

oxyd aus der schwefelsauren Lösung vollständig niedergeschlagen.

Eisenchlorid. — Aus der Lösung des Salzes wird bei gewöhnlicher Temperatur durch kohlen-saures Silberoxyd ein durch Eisenoxyd gelb gefärbtes Chlorsilber gefällt; die Flüssigkeit entfärbt sich, und enthält eine so geringe Menge von Silberoxyd, als durch Wasser aufgelöst werden kann, aber kein Eisenoxyd.

(Schluss folgt.)

II. Ueber die Elektricitätsleitung in Elektrolyten; von R. Clausius.

1. In einer früheren Abhandlung ¹⁾ habe ich die Wirkungen eines galvanischen Stromes innerhalb eines Leiters erster Klasse (d. h. eines solchen, welcher ohne Elektrolyse leitet) betrachtet, ohne dabei auf die Art der Entstehung des Stromes Rücksicht zu nehmen. Es hat sich dort ergeben, daß die Gesetze, nach welchen die Wärmeerzeugung in diesen Leitern stattfindet, eine unmittelbare Folge des Ohm'schen Gesetzes und des Satzes von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit sind. In ähnlicher Weise kann man auch bei einem Leiter zweiter Klasse, welcher durch Elektrolyse leitet, wenn man ihn ganz für sich, ohne Rücksicht auf die übrigen Theile der Kette betrachtet, einige theils streng begründete, theils wenigstens wahrscheinliche Folgerungen ziehen, welche mir von Interesse zu seyn scheinen, und welche ich versuchen will, in dieser Abhandlung zu entwickeln.

2. Was zunächst die Gesetze der Wärmeerzeugung anbetrifft, so lassen sich, wenn man das Ohm'sche Gesetz

1) Ueber die bei einem stationären Strome in dem Leiter gethane Arbeit und erzeugte Wärme. Diese Annalen Bd. 87, S. 415 und *Scientific Memoirs*.

auch bei den Leitern zweiter Klasse als richtig anerkennt, die in meiner früheren Abhandlung gezogenen Schlüsse in unveränderter Weise auch auf diesen Fall ausdehnen, wobei, ebenso wie dort, vorausgesetzt werden soll, daß der Strom stationär sey, und daß er keine inducirenden Wirkungen elektromagnetischer oder elektrodynamischer Art nach außen hin übe oder von außen her erleide.

Um die Elektrizität trotz des Leitungswiderstandes in Bewegung zu erhalten, muß an jeder Stelle des Leiters eine Kraft thätig seyn, welche auf die in ihm vorhandene Elektrizität nach einer bestimmten Richtung hin bewegend wirkt, oder, falls man zwei Elektrizitäten voraussetzt, die positive Elektrizität nach einer Richtung und die negative eben so stark nach der entgegengesetzten Richtung zu treiben sucht. Diese Kraft wird ausgeübt von freier Elektrizität, welche sich aber, wie Kirchhoff bewiesen hat, nicht im Innern des Leiters, sondern nur an seiner Oberfläche oder an der Gränzfläche zweier verschiedener Leiter befinden kann. Von dem Innern eines homogenen Leiters gilt bei Leitern zweiter Klasse dasselbe, wie bei Leitern erster Klasse, nämlich, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, daß es zwei Elektrizitäten gebe, welche nach entgegengesetzten Richtungen strömen, so muß man annehmen, daß in jedem meßbaren Raume innerhalb des Leiters stets gleiche Quantitäten beider Elektrizitäten vorhanden sind, und wenn man nur eine Elektrizität voraussetzt, so muß man annehmen, daß sich in jedem Raume stets die normale Quantität von Elektrizität befindet, bei welcher der Raum als unelektrisch erscheint.

Die von der treibenden Kraft gethane *Arbeit* kann in unserm jetzigen Falle ganz ebenso bestimmt werden, wie in meiner früheren Abhandlung, und ich will daher, ohne auf die Entwicklung einzugehen, nur das Endresultat anführen. Denken wir uns innerhalb des Leiters ein beliebiges von einer geschlossenen Fläche begrenztes Stück zur Betrachtung ausgesondert, und bezeichnen irgend ein Flächenelement seiner Gränzfläche mit $d\omega$, den hier stattfin-

denden Werth der Potentialfunction der freien Elektrizität mit V , die auf dem Elemente errichtete Normale, und zwar nach außen hin, als positiv gerechnet, mit N , und endlich die Leitungsfähigkeit des Stoffes mit k , so ist die während der Zeiteinheit in diesem Leiterstücke gethane Arbeit W bestimmt durch die Gleichung:

$$W = k \int V \frac{dV}{dN} d\omega,$$

worin das Integral über die ganze Gränzfläche des betrachteten Leiterstückes zu nehmen ist.

3. Wenn man nun die durch den Strom erzeugte *Wärme* bestimmen will, so könnte es auf den ersten Blick vielleicht scheinen als ob in dieser Beziehung zwischen den Leitern erster und zweiter Klasse eine Verschiedenheit obwalten müsse. In den Leitern erster Klasse bleiben die Massenmolecüle unverändert in ihrer Lage, und nur die Elektrizität bewegt sich; bei den Leitern zweiter Klasse dagegen werden die Bestandtheile der Massenmolecüle mit in die Bewegung gezogen, und es finden Zerlegungen und Wiederaussetzungen statt, bei denen ohne Zweifel die Molecularkräfte, mit welchen die Bestandtheile auf einander wirken, eine bedeutende Thätigkeit entwickeln. Bei näherer Betrachtung überzeugt man sich jedoch leicht, daß bei der Bestimmung der erzeugten Wärme die von den Molecularkräften gethanen Arbeitsgrößen, so bedeutend sie auch im Einzelnen seyn mögen, doch nicht berücksichtigt zu werden brauchen, weil sie sich gegenseitig vollständig aufheben.

