trische Spannungen zeigen (oft viel stärker als die hemimorphen), piëzoelectrische Spannungen aber auf ihnen nicht entwickelt werden können, so muss nothwendig der Vorgang, durch welchen die Thermoelectricität erzeugt wird, ein anderer sein, als der, welcher die Piëzoelectricität hervorruft.

**V. Zur Theorie der galvanischen Kette;
von August Witkowski.**

In der Abhandlung „Untersuchungen über die Wärmeveränderungen an den Polplatten in einem Voltameter beim Durchgange eines electrischen Stromes“¹⁾ hat Hr. Edlund zwei Ansichten über den Vorgang der Energieumsetzung in einer geschlossenen galvanischen Kette einander gegenübergestellt, deren nähere Vergleichung wohl der Mühe lohnen wird. Nach Sir W. Thomson soll die Summe aller „zufolge des Widerstandes“ im ganzen Schliessungskreise entwickelten Wärme ein genaues Aequivalent sein der in gleicher Zeit durch die chemischen Processe in der Kette erzeugten Wärmemengen. Dem gegenüber ist nach Hrn. Edlund jene Wärmemenge gleich dem Wärmeabgange in der Kette selbst, ohne Rücksicht auf die gleichzeitig erfolgenden chemischen Processe.

Um diese beiden Ansichten miteinander vergleichen zu können, wird es zunächst nöthig sein, sich die Bedingungen vorzustellen, unter denen die gesammte, im Schliessungskreise wirksame electromotorische Kraft mit vollkommener *Constanz* zur Wirkung gelangt. Um gleichzeitig das Gesetz der Erhaltung der Energie auf den Vorgang der Energieumsetzung in der Kette in allgemein gültiger Weise anwenden zu können, wollen wir folgende Betrachtungen anstellen.

Man denke sich einen Schliessungskreis, in dem sich eine galvanische Kette befindet; vorläufig sei der Kreis offen,

¹⁾ Edlund, Wied. Ann. 19. p. 287. 1883. S. auch Edlund, Pogg. Ann. 159. p. 420. 1876.

und alle Bestandtheile desselben mögen sich auf einer und derselben Temperatur befinden, die wir als gleich oder unendlich wenig verschieden von der Temperatur der Umgebung annehmen, welche als ein unerschöpfliches Wärmereservoir zu betrachten sei. Nun werde eine genaue Auswerthung des gesammten Energievorrathes im Stromkreise vorgenommen, d. h. die Massen sämtlicher Materialien bestimmt, ebenso die Zusammensetzung der Lösungen, Structur der festen Theile, kurzum alle Umstände festgestellt, deren Aenderung von einer Energieumsetzung begleitet wird.

Jetzt werde der Kreis geschlossen und in demselben eine Zeit lang ein „vollkommen constanter“ Strom installiert. Es wird diese Forderung nicht leicht zu erfüllen sein, da ein einigermaßen stärkerer Strom die Temperaturen der Contactstellen und demnach die gesammte electromotorische Kraft und auch den Widerstand ändert. Da es sich aber um die Bestimmung der electromotorischen Kraft handelt, welche von der Stromstärke unabhängig ist, so lässt sich jene Forderung stets erfüllen, indem man sich den gesammten Widerstand unendlich gross denkt und die Electricität in einem unendlich langsamen Strome durchleitet.

Während der Dauer des Stromes sollen alle Bestandtheile des Stromkreises ihre ursprüngliche Temperatur beibehalten. Um dies zu erreichen wird, es nöthig sein, an verschiedenen Stellen des Kreises theils Wärme fortzuleiten, theils dieselbe von Aussen zuzuführen. Letzteres wird sich an allen denjenigen Stellen als nöthig erweisen, wo nach Peltier oder Thomson der Strom Wärme absorbirt, ersteres an Stellen der Wärmeentwicklung.

Prüft man nun abermals, bei offenem Stromkreise, den Energievorrath der Kette, so wird sich eine Verminderung derselben ergeben, die offenbar der in die Umgebung fortgeleiteten Wärme gleich sein muss. Es lässt sich dieses in folgender Gleichung aussprechen:

$$(1) \quad i^2 R = h i + \sum \lambda_z i - \sum \lambda_f i + k',$$

die für die Zeiteinheit gilt. Es bedeutet hier $i^2 R$ die gesammte Widerstandswärme, $\sum \lambda_z i$, $\sum \lambda_f i$ die Summen der in

den Contactflächen absorbirten, von aussen zugeleiteten, resp. von den Contactflächen fortgeleiteten Wärmemengen, k_i die stattgefundene Abnahme an potentieller chemischer Energie, insofern dieselbe der Stromstärke proportional vor sich geht, endlich k' etwaige Energieänderungen, die von der Stromstärke unabhängig sind.

