

Beiträge zur Theorie des galvanischen Stromes

von

Theodor Gross.

Bei den nachstehenden Untersuchungen wird vorausgesetzt, dass die betrachteten Ströme stationär sind und aus annähernd linearen Leitern bestehen, und dass Induction ausgeschlossen ist.

I. Über die bei der Elektrolyse wirksamen Kräfte.

Es sei ein Strom gegeben, der in absolutem Maasse die constante elektromotorische Kraft e , den Widerstand r habe. In denselben werde ein Elektrolyt eingeschaltet, und der Widerstand wie vorhin gleich r gemacht.

Die elektromotorische Kraft wird dann nach Eintritt des stationären Zustandes, wenn die physikalischen Bedingungen unverändert geblieben sind, um einen bestimmten Betrag p abgenommen haben; sie wird also durch $e - p < e$ zu bezeichnen sein. Folglich ist die Stromarbeit nach Einschaltung des Elektrolyten, wenn die Stromstärke dann i beträgt, in der Zeiteinheit gleich $(e - p) i$.

Da nun $e i$ und $(e - p) i$ Stromarbeiten sind, so muss auch $-pi$, die negative Differenz beider, eine solche sein. Durch Einschaltung des Elektrolyten wird also in den Stromkreis eine Stromenergie $-pi$ eingeführt, die der des Stromes entgegengesetzt ist, zu deren Ausgleichung demnach die Energie pi verbraucht werden muss.

Nach der gegenwärtig geltenden Auffassung der Elektrolyse wird die Energie pi zur Trennung der Ionen verbraucht, und kann im Polarisationsstrome zurückerhalten werden. Daraus folgt dann, dass die elektromotorische Kraft eines Stromes, welcher eine bestimmte Elektrolyse den allgemeinen Gesetzen gemäss bewirken soll, nicht unter einer gewissen Grenze liegen darf.

Denn ist q in Arbeitseinheiten die Energie, welche die Ionen primär aufnehmen, wenn die Stromeinheit während der Zeiteinheit durch einen gegebenen Elektrolyten fließt, so ist nach dieser Auffassung q das Äquivalent von p , und es muss, damit überhaupt ein Strom zustande kommt, offenbar $e - q > 0$ sein. Dabei wird noch die Unterscheidung gemacht, dass für einen gegebenen Elektrolyten die Grösse von q davon abhängt, ob die Ionen primär frei werden, oder sich im Elektrolyten lösen, oder jeder für sich neue Verbindungen eingehen.

Hiergegen ist nun aber Folgendes einzuwenden.

Die Grösse $-pi$ ist als Stromenergie eine dem Ohm'schen Gesetze folgende elektrische Potentialdifferenz. Eine solche kann aber im Stromkreise nur bestehen, so lange lebendige Kräfte wirken, welche die Elektricitäten ins Gleichgewicht zu kommen hindern. Soll also dieselbe durch Stromenergie ausgeglichen werden, so muss letztere die lebendige Kraft aufheben, durch deren Arbeit erstere erhalten wird. Der Verbrauch der Stromenergie pi findet also in der Weise statt, dass zwei lebendige Kräfte sich gegenseitig aufheben, wodurch Arbeit nicht angesammelt wird. Dieser Vorgang ist, für die Stromeinheit und Zeiteinheit bestimmt, die Polarisation im polarisirenden Strome. Eine genauere Betrachtung desselben ergibt Folgendes.

Ohne besondere Hypothesen über die Natur der Kräfte aufzustellen, welche in einem aus Leitern I. und II. Ordnung zusammengesetzten Kreise die Elektricität in bestimmter Richtung vertheilen, lässt sich doch allgemein behaupten, dass dieselben immer auftreten, wenn in den Berührungsschichten zerlegbarer und nicht zerlegbarer Leiter das molekulare Gleichgewicht gestört ist.

Im polarisirenden Strome müssen in der Zersetzungszelle, sobald ihre Elektroden polarisirt sind, die Kräfte, welche die Elektricität vertheilen, ebenfalls vorhanden sein. Denn in den Grenzschichten zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten ist das molekulare Gleichgewicht dauernd gestört, da infolge der Elektrolyse in jedem Momente andere Flüssigkeitstheilchen an die Elektroden gelangen. Der polarisirende Strom hat also die erwähnten Kräfte zu überwinden; sie erleiden durch ihn Arbeit.

