IV. *Grundzüge einer einheitlichen Theorie der Electricitätsleitung; von W. Giese.*

1) Durch Versuche über das Leitungsvermögen der Flammengase bin ich zu der Ansicht geführt worden, dass die Electricität in diesem Falle, wie in dem der Electrolyte, an Ionen gebunden sei,¹⁾ mit denen sie wandere.

Später hat A. Schuster²⁾ ähnliche Ansichten über die Leitung in Geissler'schen Röhren ausgesprochen, Arrhenius³⁾ endlich führt die bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auftretende Leitung auf Ionen zurück. Beide haben, wie es scheint, meine Arbeit nicht gekannt. Neuerdings haben auch Elster und Geitel⁴⁾ sich dieser Anschauungsweise angeschlossen. Gegen die Darstellung, welche diese Herren von der Entwicklung der in Rede stehenden Vorstellungen geben, muss ich Einspruch erheben. Sie sagen, dass diese Auffassung in präciser Form zuerst von A. Schuster bekannt gemacht sei, und erwähnen meine Arbeit erst an dritter Stelle. Dem gegenüber glaube ich darauf hinweisen zu dürfen, dass meine Arbeit zwei Jahre vor jener von Schuster erschienen ist, und dass es in ihr an der oben angeführten Stelle heisst:

„Man nimmt für sie (die Electrolyte) an, dass es einzelne, schon vor Eintritt des electrischen Vorganges im Electrolyten vorhandene Atome oder Atomgruppen, welche für sich keine geschlossenen Molecüle bilden, die sogenannten Ionen seien, welche den Vorgang der Stromleitung vermitteln, indem sie sich in Richtung der Kraftlinien fortbewegen und dabei electrische Ladungen mit sich führen. Im engsten⁵⁾ Anschluss an diese Vorstellung soll angenommen werden, dass auch in den Gasen das Leitungsvermögen an das Vorhandensein von Ionen in dem soeben definirten Sinne gebunden sei.“

1) Giese, Wied. Ann. **17**. p. 538. 1882.

2) Schuster, Proc. Roy. Soc. **37**. p. 317. 1884.

3) Arrhenius, Wied. Ann. **32**. 565 1887; **33**. p. 638. 1888.

4) Elster u. Geitel, Wien. Ber. **97**. Abth. II. p. 1255. 1888.

5) Durch einen Druckfehler steht an der citirten Stelle „ersten“.

Dagegen vertreten andere Physiker die Anschauung, dass die Leitung in Gasen, wenigstens sofern sie nicht disruptiv ist, auf Convection der Electricität durch geladene Molecüle beruhe.

Es ist der Zweck der folgenden Abhandlung, auf einige Punkte hinzuweisen, die für die streitige Frage von Bedeutung sind. Zunächst werde ich zeigen, dass zur Fortführung einer gegebenen Electricitätsmenge durch geladene Molecüle eine Stoffmenge in Bewegung gesetzt werden müsste, die viel tausendmal grösser ist als die, welche bewegt werden muss, wenn die Uebertragung durch Ionen erfolgt. Ich werde dann kurz die Hauptgründe zusammenstellen, welche dagegen sprechen, dass das Molecül, zunächst im gasförmigen Zustande, überhaupt electricisierbar sei, und endlich zeigen, dass auch das Leitungsvermögen der Metalle sehr wohl ohne Leitung durch Molecüle denkbar sei, dass man von den Erscheinungen der Contactelectricität, des Peltier'schen Phänomens und der Polarisirung sehr ungezwungen Rechenschaft geben kann, wenn man auch in den Metallen nur das Ion als Träger freier Electricität annimmt.

Es erschien geboten, auch die Metalle in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, weil erst hierdurch die allgemeine Zulässigkeit der Behauptung, dass das Molecül schlechterdings nicht leitend und nicht electricisierbar sei, erwiesen werden konnte. Bedürfen wir des Molecüls nicht, um das Leitungsvermögen der Metalle zu erklären, können wir auch in ihnen die Electricität durch das Ion getragen denken, so erscheint dadurch auch die Annahme, dass in den Gasen die Electricitätsleitung an das Vorhandensein von Ionen gebunden ist, in dem Maasse wahrscheinlicher, als wir dadurch den Ausblick auf eine einheitliche Theorie der Electricitätsleitung gewinnen.

Ursprünglich waren diese Betrachtungen bestimmt, die Einleitung zu einer neuen experimentellen Arbeit über die Flammengase zu bilden. Sie wuchsen aber über diesen Rahmen hinaus, und so schicke ich sie jener Arbeit als selbstständige Abhandlung voraus.

I. Grösse der molecularen Ladungen in den Ionen.

2) Aus unserer Kenntniss von der Dicke electricischer Grenzsichten lässt sich in Verbindung mit dem, was wir über die Grösse der Molecüle wissen, der Satz ableiten, dass die Electricitätsmengen, welche die Ionen mit sich führen, mindestens 1700 mal so gross sind, wie diejenigen, welche dieselbe Stoffmenge als Ladung aufnehmen könnte, wenn sie von einem Conductor, der von atmosphärischer Luft umgeben und auf das äusserste geladen ist, abgeschleudert würde, nachdem sie dessen Potential angenommen hätte.

Ich werde im Folgenden die den Ionen von ihrer Bildung aus dem Molecül her anhaftenden Ladungen als moleculare bezeichnen im Gegensatz zu den mechanischen, die kleinen Stoffmengen etwa durch Leitung in der eben beschriebenen Weise mitgetheilt werden könnten.

3) Um meine Behauptung zu begründen, stelle ich zunächst zusammen, was über electricische Grenzsichten ermittelt ist. Aus den Versuchen von F. Kohlrausch¹⁾ über die electromotorische Kraft sehr dünner Gassichten auf Platinplatten ergibt sich die Dicke d der electricischen Doppelschicht an der Grenze von Platin und Wasser zu $d = 3,43 \cdot 10^{-9}$ cm. Aus ähnlichen Versuchen leitet Oberbeck²⁾ für:

Nickel	$d = 1,04 \cdot 10^{-7}$ cm,
Aluminium	$0,67 \cdot 10^{-7}$ „
Gold	$0,55 \cdot 10^{-8}$ „
Silber	$1,85 \cdot 10^{-9}$ „

ab. Beide Beobachter bestimmten die electromotorische Kraft der Polarisirung und die auf den Electroden abgeschiedenen Electricitätsmengen, welche nöthig waren, um die electromotorischen Kräfte zu erzeugen. Daraus sind dann die angeführten Grössen d berechnet als Abstand zweier der Grenzfläche von Metall und Flüssigkeit paralleler Ebenen, in denen die Electricitäten der Doppelschicht angehäuft gedacht werden.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148. p. 152. 1873.

2) Oberbeck, Wied. Ann. 21. p. 158. 1884.

4) In Wirklichkeit aber werden die Electricitäten der Doppelschicht nicht auf zwei mathematischen Ebenen angesammelt sein, sondern sich in einer sehr dünnen Schicht von der Dicke ϵ der Grenzfläche auf beiden Seiten anlagern, wobei die auf die Raumeinheit bezogene Dichtigkeit ρ der Electricität Function der nach dem Inneren des Körpers gerichteten Normalen x ist. Für unseren Zweck ist es nöthig, eine Vorstellung über die räumliche Dichtigkeit ρ an der Grenzfläche zu bilden, und dazu sollen die folgenden Betrachtungen dienen.

Es sei $2E$ die Potentialdifferenz der beiden in Berührung befindlichen Körper, σ die durch Versuch ermittelte, auf die Flächeneinheit bezogene Electricitätsmenge, welche auf jeder Seite der Grenzfläche angelagert werden muss, um jene Potentialdifferenz zu erzeugen, es muss also:

$$\int_0^{\epsilon} \rho dx = \sigma$$

sein. Ich nehme nun an, dass ρ auf beiden Seiten für gleiche x gleiche Werthe, nur von entgegengesetztem Vorzeichen besitze, d. h. dass die beiden Grenzsichten symmetrisch zur Grenzfläche liegen. In der letzteren habe das Potential V den Werth Null.

Wenn innerhalb der Grenzsichten noch die Anwendung der Gleichung $dV = -4\pi\rho$ erlaubt ist, so ergibt deren Integration nach x :

$$\frac{dV}{dx} = -4\pi \left\{ \int_0^x \rho dx - \int_0^{\epsilon} \rho dx \right\} = -4\pi \left\{ \int_0^x \rho dx - \sigma \right\}.^{1)}$$

Weiter folgt:

$$V = -4\pi \left\{ \int_0^x \int_0^x \rho dx dx - \sigma x \right\}.$$

Die Integrationsconstanten sind hierbei so bestimmt, dass V für $x=0$ und dV/dx für $x=\epsilon$ verschwindet. Für $x=\epsilon$

1) Beiläufig ergibt sich aus dieser Formel, dass das Potentialgefälle in der Grenzfläche selbst ($x=0$) stets gleich $4\pi\sigma$, also von der räumlichen Vertheilung der Electricität innerhalb der Grenzsichten unabhängig ist.

muss ferner $V = E$ werden, und aus dieser Gleichung lässt sich dann endlich ϵ , die Dicke der Grenzschicht berechnen, wenn E und σ durch die Beobachtung ermittelt sind, und ρ als Function von x bekannt ist. Da uns in letzterem Punkte unsere Erfahrung noch im Stiche lässt, so müssen wir uns mit willkürlichen Annahmen helfen.

a. Wenn die gesammte Electricität in einer der Grenzfläche parallelen Ebene vereinigt ist, so wird:

$$\epsilon = \frac{E}{4\pi\sigma}.$$

Die oben angeführten Grössen d sind unter dieser Annahme berechnet und entsprechen 2ϵ .

b. Wenn die Electricität in der Grenzschicht mit constanten Dichte vertheilt, also $\rho = \sigma/\epsilon$ ist, so wird:

$$\epsilon = \frac{E}{2\pi\sigma} = d.$$

c. Setzt man:

$$\rho = -\frac{\sigma}{\epsilon}(lx - l\epsilon),$$

d. h. nimmt man an, dass die Dichtigkeit an der Grenzfläche logarithmisch unendlich gross werde, so kommt:

$$\epsilon = \frac{E}{\pi\sigma} = 2d.$$

In diesem Falle ist die Dichtigkeit der Electricität in der Nähe der Grenzfläche grösser, als in der Tiefe der Grenzschicht. Die mittlere Dichtigkeit von der Oberfläche bis zur Tiefe x ist:

$$\frac{1}{x} \int_0^x \rho dx = \frac{\sigma}{\epsilon} \left[l \left(\frac{\epsilon}{x} \right) + 1 \right].$$

Für $x = 0,01\epsilon$, d. h. für das äusserste Hundertstel der Grenzschicht ergiebt dies als mittlere räumliche Dichtigkeit $5,61 \cdot \sigma/\epsilon$.