Betrachtet man solche Ketten, für welche $k' = 0$ gesetzt werden darf, so ergibt sich für die electromotorische Kraft unmittelbar der Ausdruck:

$$(2) \quad E = k + \sum \lambda_z - \sum \lambda_f.$$

Aus dieser Gleichung ergeben sich nun die beiden oben erwähnten Vorstellungsweisen wie folgt.

Den Thomson'schen Satz spricht man gewöhnlich in der Form:

$$(3) \quad E = k$$

aus, d. h. die electromotorische Kraft ist gleich der Abnahme an potentieller chemischer Energie, pro Zeit und Stromeinheit berechnet, insofern dieselbe proportional dem Strome vor sich geht, und die aus bekannten Verbindungswärmen der betreffenden Materialien zu berechnen ist. Diese Ausdrucksweise ist aber nicht streng und entspricht durchaus nicht, wie ich glaube, Sir W. Thomson's Ansichten. In einer besonderen Abhandlung¹⁾ weist er darauf hin, dass die an den Electrodenflächen entwickelten Wärmemengen zu berücksichtigen sein. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass ebenso die an metallischen Contacten im Schliessungskreise entwickelten, resp. absorbirten Wärmen, bei einer strengen Berechnung der electromotorischen Kraft nicht ausser Acht zu lassen sind, wiewohl der Einfluss derselben in meisten Fällen sehr gering sein mag.

Aus obiger Gleichung (2) ergibt sich auch Hrn. Edlund's Ansicht, falls man nur die Bedeutung der Grössen λ gehörig interpretirt. Setzen wir nämlich $\lambda = \mu - \nu$ und verstehen unter ν jeden Antheil, der einer Electrode entsprechenden Wärmeproduction, welcher von der daselbst im Electrolyten

1) W. Thomson, Papers 1. p. 503. on the sources of heat, generated by the galvanic battery. S. Tait, Sketch of thermodynamics § 118. S. J. Clerk-Maxwell, Elementary treatise on electricity § 186.

stattfindenden chemischen Action geliefert wird, so heben sich die Grössen k und ν fort, und man erhält:

$$(4) \quad E = \sum \mu_z - \sum \mu_f,$$

d. h. die electromotorische Kraft ist gleich der gesamten Wärmeabsorption in der Kette (richtiger im ganzen Schliessungskreise) berechnet für die Zeit und Stromeinheit. Setzt man die Kette nebst ihrem Schliessungskreise in ein Calorimeter, so ergibt sich die für die Einheit des Electricitätsflusses an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge:

$$E + \sum \lambda_f - \sum \lambda_z = k$$

gleich dem Aequivalente der verloren gegangenen potentiellen chemischen Energie, wie es sein soll.

Falls ich Hrn. Edlund's Theorie richtig verstanden habe, so wäre die chemische Action an und für sich nicht wesentlich und überhaupt nur dazu da, um die electromotorisch wirkenden Contactflächen zu heizen. In diesem Sinne könnte man ein thermoelectrisches Paar, dessen eine Löthstelle etwa durch eine Gasflamme erwärmt wird, als eine chemische Kette bezeichnen, indem die electriche Strömung durch den Verbrennungsprocess bedingt wird. Es besteht aber der wesentliche Unterschied, dass in hydroelectrischen Ketten die in Betracht kommende chemische Action der electriche Strömung proportional verläuft. Denkt man sich daher eine Vorrichtung, welche bei der thermoelectrischen Kette den Gaszufluss derart regulirt, dass die pro Zeiteinheit verbrannten Gasmengen der Stromintensität stets proportional bleiben, so würde man ein ungefähres Bild einer chemischen Kette haben. Es kann immerhin die dadurch gegebene Wärmeeinfuhr grösser ausfallen, als die von der electromotorischen Kraft an der betreffenden Löthstelle absorbirte Wärme, in diesem Falle hat man den Ueberschuss fortzuleiten; reicht die Zufuhr zum genannten Zwecke nicht aus, so wird der Rest der Umgebung entzogen.

