

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XVIII. Jahrgang 1888.



München

Verlag der K. Akademie
1889.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 3. November 1888.

1. Herr E. LOMMEL überreicht den vollendeten Band der gesammelten Schriften Fraunhofer's, deren Herausgabe die Classe bei Gelegenheit der im vorigen Jahre stattgefundenen 100. Geburtstagsfeier dieses ihres berühmten Mitgliedes beschlossen und einer Commission von Mitgliedern der Classe übertragen hatte.

2. Herr H. SEELIGER legt seine „Fortgesetzten Untersuchungen über das mehrfache Sternsystem ζ Cancri“ vor. Dieselben werden in den Denkschriften erscheinen.

3. Herr L. SOHNCKE macht eine Mittheilung über „Die Entstehung des Stroms in der galvanischen Kette“.

4. Herr L. RADLKOFER spricht „Ueber die Versetzung der Gattung Dobinea von den Acerineen zu den Anacardiaceen“.

Die Entstehung des Stroms in der galvanischen Kette.

Von L. Sohncke.

(Eingelaufen 8. November.)

1.

Die von Clausius begründete Vorstellung vom Wesen des flüssigen Zustandes, nach welcher die Molekeln in einer Flüssigkeit nicht ruhen, sondern in wälzender, schwingender und fortschreitender Bewegung begriffen sind und dabei zum Theil in ihre, entgegengesetzt elektrisch geladenen Bestand-

theile zerfallen und sich auch wieder vereinigen, diene ihrem Entdecker bekanntlich u. A. zum einfachen Verständniss des Verdampfungsvorganges, sowie des Vorganges der Elektrizitätsleitung in Elektrolyten. Diese Vorstellung hat in neuerer Zeit noch wesentlich an Wahrscheinlichkeit gewonnen, indem es mit ihrer Hilfe gelungen ist, eine ganze Reihe merkwürdiger Eigenschaften der Lösungen durchaus begreiflich zu machen. (Man vergl. z. B. die neueren Arbeiten der Herren Arrhenius, Planck, van't Hoff, Ostwald, Nernst.)

Dieselbe Vorstellung ist es nun auch, welche, mit alleiniger Hinzunahme einer fundamentalen Thatsache der Chemie, aber ohne jede weitere Hilfhypothese, geeignet scheint, den Mechanismus der Entstehung des elektrischen Stroms in der galvanischen Kette auf's einfachste verständlich zu machen, während dieser Vorgang bisher immer noch in ein gewisses Dunkel gehüllt erschien. Die Clausius'sche Ansicht schliesst zwei verschiedene Hypothesen ein; ich will sie als Contakthypothese und als Dissociationshypothese unterscheiden. Somit ruht die folgende Ableitung auf drei Grundlagen. Dieselben sollen zunächst einzeln näher erläutert werden.

I. Contakthypothese. Beim Zerfall einer chemischen Verbindung in zwei Bestandtheile (Theilmolekeln, Ionen) erscheinen beide entgegengesetzt elektrisch, in der Art, dass alle bei der Verbindung betheiligt gewesenen Valenzen dieselbe absolute Elektrizitätsmenge aufweisen. Nämlich nach Faradays elektrolytischem Gesetz verhält sich die Elektrizität so, „als wäre sie in gleich grosse Atome getheilt, von denen je eines an jeder Valenz der Ionen haftet, mit welchen sie wandert“. Diese Elektrizität rührt vermuthlich daher, dass sich im Akte der chemischen Verbindung die zusammen tretenden Bestandtheile gleich stark, aber entgegengesetzt

laden¹⁾. (Die bei einfacher Berührung, ohne Stattfinden eines chemischen Vorgangs, auftretende Contactelektricität ist, gegenüber der soeben besprochenen, sehr unerheblich, wie z. B. aus Edlund's, an die Peltier'sche Wärmeentwicklung anknüpfenden Messungen hervorgeht. Sie spielt im Folgenden keine Rolle.)