Wenn man, während der Leiter von einem stationären Strome durchflossen wird, das vorher zur Betrachtung ausgewählte, von einer geschlossenen Fläche umgränzte Stück zu Anfang und zu Ende einer Zeiteinheit untersucht, so findet man, daß der Zustand desselben während dieser Zeit keine wesentliche Veränderung erlitten hat. Es haben sich zwar die elektro-positiven Bestandtheile vieler Molecüle von elektro-negativen, mit welchen sie bisher verbunden waren, getrennt, aber dafür haben sie sich mit ande-

ren ganz gleichen wieder verbunden, und die Arbeit, welche die Molecularkräfte bei einer solchen Verbindung thun, ist unzweifelhaft eben so groß, wie die, welche sie bei der Trennung erleiden (oder negativ thun). Ebenso sind für alle Massentheile, welche an der einen Seite aus dem Raume ausgetreten sind, eben so viele solche an der andern Seite eingetreten, so daß die ganze in dem Raume befindliche Masse zu Ende der Zeit dieselbe Dichtigkeit, dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Anordnung der Molecüle hat, wie zu Anfang. Man kann daher, ohne die Arbeitsgrößen, welche bei den einzelnen Vorgängen von den Molecularkräften gethan sind, zu kennen, mit Sicherheit den Schluß ziehen, daß die algebraische Summe dieser Arbeitsgrößen Null ist. Es bleibt also nur die Arbeit übrig, welche die treibende elektrische Kraft bei der Ueberwindung des Leitungswiderstandes gethan hat, und welche sich, da sie keine bleibende Veränderung in dem Leiter hervorgebracht hat, in lebendige Kraft, und da keine andere lebendige Kraft vorkommt, in Wärme verwandelt haben muß.

Demnach kann man, wenn H die während der Zeiteinheit in jenem Raume erzeugte Wärme darstellt und A das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit ist, in Folge der vorigen Gleichung schreiben:

$$H = Ak \int V \frac{dV}{dN} d\omega.$$

Diese Gleichung schließt, wie ich in meiner früheren Abhandlung gezeigt habe, die für einen linearen Leiter empirisch gefundenen Gesetze, daß die erzeugte Wärmemenge dem Leitungswiderstande und dem Quadrate der Stromintensität proportional ist, als besonderen Fall in sich ein.

4. Wir wollen nun auf die Art, wie man sich die Elektrizitätsleitung innerhalb eines Elektrolyten vorstellen muß, etwas specieller eingehen.

Die Molecüle des Elektrolyten werden durch den Strom in zwei Bestandtheile zerlegt, welche entweder einfache

Atome oder selbst auch schon aus mehreren Atomen zusammengesetzte Molecüle seyn können, wie z. B. im Kupfervitriol der eine Bestandtheil Cu einfach, und der andere SO_4 zusammengesetzt ist. Ich werde diese Bestandtheile, mögen sie nun aus einem oder aus mehreren Atomen bestehen, die *Theilmolecüle* nennen, und ein ganzes Molecül des Elektrolyten, wo es zur Unterscheidung nöthig ist, ein *Gesamtmolecül*.

Aus der Art, wie die Zersetzung des Elektrolyten mit der Elektrizitätsleitung zusammenhängt, muß man schließen, daß die beiden Theilmolecüle in ihrer Verbindung zu einem Gesamtmolecül entgegengesetzte elektrische Zustände haben, welche auch nach ihrer Trennung fortbestehen. Unter der Voraussetzung, daß es zwei Elektricitäten gebe, muß man also annehmen, daß das eine Theilmolecül einen Ueberschuß an positiver, das andere einen eben so großen Ueberschuß an negativer Elektrizität habe; unter der Voraussetzung von nur Einer Elektrizität dagegen muß man annehmen, daß das eine Theilmolecül mehr und das andere weniger Elektrizität besitze, als zum neutralen Zustande nöthig ist.

Daß zwei Molecüle von verschiedener Natur bei ihrer Berührung solche entgegengesetzten elektrischen Zustände annehmen können, ist sehr wohl denkbar. Eben so liegt keine Schwierigkeit darin, sich diese Zustände auch nach der Trennung als fortbestehend zu denken, so lange man nur annimmt, daß nirgends innerhalb des Leiters eine größere Anzahl positiver Theilmolecüle allein oder negativer Theilmolecüle allein angehäuft sey, sondern daß beide Arten von Theilmolecülen überall so gleichmäßig verbreitet seyen, daß sich in jedem meßbaren Raume gleich viel Molecüle beider Arten befinden. In diesem Falle kann nämlich aus den Kräften, welche die an einem Theilmolecül haftende Elektrizitätsmenge von den Elektrizitätsmengen der umgebenden Theilmolecüle erleidet, wegen der entgegengesetzten Wirkungen der positiven und negativen Theilmolecüle, keine starke Resultante entstehen, welche

jene erstere Elektrizitätsmenge nach einer bestimmten Richtung zu treiben und dadurch von seinem Molecül, wenn dieses an der Bewegung verhindert wäre, zu trennen suchte.

Wäre dagegen in einem Raume eine große Anzahl von Molecülen befindlich, welche alle mit gleicher Elektrizität geladen wären, so würde die Elektrizitätsmenge irgend eines zur Betrachtung ausgewählten Molecüls von den Elektrizitätsmengen aller andern abgestoßen werden, und diese Kräfte würden, wenn sich das betrachtete Molecül nicht gerade in der Mitte der Masse befände, durch ihre Vereinigung eine beträchtliche in der Richtung von innen nach außen wirkende Kraft bilden können. Da auch die an den andern Molecülen haftenden Elektrizitätsmengen ganz ähnlichen Wirkungen unterworfen wären, indem jede durch die Gesamtwirkung aller übrigen nach außen gedrängt würde, so würde in dem elektrischen Zustande der ganzen Masse eine Spannung obwalten, welche sich nur dann unverändert erhalten könnte, wenn die Masse absolut nicht leitend wäre. Im andern Falle würde die freie Elektrizität aller Molecüle, je nach der Güte der Leitung mehr oder weniger schnell nach außen strömen, zunächst an die Oberfläche der Masse, und von da, wenn die Masse nicht vollkommen isolirt wäre, in die weiteren Umgebungen.

5. Betrachten wir ferner den Vorgang der Zersetzung selbst, wie er in der Flüssigkeit, welche als Elektrolyt dient, oder den Elektrolyten aufgelöst enthält, stattfindet, so darf zunächst so viel als feststehend betrachtet werden, daß nicht die an der einen Elektrode frei werdenden Theilmolecüle sich durch die Flüssigkeit bis zur andern Elektrode fortbewegen, sondern daß in der ganzen zwischen den beiden Elektroden befindlichen Flüssigkeitsmasse überall Zersetzungen und neue Verbindungen geschehen, so daß die positiven Theilmolecüle, welche während der Zeiteinheit an der Kathode ankommen, zwar *der Anzahl* nach mit denen übereinstimmen, welche von der Anode ausgehen, aber nicht *dieselben* sind, und ebenso in Bezug auf

die negativen Theilmolecüle, welche an der Anode ankommen.