Dieser Auffassung entspricht die Thatsache, dass man die elektromotorische Kraft des polarisirenden Stromes in die elektromotorischen Kräfte e und $-p$ erlegen kann. Denn, da im Polarisationsstrome die elektromotorische Kraft p erhalten wird, wenn die Kräfte, welche die Elektrizität vertheilen, Arbeit leisten, so muss im polarisirenden Strome die elektromotorische Kraft $-p$ einer Arbeit entsprechen, welche sie leiden.

Da nun die Arbeit p , welche jene Kräfte leisten, einem Verbräuche an Wärme in den erwähnten Grenzschichten äquivalent ist, so muss die Arbeit $-p$, welche sie leiden, ebendasselbst einem Gewinn an Wärme äquivalent sein. Im polarisirenden Strome wird also an den Elektroden, wenn die Vorgänge an beiden summirt werden, Wärme erhalten, die der Arbeit äquivalent ist, welche die erwähnten Kräfte leiden. Diese gewonnene Wärme sei gleich w .

Da ferner im Polarisationsstrome die elektromotorische Kraft p dem Wärmegewinn w auf den Leitern äquivalent ist, so muss im polarisirenden Strome die elektromotorische Kraft $-p$ dem Wärmeverbrauch $-w$ auf den Leitern entsprechen. Im polarisirenden Strome entsteht also auf den Leitern ein Wärmeverbrauch $-w$, der durch Stromenergie ersetzt wird, wodurch letztere um w abnimmt. So ergibt sich, wie oben allgemein geschlossen wurde, dass bei der Elektrolyse durch die verschwindende Stromenergie Arbeit nicht angehäuft, sondern eine entgegengesetzte lebendige Kraft ausgeglichen wird.

Der polarisirende Strom führt gleichsam eine Quantität Wärme von den Leitern zu den Elektroden, während der Polarisationsstrom umgekehrt wirkt.

Da bei der Elektrolyse elektrische und chemische Vorgänge aufs engste verbunden sind, ist nun vor allem die Dynamik der letzteren, so weit es hier erforderlich ist, zu erörtern.¹

Die Verbindung der Jonentheilchen zu einem Moleküle und die Zustände, worin sie nach ihrer Trennung zuerst als Körper von bestimmten chemischen Eigenschaften auftreten, sind

¹ Eine weitere, für alle chemischen Vorgänge geltende Ausführung der folgenden Sätze wird an anderer Stelle gegeben werden.

chemische Gleichgewichtszustände, die als Anfangs- und als Endzustand bezeichnet werden sollen.

Zwischen beiden muss eine stetige Reihe von mittleren Zuständen der Jonentheilechen liegen, die auch nicht annähernd als Gleichgewichtszustände anzusehen sind, wo also in dem sich chemisch ändernden Moleküle und zwischen diesem und seiner Umgebung Kräfte frei sind.

Denn erstens kann der Endzustand der Jonentheilechen eines Moleküls nicht unmittelbar auf ihren Anfangszustand folgen, weil der Unterschied zwischen der Energie des ersteren und der des letzteren von derselben Grössenordnung wie diese Energien selbst ist: er ist endlich, wenn man ein Molekül als endliche Grösse auffasst.

Würde also auf den Anfangszustand eines Moleküls unmittelbar sein Endzustand folgen, so fände eine im strengen Sinne unstetige Energieänderung statt, die nicht als möglich gelten kann.

Folglich muss zwischen beiden eine in Bezug auf ihre Energie stetige Reihe von mittleren chemischen Zuständen vorhanden sein.

Zweitens können die letzteren nicht Gleichgewichtszustände sein; denn da sie auch in den engsten Grenzen nicht beständig sind, könnten sie nur labiles Gleichgewicht besitzen; aber eine stetige Reihe labiler Gleichgewichtszustände ist ein Widersinn.

Danach sind z. B. zwischen einem Molekül Wasser einerseits und dem durch seine Zerlegung erhaltenen Wasserstoff und Sauerstoff andererseits unendlich viele mittlere Zustände anzunehmen, die jeder nur während einer unendlich kleinen Zeit dauern.