II. Dissociationshypothese. Der Elektrolyt besteht aus durcheinander bewegten Molekeln, von denen stets eine gewisse Anzahl bereits in ihre Theilmolekeln zerfallen, d. h. dissociirt ist. Solange nun der Elektrolyt nicht von einem Strome durchflossen ist, und solange er sich auf konstanter Temperatur befindet, geschehen in der Zeiteinheit ebensoviele Trennungen als Wiedervereinigungen; sein Zustand ist also der des beweglichen Gleichgewichts²⁾. Es muss hinzugefügt werden, dass die Theilmolekeln oder Ionen ihre elektrischen Ladungen zwar an andere Körper abgeben können, jedoch so lange sie im Innern der Flüssigkeit sind, ihre Ladungen behalten. Clausius sagt darüber nur³⁾: „Es liegt keine Schwierigkeit darin, sich diese (elektrischen) Zustände auch nach der Trennung als fortbestehend zu denken“ u. s. f. Er nimmt also wohl an, das Ion könne seine Ladung nur an einen Leiter der Elektricität, nämlich an die Elektroden abgeben, denn die einzelnen Molekeln und Theilmolekeln sind ja für sich keine Leiter. Man kann sich aber von diesem Haften der Elektricität am einzelnen Ion, solange letzteres sich noch innerhalb der Flüssigkeit bewegt, ohne

1) Clausius: Ueb. d. Elektricitätsleitung in Elektrolyten. Poggend. Annalen 101. 1857 Seite 342.

2) Clausius a. a. O. Seite 348 und 349; ferner: Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen. Poggend. Annalen. 100. 1857. Seite 353. Vergl. dazu auch Pfandler: Beiträge zur chemischen Statik. Poggend. Annalen. 131. 1867. Seite 59.

3) Poggend. Annalen. 101. Seite 342.

eine neue Hypothese wohl einfach folgendermassen Rechenschaft geben. Das Ion trifft beim Anstossen an eine Molekel, entweder den gleichnamig geladenen Bestandtheil desselben: dann ist kein Grund zur Abgabe der Elektrizität vorhanden; oder es trifft den entgegengesetzt elektrischen Bestandtheil: dann behält es seine Ladung ebenfalls, denn gemäss der Kontakthypothese hat es ja die Eigenthümlichkeit, in Berührung mit jenem entgegengesetzt elektrisch zu sein.

III. Die chemische Grundthatsache. Ein und derselbe Körper verbindet sich mit verschiedenen Körpern nicht gleich leicht, d. h. verschiedene Körper üben auf einen und denselben Körper verschieden starke chemische Anziehungen aus.

2.

Von diesen drei Grundsätzen soll nun Anwendung gemacht werden zunächst zur Erklärung des Polarisationsstroms des gewöhnlichen Knallgasvoltameters. Durch Anwendung eines hinreichend starken Stromes möge im Knallgasvoltameter Gasentwicklung eingetreten sein, so dass die Platinkathode desselben mit Wasserstoff, die Platinanode mit Sauerstoff bedeckt ist. Man schalte jetzt die ursprüngliche Stromquelle aus und verbinde die beiden Elektroden des Voltameters durch einen Schliessungsdraht. Dann muss folgender Vorgang eintreten. Die verdünnte Schwefelsäure besteht aus Molekeln H_2SO_4 und H_2O , sowie aus den Theilmolekeln derselben, nämlich den (+) elektrisch geladenen H_2 und den (—) geladenen SO_4 und den ebenfalls (—) geladenen O (nach der Dissociations- und Kontakthypothese). Während nämlich reines Wasser überhaupt kaum leitet, und daher die Zahl der in reinem Wasser dissociirten Molekeln nur äusserst gering sein kann, scheint die Anwesenheit von Molekeln H_2SO_4 hierin eine Aenderung hervorzubringen. Beim Zusammentreffen der Theilmolekel SO_4 mit einer Molekel H_2O

scheint letzteres leicht zu zerfallen und so zur Entstehung von O und H_2SO_4 Anlass zu geben¹⁾.