Wollte man ähnliche Vorstellungen auf den Schliessungskreis einer constanten galvanischen Kette anwenden, dessen Bestandtheile sich auf einer und derselben Temperatur befinden, wie oben vorausgesetzt wurde, so ergeben sich eigenthümliche Schwierigkeiten. Darf man nämlich über die An-

wendbarkeit des Carnot'schen Satzes auf den betrachteten Fall ähnliche Hypothesen machen, wie dieselben von Sir W. Thomson bei der Theorie der thermoelectrischen Kette adoptirt wurden, so würde sich ergeben, dass die Gesamtsumme der zugeführten Wärme und demnach die electromotorische Kraft gleich Null sein muss. Diese Schwierigkeit könnte man nur heben, wenn man etwa mit Hrn. Braun die Annahme macht, dass die Temperatur der electromotorischen Schicht, der sich auflösenden Molecüle, nicht gleich jener der Umgebung sein muss. Es würde dies wohl die Schwierigkeit beseitigen, doch muss hier bemerkt werden, dass auf diese Annahme der Carnot'sche Satz nicht ohne weiteres angewendet werden darf, da für moleculare Vorgänge ebenso der Begriff der Temperatur seine Bestimmtheit, wie der Carnot'sche Satz seine allgemeine Gültigkeit verliert.

Es ist aus dem Vorhergehenden ersichtlich, dass sofern es sich um die Abschätzung der electromotorischen Kraft handelt, sowohl der Thomson'sche Satz, wie Hrn. Edlund's Theorie zu demselben Resultate führen. Der erstere findet seinen Ausdruck in der Gleichung (2), während die Gleichung (4) der zweiten Ansicht entspricht. Es führt auch die weniger strenge Formulirung des Thomson'schen Satzes nach Gleichung (3) zu richtigen Schlüssen, falls sich, wie näherungsweise in der Daniell'schen Kette, $\sum \mu = \sum \nu$ ergibt. Findet jene Gleichheit nicht statt, so sind zu (3) jene Wärmemengen zu addiren, von denen in der citirten Abhandlung Thomson's Erwähnung geschieht.

Es bliebe noch die Frage übrig, wie die erwähnten Wärmemengen physikalisch zu deuten sind. Zunächst drängt sich wohl die Vermuthung auf, es seien dieselben thermoelectrischen Ursprungs. Dies ist nun ein Theil der Grössen λ sicher, nämlich diejenigen, welche metallischen Contacten entsprechen. Doch was diejenigen dieser Grössen anbetrifft, welche an Grenzflächen von Metallen und Electrolyten auftreten, so wäre eine derartige Annahme mit dem sonstigen Verhalten flüssiger Leiter in Bezug auf Electricitätsleitung kaum zu vereinbaren. Es scheint vielmehr die Annahme gestattet zu sein, dass auch diese Wärmemengen chemischen

Ursprunges seien und der Ausscheidung der Ionen an den Electrodenflächen entsprechen, etwa auf diese Weise, wie es Hr. Prof. G. Wiedemann¹⁾ bei Gelegenheit einer Kritik der Theorie von Hrn. Braun angedeutet hat, oder durch eine Wechselwirkung zwischen denselben und den Electroden.

Wäre diese Annahme richtig, so könnte von einer Aequivalenz der chemischen Action und der electromotorischen Kraft um so eher die Rede sein, als eine Trennung der beiden Grössen μ und ν jedenfalls künstlich ist und im Wesen des wirklichen Vorganges nicht begründet zu sein scheint.

Es wäre noch eine Schwierigkeit zu erwähnen, auf die auch Hr. Braun die Aufmerksamkeit gelenkt hat, nämlich wie es komme, dass bei offenem Kreise wenigstens die unpolarisirbaren Ketten die nämliche electromotorische Kraft ergeben, wie bei geschlossenem. Es scheint dies in der That, wie Hr. Braun hervorhebt, in einer eigenthümlichen Beziehung zwischen Electricität und chemischer Action begründet zu sein, von der man sich etwa nur die Vorstellung machen könnte, dass im statischen Zustande die Molecüle der Electrolyten derart um die Electroden gruppirt sind, dass bei der geringsten virtuellen Verschiebung der Electricitäten die nämlichen electromotorischen Kräfte zur Wirkung gelangen, wie bei geschlossenem Stromkreise.

Lemberg, 21. Mai 1883.

VI. *Ueber die Abhängigkeit der Magnetisirungsfunction von der Härte des Stahles;* *von Hugo Meyer.*

Nach den geläufigen Ansichten über das Härten des Stahles macht sich der Einfluss dieser Operation hinsichtlich des mechanischen Verhaltens vornehmlich durch eine Volumenvergrösserung und eine Abnahme des specifischen

1) G. Wiedemann, *Electricität* Bd. II. § 989. Hr. Wiedemann wird, wie ich erfahre, diesen in seinem Werk nur kurz angedeuteten Gegenstand demnächst in einer besonderen Abhandlung ausführlich besprechen.