Die vorstehenden Sätze sind unabhängig davon, wie viel Moleküle nebeneinander und wie schnell sie nacheinander zerlegt werden; man könnte aber doch aus der Thatsache, dass die Elektrolyse beliebig langsam stattfinden kann, folgern wollen, dass bei ihr der Anfangs- und der Endzustand eines Moleküls durch eine Reihe von annähernden Gleichgewichtszuständen verbunden sein können. Daher sei über den allgemeinen Verlauf sehr langsamer Energieänderungen Folgendes angeführt.

Es werde ein Process angenommen, welcher die Energie u einer endlichen Masse m , in der inneres Gleichgewicht besteht, ändert, und der beliebig langsam erfolgen kann.

Die Änderung von u in der Zeit dt betrage du , und die Differentiale mögen unmessbar kleine endliche Grössen bezeichnen. Nun lassen sich zwei allgemeine Fälle unterscheiden:

Erstens kann du auf einen endlichen Theil $m' \leq m$ von m so vertheilt werden, dass die Energie jedes Theiles dm' von m' sich um eine unendlich kleine Grösse 2-ter Ordnung ändert. Die Energieänderung du findet dann so statt, dass während derselben in der Masse m' inneres Gleichgewicht anzunehmen ist. Denn der Unterschied zwischen der Energie zweier beliebiger Theile dm'_1, dm'_2 von m' ist unendlich klein gegen diese Energie.

Ebenso ergibt sich, dass dann auch zwischen den Massen m' und $m - m'$ wesentliche Kräfte nicht wirksam sind. In der ganzen Masse m ist also in diesem Falle während der Änderung du inneres Gleichgewicht anzunehmen, und dasselbe gilt auch für eine endliche, derartig verlaufende Energieänderung.

Zweitens kann durch du die Energie eines Theiles dm von m um eine unendlich kleine Grösse 1-ter Ordnung und ausserdem die Energie jedes Theiles dm' von m' um eine unendlich kleine Grösse 2-ter Ordnung geändert werden, oder es könnten auch die letzteren Änderungen ganz wegfallen.

Die gesammte Energieänderung während der Zeit dt bleibt dann unendlich klein, und da nach der oben bestimmten Bedeutung der Differentiale dt nicht in strengem Sinne unendlich klein ist, so ist die Energieänderung von dm auch dann nicht wirklich unstetig. Aber in dm und zwischen dm und seiner Umgebung sind dann während der Änderung du wesentliche Kräfte frei. Denn die Energie von dm ändert sich stürmisch, weil sie in der Zeit dt um eine Grösse von gleicher Ordnung wie sie selbst zunimmt, und auch die Energiedifferenz zwischen dm und irgend einer andern Masse dm' ist von gleicher Ordnung wie ihre Energie.

Findet durch einen derartigen Vorgang eine endliche Energieänderung beliebig langsam statt, so wird doch in jedem Momente derselben das innere Gleichgewicht von m in Bezug auf irgend ein Theilchen dm und seine Umgebung aufgehoben sein. Also daraus, dass eine endliche Energieänderung beliebig langsam erfolgt, ist noch nicht ohne Weiteres zu schliessen, dass während derselben in jedem Punkte der ihre Energie ändernden

Masse inneres Gleichgewicht anzunehmen ist, sondern dies ist nur bei dem ersten, dagegen nicht bei dem zweiten der hier betrachteten Vorgänge statthaft.

Nimmt bei dem letzteren die Energie der Masse dm zu, so leisten die Kräfte ihrer Umgebung in Bezug auf sie Arbeit, deren Äquivalent, wenn die Umgebung chemisch ungeändert bleibt, und äussere Bewegungen nicht statt finden, nur in verbrauchter Wärme bestehen kann.

Umgekehrt wird eine Wärmezunahme in der chemisch ungeänderten Umgebung von dm stattfinden, wenn die Energie von dm abnimmt, und m keine äussere Arbeit leistet.

Die Elektrolyse ist nun offenbar ein Vorgang der zweiten Art.

Durch die Arbeit eines endlichen Stromes nimmt die Wärme jedes unendlich kleinen Theilchens der Leiter in der Zeit dt um eine unendlich kleine Grösse 2-ter Ordnung zu, da die gesammte Wärmezunahme auf jeder endlichen Strecke ein unendlich kleines 1-ter Ordnung ist. Ausserdem erhält aber auch die unendlich kleine Jonenmasse, welche sich in der Zeit dt abscheidet, chemische Energie, deren Betrag von derselben Ordnung wie die Energie ist, welche sie bereits besitzt, da die Jonen in neue Gleichgewichtszustände übergehen. (854. 3, Z. 32 u. ff.). Die Aufnahme der chemischen Energie findet also für jede der nach einander abgesehenen unendlich kleinen Massen stürmisch statt und ist unendlich schnell im Vergleich zu den Wärmeänderungen in den chemisch ungeänderten Theilen der Leiter.