Während sich in verdünnter Schwefelsäure, welche gänzlich sich selbst überlassen ist, die Theilmolekeln H_2 , O und SO_4 ganz unregelmässig herumtreiben (Dissociationshypothese), muss sich im vorliegenden Fall ihre Bewegung regelmässiger gestalten. Zwischen dem Wasserstoff, der die eine Platinplatte bedeckt, und den in nächster Nähe befindlichen Theilmolekeln O und SO_4 findet starke chemische Anziehung statt (Grundsatz III); in Folge derselben kommen also vorzugsweise diese Theilmolekeln in innige Berührung mit dieser Platte, geben ihre (—) Ladung an sie ab, und bilden mit dem Wasserstoff der Platte die chemischen Verbindungen H_2O und H_2SO_4 . In gleicher Weise wirkt der Sauerstoff, der die andere Platinplatte bedeckt, chemisch anziehend auf die in seiner Nachbarschaft befindlichen Theilmolekeln H_2 ; also kommen vorzugsweise diese in innige Berührung mit der Platte, geben ihre (+) Ladung an sie ab, und verbinden sich mit dem O zu H_2O . In Folge der inneren Bewegung

1) Eine ganz ähnliche Deutung lässt wohl auch ein interessanter Versuch des Hrn. Ostwald zu, der von ihm anders aufgefasst wird. (Ueb. d. Dissociationstheorie der Elektrolyte. Zeitschr. f. physikal. Chemie. II. 1888. S. 271 ff.) Nähert man einem (A) von zwei durch einen Heber verbundenen, mit Chlorkaliumlösung erfüllten Gefässen A u. B einen (—) elektrisirten Körper und entfernt dann den Heber, so bleibt A (+) geladen zurück. Bei Einführung eines zur Erde abgeleiteten Platindrahts in A erscheint Wasserstoff am Draht. Die Flüssigkeit besteht aus den Molekeln KCl und H_2O und zunächst aus den (+) Theilmolekeln K und den (—) Theilmolekeln Cl. Aber vermuthlich ist K immer nur kurze Zeit in Freiheit und bildet schnell wieder KHO und H. Nach meiner Auffassung sind also schon vor dem Eintauchen des Platindrahts die positiven Theilmolekeln H vorhanden, anstatt dass man nach Hrn. Ostwald dem (+) geladenen K die Reaktionsfähigkeit aberkennt und es erst nach Abgabe seiner Ladung an den Draht die Bildung von KHO und H bewirken lässt.

der Flüssigkeit kommen andre und andre Theilmolekeln an die Platinplatten, immer vorzugsweise (—) geladene an die erstere, (+) geladene an die letztere, und geben ihre Ladungen an sie ab, zugleich in demselben Masse die dort vorhandenen Gasüberzüge aufzehrend. (Die Regelung der Richtungen der inneren Bewegungen wird im folgenden Abschnitt noch sorgfältiger begründet.) Wenn die Platinplatten wieder gasfrei geworden sind, ist kein Anlass mehr vorhanden, dass mehr Theilmolekeln der einen Art als solche der anderen Art an diese oder jene Platte stossen; dann wird also gleich viel + E und — E an jede Platte abgegeben. — Solange an die mit Wasserstoff bedeckte Platte vorzugsweise (—) Ladungen von Theilmolekeln abgegeben wurden, an die mit Sauerstoff bedeckte vorzugsweise (+), musste der Schliessungsdraht von diesen Elektricitäten durchflossen sein. Dieser Polarisationsstrom hat augenscheinlich die entgegengesetzte Richtung als derjenige Strom, der ursprünglich durch das Voltameter floss. Denn ursprünglich wurden die (+) Theilmolekeln zur Kathode geführt; und diese sind es, welche nachträglich die (—) Theilmolekeln herbeiziehen, also zu einer entgegengesetzten Bewegung wie zuvor den Anlass geben. Ganz analog verhält sich's mit der Anode. So sieht man, wie der Polarisationsstrom, und zwar nicht nur im vorliegenden Fall, sondern unter allen Umständen, dem ursprünglichen Strome entgegengesetzt gerichtet sein muss.

Die Aufzehrung der Gasüberzüge der Elektroden in dem für sich geschlossenen Voltameter ist also nicht, wie man es gewöhnlich auffasst, eine Wirkung des Polarisationsstroms, welcher die Ionen zwingt, sich in entgegengesetzter Richtung wie zuvor zu bewegen, sondern jene Aufzehrung ist eine Wirkung der chemischen Verwandtschaft zu gewissen Theilmolekeln, und sie ist vielmehr die Ursache des Polarisationsstroms.