5) Weiteren Anhalt über die Dicke der in Metallen sich ausbildenden Grenzschichten bieten die Untersuchungen von Oberbeck¹⁾ über die electromotorischen Kräfte dünner Schichten. Danach muss auf Platin eine Schicht von mindestens $2,55 \cdot 10^{-7}$ cm Zink oder $1,73 \cdot 10^{-7}$ cm Cadmium oder

1) Oberbeck, Wied. Ann. 31. p. 337. 1887.

0,71.10⁻⁷ cm Kupfer niedergeschlagen werden, damit die Platinplatte sich electromotorisch wie eine dicke Platte von dem gefällten Metall verhalte. Electriscb sind diese Versuche so zu interpretiren: In dem dünnen Metallüberzuge bilden sich zwei Grenzschichten aus, die eine gegen das Platin, die andere gegen die Flüssigkeit hin, in welche die Platte eintaucht. Sobald beide Schichten Platz haben, sich in dem Metallüberzuge auszubreiten, ohne sich gegenseitig zu stören, wirkt er wie eine beliebig dicke Platte desselben Metalles. Die von Oberbeck ermittelten Zahlen ergeben also die doppelte Dicke der electriscben Grenzschicht. Demnach hätten wir für:

Zink	$\varepsilon = 1,27 \cdot 10^{-7}$ cm,
Cadmium	0,86.10 ⁻⁷ „
Kupfer	0,35.10 ⁻⁷ „.

6) Ueber diejenige Dichtigkeit, welche auf von Luft umgebenen Conductoren hergestellt sein muss, damit eine Entladung durch den Funken eintritt, liegen ausführliche Beobachtungen von Baille¹⁾ vor. Stellte er einander zwei ebene Platten gegenüber, von denen die eine geladen, die andere zur Erde abgeleitet wurde, so konnte bei 0,0015 cm Abstand der Platten von einander die Dichtigkeit bis auf 75,4 gesteigert werden, ehe Funkenbildung eintrat. Wurden die Platten von einander entfernt, so sank die erforderliche Dichtigkeit und erreichte bei Entfernungen über 7 mm einen constanten Werth von 8,41 im Mittel.

Wurde von zwei coaxialen Cylindern von 1,25 cm und 3,00 cm Durchmesser der innere geladen, der äussere abgeleitet, so war die zur Funkenbildung erforderliche Dichtigkeit auf dem inneren Cylinder 10,99.

Hier wie überall im Folgenden sind Electricitätsmengen und Potentiale, soweit nicht das Gegentheil bemerkt ist, in electrostatischen cm-g-Einheiten ausgedrückt.

Für den Fall also, dass ein Conductor von Luft umgeben ist und ihm nicht in gar zu geringer Entfernung ein anderer Conductor gegenüber steht, ist die grösste von Baille gefundene Dichtigkeit 11, und diese werde ich der

1) Baille, Ann. de chim. et de phys. (5) 25. p. 486. 1882.

weiteren Rechnung als die äusserste unter den angegebenen Umständen erreichbare zu Grunde legen.

7) Ich nehme nun an, dass sich diese Grenzschicht von 11 Einheiten auf den Quadratcentimeter in derselben Dicke ausbilde, wie in den oben betrachteten Doppelschichten, denn die Versuche von Kohlrausch¹⁾ und Oberbeck²⁾ zeigen übereinstimmend, dass für schwache Polarisationen die Capacitäten von electrolytischen Zellen constant werden, dass also die Dicke der Schichten von der Dichtigkeit der Electricität in ihnen unabhängig ist. Ferner möge die Electricität innerhalb der Grenzschicht nach dem oben erörterten logarithmischen Gesetz vertheilt sein, weil dies unmittelbar an der Oberfläche die grössten Dichtigkeiten gibt. Für die Ladung der von der Oberfläche abgeschleuderten Theilchen will ich weiter annehmen, dass sie Electricität von derjenigen räumlichen Dichtigkeit:

$$\rho = 5,61 \cdot \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

mit sich führen, die im Mittel für das äusserste Hundertstel der Grenzschicht gilt. Dann sind die in der folgenden Tafel unter G aufgeführten Metallmengen nöthig, um $3 \cdot 10^9$ Electricitätseinheiten aufzunehmen, während bei molecularer Ladung, wie sie die Metalle führen, wenn sie als Ionen wandern, nur die unter g erforderlichen Mengen dazu nöthig wären.³⁾ ε bedeutet die Gesamtdicke der logarithmischen Grenzschicht.

	ε	G	g	$G:g$
Ag	$3,70 \cdot 10^{-9}$ cm	$1,87 \cdot 10^3$ mg	1,118 mg	$1,67 \cdot 10^3$
Pt	6,86	7,16	0,512	14,0
Au	11,0	10,3	680	15,1
Cu	35,0	14,4	328	43,9
Cd	86	36,4	580	62,8
Zn	127	44,4	338	131
Al	134	16,9	0946	179
Ni	208	89,9	305	295

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 153.

2) Oberbeck, l. c. p. 151 ff. Nur Palladium macht eine Ausnahme, wohl infolge seines hohen Absorptionsvermögens für Wasserstoff.

3) Die zur Berechnung der Tafel erforderlichen specifischen Gewichte und das electrochemische Aequivalent des Silbers sind aus Kohlrausch's Prakt. Phys. 6. Aufl. entnommen, die electrolytischen Aequivalentgewichte aus Wied. El. 2. p. 483.

Wir sehen also, dass selbst im günstigsten Falle, beim Silber, zur mechanischen Fortführung der Electricität rund 1700 mal so viel Metall erforderlich ist, als zur electrolytischen, im Mittel für alle betrachteten Metalle aber 93000 mal so viel.

Die Rechnung ist dabei in jeder Beziehung so geführt, dass die zur mechanischen Fortführung erforderliche Metallmenge möglichst klein gefunden wird. Wollte man die äusserste Grenzschicht, aus der die Theilchen abgeschleudert werden, noch dünner nehmen, so könnte man ja kleinere Metallmengen herausrechnen. Wir sind aber nicht mehr berechtigt, die Theilbarkeit der Materie beliebig gross vorauszusetzen, da die Folgerungen aus der kinetischen Gastheorie zeigen, dass die Durchmesser der Molecüle zwischen 10^{-8} und 10^{-7} cm liegen. Es sind also die oben zu Grunde gelegten Oberflächenschichten, deren stärkste $2,08 \cdot 10^{-9}$ cm Dicke hat, schon dünner gewählt, als die Erfahrung eigentlich gestattet. Beim Silber müsste man mehr als 200 solcher Schichten aufeinander packen, damit ein Molecül darin Platz hätte, und selbst die ganze Dicke der Grenzschicht bei logarithmischer Vertheilung ($\epsilon = 3,7 \cdot 10^{-9}$) wäre noch nicht einmal hinreichend, einem Molecül Platz zu gewähren.

8) Ich hielt es für sachgemäss, die Grösse der erreichbaren mechanischen Ladungen aus unserer Kenntniss über electrische Grenzschichten abzuleiten. Zieht man es vor, die Anschauung, dass die Electricität sich an der Oberfläche der Körper in unendlich dünner Schicht anhäufe, starr festzuhalten, trotzdem sie nur noch als eine Annäherung gelten kann, so kommt man übrigens zu ganz ähnlichen Resultaten, wenn man nur die Theilbarkeit der Materie nicht grösser annimmt, als die kinetische Gastheorie erlaubt. Setzen wir den Durchmesser eines Silbermolecüls gleich 10^{-8} cm, so ist das aller Wahrscheinlichkeit nach viel zu niedrig gegriffen. Dann würden wir uns die kleinsten Theile, welche von einem geladenen silbernen Conductor abgeschleudert werden könnten, etwa als kleine Silberkügelchen von dem angegebenen Durchmesser vorstellen können. Die mittlere Dichtigkeit auf ihrer Oberfläche würde nach ihrem Abreissen vom Con-

ductor $\pi^2/6$ mal so gross sein, als auf diesem,¹⁾ d. h. gleich 18,1, und eine einfache Rechnung zeigt, dass dann 2770 mg erforderlich sein würden, um die Electricitätsmenge fortzuführen, die bei molecularer Ladung an 1,118 mg gebunden ist.

Wir kommen also sogar zu noch grösseren Silbermengen wie vorher, und können, wenn wir von den Metallen auf andere Körper schliessen, das Ergebniss dieser Betrachtungen dahin zusammenfassen, dass die molecular Ladung der Ionen mindestens 1700 mal, sehr wahrscheinlich über 20000 mal so gross ist, als die Ladung, welche derselben Stoffmenge im äussersten Falle durch Leitung mitgetheilt werden kann.

II. Wird die Electricität in leitenden Gasen durch die Molecüle oder durch Ionen fortgeführt?

9) Die im vorigen Abschnitt gewonnene Erkenntniss, dass die molecularen Ladungen viel tausend mal grösser sind, als die stärksten mechanischen, spricht sehr gewichtig für die Annahme, dass auch bei der Leitung durch Gase Ionen Träger der Electricität sind.