In den sich trennenden Jonen und zwischen ihnen und ihrer Umgebung sind demnach während ihrer Überführung aus dem Anfangs- in den Endzustand Kräfte frei, deren Arbeit gegenüber den sich chemisch ändernden Massen nicht vernachlässigt werden kann.

Bei der Elektrolyse ist folglich für jede Jonenmasse dm , die sich in der Zeit dt abscheidet, erstens der Bereich zu unterscheiden, wo das Gleichgewicht in dm und zwischen dm und seiner Umgebung besteht, und zweitens derjenige, wo dasselbe aufgehoben ist, und innere Kräfte im Elektrolyten frei sind.

Die Arbeit in dem ersten Bereiche, die zur Aufhebung des chemischen Gleichgewichtes etwa erforderlich ist, kann nur vom Strome geleistet werden, da, so lange im Elektrolyten chemisches

Gleichgewicht besteht, andere Arbeit leistende Kräfte nicht vorhanden sind. Oben wurde aber gezeigt, dass die verschwindende Stromenergie zur Ausgleichung lebendiger Kräfte und nicht zur Anhäufung von Arbeit gegen Anziehungskräfte verbraucht wird; folglich kann bei der Elektrolyse überhaupt keine messbare Arbeit gegen das chemische Gleichgewicht der verbundenen Ionen zu leisten sein.

Dies Verhalten erklärt sich in folgender Weise.

Die Anziehungs- und Abstossungskräfte, welche etwa bei chemischen Zerlegungen zwischen den sich trennenden Massen zu überwinden sind, wirken nur auf unmessbar kleine Entfernungen.

Es werden also auf eine Masse dm_1 in einem gegebenen Momente nur diejenigen Kräfte wirken, welche von einer Masse dm_2 ausgehen. Dieselben werden sich in irgend einem Verhältnisse mit der Entfernung beider Massen stetig ändern.

Macht man nun über diese Kräfte nur die Voraussetzung, dass sie dem Producte der beiden aufeinander wirkenden Massen proportional sind, so wird ihr mittlerer Werth durch den Ausdruck $k dm_1 dm_2$ zu bezeichnen sein. Hierin ist k der mittlere Werth der Kraft, welche zwischen zwei verschwindend kleinen Raumtheilen bestände, die sich in unmessbar kleiner Entfernung von einander befinden, wenn in ihnen die Einheiten der Massen m_1 , beziehungsweise m_2 enthalten wären.

Da der Werth von k sich stetig ändern muss, und in jeder endlichen Entfernung endlich ist, so kann er bei unendlich kleiner Entfernung gegen die Massen m_1, m_2 höchstens unendlich gross von der 1-ten Ordnung sein. Also ist der Ausdruck $k dm_1 dm_2$ höchstens ein unendlich kleines 1-ter Ordnung. Bezeichnet ferner ds die Strecke, auf welcher die zwischen dm_1 und dm_2 vorhandenen Kräfte wirken, so ist die Arbeit gegen dieselben, welche zur Zersetzung der Masse $dm_1 + dm_2$ nothwendig ist, ihrem absoluten Betrage nach gleich $k dm_1 dm_2 ds$, folglich höchstens ein unendlich kleines 2-ter Ordnung, das mit d^2q bezeichnet werde.

Ist nun $dm_1 + dm_2$ ein Theil einer endlichen Masse m , und es soll seine Energie um d^2q vermehrt werden, wobei der Einfachheit wegen angenommen werde, dass m keine äussere Arbeit zu leisten hat, so sind zwei Fälle zu unterscheiden: 1. Die

potentielle Energie der übrigen Masse $m - (dm_1 + dm_2)$ nimmt dabei ebenfalls höchstens um eine unendlich kleine Grösse 2-ter Ordnung, $d^2 q'$, zu, so dass die gesammte Arbeitsänderung unendlich klein von der 2-ten Ordnung bleibt, oder 2. die potentielle Energie der Masse $m - (dm_1 + dm_2)$ muss dabei um eine unendlich kleine Grösse 1-ter Ordnung zunehmen, so dass die gesammte Arbeitsänderung unendlich klein von der 1-ten Ordnung wird.