3.

Die Entstehung des Stroms in der galvanischen Kette beruht auf ganz ähnlichen Vorgängen wie die eben geschilderten. Wir denken zunächst nur ein Metall, z. B. Zn, in einen Elektrolyten, z. B. in verdünnte Schwefelsäure, eingetaucht. Das Zn übt auf die (—) Theilmolekeln (SO_4 und O) chemische Anziehung aus. Daher kommen unter allen der Zinkplatte benachbarten Theilmolekeln vorzugsweise die genannten mit ihr in innige Berührung und geben ihre (—) Ladung an die Platte ab, um sodann, mit dem Zn chemisch verbunden, wieder in Lösung zu gehen. Sie lassen also die Zinkplatte (—) geladen zurück.

Sobald die (—) Theilmolekeln ihre Ladung an die Zinkplatte abgegeben haben, ist das vor dem Eintauchen der Platte vorhanden gewesene bewegliche Gleichgewicht im Inneren der Flüssigkeit gestört; denn jetzt fehlen diese Theilmolekeln in der Nachbarschaft des Zn, es fehlt die von ihnen ausgeübte Abstossung auf ihresgleichen, sowie die Anziehung auf die entgegengesetzten, weil die auf die ganze Platte übergegangene — E aus der grösseren Ferne nur viel schwächer wirken kann. Folglich müssen aus der Nachbarschaft mehr (—) Ionen als zuvor sich in der Richtung zur Zinkplatte hin bewegen. Dies muss sich von Schicht zu Schicht fortsetzen bis an die Grenzen der Flüssigkeit, sodass an den Grenzen die (+) Theilmolekeln überwiegen. Dieser Process muss aber aus folgenden Gründen sehr bald zum Stillstand kommen. Abgesehen davon, dass die dem Zink benachbarte Schicht wegen ihrer Anreicherung mit Zinksulfat die weitere Auflösung verzögert, sowie dass die (+) gewordenen Wände das weitere Herangedrängtwerden positiver Theilmolekeln verhindern, muss vor Allem die (—) Ladung der Zinkplatte abstossend auf die (--) Theilmolekeln wirken, also der chemischen Anziehung der Platte auf dieselben gerade entgegenwirken.

Gleichzeitig zieht diese Ladung die (+) Theilmolekeln an. So wird dem einseitigen Herandringen negativer Theilmolekeln ein Ende gemacht.

Auf diese Art ist die (—) Ladung, welche das Zn in verdünnter Schwefelsäure annimmt, erklärt; auch ist erklärt, warum reines Zn nur in verschwindender Menge aufgelöst wird. (Die Auflösung unreinen Zinks beruht auf der Bildung von Lokalströmen.)

Wenn ausser dem Zn noch irgend ein anderes Metall in denselben Elektrolyten eingetaucht ist, so muss dieses für sich einen ähnlichen Einfluss ausüben, und dies sogar, wenn es auch zu keiner der Theilmolekeln eine hinreichend starke Verwandtschaft besitzt, um eine wirkliche Verbindung mit ihr einzugehen, sondern wenn es nur überhaupt die eine Art von Theilmolekeln stärker heranzieht. Im Allgemeinen wird die von der zweiten Platte auf die (—) Theilmolekeln ausgeübte Anziehung nicht gleich stark sein wie die von der ersten Platte (Grundsatz III); daher wird sie auch nicht gleich stark elektrisch geladen werden wie erstere.

Wenn man jetzt die beiden eingetauchten verschiedenartigen Platten durch einen Schliessungsdraht verbindet, wird das bewegliche Gleichgewicht von neuem gestört. Denn die stärkere (—) Ladung des Zn verbreitet sich über den ganzen Schliessungsdraht, so dass die vorher von ihr auf die (—) Theilmolekeln ausgeübte Abstossung nun verringert ist. Also dringen wieder mehr (—) Theilmolekeln heran und geben ihre (—) Ladung an's Zn ab. Die (+) Theilmolekeln entfernen sich wieder mehr vom Zn und wandern vorzugsweise zu dem anderen Metall, welchem ja stets durch die im Schliessungsdraht herankommende — E die von den (+) Theilmolekeln empfangene (+) Ladung genommen wird.