Die Ansicht, dass die Leitung der Gase auf Convection durch die Molecüle beruht, scheint sehr weit verbreitet zu sein. Ich führe als eine der neuesten Kundgebungen in diesem Sinne die Aeusserungen an, welche Hr. E. Wiedemann²⁾ in einer Darlegung seiner theoretischen Anschauungen über electrische Entladungen in Gasen und Flammen gethan hat. Für jede Art von Leitung, die nicht disruptiver Natur ist, nimmt er die Molecüle³⁾ und Staubtheilchen als Träger convectiver Entladungen in Anspruch. Auch in der Flamme beruht nach ihm die Leitung bei niedrigen Potentialdifferenzen der Electroden auf Fortführung der Electricität durch die den Electroden benachbarten Gasschichten, d. h. schliesslich durch die Molecüle.

10) Nach Hrn. Wiedemann's Ansicht sollen alle bisherigen Erfahrungen für seine Auffassung und gegen die

1) S. z. B. Beer, Einleitung in die Electrostatik u. Electrodynamik p. 85. 1865.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 35. p. 255. 1888.

3) E. Wiedemann, l. c. p. 258. 259. 260. 262.

Fortführung der Electricität durch Ionen sprechen. Ich bin ganz entgegengesetzter Meinung, denn ich kenne nicht einen einzigen Fall, in welchem die Fortführung gerade durch Molecüle erwiesen wäre, wohl aber eine Reihe von Erwägungen und Thatsachen, die sehr entschieden dagegen sprechen, dass das Molecül überhaupt electrisirbar sei.

Die Luft sammt dem in ihr gelösten Wasserdampf ist der beste Isolator, den wir kennen. Wenn aber die Luft- oder Wassermolecüle electrisirbar sind, wie kann die Luft isoliren, da doch ungezählte Molecüle in jeder Secunde gegen jeden Quadratmillimeter des Conductors prallen. Die Annahme einer verdichteten Oberflächenschicht, in der die geladenen Molecüle zurückgehalten werden könnten, macht die Sache nicht besser, denn dann müsste sich die Electricität ja wieder an der Aussenfläche dieser Schicht befinden, wo der Austritt schon geladener und der Eintritt noch ungeladener Molecüle ununterbrochen stattfinden würde. Die Gase müssten, wenn die Molecüle electrisirbar wären, die Electricität zum mindesten so gut wie die Wärme leiten.

11) Weiter: Wenn ein Wasserdampfmolecül wie ein kleiner leitender Körper wirkt, Electricität aufnehmen und abgeben kann, wie ist es zu erklären, dass das destillirte Wasser so ungeheure Widerstände bietet, warum beruht in wässriger Lösung das Leitungsvermögen lediglich auf den Ionen der gelösten Salze oder Säuren, wie geht es zu, dass von allen Versuchen, eine metallische Leitung des Wassers nachzuweisen¹⁾, keiner zu einem stichhaltigen Ergebniss geführt hat? Mit einem Wort, wie kommt es, dass das Wasserdampfmolecül im flüssigen Zustande so ganz seine Rolle als Leiter einbüsst?

12) Und endlich: Wie will man es erklären, dass das Gemisch von angeblich electrisirbaren kleinen Körperchen, das wir atmosphärische Luft nennen, sich nach den Erfahrungen von Nahrwold²⁾ mit Hülfe der von einer Spitze ausströmenden Electricität nicht laden lässt?

1) G. Wiedemann, *Electricität* 2. p. 483. 1883.

2) Nahrwold, *Wied. Ann.* 5. p. 460. 1878.

Alle die angedeuteten Schwierigkeiten weisen darauf hin, dass das Molecül keine grosse Neigung haben dürfte, sich wie eine Hollundermarkkugel zur Entladung electricisirter Conductoren benutzen zu lassen.

13) Ueberblicken wir nun die ganze Reihe jener Fälle, in denen Electricitätsleitung durch die Gase festgestellt ist, die Entladung durch Spitzen oder in Funken, durch Flammen und glühende Körper, jene in Geissler'schen Röhren und endlich als jüngsten die durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht vermittelte, so kommen sie alle unter Bedingungen zu Stande, unter denen wir heftige moleculare Bewegungen anzunehmen berechtigt sind, sodass die Zertrümmerung einzelner Molecüle, d. h. die Entstehung von Ionen sehr wohl eintreten kann. Auch Hr. E. Wiedemann nimmt ja in seiner Erklärung für den Einfluss der ultravioletten Strahlen¹⁾ Schwingungen der Molecüle von ungewöhnlicher Grösse an.

Die Ursache jener lebhaften Molecularbewegungen, denen die Ionen ihre Entstehung verdanken, ist in den angeführten Fällen sehr verschieden: Bei Flammen, glühenden Körpern, ultraviolettem Licht, ist die Ursache nicht electricischen Ursprungs, die Ionen werden erzeugt, gleichviel ob sie Gelegenheit finden, Electricität zu leiten, oder nicht. Bei Entladungen durch Spitzen, im Funken oder in Geissler'schen Röhren, sind es starke electricische Spannungen, welche die Molecüle zertrümmern und dadurch den Weg zum Abfluss der Electricität bahnen. Dieser Unterschied in der Entstehungsweise des Leitungsvermögens schliesst aber nicht aus, dass schliesslich die Leitung in allen Fällen durch dieselben Träger vermittelt wird, nämlich durch die Ionen, wie es Schuster²⁾ für Geissler'sche Röhren, Arrhenius³⁾ für die Leitung bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht angenommen hat.

14) Das sind ungefähr die Gründe, welche ohnehin gegen die Uebertragung der Electricität durch die Molecüle und für die durch Ionen sprechen. Und zu alledem kommt nun noch, dass das Molecül, wenn es dennoch gegen alle Wahrscheinlichkeit leiten sollte, ein unendlich schwerfälliges

1) E. Wiedemann, l. c. p. 259.

2) Schuster, Wied. Ann. 24. p. 74. 1885.

3) Arrhenius, Wied. Ann. 32. p. 565. 1887; 33. p. 638. 1888.

Beförderungsmittel sein würde, bei dem besten Falls etwa 20000 mal soviel Masse bewegt werden müsste, wie beim Ion, wenn die gleiche electricische Wirkung erzielt werden sollte.

Das Ergebniss all dieser Betrachtungen kommt also darauf hinaus, dass das Molecül in Gasen und Flüssigkeiten nach allen bisherigen Erfahrungen wahrscheinlich nicht electricisierbar ist, dass die Annahme der Uebertragung durch Ionen in allen Fällen zulässig und für die Leitung in den Gasen und Electrolyten ausreichend ist. Ich werde im weiteren Verlaufe der Abhandlung zeigen, dass sich auch das Leitungsvermögen der Metalle ohne leitende Molecüle denken lässt.

III. Die Entladung der Ionen erfolgt nur im Molecularverbande.

15) Um die Darstellung zu vereinfachen, fasse ich zunächst in einigen kurzen Sätzen zusammen, welche Anschauungen über die Natur der Ionen und des Molecüls der weiteren Entwicklung zu Grunde gelegt werden sollen.

Die Ionen existiren in dem Molecül bereits vor dessen Spaltung mit den ihnen zukommenden Ladungen, die für äquivalente Ionen dem absoluten Betrage nach gleich sind und nur dem Vorzeichen nach verschieden sein können. Die beiden ein Molecül bildenden Ionen haben gleich grosse Ladungen von entgegengesetztem Vorzeichen, das Molecül ist also unelectrisch. Dieser electricische Gegensatz der in einem Molecül verbundenen Ionen ist eine jedem Molecül, z. B. auch dem Wasserstoffmolecül, zukommende Eigenschaft, und die durch ihn bedingte wechselseitige Anziehung der in dem Molecül vereinigten Theile ist eine wesentliche, wenn nicht die einzige Ursache seines Bestehens. Die dem Ion innerhalb des Molecüls und nach seiner Abspaltung aus diesem zukommende Ladung ist der absoluten Grösse nach unveränderlich, kann aber das Vorzeichen wechseln. Dieser Vorzeichenwechsel ist nur in molecularer Berührung mit einem entgegengesetzt geladenen Ion durch Austausch der Ladungen möglich. Auf diesem Austausch der Ladungen und auf Wanderung der Ionen beruhen alle bekannten Formen der Electricitätsleitung. Das Molecül ist also nicht electricisierbar.

16) Es ist zunächst zu erwähnen, dass die Ansicht, ein Ion könne seine Ladung nur unter Aufnahme einer gleich grossen von entgegengesetztem Vorzeichen abgeben, bereits von Hrn. v. Helmholtz¹⁾ ausgesprochen worden ist. Er sagt:

„Damit sich eine Anzahl positiver Ionen electricisch neutral und chemisch unverbunden ausscheide, muss die Hälfte davon ihre Aequivalente $+E$ abgeben und dafür die entsprechenden $-E$ aufnehmen. Dieser Vorgang ist mit grossem Arbeitsaufwand verbunden und constituirt die definitive Trennung der vorher bestandenen chemischen Verbindung.“

Dieselbe Ansicht spricht er noch bestimmter in einer späteren Abhandlung²⁾ aus, in der es weiter heisst:

„Faraday's Gesetz zwingt dabei zu der Annahme, dass jede Valenzstelle jedes Elements immer mit einem ganzen Aequivalent, sei es positiver, sei es negativer Electricität geladen sei, und dass die Grösse dieser electricischen Aequivalente ebenso unabhängig von dem Stoffe ist, mit dem sie sich verbinden, wie die Atomgewichte der einzelnen chemischen Elemente unabhängig sind von den Verbindungen, die sie eingehen, gerade so, als wäre die Electricität selbst in Atome getheilt.“

Implicite liegt hierin zugleich die Vorstellung, dass sich das neutrale Wasserstoffmolecül aus Anion und Kation nach der Formel:

zusammensetze.

17) Ich will zunächst zeigen, in welcher Weise man sich Rechenschaft davon geben kann, dass von zwei H_+ -Ionen das eine seine Ladung wechselt. Niemand hat, soviel ich weiss, bis jetzt daran Anstoss genommen, sich in der Doppelschicht, die ausgebildet wird, wenn Platin durch Wasserstoff polarisirt wird, die positive Electricität auf der Seite des Wassers durch H_+ getragen zu denken. Nehmen wir nun an, dass die negative Electricität im Platin negative Platin-Ionen, Pt_- , zu Trägern habe. Zwischen den in der Doppelschicht gegeneinander gelagerten Pt_- und H_+ sind Zusam-

1) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 11, p. 749. 1880.