Die Art, wie die in den verschiedenen Flüssigkeitsschichten stattfindenden Zersetzungen unter einander zusammenhängen, bedarf aber noch einer näheren Feststellung, und namentlich muß eine Ansicht, welche ziemlich nahe zu liegen scheint, welche aber entschieden unrichtig ist, von vorne herein ausgeschlossen werden.

Man könnte sich nämlich möglicherweise vorstellen, daß die Zersetzung von der einen Elektrode, z. B. von der Anode, ausginge, daß die negativen Theilmolecüle der zersetzten Gesamtmolecüle hier festgehalten würden, die positiven dagegen zur nächsten Flüssigkeitsschicht gingen und dort eine neue Zersetzung bewirkten, indem sie sich mit den negativen Theilmolecülen dieser Schicht verbänden, und die positiven frei machten, daß diese letzteren dann weiter zur folgenden Schicht gingen, und hier abermals dieselbe Wirkung ausübten u. s. f. Hiernach würde die Zersetzung einer Schicht die Ursache für die Zersetzung der folgenden Schicht seyn, und die Wirkung der in dem Leiter vorhandenen treibenden Kraft würde sich darauf beschränken, erstens die frei gewordenen positiven Theilmolecüle der vorigen Schicht nach der folgenden zu bewegen, und zweitens dadurch, daß sie die positiven Theilmolecüle dieser Schicht ebenfalls vorwärts drängt, die Zersetzung zu erleichtern.

Die Unrichtigkeit dieser Vorstellungsweise ergibt sich aber sogleich daraus, daß nach ihr innerhalb der Flüssigkeit, während des Stromes stets ein Ueberschuß von positiven Theilmolecülen, und somit auch von freier positiver Elektricität vorhanden seyn müßte, was, wie schon erwähnt, nach den Gesetzen über die Vertheilung der freien Elektricität für einen stationären Strom eben so unzulässig ist, wie für den Gleichgewichtszustand. In derselben Weise würde man, wenn man die vorher beschriebene Art der Fortpflanzung der Zersetzungen in umgekehrter Richtung von der Kathode zur Anode annehmen wollte,

einen Ueberschufs von negativen Theilmolecülen innerhalb der Flüssigkeit erhalten, welcher natürlich gleichfalls unstatthaft ist.

Als Grundbedingung für alle weiteren Betrachtungen müssen wir an dem Satze festhalten, *dafs sich innerhalb jedes mefsbaren Raumes der Flüssigkeit gleich viel positive und negative Theilmolecüle befinden*, mögen diese nun alle je zwei zu Gesamtmolecülen verbunden seyn, oder mögen einige im unverbundenen Zustande zwischen den Gesamtmolecülen zerstreut seyn.

Hieraus folgt, dafs in einer elektrolytischen Flüssigkeit, welche sich in ihrem natürlichen Zustande befindet, indem keine Art von Theilmolecülen in ihr überwiegt, unter dem blofsen Einflusse derjenigen Kraft, welche dazu dient, den Leitungswiderstand zu überwinden, solche abwechselnde Zersetzungen und Wiederverbindungen der Molecüle, wie sie zur Elektrizitätsleitung nöthig sind, stattfinden können.

Die Erklärung dieser Thatsache bietet eine eigenthümliche Schwierigkeit dar, welche, wie es mir scheint, nur dadurch gehoben werden kann, dafs man ein durchaus anderes Verhalten der Flüssigkeiten annimmt, als es bisher gebräuchlich war. Ich will versuchen, dieses in den nächsten Paragraphen auseinander zu setzen.

6. Es sey eine Flüssigkeit gegeben, welche entweder ganz oder zum Theil aus elektrolytischen Molecülen besteht, und wir wollen zunächst einmal annehmen, diese Molecüle hätten sich im natürlichen Zustande der Flüssigkeit in irgend einer bestimmten Anordnung gelagert, in welcher sie, so lange keine fremde Kraft auf sie einwirkt, verharren, indem die einzelnen Molecüle zwar vielleicht um ihre Gleichgewichtslagen oscilliren, aber nicht ganz aus denselben heraustreten könnten; ferner sey, wie man es bei jeder derartigen Anordnung voraussetzen mufs, die Anziehung zwischen zwei Theilmolecülen, welche zu einem Gesamtmolecül verbunden sind, und daher einander sehr nahe sind, gröfser, als die Anziehung zwischen dem posi-

tiven Theilmolecül eines Gesamtmolecüls und dem negativen eines andern. Wenn nun innerhalb dieser Masse eine elektrische Kraft wirkt, welche die positiv elektrischen Theilmolecüle nach einer und die negativ elektrischen nach der entgegengesetzten Richtung zu treiben sucht, so fragt es sich, welchen Einfluß diese auf das Verhalten der Molecüle ausüben muß.

Die erste Wirkung würde offenbar, sofern die Molecüle als drehbar vorausgesetzt werden, darin bestehen, alle Molecüle in gleicher Weise zu richten, indem die beiden entgegengesetzt elektrischen Bestandtheile jedes Gesamtmolecüls sich nach den Seiten drehen würden, wohin sie durch die wirksame Kraft getrieben werden.