Wie diese Auseinandersetzungen erkennen lassen, erzeugt der chemische Process im galvanischen Element durchaus keine Elektrizität, sondern er bewirkt nur, dass

die schon vorhandenen beiden Elektricitäten (die den Theilmolekeln des Elektrolyten anhaften), an die beiden verschiedenen Elektroden abgegeben werden.

Wenn die an dem zweiten Metall abgeschiedenen (+) Theilmolekeln (z. B. H_2) nach Abgabe ihrer Ladung daselbst verharren, was ja ohne besondere Massregeln immer der Fall ist, so giebt dies nothwendig Anlass zur Polarisation. Denn diese Theilmolekeln (H_2) üben chemische Anziehung auf die (—) Theilmolekeln (SO_4 und O) aus, so dass letztere herbeigezogen werden und ihre — E an diese Elektrode abgeben. So entsteht durch den Vorgang selber, welcher den ursprünglichen Strom schafft, ein entgegengesetzter Strom: der Polarisationsstrom.

Letzterer Vorgang ist nicht wesentlich verschieden von jenem, welcher immer stattfindet, wenn das zweite Metall chemisch nicht indifferent gegen den Elektrolyten ist, sondern ebenfalls Neigung hat, sich mit den (—) Theilmolekeln desselben zu verbinden. Weil im Allgemeinen an die beiden verschiedenen Metalle sekundlich nicht dieselbe Anzahl von (—) Theilmolekeln herankommen (in Folge der verschiedenen Stärke der chemischen Anziehung), so wird an die eine Elektrode mehr — E abgegeben als an die andere; und diese Differenz der sekundlich den beiden Elektroden zugehenden gleichnamigen Ladungen ist es, welche in der Schliessung als Strom zum Vorschein kommt, gerade wie bei dem durch Polarisation geschwächten galvanischen Element.

Bei der vorstehenden Ableitung der Stromentstehung ist die Elektricitäts-erregung durch Kontakt der Metalle gar nicht erwähnt worden. Massgebend hierfür ist vornehmlich die vorausgeschickte Betrachtung über das Knallgasvoltameter (§ 2), bei welchem eine solche Elektricitäts-erregung durch Kontakt verschiedener Metalle ausgeschlossen ist und trotzdem, wie wir sahen, ein Strom (nämlich der Polarisationsstrom) zu Stande kommt.

Dafür dass diesem Faktor auch bei dem Strome des gewöhnlichen Elements keine Bedeutung zukommt, spricht noch folgende Erwägung. Sobald der Strom zu fließen begonnen, ändert er die Temperatur aller Kontaktstellen von Metallen, und zwar bekanntlich in dem Sinne, dass die thermoelektromotorische Kraft der durch den Strom erwärmten, bezw. erkälteten Kontaktstellen stets derjenigen des Stromes entgegen gerichtet ist. Die Kontaktstellen können also für den Fortgang des Stroms in der ursprünglichen Richtung überhaupt nicht massgebend sein.

4.

Die Quelle der Stromenergie. Wenn ein geladener Leiter durch einen mit der Erde verbundenen Leitungsdraht entladen wird, so erzeugt der Strom Wärme im Draht. Diese Arbeitsleistung ist nur dadurch ermöglicht, dass vorher freie Elektrizität beschafft worden war. In diesem Falle ist also als wahre Quelle der Stromenergie die Arbeit anzusehen, welche hat aufgewendet werden müssen, um jene freie Elektrizität zu schaffen. Aehnlich ist es bei dem Strom der galvanischen Kette: Die Quelle der Stromenergie ist die Arbeit, welche aufgewendet worden ist, um die freien Elektrizitäten zu beschaffen, d. h. um die beiden Elektrizitäten zu trennen. Nun werden dieselben aber zunächst durch den dauernd von selbst stattfindenden Dissociationsprocess getrennt. In der hierbei aufgewendeten Energie hat man also die Quelle der im Strome zur Verfügung stehenden Energie zu suchen.