2) H. v. Helmholtz, Berl. Sitzungsber. 1883, p. 651.

menstösse unvermeidlich, bei denen sie auch in so enge Berührung miteinander kommen können, wie innerhalb des Molecüls. Ob das so gebildete Molecül bestehen bleibt oder sofort wieder zerfällt, ist vorläufig gleichgültig, hier genügt es, dass es einen Augenblick bestanden hat und damit Gelegenheit zum Austausch der Ladungen zwischen Pt_- und H_+ vorhanden war. Wir sehen also, wie sich hier durch die Reaction:

der Uebergang von Electricität aus dem Wasser ins Platin vollzieht. Zerfällt das gebildete Grenzmolecül wieder, so tritt das gebildete H_- ins Wasser zurück, wo es sich sehr bald zum neutralen Wasserstoffmolecül ($H_+ H_-$) vervollständigen wird.

18) Die Vorstellung, dass auch in den Metallen Ionen existiren könnten, ist, wie ich glaube, neu. Das Vorhandensein von Ionen gilt für eine specifische Eigenschaft der Electrolyte.²⁾ Ist schon die Annahme, dass die Leitung in den Gasen durch Ionen vermittelt werde, auf lebhaften Widerspruch gestossen, so ist dies für die Voraussetzung, es könnten in den Metallen Ionen vorkommen, wohl noch in höherem Grade zu erwarten. Ich werde versuchen, einen

1) Ich bezeichne in den Formeln durch das Einschliessen der Symbole von zwei Ionen in eine Klammer das aus ihnen gebildete Molecül, z. B. $(H_+ Cl_-)$ = Salzsäuremolecül. Fehlt die Klammer, so heisst das, dass der Molecularverband aufgehoben ist, die Ionen gesondert bestehen. Die Formel oben bedeutet also, dass sich die Ionen nach Austausch ihrer Ladungen wieder getrennt haben, während z. B. $Pt_- H_+ = (Pt_- H_+)$ die Bildung eines bleibenden Molecüls aus den Ionen bedeuten würde. Hier, wie überall im Folgenden, sehe ich von der Mehrwerthigkeit der Atome ab, spreche also von einwerthigen Pt -, Cu -, Zn -Ionen, weil dies die Darstellung vereinfacht, und die Berücksichtigung der Mehrwerthigkeit wesentlich neue Gesichtspunkte doch nicht ergeben würde.

2) Daher bezeichnet auch Hr. Arrhenius die Leitung in Gasen, sofern sie durch Ionen vermittelt wird, als electrolytische. Dieser Ausdruck erscheint mir nicht glücklich gewählt, ich habe ihn deshalb in meiner Arbeit vom Jahre 1882 vermieden. Er erregt die Vorstellung, dass an der Kathode etwas anderes als an der Anode abgeschieden werden sollte, während die Ionen durch nichts als durch das Vorzeichen ihrer Ladung unterschieden zu sein brauchen, und nach ihrer Entladung an beiden Stellen Molecüle der gleichen Art bilden können.

Theil der Bedenken, welche gegen diese Anschauung erhoben werden könnten, von vornherein zu beseitigen.

19) Zunächst werde ich zeigen, dass diejenigen Metallmassen, welche nach meiner Annahme nöthig sind, um als Ionen der in den Grenzschichten angehäuften Electricität als Träger zu dienen, in Schichten von der Dicke, wie sie durch Versuche bestimmt worden ist, wirklich Platz haben.

Nach dem, was § 7 über die relativen Werthe molecularer und mechanischer Ladungen festgestellt worden ist, versteht es sich von selbst, dass bei jenen Grenzschichten, welche sich auf geladenen Conductoren in Luft ausbilden können, die erforderlichen Ionen überreichlich Platz haben würden. Sie würden in der That ein ganz verschwindendes Gemengtheil der Grenzschicht bilden.

20) Bedenklicher erscheint die Sache für Doppelschichten an der Grenze heterogener Körper, da hier viel grössere Dichtigkeiten erreicht werden. Ich habe deshalb für alle in den §§ 3 und 5 aufgeführten Metalle aus den dort gegebenen Schichtdicken die Electricitätsmengen berechnet, welche in der Grenzschicht angehäuft sein müssten, um zwischen dem Metall und dem ihm anliegenden Körper die Potentialdifferenz von einem Daniell hervorzubringen. Daraus habe ich dann das Gewicht der für den Quadratcentimeter erforderlichen Ionen berechnet und dies mit dem der ganzen Grenzschicht verglichen, alles unter der Voraussetzung, dass die räumliche Dichtigkeit der Electricität innerhalb der Grenzschicht constant sei (s. § 4b). Die Ergebnisse der Rechnung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in der ϵ die Schichtdicke, σ die Dichtigkeit der electricischen Grenzschicht, J das Gewicht der erforderlichen Ionen und S jenes der Grenzschicht für den Quadratcentimeter bedeutet.

	ϵ	σ	J	S
Ag	$1,85 \cdot 10^{-9}$ cm	161	$601 \cdot 10^{-7}$ mg	$192 \cdot 10^{-7}$ mg
Pt	3,43	86,9	148	737
Au	5,5	54,2	122	1060
Cu	35	8,55	9,32	2970
Al	67	4,45	1,40	1740
Cd	86	3,47	6,70	7480
Ni	104	2,87	2,90	9260
Zn	127	2,35	2,63	9140

Wie man sieht, ist die Masse der zur Herstellung der electrischen Grenzschicht erforderlichen Ionen in allen Fällen, mit einziger Ausnahme des Silbers, erheblich geringer als die in der Grenzschicht überhaupt vorhandene Metallmasse, in der Hälfte aller Fälle, bei Ni, Al, Zn und Cd beträgt sie noch nicht den tausendsten Theil davon.

21) Allein beim Silber ergibt sich die Masse der Ionen grösser als die der Grenzschicht überhaupt. Wenn die der Rechnung zu Grunde gelegte Dicke der Doppelschicht wirklich für eine Potentialdifferenz von 1 Daniell zwischen Silber und Flüssigkeit gefunden worden wäre, so liesse sich daraus ein ernster Einwand gegen die aufgestellte Hypothese herleiten. Diese electromotorische Kraft wurde aber bei Oberbeck's ¹⁾ Versuchen lange nicht erreicht. Er experimentirte mit Silberplatten, die in Lösungen von K_2SO_4 , KCl, KBr, KJ standen, und die höchste erreichte Polarisirung ist je nach dem angewendeten Electrolyten verschieden. Berechnet man mit den wirklich erreichten electromotorischen Kräften, indem man sie zu gleichen Theilen auf die beiden Electroden vertheilt denkt, die Schichtdicke und daraus die Metallmasse, in der die Grenzschicht liegt, so erhält man die folgende Tabelle, in der P die electromotorische Kraft der Polarisirung bedeutet, E die halbe Potentialdifferenz zwischen Metall und Flüssigkeit, ϵ die Dicke, S das Gewicht der Grenzschicht.

	P	E	ϵ	S
für K_2SO_4	0,447 Dan.	$0,411 \cdot 10^{-3}$	$4,16 \cdot 10^{-6}$ cm	$433 \cdot 10^{-7}$ mg
KCl	0,137	0,127	1,27	132
KBr	0,125	0,116	1,16	121
KJ	0,105	0,098	0,98	102

Die angeführten Polarisirungen erreichte Oberbeck durch Abscheidung von $53 \cdot 10^{-8}$ electrischen mm-mg-Einheiten electromagnetischen Maasses auf den Quadratmillimeter, was $\sigma = 159 \cdot 10^4$ in unseren Einheiten geben würde. Die äquivalente Masse von Silberionen wiegt $59,3 \cdot 10^{-7}$ mg. und diese würde nach den vorstehend angeführten Zahlen in der Grenzschicht selbst im ungünstigsten Falle noch ungefähr zweimal Platz haben.

1) Oberbeck, Wied. Ann. 21. p. 150. 1884.

Wir sehen also, dass nach dieser Richtung hin die Annahme, dass die Electricität auch in den Grenzsichten der Metalle Ionen zu Trägern habe, durchaus mit den That-sachen vereinbar ist.

IV. Mechanismus der Electricitätsleitung in den Metallen.

22) Ich muss nun weiter, um meine Hypothese annehmbar zu machen, zeigen, auf welche Weise die Ionen in die Grenzschicht gelangen können, mit anderen Worten, wie der Vorgang der Electricitätsleitung in Metallen denkbar ist, wenn auch hier die Electricität an das Ion gebunden, das Molecül aber so gut wie in den Gasen und Flüssigkeiten nichtleitend ist.

Wir haben uns das Metall aus einzelnen Molecülen bestehend zu denken, welche, der Temperatur entsprechend, mehr oder weniger lebhaft Schwingungen um eine Mittel-lage ausführen, an die sie im übrigen gebunden sind. Auch die Drehbarkeit der Molecüle um ihre Mittelpunkte haben wir uns als eine sehr beschränkte vorzustellen. Gemäss § 15 bestehen diese Molecüle aus je zwei entgegengesetzt geladenen Bestandtheilen, die ihrerseits Atome oder Atomgruppen sein können. Bei dieser Zusammensetzung des Metalls sind wir, sofern es sich um Untersuchung der Vorgänge innerhalb molecularer Dimensionen handelt, nicht mehr berechtigt, das electricische Potential im Innern als constant zu betrachten. Man sieht leicht ein, wie sich bei den beträchtlichen Ladungen der Ionen und den geringen Abständen zwischen den Molecülen starke Potentialgefälle ausbilden müssen, die im übrigen von Ort zu Ort und infolge der Molecularschwingungen mit der Zeit schnell wechseln. Nur wenn wir mittlere Potentialwerthe für Bezirke ins Auge fassen, die gegen die Molecüle gross sind, oder für Zeitabschnitte, die viele Molecularschwingungen umfassen, können wir noch von der Constanz des Potentials sprechen.