Ferner würde die Kraft die zu einem Gesamtmolecül vereinigten Theilmolecüle zu trennen und nach entgegengesetzten Richtungen zu bewegen suchen, und wenn diese Bewegung einträte, so würde dadurch das positive Theilmolecül des einen Gesamtmolecüls mit dem negativen des folgenden zusammenkommen und sich mit ihm verbinden. Nun muß aber, um die einmal verbundenen Theilmolecüle zu trennen, die Anziehung, welche sie auf einander ausüben, überwunden werden, wozu eine Kraft von bestimmter Stärke nöthig ist, und dadurch wird man zu dem Schlusse geführt, *dafs, so lange die in dem Leiter wirksame Kraft diese Stärke nicht besitzt, gar keine Zersetzung der Molecüle stattfinden könne, dafs dagegen, wenn die Kraft bis zu dieser Stärke angewachsen ist, sehr viele Molecüle mit einem Male zersetzt werden müssen, indem sie alle unter dem Einflusse derselben Kraft stehen, und fast gleiche Lage zu einander haben.* In Bezug auf den elektrischen Strom kann man diesen Schluß, wenn man voraussetzt, dafs der Leiter nur durch Elektrolyse leiten könne, so ausdrücken. *So lange die im Leiter wirksame treibende Kraft unter einer gewissen Gränze ist, bewirkt sie gar keinen Strom, wenn sie aber diese Gränze erreicht hat, so entsteht plötzlich ein sehr starker Strom.*

Dieser Schluß widerspricht aber der Erfahrung voll-

kommen. Schon die geringste Kraft ¹⁾ bewirkt einen durch abwechselnde Zersetzungen und Wiederverbindungen geleiteten Strom, und die Intensität dieses Stromes wächst nach dem Ohm'schen Gesetze der Kraft proportional.

Demnach muß die obige Annahme, daß die Theilmolecüle eines Elektrolyten in fester Weise zu Gesamtmolecülen verbunden sind, und diese eine bestimmte regelmäßige Anordnung haben, unrichtig seyn. Man kann dieses Resultat noch allgemeiner folgendermaßen aussprechen. Jede Annahme, welche darauf hinauskommt, daß der natürliche Zustand einer elektrolytischen Flüssigkeit ein Gleichgewichtszustand ist, in welchem jedes positive Theilmolecül mit einem negativen fest verbunden ist, und daß ferner um die Flüssigkeit aus diesem Gleichgewichtszustande in einen andern überzuführen, welcher dem vorigen im Wesentlichen gleicht, und sich nur dadurch von ihm unterscheidet, daß eine Anzahl positiver Theilmolecüle mit andern negativen als vorher verbunden ist, — auf diejenigen Molecüle, welche diese Veränderung erleiden sollen, eine Kraft von bestimmter Stärke wirken muß, — steht im Widerspruche mit dem Ohm'schen Gesetze.

Ich glaube daher, daß die folgende Annahme, bei welcher dieser Widerspruch gehoben ist, und welche, wie es mir scheint, auch mit den sonst bekannten Thatsachen vereinbar ist, einige Beachtung verdient.

7. In meiner Abhandlung »über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen« ²⁾, habe ich die Ansicht ausgesprochen, daß in Flüssigkeiten die Molecüle nicht be-

1) Ich muß hierbei noch einmal ausdrücklich hervorheben, daß hier, wie in dieser ganzen Abhandlung, nicht von den Kräften die Rede ist, welche an den Elektroden wirken, wo die Zersetzungsproducte ausgeschieden werden, und die Polarisation überwunden werden muß, sondern lediglich von der Kraft, welche innerhalb des Elektrolyten selbst wirkt, wo jedes Theilmolecül, welches von dem bisher mit ihm verbundenen Theilmolecül getrennt wird, sich sogleich wieder mit einem andern Theilmolecül derselben Art verbindet, so daß die Masse im Wesentlichen ungedändert bleibt, und nur der Leitungswiderstand zu überwinden ist.

2) Diese Annalen Bd. 100, S. 353.

stimmte Gleichgewichtslagen haben, um welche sie nur oscilliren, sondern dafs ihre Bewegungen so lebhaft sind, dafs sie dadurch in ganz veränderte und immer neue Lagen zu einander kommen, und sich unregelmäfsig durch einander bewegen.

Denken wir uns nun in der elektrolytischen Flüssigkeit zunächst ein Mal ein einzelnes Theilmolecül, z. B. ein elektro-positives, befindlich, von welchem wir voraussetzen wollen, dafs sein elektrischer Zustand noch ganz derselbe sey, wie in dem Momente, wo es aus einem Gesamtmolecül ausgeschieden wurde. Ich glaube nun, dafs, indem dieses Theilmolecül sich zwischen den Gesamtmolecülen umherbewegt, unter den vielen Lagen, die es annehmen kann, auch zuweilen solche vorkommen, in welchen es das negative Theilmolecül irgend eines Gesamtmolecüls mit stärkerer Kraft anzieht, als die, mit welcher die beiden zu dem Gesamtmolecül gehörigen Theilmolecüle, deren Lage zu einander auch nicht ganz unveränderlich ist, sich in diesem Augenblicke gegenseitig anziehen. Sobald es in eine solche getreten ist, verbindet es sich mit diesem negativen Theilmolecül, und das bisher mit demselben verbundene positive Theilmolecül wird dadurch frei. Dieses bewegt sich nun ebenfalls allein umher und zerlegt nach einiger Zeit ein anderes Gesamtmolecül auf dieselbe Art u. s. f., und alle diese Bewegungen und Zersetzungen geschehen eben so unregelmäfsig, wie die Wärmebewegungen, durch welche sie veranlafst werden.

Betrachten wir ferner das Verhalten der Gesamtmolecüle unter einander, so glaube ich, dafs es auch hier zuweilen geschieht, dafs das positive Theilmolecül eines Gesamtmolecüls zu dem negativen eines anderen in eine günstigere Lage kommt, als jedes dieser beiden Theilmolecüle im Augenblicke gerade zu dem anderen Theilmolecül seines eigenen Gesamtmolecüls hat. Dann werden sich jene beiden bisher fremden Theilmolecüle zu einem Gesamtmolecül verbinden, und die beiden dadurch frei werdenden Theilmolecüle (das negative des ersten und das

positive des zweiten Gesamtmolecüls) werden sich entweder ebenfalls unter einander verbinden, oder wenn die Wärmebewegung sie daran verhindern sollte, so werden sie sich unter die übrigen Gesamtmolecüle mischen, und dort ähnliche Zersetzungen hervorbringen, wie sie vorher von einem einzelnen Theilmolecül beschrieben wurden.

Wie häufig in einer Flüssigkeit solche gegenseitige Zerlegungen vorkommen, wird erstens von der Natur der Flüssigkeit abhängen, ob die Theile der einzelnen Gesamtmolecüle mehr oder weniger innig zusammenhängen, und zweitens von der Lebhaftigkeit der Molecularbewegung, d. h. von der Temperatur.