Im ersten Falle entspricht die zur Zerlegung einer endlichen Masse verbrauchte Arbeit dem Ausdrucke $\sum d^2 q_\mu + \sum d^2 q'$ und ist demnach ein unendlich kleines 1-ter Ordnung, im zweiten Falle, der hier nicht näher erörtert werden soll, ist sie endlich.

Ein Vorgang der ersten Art findet bei der Elektrolyse statt. Denn nach dem oben über die Natur der Polarisation Ausgeführten könnte bei der Trennung der Ionen eine Anhäufung von Arbeit nur gegen Kräfte stattfinden, welche zwischen den wägbaren Massentheilchen wirken, und es ist bei der Zerlegung einer unendlich kleinen Masse $dm_1 + dm_2$ nur gegen diejenigen Kräfte Arbeit zu leisten, welche in derselben wirksam sind, da im Innern des Elektrolyten nach Eintritt des stationären Zustandes die potentielle Energie unverändert bleibt. Die Grösse der zur Zerlegung einer endlichen Masse des Elektrolyten verbrauchten Arbeit ist also höchstens gleich den obigen beiden unendlich kleinen Summen.

Der gesammte Energieverbrauch bei der Elektrolyse findet nach dem Vorstehenden in dem Bereiche statt, wo im Elektrolyten innere Kräfte frei sind, und die bei ihr angesammelte Arbeit ist eine innere, von den Kräften des Elektrolyten geleistete; sie ist demnach nicht denjenigen Gesetzen unterworfen, welche nur für die äussere Arbeit gelten.

Da die Energie der Ionen bei ihrer Trennung zunimmt, so muss in ihrer chemisch ungeändert bleibenden Umgebung die dieser Zunahme der Energie äquivalente Wärme verschwinden. Die in der Zeit dt getrennte Quantität der Ionen ist aber unendlich klein, die von ihr aufgenommene Energie kann also erhalten werden, wenn die Temperatur einer sehr dünnen Schicht des Elektrolyten an den Elektroden sich in der Zeit dt unendlich wenig ändert.

Die so verbrauchte Wärme wird, von Leitung abgesehen, ganz oder zum Theil durch jene Wärme ersetzt werden, welche der

polarisirende Strom gleichsam zu den Elektroden führt (S. 854, Z. 16 u. ff.).

Sie wird ganz ersetzt werden, wenn die verschwindende Stromenergie der von den Ionen aufgenommenen Energie äquivalent ist, wenn also nach früheren Bezeichnungen $p=q$ ist.

Alsdann muss $e > q$ sein, wobei active Zustände der Ionen zu berücksichtigen sind. Die Polarisation erreicht dann ihr Maximum.

Sie wird nur zum Theil ersetzt, wenn e und um so mehr $p < q$ ist.

Alsdann ist, wie sich auf Grund der hier entwickelten Theorie der Elektrolyse zeigen lässt, dennoch ein minimaler, den allgemeinen Gesetzen entsprechender elektrolytischer Strom von unbegrenzter Dauer möglich.

Denn erstens wird q nicht der Energie e entnommen, es ist also für das Zustandekommen eines Stromes an sich nicht nothwendig, dass $e > q$ ist.

Zweitens muss die Polarisation, durch welche allein Stromenergie verbraucht wird, immer um einen endlichen Betrag unter der elektromotorischen Kraft des polarisirenden Stromes bleiben, so dass sie ihn niemals am Entstehen verhindern, und auch nicht ganz aufheben kann. Würde nämlich in irgend einem Momente der elektrolytische Strom aufhören, oder würde er nach Schluss des Kreises überhaupt nicht entstehen, so müsste die Zersetzungszelle als Condensator wirken, und es würde während einer gewissen Zeit Elektrizität zu den Elektroden fließen, ohne dass Elektrolyse stattfände. Die Kräfte, welche das Abfließen der Elektrizität über den Elektrolyten verhindern würden, müssten Anziehungskräfte sein, weil in den Grenzschichten des Elektrolyten alsdann lebendige Kräfte, gegen die Arbeit zu leisten, nicht vorhanden wären. Gegen Spannungen wird aber, wie nachgewiesen wurde, Stromarbeit nicht verbraucht.