23) Zwischen den Molecülen denken wir uns einzelne Ionen verstreut, welche durch vorausgegangene Zertrümmerung von Molecülen entstanden sind. Ihre Anzahl in der Masseneinheit ist nur von der Temperatur und Structur des Metalles abhängig, sofern dies unelectrisch ist. Es würden

sich sofort neue bilden, wenn dem Metall auf irgend eine Weise Ionen entzogen würden, wie sich umgekehrt Ionen zu Molecülen vereinigen müssten in dem Maasse, wie etwa neue von aussen zugeführt würden.

Es sind dies dieselben Ionen, die wir als Kation von Salzlösungen schon kennen, nur treten sie im Metall ebenso häufig als Kation wie als Anion auf. Ein weiterer Unterschied ist der, dass wir uns im Metall, sofern dies ein fester Körper ist, auch die Ionen, abgesehen von den kleinen Schwingungen, die sie machen, an feste mittlere Orte gebunden denken müssen. Von den Erscheinungen, welche auf eine gewisse Beweglichkeit der Molecüle und also auch des Ions in Metallen hinweisen, wie Plasticität, Occlusion von Gasen u. s. w., will ich hier ganz absehen.

24) Ein bestimmtes, aus dem Molecül gerissenes Ion wird in diesem Zustande nicht eben lange verbleiben: Entweder vereinigt es sich mit einem anderen von entgegengesetzter Ladung zu einem neuen Molecül (dafür werden an anderer Stelle neue Ionen gebildet), oder es entzieht einem benachbarten Molecül das eine Atom, und das andere tritt dann an Stelle des früheren Ion. Nehmen wir beispielsweise Kupfer, bezeichnen wir mit Cu_+ und Cu_- die Ionen, mit $(\text{Cu}_+ \text{Cu}_-)$ das Molecül, so würden sich diese Vorgänge schematisch so darstellen lassen:

(1)	Spaltung des Molecüls:	$(\text{Cu}_+ \text{Cu}_-)$	$= \text{Cu}_+ \text{Cu}_-$
(2)	Neubildung des Molecüls:	$\text{Cu}_+ \text{Cu}_-$	$= (\text{Cu}_+ \text{Cu}_-)$
(3)		oder	$= (\text{Cu}_- \text{Cu}_+)$
(4)	Umsetzung des Ions:	$\text{Cu}_+ (\text{Cu}_- \text{Cu}_+)$	$= (\text{Cu}_+ \text{Cu}_-) \text{Cu}_+$
(5)		oder	$= (\text{Cu}_- \text{Cu}_+) \text{Cu}_+$

In diesen Formeln soll die Stellung der einzelnen Symbole zugleich die gegenseitige Lage der einzelnen Atome veranschaulichen, wie sie im Metall von links nach rechts, von oben nach unten oder sonst in einer Richtung aufeinander folgen. Dasjenige Atom, welches auf der linken Seite durch das erste Symbol dargestellt ist, ist es auch auf der rechten, u. s. w. Die Formeln (2) und (3) bedeuten daher insofern verschiedene Vorgänge, als bei (2) jedes der Ionen in dem Molecül seine alte Ladung behält, während sich bei (3) die Neubildung unter Austausch der Ladungen vollzieht.

In derselben Weise unterscheiden sich (4) und (5). Ich werde solche Neubildungen, bei denen die Ionen ihre Ladungen austauschen, als electromotorisch wirksam oder als electromotorische kurzweg bezeichnen, weil sich in ihnen eine räumliche Verschiebung electrischer Massen vollzieht.

Ob bei der Neubildung ein Austausch der Ladungen eintritt, das hängt vom örtlichen Partialgefälle ab. Dass dem Austausch der Ladungen ein specifischer Widerstand entgegengesetzt werden sollte, ist kaum anzunehmen, da ja die Molecüle ($\text{Cu}_+ \text{Cu}_-$) und ($\text{Cu}_- \text{Cu}_+$) völlig gleichartig sind. Die durch den Austausch bewirkte Aenderung der potentiellen Energie haben wir also als eine ausschliesslich electrische zu betrachten. Es wird sich dabei im allgemeinen um eine Verminderung der electrischen Energie handeln, da der Austausch in solcher Richtung stattfindet, dass durch ihn die Potentialunterschiede innerhalb des Systems möglichst ausgeglichen werden. Durch die molecularen Schwingungen werden aber immer wieder neue Potentialunterschiede geschaffen, die durch neue electromotorische Umlagerungen auszugleichen sind. Bei allen diesen Vorgängen bleibt das mittlere Potential für Bezirke, die gross gegen moleculare Dimensionen, und für Zeiten, die lang gegen moleculare Schwingungsdauern sind, völlig constant, die mittlere electrische Dichtigkeit bleibt Null. Auch bleibt die Gesamtenergie des ganzen Systems ungeändert, so lange ihm nicht von aussen Wärme oder Electricität zugeführt wird.

25) Denken wir unser Kupferstück, nachdem es isolirt und vollständig entladen worden ist, der Influenz einer ihm genäherten und positiv electrisirten Kugel ausgesetzt, so tritt in ihm ein neues Potentialgefälle auf, das sich dem örtlichen, für die electromotorischen Umlagerungen bestimmenden, superponirt. Diese erfolgen nun nicht mehr in solcher Weise, dass sich ihre mittlere Wirkung für grössere Zeitabschnitte aufhebt, sondern es entsteht ein Ueberschuss im Sinne des hinzugetretenen Potentialgefälles, es wird in den electromotorischen Neubildungen jetzt mehr negative Electricität gegen die Kugel hin geschoben und mehr positive nach der entgegengesetzten Richtung. Das bringt zunächst einen Ueberschuss solcher Molecüle hervor, die ihr negatives Atom der

Kugel zuwenden, und durch deren Vermittelung bei Umsetzung der Ionen (s. Formel (4) und (5) des vorigen Paragraphen) das Anion nur gegen die Kugel hin, das Kation in entgegengesetzter Richtung verschoben wieder auftreten kann.

Wir müssen also nothwendig nach einiger Zeit auf der der Kugel zugewendeten Seite des Kupfers einen Ueberschuss von Cu_- bekommen, wie wenn die Anionen zur Kugel hin, die Kationen von ihr fort wanderten. Diese scheinbare Wanderung findet aber ihre Grenze in der Oberfläche des Körpers: Hier muss der Ueberschuss der in der Richtung zur Kugel hin neu gebildeten Ionen Halt machen, und so bildet sich allmählich¹⁾ eine Grenzschicht negativer Electricität, die von Cu_- getragen wird. Sie nimmt so lange zu, bis das Potential im Inneren wieder constant geworden ist. Das Bestehen der negativen Grenzschicht schliesst übrigens keineswegs die Möglichkeit aus, dass in ihrem Bereich auch Kationen auftreten können. Ihre Zahl wird innerhalb der Grenzschicht in demselben Verhältniss zur Zahl der vorhandenen Molecüle stehen, wie im Inneren des Körpers. Durch die Influenz der geladenen Kugel wird nur die Grösse des Ueberschusses des Anions über das Kation bedingt.

26) Somit wäre also gezeigt, wie man sich die Entstehung der Ionen innerhalb der Grenzschicht vorzustellen hat. Die wesentlichen Merkmale des Erklärungsversuches sind die, dass wir einer Zuwanderung der Ionen aus dem Inneren durchaus nicht bedürfen, sondern dass die Ionen der Grenzschicht aus Atomen gebildet wurden, die sich schon vor Eintreten der Influenzwirkung im Molecularverbande genau an derselben Stelle befanden und dort auch, wieder zu neutralen Molecülen vereinigt, verbleiben, wenn die elektrische Grenzschicht verschwindet. Die Electricitätsmengen aber, welche erforderlich sind, um die an der Grenze unter Einwirkung der geladenen Kugel neu gebildeten Ionen negativ zu laden, werden aus dem seinerseits immer unelectrisch bleibenden Inneren des Metalles durch die electromotorischen Umlagerungen herbeigeschaft.

1) Man wird diesen Ausdruck bei Darstellung eines Vorganges, der sich in kürzester Zeit abspielt, entschuldigen, wenn man berücksichtigt, dass unsere Zeiteinheit hier die Schwingungsdauer eines Molecüls ist.

27) Denken wir das Kupferstück isolirt und mit einer bestimmten positiven Electricitätsmenge geladen, so heisst das, dass in ihm ein Ueberschuss von Cu_+ vorhanden sei. Dieser Ueberschuss wird im Metall so lange zu Electricitätsbewegungen der eben geschilderten Art Anlass geben, bis das Potential im Inneren constant geworden ist, und sich die überzähligen Kationen an der Oberfläche vorfinden, dort eine dem Potentialgesetz entsprechende Grenzschrift bildend. Neben dem überschüssigen Cu_+ sind durch den ganzen Körper und auch in der Grenzfläche Anionen und Kationen im Verhältniss zu den ungespaltenen Molecülen in derjenigen Zahl vertheilt, die der Temperatur und Structur des Metalles entspricht. Insofern der Körper von solchen Dimensionen ist, dass wir die Masse des Cu_+ -Ueberschusses gegen die Gesamtmasse vernachlässigen dürfen, können wir auch sagen, dass in ihm neben dem Ueberschuss von Cu_+ die Ionen ganz in derselben Weise vertheilt sind, wie im ungeladenen Körper.

28) Wird ein Kupferstreifen in den Stromkreis eines galvanischen Elements eingeschaltet, so wird durch die electromotorische Kraft des Elements das Potentialgefälle dauernd erhalten, durch die electromotorischen Umlagerungen wird dauernd positive Electricität in der einen, negative in der anderen Richtung vorgeschoben, es wird durch sie der galvanische Strom vermittelt. Wir werden weiter zu untersuchen haben, in welcher Weise hierbei an der Grenze des Kupfers gegen ein anderes Metall oder eine Flüssigkeit der Austausch der Electricitäten erfolgt.

V. Vorgänge an der Grenze von zwei Metallen.

29) Ehe wir uns der Betrachtung dessen zuwenden, was an der Grenze zweier Metalle geschieht, ist es nöthig, einige Bemerkungen über die Molecüle vorzuschicken, die aus der Verbindung von zwei chemisch verschiedenen Stoffen, z. B. von Kupfer und Zink, entstehen können. Hier sind die Molecüle:

möglich, und wir sind von vornherein nicht berechtigt, anzunehmen, dass das eine von ihnen gar nicht vorkommen könne.