8. Wenn nun in einer Flüssigkeit, deren Molecüle sich schon von selbst in einer solchen Bewegung befinden, wobei sie ihre Theilmolecüle in unregelmäßiger Weise austauschen, eine elektrische Kraft wirkt, welche alle positiven Theilmolecüle nach einer und alle negativen nach der entgegengesetzten Richtung zu treiben sucht, so läßt sich leicht einsehen, welcher Unterschied dadurch in der Art der Molecularbewegung eintreten muß.

Ein freies Theilmolecül wird dann nicht mehr ganz den unregelmäßig wechselnden Richtungen, nach welchen es durch die Wärmebewegungen getrieben wird, folgen, sondern es wird die Richtung seiner Bewegung im Sinne der wirksamen Kraft ändern, so daß unter den Richtungen der freien positiven Theilmolecüle, obwohl sie noch sehr unregelmäßig sind, doch eine gewisse Richtung vorherrscht, und ebenso die negativen Theilmolecüle sich vorherrschend nach der entgegengesetzten Richtung bewegen. Außerdem werden bei der Einwirkung eines Theilmolecüls auf ein Gesamtmolecül und bei der Einwirkung zweier Gesamtmolecüle auf einander solche Zerlegungen, bei welchen die Theilmolecüle in ihren Bewegungen zugleich der elektrischen Kraft folgen können, erleichtert werden und daher häufiger stattfinden, als ohne die Kraft, indem auch in Fällen, wo die Lage der Molecüle noch nicht günstig genug ist, daß die Zerlegung von selbst eintreten könnte,

die Mitwirkung der elektrischen Kraft ihr Eintreten veranlassen kann. Umgekehrt solche Zerlegungen, bei denen die Theilmolecüle sich der elektrischen Kraft entgegen bewegen müßten, werden durch diese Kraft erschwert und dadurch seltener gemacht werden.

Betrachtet man im Innern dieser Flüssigkeit, während die elektrische Kraft wirkt, ein kleines auf der Richtung der Kraft senkrechtes Flächenstück, so *gehen durch dieses während der Zeiteinheit mehr positive Theilmolecüle in positiver als in negativer Richtung hindurch, und mehr negative Theilmolecüle in negativer als in positiver Richtung*. Da nun für jede Art von Theilmolecülen zwei in entgegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge sich gegenseitig in ihrer Wirkung aufheben, und nur der für die eine Richtung bleibende Ueberschufs von Durchgängen in Betracht kommt, so kann man das Vorige auch einfacher so ausdrücken: *es geht eine gewisse Anzahl positiver Theilmolecüle in positiver und eine Anzahl negativer Theilmolecüle in negativer Richtung durch das Flächenstück*. Die Größe dieser beiden Zahlen braucht nicht gleich zu seyn, weil sie außer von der treibenden Kraft, welche für beide gleich ist, auch noch von dem Grade der Beweglichkeit abhängt, welcher bei verschiedenartigen Theilmolecülen aus mehreren Gründen verschieden seyn kann.

Diese entgegengesetzte Bewegung der beiden Arten von Theilmolecülen bildet den galvanischen Strom innerhalb der Flüssigkeit. Um die Stärke des Stromes zu bestimmen, ist es nicht nöthig, die Anzahl der in positiver Richtung durch das Flächenstück gehenden positiven Theilmolecüle und die Anzahl der in negativer Richtung hindurchgehenden negativen Theilmolecüle einzeln zu kennen, sondern es genügt, wenn man die Summe beider Zahlen kennt. Mag man nämlich von der Vorstellung ausgehen, daß es zwei Elektricitäten gebe, und daß ein negativ elektrisches Theilmolecül mit einer gewissen Quantität freier negativer Elektricität begabt sey, oder von der Vorstellung, daß es nur eine Elektricität gebe, und daß ein negativ elektrisches

Theilmolecül weniger Elektricität besitze, als für den neutralen Zustand nöthig ist, in beiden Fällen muß man annehmen, daß es zur Vermehrung eines galvanischen Stromes gleich viel beiträgt, ob ein positiv-elektrisches Theilmolecül sich nach der Richtung des Stromes, oder ob ein eben so stark negativ-elektrisches Theilmolecül sich nach der entgegengesetzten Richtung bewegt. Wenn wir also für den Fall, daß die Molecularbewegung der Art wäre, daß nur für die positiven Theilmolecüle ein Ueberschufs der Bewegung nach einer Richtung stattfände, und daß während der Zeiteinheit n positive Theilmolecüle in positiver Richtung durch das Flächenstück gingen, die dadurch bedingte Stromstärke mit $C.n$ bezeichnen, so müssen wir dem entsprechend bei einer Bewegung, bei welcher gleichzeitig n positive Theilmolecüle in der positiven und n' negative Theilmolecüle in der negativen Richtung hindurchgehen, die Stromstärke mit $C(n + n')$ bezeichnen.

9. Bei dieser Auffassung des Zustandes der Flüssigkeiten fällt die oben erwähnte Schwierigkeit fort. Man sieht leicht, daß der Einfluß, welchen die elektrische Kraft auf die schon von selbst stattfindenden, aber noch unregelmäßigen Zersetzungen und Bewegungen der Molecüle übt, nicht erst beginnt, wenn die Kraft eine gewisse Stärke erreicht hat, sondern daß schon die geringste Kraft in der vorher angegebenen Weise ändernd auf dieselben einwirken, und daß die Größe dieser Wirkung mit der Stärke der Kraft wachsen muß. Der ganze Vorgang stimmt also mit dem Ohm'schen Gesetze sehr gut überein.

Weshalb das elektrische Leitungsvermögen, welches von der Leichtigkeit, mit welcher die Zerlegungen der Molecüle innerhalb der Flüssigkeit geschehen, abhängt, bei verschiedenen Flüssigkeiten so verschieden ist, weshalb z. B. bei den Molecülen des Schwefelsäurehydrats die Zerlegungen so sehr viel leichter stattfinden, als bei den Wassermolecülen, und woher der bedeutende Einfluß kommt, welchen die Verdünnung der Schwefelsäure auf die Güte der Leitung ausübt, ist freilich bisher nicht hinlänglich er-

klärt, indessen sehe ich darin auch nichts, was als Widerspruch gegen die vorstehende Theorie geltend gemacht werden könnte.