Solange ein Elektrolyt stromlos und auf konstanter Temperatur befindlich ist, geschehen sekundlich ebensoviele Trennungen als Wiedervereinigungen der Theilmolekeln. Bei jeder Trennung wird Wärme verbraucht, bei jeder Wiedervereinigung wird ebensoviel Wärme wieder erzeugt. Also bleibt der Energieinhalt der Flüssigkeit nach Qualität und

Quantität ungeändert. Sobald aber die durch den Schliessungsdraht verbundenen Polplatten eingesenkt werden, wird es einer bestimmten Zahl von Theilmolekeln unmöglich gemacht, sich in der bisherigen Art wieder zu vereinigen. Die mit ihnen verknüpften Elektricitäten sind somit jetzt getrennt; an die Elektroden abgegeben, vereinigen sie sich im Schliessungsdraht unter Entwicklung der Stromwärme. Solange sie getrennt waren, repräsentirten sie ein Quantum potentieller elektrischer Energie. Diese war gewonnen auf Kosten des Wärmeverbrauchs beim Zerfall der Molekeln in Theilmolekeln. Letzterer Wärmeverbrauch scheint also zunächst das Aequivalent der Stromenergie zu sein. Ganz so einfach ist der Sachverhalt indessen nicht.

Um die Betrachtung zu vervollständigen, fassen wir folgenden möglichst einfachen Fall in's Auge. Eine mit Wasserstoff beladene Platinplatte und eine reine Platinplatte seien in verdünnte Schwefelsäure getaucht und dann durch einen Schliessungsdraht verbunden. Beim Zerfall einer Molekel H_2SO_4 wird eine gewisse Wärmemenge verbraucht; diese hat die Kosten der Stromwärme bestreiten zu helfen. Wenn nun aber die Theilmolekel SO_4 zu der mit Wasserstoff bedeckten Platinplatte wandert, dort ihre (—) elektrische Ladung abgibt und sich mit dem dortigen H_2 verbindet, so scheint dort durch diese Verbindung dieselbe Wärmemenge wieder entstehen zu müssen, sodass für die Arbeit des Stromes nichts übrig bleibt. Denn man sieht zunächst nicht ein, wieso die Verbindungswärme nicht dort, wo die Verbindung vor sich geht, zum Vorschein kommen sollte; aus welchen Gründen sie sich vielmehr nur zum Theil daselbst zeigen, zum anderen Theil aber über die ganze Strombahn verbreiten sollte.

Bei genauerer Betrachtung erkennt man aber, dass die hier stattfindende chemische Vereinigung von H_2 und SO_4 nicht völlig unter denselben Verhältnissen vor sich geht wie die vorausgegangene Trennung von H_2 und SO_4 . Als die

Molekel H_2SO_4 sich dissociirte, waren beide Theilmolekeln entgegengesetzt geladen; es war also bei der Trennung eine doppelte Arbeit zu leisten: erstens war die rein chemische Anziehung beider Theilmolekeln (welche vielleicht mit der allgemeinen Massenanziehung identisch ist), zu überwinden, und zweitens die Anziehung ihrer beiden entgegengesetzten elektrischen Ladungen. Bei der chemischen Vereinigung an der Elektrode ist dagegen der das Pt bedeckende Wasserstoff elektrisch neutral; (er hat ja, als man die Platte etwa elektrolytisch mit Wasserstoff belud, seine Elektricität an die Platte abgegeben). Was die (—) geladene Molekel SO_4 angeht, so stelle ich mir der Einfachheit halber zunächst vor, sie gebe ihre Ladung an die Elektrode ab und gehe dann erst die chemische Verbindung mit H_2 ein. In diesem Falle wirkt also bei der Verbindung von SO_4 und H_2 nur die chemische Anziehung, während die Anziehung der Elektricitäten fehlt. In Folge dessen producirt diese chemische Vereinigung nicht dieselbe Wärmemenge als bei der Dissociation verschwand, nämlich soviel Wärme weniger als auf Rechnung der Anziehung beider elektrischen Ladungen kommt. Diese beiden Elektricitäten vereinigen sich aber nun im Schliessungsdraht, und hierbei wird die noch fehlende Wärme producirt, nämlich jene, die zur Trennung derselben beiden Elektricitätsmengen vorher verbraucht wurde.