Wohl aber können wir nach Analogie der Salze, bei denen wir stets den einen Bestandtheil positiv, den anderen negativ finden, annehmen, dass im allgemeinen das eine von jenen zwei Molecülen weit häufiger als das andere auftreten wird, und dass die beiden Molecüle ganz verschiedene Verbindungen der zwei Metalle darstellen.

In der That, wenn ein Molecül (H_-Cl_+) überhaupt bestehen könnte, und wäre es auch nur für einen Augenblick in der flüchtigen Berührung der zusammenstossenden Ionen H_- und Cl_+ , so würde gewiss Niemand behaupten wollen, dass das Salzsäure sei. Ein Salzsäuremolecül würde es erst in dem Augenblick werden, wo die Ionen ihre Electricitäten austauschten, und wo demgemäss die beträchtliche Wärmemenge frei würde, die der Bildung von Chlorwasserstoff aus Chlorknallgas entspricht. Werden hierauf die Ionen wieder getrennt, so ist dazu zwar eine gewisse Arbeit erforderlich, sie ist aber gegen die zuvor frei gewordene Wärmemenge gering, und wir haben als Ergebniss der ganzen Reaction, die sich durch die Formel:

darstellen lässt, eine beträchtliche Wärmeentwicklung, die wir als Wärmetönung der Reaction:

bezeichnen können.

Die Ansicht, dass gerade in dem Vorgange, durch den ein Ion seine Ladung abgibt und die entgegengesetzte aufnimmt, die Trennung der vorher bestandenen Verbindung vollzogen werde, ist bereits von Hrn. H. v. Helmholtz ausgesprochen worden (s. § 16).

30) Wie mit den Ionen H_- und Cl_+ ist es nun auch mit den Metallionen, z. B. Zn_- und Cu_+ . Denken wir sie für einen Augenblick vereinigt, lassen wir sie in molecularer Berührung ihre Electricitäten austauschen, und trennen wir sie dann von einander, so wird im allgemeinen entweder Wärme entstanden oder Arbeit aufgewendet worden sein, wir können von der Wärmetönung der Reaction:

sprechen.¹⁾ Die beiderseitigen Ionen werden sich nach Berthelot's Regel der Maximalarbeit bei Zusammenstössen vorwiegend so laden, dass möglichst viel Wärme frei wird, d. h. dass im Falle von Zink und Kupfer $\text{Cu}-\text{Zn}_+$ entsteht. Das schliesst aber nicht aus, dass sich unter dem Einflusse örtlichen Potentialgefälles auch die Reaction:

in vereinzeltten Fällen vollziehen kann, zumal die Metalle ihrem chemischen Charakter nach nicht so verschieden sind, wie beispielsweise Wasserstoff und Chlor.

Danach wird sich also, wenn N Kupferionen mit ebenso vielen Zinkionen irgendwie zusammen gebracht werden und die Summe der electrischen Ladungen auf allen zusammen gleich Null ist, schliesslich eine Art von Gleichgewichtszustand bilden, in dem $N \cdot p$ Kupferionen negativ geladen sind und $N(1 - p)$ positiv. Der echte Bruch p wird dabei der Einheit sehr nahe kommen, im übrigen natürlich von der Natur der zusammengebrachten Metalle abhängen.

Ich werde von den beiden möglichen binären Verbindungen zweier Metalle diejenige, welche sich vorwiegend bildet, kurz die vorwiegende nennen, diejenige Reaction, bei welcher zwei Ionen unter Austausch ihrer Ladungen in die vorwiegende Verbindung übergehen, die rechtläufige und die entgegengesetzte die gegenläufige. Die Wärmetönung der rechtläufigen Reaction ist also positiv. Für Kupfer und Zink ist:

1) Zusatz vom 20. Mai 1889. Wie man neben der allgemeinen Gravitation Molecularkräfte annehmen muss, so kann man neben der allgemeinen electrischen Anziehung und Abstossung noch molecular-electrische Kräfte annehmen, d. h. Wechselwirkungen electrisirter Atome aufeinander, die erst eintreten, wenn die Atome einander sehr nahe kommen. Ziehen sich nun ein Kupfer- und ein Zinkatom, wenn sie einander bis auf einen sehr kleinen Abstand genähert sind, stärker an, wenn Cu positiv und Zn negativ geladen ist, als bei entgegengesetzten Ladungen, so wird die Folge sein, dass die Ionen Cu_+ und $\text{Zn}-$, wenn sie zusammenprallen und ihre Ladungen dabei austauschen, nachdem sie den Wirkungskreis der molecular-electrischen Kräfte wieder verlassen haben, grössere lebendige Kraft besitzen, als vor dem Zusammenstoss. Das ist die rein mechanische Einkleidung der Hypothese, dass bei der Verwandlung von $\text{Cu}_+ \text{Zn}-$ in $\text{Cu}-\text{Zn}_+$ Wärme frei werde.

31) Dies vorausgeschickt, denken wir uns nun die beiden Metalle, welche vorher völlig entladen sein sollen, und auf die keine äusseren electricischen Kräfte wirken mögen, zur Berührung gebracht. Der dabei angewendete Druck möge eben ausreichen, leitende Verbindung zwischen ihnen herzustellen. Es liegen keine Anzeichen vor, dass bei so mässigem Druck Theile des einen Metalls an das andere übergehen, wir müssen uns also denken, dass die in die Grenzfläche gelangenden Ionen nicht aus dem Verbande ihres Metalls treten können. Eine convective Fortführung der Electricität aus einem Metall ins andere ist also ebenso ausgeschlossen, wie innerhalb eines und desselben Metalles nach den Betrachtungen des vorigen Abschnitts. Wohl aber besteht die Möglichkeit von Zusammenstössen von Ionen des einen Metalls mit denen des anderen. Wird dabei die Ladung ausgetauscht, so haben wir einen electromotorischen Vorgang, es tritt damit Electricität aus dem einen Metall ins andere über.

32) Nun mögen in der Grenzfläche vor Herstellung der Berührung in jedem Metall N Ionen vorhanden gewesen sein, je zu halben Theilen positiv und negativ, da die Metalle ja unelectrisch sein sollten. Unter dem Einfluss der Zusammenstösse in der Grenzfläche kann sich diese Vertheilung der Electricitäten unter die Ionen nicht halten, es werden in kürzester Zeit $p \cdot N$ der Kupferionen negativ und ebenso viele Zinkionen positiv geladen sein durch Uebergang einer entsprechenden Menge negativer Electricität aus dem Zink ins Kupfer in einer Anzahl electromotorischer Zusammenstösse.

Sogleich wird durch Leitung innerhalb eines jeden der Metalle in der § 27 geschilderten Weise die entstandene Ladung vertheilt und die normale Anzahl, $N/2$, positiver und negativer Ionen an der Berührungsstelle (abgesehen von dem auf sie nach dem Potentialgesetz entfallenden Betrage an überschüssigem Cu_- und Zn_+) wieder hergestellt, und damit können neue electromotorische Zusammenstösse im rechtläufigen Sinne weitere negative Electricität ins Kupfer führen. So wirken

die electromotorischen Vorgänge an der Berührungsstelle und die Leitung im Innern der Metalle neben- und gegeneinander, negative Electricität dem Kupfer, positive dem Zink zuführend und in beiden vertheilend, an der Grenzfläche Cu_+ in Cu_- , Zn_- in Zn_+ verwandelnd, aber andererseits aus dem Innern wieder Cu_+ und Zn_- auf den normalen Bestand ergänzend, bis an der Grenze endlich durch den der erreichten Ladung des Kupfers und Zinks entsprechenden Ueberschuss von Cu_- und Zn_+ ein Zustand geschaffen wird, in dem die electromotorischen Zusammenstösse im gegenläufigen Sinne ebenso oft, wie die im rechtläufigen stattfinden. Denn da Cu_- sehr häufig mit Zn_+ zusammenstösst, aber Cu_+ mit Zn_- nur verhältnissmässig selten, so ist die Gelegenheit zu gegenläufigen Reactionen jetzt sehr viel häufiger, als die zu rechtläufigen. Dazu kommt noch, dass sich in der Grenzfläche durch die beiderseits angelagerten Ladungen ein sehr starkes Potentialgefälle ausbildet¹⁾, das rechtläufigen Reactionen entgegenwirkt, die gegenläufigen aber begünstigt.

33) Bildet sich in dem System unserer zwei Metalle nach Herstellung dieses Gleichgewichtszustandes irgend ein neues Potentialgefälle aus, sei es durch Influenz oder durch Einschaltung in einen galvanischen Stromkreis, so superponirt sich dieses in der Grenzfläche dem von der gebildeten Doppelschicht herrührenden, wir bekommen, je nach dem Sinne des neuen Potentialgefälles, ein Ueberwiegen rechtläufiger oder gegenläufiger Reactionen, und damit ist die Electricitätsleitung durch die Grenzfläche hergestellt.

34) Welche Potentialdifferenz nach Herstellung des Gleichgewichtszustandes zwischen dem Innern der beiden Metalle besteht, das hängt wesentlich von der Tiefe ab, bis zu der die electrischen Grenzschichten in die Metalle eindringen, und von der Art, wie sich die Electricität in den

1) Setzen wir die Potentialdifferenz $\text{Cu}/\text{Zn} = 0,75$ Volt, so berechnet sich aus den § 5 angeführten Dicken der Grenzschichten die Dichtigkeit $\sigma = 1,22 \cdot 10^3$ und das Potentialgefälle in der Grenzfläche zu $1,54 \cdot 10^4$, wenn man sich die Electricitäten in zwei Ebenen vereinigt denkt, halb so gross, wenn die räumliche Dichtigkeit in den Schichten constant ist (§ 4 b), und den vierten Theil so gross, wenn sie dem logarithmischen Gesetze folgt (§ 4 c).

Grenzschichten vertheilt. Da aber auch für diese Verhältnisse lediglich die Natur der verwendeten Metalle bestimmend ist, so führen unsere Betrachtungen zu dem Satze, dass sich zwischen zwei in leitende Berührung gebrachten Metallen eine constante, nur von der Natur der Metalle abhängige electromotorische Kraft ausbilden müsse.