Der Umstand dagegen, daß bei Leitern zweiter Klasse das Leitungsvermögen mit wachsender Temperatur zunimmt, erklärt sich aus dieser Theorie in sehr ungezwungener Weise, indem die gröfsere Lebhaftigkeit der inneren Bewegung offenbar dazu beitragen muß, die gegenseitigen Zerlegungen der Molecüle zu erleichtern.

Vergleichen wir die ältere Grotthufs'sche Theorie mit der hier entwickelten, so liegt der Unterschied hauptsächlich darin, daß in jener angenommen wird, die Bewegung werde erst durch die elektrische Kraft hervorgerufen, und finde nur nach zwei bestimmten Richtungen statt, indem die Zersetzungen regelmäfsig von Molecül zu Molecül fortschreiten, während nach dieser die schon vorhandenen Bewegungen nur geändert werden, und auch das nicht so, daß sie vollkommen regelmäfsig werden, sondern nur so, daß in der noch immer grofsen Mannichfaltigkeit von Bewegungen die beiden bestimmten Richtungen vorherrschen.

10. Nachdem ich die vorstehende Ansicht über das Verhalten elektrolytischer Flüssigkeiten niedergeschrieben hatte, erfuhr ich in der Unterhaltung mit einem Chemiker, daß eine ähnliche Ansicht über das Verhalten zusammengesetzter flüssiger und luftförmiger Körper schon von Williamson in einer Abhandlung über die Theorie der Aetherbildung¹⁾ ausgesprochen ist. Es heifst in dieser Abhandlung unter andern²⁾: »Wir werden auf diese Weise zu der Annahme geführt, daß in einem Aggregat von Molecülen jeder Verbindung ein fortwährender Austausch zwischen den in ihr enthaltenen Elementen vor sich geht. Angenommen z. B., ein Gefäß mit Salzsäure würde durch eine grofse Zahl von Molecülen von der Zusammensetzung ClH

1) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 77, S. 37. Gelesen vor der *British Association* zu Edinburg.

2) A. a. O. S. 46.

ausgefüllt, so würde uns die Betrachtung, zu der wir gelangt sind, zu der Annahme führen, daß jedes Atom Wasserstoff nicht in ruhiger Gegeneinanderlagerung neben dem Atom Chlor bleibe, mit dem es zuerst verbunden war, sondern daß ein fortwährender Wechsel des Platzes mit anderen Wasserstoffatomen stattfindet.

Hiernach scheint Williamson sogar eine noch größere Wandelbarkeit in der Gruppierung der Theilmoleküle anzunehmen, als zur Erklärung der Elektrizitätsleitung nöthig ist. Er spricht von einem fortwährenden Wechsel eines Wasserstoffatoms mit anderen Wasserstoffatomen, während es zur Erklärung der Elektrizitätsleitung genügt, wenn bei den Zusammenstößen der Gesamtmoleküle hin und wieder und vielleicht verhältnißmäßig selten ein Austausch der Theilmoleküle stattfindet.

Williamson führt zur Bestätigung seiner Ansicht das Verhalten an, welches stattfindet, wenn in einer Flüssigkeit zwei Verbindungen mit verschiedenen elektro-positiven und verschiedenen elektro-negativen Bestandtheilen gelöst sind, daß dann die beiden ursprünglichen Verbindungen nicht einfach bestehen bleiben, oder eine andere Anordnung der Art entsteht, bei welcher ein elektro-positiver Bestandtheil ausschließlich mit Einem der beiden elektro-negativen Bestandtheile verbunden ist, und umgekehrt, sondern daß alle vier mögliche Combinationen sich in einem gewissen Verhältnisse bilden, woher es kommt, daß, wenn irgend eine der vier Verbindungen unlöslich ist, diese sich ausscheidet. Auch ich glaube, daß dieses Verhalten sich sehr natürlich daraus erklärt, daß die Verbindungen je zweier Theilmoleküle nicht fest, sondern wandelbar sind, und daß ein positives Theilmolekül nicht bloß ein positives Theilmolekül derselben Art, sondern auch ein solches von anderer Art verdrängen kann, und ich habe dieses Verhalten bei der Aufstellung der oben entwickelten Theorie gleich mit im Auge gehabt. Indessen halte ich es auch hierbei nicht für nöthig, daß alle Moleküle in fortwährendem Wechsel begriffen sind, sondern es scheint mir zu genügen, wenn sie

sich hin und wieder gegenseitig austauschen, denn wenn die Anzahl der Austausche auch im Verhältniß zur Anzahl der Stöße gering ist, so kann sie doch an sich betrachtet noch sehr groß seyn, und daher in kurzer Zeit eine bedeutende Aenderung in der ursprünglichen Verbindungsart hervorbringen.

Da ich zu dem Schlusse über die im Inneren einer Flüssigkeit stattfindenden Austausche der Theilmolecüle ganz unabhängig und auf einem durchaus anderen Wege wie Williamson gelangt bin, so habe ich, auch nachdem ich die Abhandlung desselben kennen gelernt habe, doch noch geglaubt, meine Betrachtungen unverändert mittheilen zu dürfen, indem es dadurch am besten ersichtlich seyn wird, in wie fern diese beiden Betrachtungsweisen einander gegenseitig zur Bestätigung dienen.

11. Es ist in neuerer Zeit mehrfach die Frage erörtert, ob in Leitern zweiter Klasse neben der Leitung durch Elektrolyse auch noch eine Elektrizitätsleitung der Art, wie in Leitern erster Klasse stattfindet.

Vom theoretischen Gesichtspunkte aus scheint mir der Annahme, daß beide Arten von Leitung in demselben Körper gleichzeitig stattfinden können, nichts entgegen zu stehen. Die Bestimmung aber, wie sich in einzelnen Fällen die beiden verschiedenen Leitungen ihrer Größe nach zu einander verhalten, wird bei dem Mangel an genau festgestellten Thatsachen, welche als Grundlage für theoretische Schlüsse dienen könnten, für jetzt wohl ganz der experimentellen Untersuchung überlassen bleiben müssen.

Für diejenigen Körper, welche bis jetzt in dieser Beziehung untersucht sind, und welche ihrer vielfachen Anwendung wegen die wichtigsten sind, hat sich gezeigt, daß die Leitung ohne Elektrolyse, wenn sie überhaupt existirt, jedenfalls sehr gering ist, und es wird daher nicht nöthig seyn, auf diese Art von Leitung, welche übrigens theoretisch nichts wesentlich neues darbieten würde, hier näher einzugehen.