Dieser Schilderung des Vorgangs ist vielleicht folgende Betrachtung vorzuziehen, welche aber im Wesentlichen auf dasselbe Ergebniss hinausführt. Die (—) geladene Molekel SO_4 zieht, wenn sie an die Elektrode herankommt, durch Influenz $+E$ herbei und stösst $-E$ ab, sodass im Momente der Verbindung die Theilmolekel H_2 doch wieder eine gleich grosse aber entgegengesetzte Ladung hat als SO_4 . Durch das Herbeiströmen dieser Elektricitätsmenge $+E$ und das Wegströmen von $-E$ durch den Schliessungsdraht wird in letzterem Wärme producirt: Die Stromwärme. Die elek-

trische Anziehung hat also in diesem Falle nur Elektricität in Bewegung gesetzt, aber keinen Einfluss auf die Bewegung der sich verbindenden Theilmolekeln gehabt. Bei dem Verbindungsvorgang ist also entsprechend weniger Wärme erzeugt worden.

Dies scheint die Lösung des Räthsels zu sein, warum nicht die ganze Verbindungswärme an Ort und Stelle der Verbindung zum Vorschein kommt, warum vielmehr ein grosser Theil auf der ganzen Strombahn vertheilt auftritt. Die weitere Verfolgung dieser Ueberlegungen ist vielleicht geeignet, den Zusammenhang der elektromotorischen Kraft mit der Wärme, die durch die chemischen Processe der Kette erzeugbar ist, etwas aufzuklären.

5.

Die im Vorigen entwickelte Vorstellung vom Zustandekommen des galvanischen Stroms hat theilweise grosse Aehnlichkeit mit einigen früheren Theorien, ohne jedoch mit einer derselben identisch zu sein. Es ist keineswegs meine Absicht, eine erschöpfende Vergleichung mit den verschiedenen früheren Theorien vorzunehmen, sondern nur auf zwei derselben möchte ich kurz hinweisen. Die grösste Verwandtschaft besitzen meine Ansichten mit Herrn F. Exner's Theorie¹⁾; nur findet ein wesentlicher Unterschied statt. Die Exner'schen Betrachtungen ruhen gänzlich auf dem Thomson'schen Satz von der Proportionalität der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elements mit der Wärmetönung der in ihm ablaufenden chemischen Vorgänge. Dieser, zur Zeit der Veröffentlichung von Herrn Exner's Theorie fast allgemein

1) Ueb. d. Natur d. galv. Polarisation. Sitzgsber. d. Wiener Akad. 78. II. Abth. Jahrg. 1878; u. Wiedem. Annal. 6. 1879. p. 355. — Zur Theorie der inconstant. galvan. Elemente. Sitzgsber. 80. II. Abth. Jahrg. 1879. u. A.

angenommene Satz ist bekanntlich jetzt auf Grund von Untersuchungen Edlund's, Paalzow's, Braun's, v. Helmholtz's und Anderer als unzutreffend erkannt. Er spielt also auch bei meinen obigen Auseinandersetzungen keine Rolle; mein Ausgangspunkt ist ein ganz anderer, und ich gelange demgemäss zu einer wesentlich anderen Auffassung des Zusammenhangs zwischen chemischer Wärme und Stromenergie. Doch stimme ich mit Herrn Exner darin vollkommen überein, dass „was die Art der Entstehung angeht, gar kein Unterschied zwischen einem Polarisationsstrom und dem irgend einer Hydrokette besteht¹⁾“.

Grosse Aehnlichkeit herrscht sodann zwischen meiner Schilderung der Stromentstehung und der an die alte Schönbein'sche Theorie anknüpfenden Auseinandersetzung des Herrn G. Wiedemann²⁾. Nichtsdestoweniger decken sich unsere Ansichten keineswegs. Denn zunächst legt Hr. W. seinen Entwicklungen die, wie mir scheint schon durch Clausius als unhaltbar erwiesene Grotthuss'sche Ansicht von der Elektrizitätsleitung in Elektrolyten zu Grunde; sodann aber ist seine Auffassung der Polarisation grundverschieden von der hier vertretenen.

1) Wiedem. Annal. 6. p. 355.

2) Die Lehre v. d. Elektr. Bd. I. Seite 251 ff.