Dies Ergebniss war von vornherein zu erwarten, da die Annahme, dass bei der Reaction:

Wärme frei werde, im Grunde nichts anderes ist, als die Helmholtz'sche Hypothese¹⁾, dass die verschiedenen chemischen Stoffe verschiedene Anziehungskräfte gegen die beiden Electricitäten haben. Nur ist diese Hypothese hier in eine thermodynamische Formel gebracht, durch die der neuerdings so vielfach in anderer Richtung gesuchte electrochemische Ursprung der Contactelectricität sofort anschaulich wird.

35) Wir dürfen darum aber nicht behaupten, dass die Arbeit, welche bei Ladung der beiden Metallstücke geleistet wird, in der Wärmetönung der rechtläufigen Reactionen ihr alleiniges Aequivalent habe. Um dies zu zeigen, zerlege ich die Ladung der Metalle in zwei Theile, in den an der freien Oberfläche und in den an der Berührungsstelle.

Der Durchgang jener Electricitätsmengen, welche zur Ladung der freien Oberflächen erforderlich sind, durch die Berührungsfläche wirkt an dieser gerade so, wie der Durchgang eines galvanischen Stromes. Wenn nämlich die Electricitätsmenge e vom Kupfer zum Zink übergeht, und wir die Potentialdifferenz zwischen beiden Metallen gleich $2E$ setzen, so wird die Arbeit $2eE$ geleistet. Bezeichnen wir ferner mit q die Wärmetönung der Reaction:

und werde die Electricitätsmenge Eins durch μ Aequivalente Cu_+ mitgeführt, so ist die beim Uebergange von e Einheiten aus Kupfer- in Zinkionen freiwerdende Wärme durch:

$$\frac{\mu}{2} \cdot e \cdot q$$

1) H. v. Helmholtz, Ueber die Erhaltung der Kraft p. 47. 1847.

gegeben. Die Summe beider Wirkungen ist, nachdem die Arbeit mit ihrem Wärmeäquivalent multiplicirt ist:

$$e \left(\frac{\mu}{2} \cdot q - 2 A E \right) = e P.$$

Wenn P positiv ist, entsteht beim Uebergang positiver Electricität vom Kupfer zum Zink, oder allgemein vom negativen zum positiven Metall, Erwärmung der Berührungsstelle, wenn es negativ ist, Abkühlung, und nur wenn P verschwände, würde die beim Durchgang von Electricität durch die Grenzfläche geleistete Arbeit ihr ausschliessliches Aequivalent in den sie begleitenden electrochemischen Reactionen finden.

Für E ist der nämliche Werth einzusetzen, gleichviel ob die durch die Grenzfläche gegangene Electricität zur Bildung eines galvanischen Stromes oder zur Ladung der freien Oberfläche der Metalle verwendet worden ist. Da wir aber wissen, dass der Durchgang galvanischer Ströme durch die Berührungsstelle Wärme erzeugen kann, so folgt, dass auch die bei Ladung der freien Oberflächen der Metalle geleistete Arbeit in den gleichzeitigen electrochemischen Reactionen nicht ihr alleiniges Aequivalent hat, dass auch hierbei Wärme entstehen oder verschwinden kann.

36) Anders liegt die Sache bei den in der Doppelschicht angehäuften Electricitätsmengen, weil diese sich nicht auf dem Potential befinden, das im Innern der Metalle gilt. Benutzen wir wieder die in § 4 angewendeten Bezeichnungen, so ergibt sich für die bei Bildung der Doppelschicht geleistete Arbeit der Ausdruck:

$$2 \int_0^1 q V dx,$$

und wir erhalten also als Wärmenge, die dabei auf den Quadratcentimeter frei wird:

$$\sigma \cdot Q = \sigma \frac{\mu}{2} q - 2 A \int_0^1 q V dx.$$

Für den Fall, dass die Electricitäten der Doppelschicht in zwei der Grenzfläche parallelen Ebenen angehäuft sind, wird Q identisch mit der Grösse P des vorigen Paragraphen.

Wenn ρ innerhalb der Grenzschrift constant ist (Fall b. § 4), wird:

$$Q_b = \frac{\mu q}{2} - \frac{1}{3} A E,$$

und wenn ρ dem logarithmischen Gesetz gehorcht:

$$Q_c = \frac{\mu q}{2} - \frac{28}{27} \cdot A E.$$

Diese Gleichungen lassen erkennen, wie bei gleich starker Flächenbelegung der Grenzschriften und bei Ausbildung gleicher Potentialdifferenz zwischen dem Innern der Metalle, die zur Bildung der Doppelschrift erforderliche Arbeit um so kleiner ausfällt je näher an der Grenzschrift die geschiedenen Electricitäten liegen bleiben. Sie zeigen ferner, dass selbst wenn die bei Bildung der Doppelschrift geleistete Arbeit der Wärmetönung der zu Grunde liegenden rechtläufigen Reactionen äquivalent wäre, wenn also Q verschwände, darum P doch von Null verschieden sein, und das Peltier'sche Phänomen bestehen könnte. Denn je nachdem wir Q_b oder Q_c gleich Null setzen, erhalten wir:

$$P_b = -\frac{2}{3} \cdot A E \quad \text{oder} \quad P_c = -\frac{26}{27} \cdot A E.$$

37) Es lässt sich a priori nichts darüber bestimmen, welchen Werth P oder Q für eine gegebene Combination haben wird. Die Erfahrung zeigt durch den als Peltier'sches Phänomen bekannten Vorgang, dass beim Uebergang positiver Electricität vom negativen zum positiven Metall, je nach der Natur der gewählten Metalle, bald Erwärmung, bald Abkühlung eintritt, und der erfahrungsmässige Zusammenhang zwischen Thermoströmen und Peltier'schem Phänomen lässt weiter erkennen, dass im erstgenannten Falle, wo:

$$P = \frac{\mu q}{2} - 2 A E > 0$$

ist, E mit steigender Temperatur abnimmt, im anderen Falle aber wächst.

Wir kennen weiter eine Anzahl von Fällen, in denen die thermoelectromotorische Kraft mit steigender Temperatur der einen Löthstelle ein Maximum erreicht, das z. B. für Kupfer und Eisen nach Tait bei 260° bis 265° , nach Hankel bei 169° liegt.¹⁾ Diese Temperatur nennt man den

1) Wiedemann, Electricität 2. p. 293. 300. 1883.

neutralen Punkt. Da bei der Combination von Kupfer und Eisen der Thermostrom bei niedrigen Temperaturen durch die wärmere Löthstelle vom negativen Metall (Cu) zum positiven (Fe) geht, E also mit der Temperatur wächst, so heisst dies, dass E im neutralen Punkt seinen Maximalwerth erreicht. Bei derselben Temperatur muss die Grösse P , indem sie von negativen zu positiven Werthen übergeht, verschwinden. Denn wenn kein Vorzeichenwechsel einträte, so würde bei Temperaturen jenseits des neutralen Punktes durch den Thermostrom selbst die wärmere Löthstelle noch wärmer, die kältere noch kälter werden, und das wäre widersinnig. Uebrigens hat auch Budde¹⁾ für ein Thermoelement aus Eisen und Kupfer experimentell den Nachweis geliefert, dass das Peltier'sche Phänomen jenseits des neutralen Punktes im entgegengesetzten Sinne auftritt.

Soll aber die Differenz:

$$P = \frac{\mu q}{2} - 2 A E$$

unter Vorzeichenwechsel verschwinden, während E ein Maximum ist, so muss auch q von der Temperatur abhängig sein, und zwar muss es bei denjenigen Metallcombinationen, bei denen für niedrige Temperaturen der Thermostrom durch die wärmere Löthstelle zum positiven Metall geht, mit steigender Temperatur wachsen, bei den anderen Combinationen abnehmen.

Wir stossen hier auf eine Schwierigkeit. Es ist nicht recht einzusehen, warum die Wärmetönung einer so einfachen Reaction, wie es z. B.:

ist, von der Temperatur abhängig sein sollte. Diese Schwierigkeit erwächst aber nicht aus den allgemeinen Grundsätzen der vorgetragenen Theorie, sondern nur aus dem Umstande, dass ich bei Erörterung der electricischen Vorgänge in Metallen um der Einfachheit willen stillschweigend angenommen habe, dass in den Metallen nur binäre Molecüle von der Form $(\text{Cu}_+ \text{Cu}_-)$, $(\text{Zn}_+ \text{Zn}_-)$ u. s. w. und die durch ihre Spaltung entstehenden einfachen Ionen vorkommen. Sobald wir

1) Budde, Pogg. Ann. 153. p. 371. 1874.

diese Annahme fallen lassen, ist auch die in Rede stehende Schwierigkeit gehoben. Ich werde hierauf weiter unten zurückkommen.

38) Auf die Vorgänge an der Berührungsfläche einer Metallelektrode mit einem Electrolyten gehe ich für jetzt nicht näher ein. Ihre Erklärung bietet für unsere Theorie keine Schwierigkeit, wenn man berücksichtigt, dass jede Neubildung von Moleculen aus je einem Ion des Metalls und einem des Electrolyten electromotorisch wirksam ist.

Aus dem Auftreten der Polarisaton, beispielsweise an der Grenzfläche von Platin und Salzsäure, erkennen wir, dass die beiden Reactionen $\text{Pt}_+ \text{Cl}_- = \text{Pt}_- \text{Cl}_+$ und $\text{Pt}_- \text{H}_+ = \text{Pt}_+ \text{H}_-$, welche hier allein den Uebergang eines Stromes vermitteln können, gegenläufig sind, und also von vornherein sehr selten vorkommen. Soll ein Strom von einiger Stärke geleitet werden, so muss eben erst an der Grenzfläche durch Anhäufung der betreffenden Ionen ein entsprechendes Potentialgefälle hergestellt werden, unter dessen Einfluss die erforderliche Reaction so häufig wird, wie es die Stromstärke verlangt.