12. Es bleibt endlich noch eine Erscheinung zu er-

wähnen, welche in manchen Fällen mit der Elektrizitätsleitung verbunden ist, nämlich die beim Durchgange des Stromes durch eine poröse Wand stattfindende Fortführung der Flüssigkeit in der Richtung des positiven Stromes.

Diese Erscheinung hat besonders **Wiedemann** ¹⁾ sorgfältig untersucht, und ist dabei zu einer Reihe für die Theorie der Erscheinung wichtiger Gesetze gelangt, von denen mehrere gegen das Ende seiner ersten Abhandlung in dem Satze zusammengefaßt sind, »dafs eine elektrische Spannung, welche an beiden Seiten einer in eine beliebige Flüssigkeit eingesenkten porösen Wand vorhanden ist, die Flüssigkeit von der positiven zur negativen Seite mit einer Kraft fortführt, die einem jener Spannung direct proportionalen hydrostatischen Drucke gleich ist«.

Was **Wiedemann** hier die elektrische Spannung nennt, ist, mathematisch ausgedrückt, die Differenz der an beiden Gränzflächen der porösen Wand stattfindenden Werthe der Potentialfunction der freien Elektrizität, und wenn man erwägt, in welcher Weise die innerhalb der Wand wirkende elektrische Kraft, welche den elektrischen Strom treibt, von jener Differenz abhängt, so findet man, dafs man den obigen Satz einfacher so ausdrücken kann: *Die Kraft, welche die Flüssigkeit durch die poröse Wand treibt, ist der Kraft, welche die Elektrizität hindurchtreibt, proportional.*

Dieser Satz ist so einfach, dafs man dadurch vielleicht veranlafst werden könnte, ihm eine allgemeine Gültigkeit zuzuschreiben, und zu glauben, dafs bei der Elektrizitätsleitung in Elektrolyten überhaupt ein bestimmter Zusammenhang stattfände zwischen der Kraft, welche die Elektrizität innerhalb der Flüssigkeit treibt, und einer zweiten Kraft, welche die Flüssigkeit selbst vorwärts treibt, und dafs daher eine Erklärung der Elektrizitätsleitung, bei welcher die letztere Kraft nicht berücksichtigt ist, nothwendig unvollständig seyn müsse. Diese Ansicht würde aber unrichtig seyn. Der Satz darf nur auf die Fälle angewendet

1) Diese *Annalen* Bd. 87 S. 321 und Bd. 99, S. 177.

werden, für welche Wiedemann ihn gefunden hat. Die Flüssigkeit muß sich in einer porösen Wand befinden, und wenn man mehrere poröse Wände zur Vergleichung anwendet, so müssen diese von gleicher Beschaffenheit seyn. In einer zusammenhängenden Flüssigkeitsmasse ist, wie man aus manchen bekannten Thatsachen schließen kann, und wie in neuerer Zeit auch durch specielle Versuche von Breda und Logeman ¹⁾ nachgewiesen ist, jene zweite Kraft entweder gar nicht vorhanden, oder doch verschwindend klein. Wir haben es hier also mit einer Kraft zu thun, welche nicht allgemein mit der Electricitätsleitung verbunden ist, sondern nur innerhalb einer porösen Wand wirkt, oder anders ausgedrückt, welche nur wirkt, wenn die Flüssigkeit anstatt eine zusammenhängende Masse zu bilden, in sehr viele sehr feine Canäle vertheilt ist.

Eine Erklärung dieser Erscheinung ist bis jetzt noch nicht gelungen, und auch die Ansicht, welche ich selbst mir davon gebildet habe, ist noch zu hypothetisch, als daß ich es für angemessen halten könnte, hier darauf einzugehen. Für den Zweck der vorliegenden Abhandlung genügt es, wenn zugestanden wird, daß es bei den obigen Betrachtungen über die Art, wie die Electricitätsleitung innerhalb einer zusammenhängenden Masse einer elektrolytischen Flüssigkeit stattfindet, nicht nöthig war, jene Erscheinung zu berücksichtigen.

13. Nur in Einer Beziehung glaube ich die Erscheinung noch zum Gegenstande einer kurzen Betrachtung machen zu müssen, nämlich in Bezug auf die mit ihr verbundene Arbeitsleistung und Wärmeerzeugung.

Zunächst unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß die Bewegung der Flüssigkeit durch die Wand von derselben freien Electricität verursacht wird, welche das Strömen der Electricität innerhalb der Wand veranlaßt. Ferner muß man nach dem, was sonst über die Wirkung der Electricität bekannt ist, annehmen, daß die von der freien Electricität ausgehende Kraft wiederum nur auf Electricität

1) *Biblioth. univ. T. 33, p. 1*, und diese *Annalen* Bd. 100, S. 149.

wirken kann, und auf Massenmolecüle nur in so fern, als sie elektrisch sind. Wir können also sagen: die unmittelbare Wirkung der von der freien Elektrizität ausgeübten Kraft besteht nur darin, Elektrizität zu bewegen, und die Bewegung der materiellen Massen ist eine mit der Elektrizitätsbewegung verbundene secundäre Wirkung.

Demnach läßt sich die ganze von der elektrischen Kraft gethane Arbeit innerhalb einer porösen Wand eben so einfach bestimmen, wie in anderen Leitern. Sie wird nämlich dargestellt durch die Zunahme des Potentials der treibenden freien Elektrizität auf die durch die Wand hindurchströmende Elektrizität.

Die auf die materiellen Massen übertragenen Wirkungen dieser Arbeit sind aber in einer porösen Wand zum Theil andere als in einer zusammenhängenden Flüssigkeitsmasse. Ein Theil, und in den meisten Fällen der bei weitem größte Theil der Arbeit wird dazu verwendet, den Leitungswiderstand ganz in gewöhnlicher Weise unter Zerlegungen und Wiederverbindungen der Molecüle und entgegengesetzten Bewegungen der Theilmolecüle zu überwinden. Dieser Theil der Arbeit wird innerhalb der Wand vollständig in Wärme verwandelt. Ein anderer Theil der Arbeit dagegen wird auf die Bewegung der ganzen Flüssigkeit verwendet, und in Bezug auf diesen kann ein doppeltes Verhalten stattfinden.

