre 1878 wurde dieselbe Frage von

¹⁾ C. R. 68, 1306, 1869