39) Der Unterschied zwischen metallischer und electrolytischer Leitung ist nach der gegebenen Darstellung der, dass in den Electrolyten die Electricität mit den wandernden Ionen fortgeführt wird, in den Metallen aber, wo die Atome bis zu einem gewissen Grade an feste Orte gebunden sind, die Electricität durch Austausch zwischen Ionen, die sich zu neuen Moleculen vereinen, von Atom zu Atom wandert ohne dass eine entsprechende Wanderung materieller Theilchen stattfindet. In den Electrolyten kommen Vorgänge, die den electromotorischen Neubildungen in Metallen entsprechen würden, gar nicht oder doch nur verschwindend selten vor, weil von den beiden chemisch verschiedenen Ionen das eine sehr entschieden positiv, das andere ebenso ausgesprochen negativ ist, weil mithin die Wärmetönung der rechtläufigen Reaction sehr bedeutend ist, und zur Hervorbringung der gegenläufigen sehr grosse Arbeit aufgewendet werden müsste.

Immerhin sieht man aber, dass die Grenze zwischen beiden Arten der Leitung keine unbedingt scharfe ist. Es wäre im Sinne der vorgetragenen Hypothese nicht unmöglich, dass z. B. bei der Leitung durch feste Salze Erscheinungen auf-

treten könnten, die darauf hinweisen, dass auch in ihnen wenigstens ein Theil des Stromes ohne Wanderung materieller Theilchen durch electromotorische Neubildungen geleitet werde. Gibt es doch schon jetzt unter den Schwefelmetallen eine ganze Reihe von Verbindungen, denen man metallisches Leitungsvermögen zuspricht.

VI. Allgemeine Bemerkungen.

40) Nachdem ich gezeigt habe, dass sich der Anwendung der Hypothese, welche in § 15 in möglichst scharfen Umrissen ausgesprochen wurde, auf keinem Gebiet der Electricitätsleitung Schwierigkeiten entgegenstellen, muss ich an der Fassung, welche ich der Hypothese dort gegeben habe, einige Einschränkungen vornehmen. Es ist nicht nöthig, anzunehmen, dass die absoluten Werthe der Ladungen für alle einzelnen Ionen genau gleich gross sind und gegen gleich grosse ausgetauscht werden, es genügt, anzunehmen, dass in äquivalenten Mengen von messbarer Grösse stets gleiche Ladungen vorhanden sind und gegen gleich grosse ausgetauscht werden. Es ist demnach auch nicht nöthig, anzunehmen, dass jedes einzelne Molecül absolut neutral sei, sondern es genügt, dass auch in der kleinsten messbaren Menge von Molecülen die positiven und negativen Ladungen so vertheilt seien, dass die Gesammtheit neutral erscheint.

Wenn ich die Hypothese oben in einer engeren Fassung ausgesprochen habe, als durch die Thatsachen gefordert wird, so ist das nur geschehen, um die Darstellung, die ohnehin schleppend zu werden drohte, nicht noch mehr zu belasten. Die gewählte Fassung erlaubte mir, vom einzelnen Ion kurzweg zu sprechen, wo ich äquivalente Mengen von Ionen meinte, als neutrale Molecüle zu bezeichnen, was eigentlich eine im Mittel neutrale grössere Menge von Molecülen hätte genannt werden sollen.

Die Ionen mit ihren für alle gleichen Ladungen und die absolut neutralen Molecüle sind also nur abgekürzte Bezeichnungen, Symbole, deren wir nicht mehr bedürfen, nachdem sie für die vorstehenden Auseinandersetzungen ihre Schuldigkeit gethan haben, die wir aber auch ohne Schaden weiterhin beibehalten können, wo sie die Verständigung erleich-

tern. Nur dürfen wir nicht vergessen, was sie eigentlich bedeuten.

41) Ein anderer Punkt, mit dem es sich ganz ähnlich verhält, ist der folgende: Ich habe bei den Auseinandersetzungen über die Electricitätsleitung in Metallen immer nur davon gesprochen, dass der Austausch der Ladungen zwischen zwei Ionen sich in dem Augenblick vollziehe, wo sie sich zu einem neuen Molecül vereinigen, aber nur, um einen bestimmten Fall ins Auge zu fassen. Den Austausch im Augenblick der Trennung oder selbst den zwischen den Atomen eines bestehenden Molecüls von vornherein für ausgeschlossen zu halten, sehe ich keinen Grund.

42) Dem gegenüber sind als die wesentlichen Punkte meiner Hypothese die beiden Behauptungen hervorzuheben, dass das Molecül, wenn es auch von seiner Bildung her eine gewisse Ladung besitzen könne, doch während seines Bestehens weder Electricität aufnehmen, noch abgeben könne, dass es schlechterdings nicht electricisierbar und nicht leitend sei, und dass aller Austausch von Electricität zwischen ponderablen Massen lediglich dadurch zu Stande komme, dass in molecularer Berührung befindliche Atome (Ionen) ihre Ladungen, und zwar vollständig, austauschen, wobei äquivalenten Mengen von positiv oder negativ geladenen Atomen (Ionen) stets gleiche Mengen positiver oder negativer Electricität zukommen.

43) Die Annahme, dass das Molecül nicht leite, halte ich für geboten, weil die Isolatoren schliesslich doch auch aus Molecülen bestehen, und nicht einzusehen ist, warum ein Aggregat von kleinen leitenden Theilchen als Ganzes isoliren sollte. Im Sinne der vorgetragenen Theorie dagegen kann ein Körper isoliren, weil er keine Ionen enthält, oder doch so ausserordentlich wenige, dass eine merkliche Leitung durch sie nicht zu Stande kommen kann. Dies ist der Fall der Gase und nicht leitenden Flüssigkeiten. Aber auch wenn er Ionen in derselben Anzahl, wie etwa eine gut leitende electrolytische Flüssigkeit enthält, kann ein Körper isoliren, wenn die Ionen an feste Orte gebunden sind, wie etwa in festen Salzen, im Glase, und wenn dem electromotorischen Austausch der Ladungen zwischen den Bestandtheilen eines

Molecüls eine sehr grosse Kraft entgegensteht, sodass dieser Austausch gar nicht oder doch so selten vorkommt, dass er eine merkliche Leitung nicht vermitteln kann. Weil dem Austausch in den Metallen keine solche Kraft entgegensteht, kennen wir sie als vortreffliche Electricitätsleiter.

44) Steht nun die Annahme, dass in den Metallen neben den Molecülen eine gewisse, wenn auch sehr geringe Menge freier Ionen vorhandenen sei, im Widerspruch mit dem, was wir sonst von den Eigenschaften der Metalle kennen? Gewiss nicht. Es gibt keine Classe von Körpern, deren physikalische Eigenschaften durch Temperaturänderungen, durch mehr oder weniger schnelles Abkühlen, durch Zug und Druck in so hohem Grade beeinflusst werden, wie gerade die Metalle. Alles dies weist darauf hin, dass ihre moleculare Structur im höchsten Grade veränderlich sein muss, und da kann es denn nicht befremden, wenn neben den Molecülen auch einzelne Ionen auftreten. Weiter erscheint es ganz natürlich, dass durch dieselben Einwirkungen, welche die sonstigen physikalischen Eigenschaften des Metalls beeinflussen, auch die Anzahl der Ionen und dadurch das Leitungsvermögen geändert werden kann.

Hiermit soll nicht gesagt sein, dass das Leitungsvermögen allein von der Zahl der Ionen abhängt: Man wird sich von den besprochenen Zustandsänderungen eines Metalls kaum anders Rechenschaft geben können, als durch die Annahme, dass in ihm neben den binären Molecülen auch Complexmolecüle höherer Ordnung in wechselnder, von der Temperatur und mechanischen Behandlung abhängiger Menge vorkommen. In der Theorie der Electrolyte nimmt man auf derartige Gebilde seit Hittorf's Untersuchungen über die Wanderung der Ionen Rücksicht. Die Complexmolecüle werden im allgemeinen das Leitungsvermögen beeinträchtigen, sei es, dass sie sich überhaupt nicht direct in Ionen spalten, sei es, dass die aus ihnen entstehenden Ionen dem electromotorischen Austausch einen Widerstand entgegensetzen, weil sie nicht mehr gleichartig sind.

45) Hierher dürfte auch die Erscheinung gehören, dass das Leitungsvermögen reiner, fester Metalle bei geringfügiger Verunreinigung durch andere unverhältnissmässig

herabgedrückt wird. Der Vorgang wird verständlich, wenn man annimmt, dass das fremde Metall zur Bildung von Complexmoleculen sehr hoher Ordnung grössere Mengen des reinen Metalls an sich reisst.

46) Im Auftreten der Complexmoleculé liegt endlich auch der Grund jener Schwierigkeiten, auf die wir am Schluss des V. Abschnittes bei Betrachtung des Peltier'schen Phänomens gestossen sind. Alle Entwicklungen jenes Abschnittes beruhten nämlich auf der Voraussetzung, dass in den Metallen nur binäre Moleculé von der Form (Cu_+Cu_-) vorkommen. Treten aber neben diesen einfachen Moleculen auch complicirtere auf, deren Anzahl und Zusammensetzung sich mit der Temperatur ändert und mit ihnen die aus ihrer Spaltung entstehenden zusammengesetzten Ionen, so ist dadurch die Möglichkeit gegeben, die vorgetragene mechanische Theorie der Electritätsleitung auch diesen verwickelten Erscheinungen anzupassen.

Schon Clausius¹⁾ hat darauf hingewiesen, dass der Thomson'schen Wirkung und der Umkehr der Thermoströme wahrscheinlich von der Temperatur abhängige Structuränderungen der Metalle zu Grunde liegen dürften. Hiergegen hat Haga²⁾ geltend gemacht, dass die Thomson'sche Wirkung auch im Quecksilber nachzuweisen sei, und dass bei diesem von Structuränderungen füglich nicht die Rede sein könne. Begreift man unter Structur eines Metalls aber auch die Art ein, wie sich die Atome zu Moleculen zusammenlagern, so wird dieser Einwand hinfällig, denn es können in einem flüssigen Metall so gut wie in einem festen Complexmoleculé auftreten, und ihre Menge kann von der Temperatur abhängig sein.

Berlin, 4. April 1889.

1) Clausius, Pogg. Ann. **90**. p. 540. 1853.

2) Haga, Wied. Ann. **28**. p. 179. 1886.