Es kommt darauf an, ob die Flüssigkeit beim Durchgange durch die Wand einen Gegendruck, welchen man sich als einen hydrostatischen Druck vorstellen kann, zu überwinden hat, oder nicht. Erleidet die Flüssigkeit keinen Gegendruck, so ist nur die Reibung in der Wand zu überwinden, und dabei wird auch dieser Theil der Arbeit ganz in Wärme verwandelt. Findet aber ein Gegendruck statt, welcher jedoch nicht groß genug ist, um das Wandern der Flüssigkeit zu verhindern, so ist die auf das Hindurchtreiben von Flüssigkeit verwendete Arbeit an sich schon geringer, weil weniger Flüssigkeit hindurch getrieben wird, und von dieser Arbeit wird auch nur ein Antheil in

Wärme verwandelt, und der andere wird dazu verbraucht, den hydrostatischen Druck zu überwinden, oder, wie man auch sagen kann, wird durch die negative Arbeit des hydrostatischen Gegendrucks aufgehoben. Ist endlich der Gegendruck so groß, daß er der hindurchtreibenden Kraft das Gleichgewicht hält, und also gar kein Wandern der Flüssigkeit stattfindet, so ist auch der auf dieses bezügliche Theil der Arbeit Null.

Man kann diese verschiedenen Fälle so zusammenfassen. In den beiden Gränzfällen, wo entweder gar kein Gegendruck stattfindet, oder der Gegendruck so groß ist, daß gar kein Wandern stattfindet, wird die ganze von der elektrischen Kraft gethane Arbeit in Wärme verwandelt; in den Zwischenfällen dagegen wird ein Theil der Arbeit zur Ueberwindung des hydrostatischen Gegendruckes verbraucht.

14. Die Größe der auf das Hindurchtreiben der Flüssigkeit verwendeten Arbeit und desjenigen Theiles derselben, welcher zur Ueberwindung des Gegendruckes verbraucht wird, läßt sich leicht bestimmen. Stellt man die Kraft, welche die Flüssigkeit durch die Wand treibt, und welche man sich ebenfalls durch einen hydrostatischen Druck ersetzt denken kann, durch Gewichte auf eine Flächeneinheit dar, so braucht man diese Zahl nur mit dem Volumen der während einer gewissen Zeit hindurch getriebenen Flüssigkeit zu multipliciren, um die von der hindurchtreibenden Kraft während der Zeit gethane Arbeit zu erhalten. Ebenso erhält man die negative Arbeit des Gegendruckes, wenn man das Volumen der Flüssigkeit mit diesem Drucke multiplicirt.

Um eine ungefähre Vorstellung von dem Werthe dieser Arbeitsgrößen zu erhalten, wollen wir beispielsweise annehmen, die hindurchtreibende Kraft sey so groß, daß sie einen hydrostatischen Gegendruck von einer ganzen Atmosphäre überwinden könne. Dann ist diese Kraft in Kilogrammen auf ein Quadratmeter ausgedrückt 10333, und diese Zahl muß man, um die Arbeit in Kilogrammeter aus-

gedrückt zu erhalten, mit dem in Kubikmeter ausgedrückten Volumen der hindurchgetriebenen Flüssigkeit multiplizieren. Betrachten wir z. B. einen Zeitraum, während dessen ein Liter oder 0,001 Kubikmeter hindurchgetrieben wird, so erhalten wir als entsprechende Arbeit

$$10333 \cdot 0,001 = 10,333 \text{ Kilogrammster.$$

Denkt man sich diese Arbeit in Wärme verwandelt, so giebt sie

$$\frac{10,333}{423,55} = \frac{1}{41} \text{ Wärmeeinheit,}$$

also so viel Wärme, um ein Liter Wasser, welches ein Kilogramm wiegt, um

$$\frac{1}{41} \text{ Grad C.}$$

zu erwärmen, oder das hindurchgetriebene Liter der Flüssigkeit um

$$\frac{1}{41 \cdot c} \text{ Grad C.}$$

zu erwärmen, wenn c die spezifische Wärme der Flüssigkeit ist.

Man kann dieses Resultat, in welchem nur der größeren Anschaulichkeit wegen bestimmte Werthe zu Grunde gelegt sind, ohne Weiteres verallgemeinern. Sey die Kraft mit welcher die Flüssigkeit durch die Wand getrieben wird, wenn man sie sich durch einen hydrostatischen Druck ersetzt denkt, in Atmosphären ausgedrückt durch p bezeichnet, so ist die Arbeit, welche beim Hindurchtreiben eines gewissen Volumens der Flüssigkeit von dieser Kraft gethan wird, so groß, daß, wenn sie in Wärme verwandelt würde, dadurch die hindurchgetriebene Flüssigkeit um

$$\frac{p}{41 \cdot c} \text{ Grad. C.}$$

erwärmt werden könnte.

Diese Arbeit ist so gering, daß sie in den meisten Fällen nur einen kleinen Theil der ganzen von der elektrischen Kraft innerhalb der porösen Wand gethanen Arbeit bilden kann. Nur bei sehr schlecht leitenden Flüssig-

keiten kann sie verhältnißmäßig beträchtlicher werden, da von schlecht leitender Flüssigkeit bei gleicher Stromstärke eine größere Menge durch die Wand dringt, als von gut leitender.

Aus der Art, wie in einer porösen Wand die Bewegung der Elektrizität mit der Bewegung der Flüssigkeit zusammenhängt, ist es mir wahrscheinlich, daß, wenn die Differenz der an beiden Seiten der Wand stattfindenden Werthe der Potentialfunction ungeändert bleibt, die Elektrizitätsmenge, welche während der Zeiteinheit durch die Wand geht, etwas geringer ist, wenn durch einen hydrostatischen Gegendruck das Wandern der Flüssigkeit verhindert wird, als wenn dieses nicht geschieht, oder mit anderen Worten, daß dadurch, daß man das Wandern der Flüssigkeit verhindert, der Leitungswiderstand der Wand etwas vermehrt wird. Der Unterschied kann aber aus den vorher angegebenen Gründen bei Flüssigkeiten, welche nicht sehr schlecht leiten, nur klein seyn.

Zürich, den 25. April 1857.