Eine Zersetzungszelle kann also niemals ein Condensator sein, wenn diese Bezeichnung mehr als eine blosser Analogie bedeuten soll; sondern jeder Strom von beliebiger elektromotorischer Kraft kann durch jeden Elektrolyten während unbegrenzter Zeit den allgemeinen Gesetzen entsprechend fließen, er wird aber erfahrungsmässig auf ein Minimum sinken, wenn e , und

um so mehr $p < q$ ist, wenn also die Polarisation ihr Maximum nicht erreichen kann.

Daher ist auch die Abkühlung des Elektrolyten, die in diesem Falle durch die Trennung der Ionen entstehen kann, nur verschwindend klein, wie weiter unten an einem besonderen Beispiel nachgewiesen werden wird.

Aus den besonderen Bedingungen, unter denen die Polarisation entsteht, ergibt sich ebenfalls, dass durch dieselbe ein elektroytischer Strom niemals vollständig aufhören kann.

Wie viele Erfahrungen beweisen, wird die Polarisation durch die auf den Elektroden befindlichen Ionenschichten bewirkt. Sie kann daher nicht vollständig unabhängig von der Masse der letzteren sein, und im Momente des Stromschlusses, wenn dieselbe unendlich klein ist, noch keinen endlichen Werth haben. Da sie sich ferner stetig ändern muss, so kann sie irgend einen endlichen Werth erst in endlicher Zeit nach dem Stromschlusse annehmen. Folglich kann jeder Strom von beliebiger elektromotorischer Kraft während einer endlichen Zeit durch jeden Elektrolyten fließen. Würde er dann durch die Polarisation aufhören, so müsste letztere in dem offenen Kreise erfahrungsmässig sofort abnehmen, so dass wiederum ein schwacher Strom entstehen könnte; eine vollständige Unterbrechung des Stromes durch die Polarisation wird also nicht erfolgen.

Über die von den Ionen aufgenommene Energie sei noch Folgendes bemerkt. Dieselbe kann nicht potentielle Energie zwischen den entgegengesetzten Ionentheilen sein; denn wären bei der Elektrolyse zwischen denselben Kräfte zu überwinden, so müsste dabei zur Aufhebung des chemischen Gleichgewichtes vom Strome Arbeit geleistet werden, was, wie bewiesen, nicht der Fall ist.

Ferner müsste potentielle Energie, die zwischen den entgegengesetzten Ionen besteht, verschwinden, wenn dieselben aus dem Bereiche ihrer gegenseitigen Anziehung und überhaupt chemisch auf sie wirkender Körper entfernt werden.

Die chemische Energie der Ionen kann also nur theils als molekulare lebendige Kraft, theils als potentielle Energie zwischen den Theilchen desselben Ionen aufgefasst werden.

II. Über die Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure durch ein Daniell.

Nach den Entwicklungen des vorstehenden Aufsatzes bedarf die Thatsache, dass der Strom von 1 Daniell während unbegrenzter Zeit durch verdünnte Schwefelsäure fließen kann, keiner besonderen Erklärung. Der anfänglich verhältnissmässig starke Strom, der entsteht, weil die Polarisation nur allmähig einen bestimmten Werth annimmt, so wie der unbegrenzt dauernde minimale Reststrom sind danach als gewöhnliche elektrolytische Ströme anzusehen.

Da dieselben sehr schwach sind, sind die Zersetzungsproducte nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln nachweisbar, und auch dann nur, so lange die Polarisation noch gering ist.

Dass ferner der Reststrom gegen sehr grosse Vermehrung des Widerstandes sehr unempfindlich ist, erklärt sich dadurch, dass in schwachen Strömen die Polarisation von der Stromstärke abhängt.

War die Polarisation beim Widerstande r gleich p , die Stromstärke also gleich $\frac{e-p}{r}$, so wird sie beim Widerstande $r + r'$

gleich $p - p'$, die Stromstärke also gleich $\frac{e-p+p'}{r+r'}$ sein, und es

ist $\frac{e-p}{r} = \frac{e-p+p'}{r+r'}$, wenn $p' = \frac{e-p}{r} r'$ ist, wenn also die Pola-

risation proportional der Zunahme des Widerstandes abnimmt, wobei die Gleichungen nur annähernde Geltung haben.

Da bei den hier betrachteten Strömen die von den Jonen aufgenommene Energie grösser ist, als die zu den Elektroden geführte Wärme, so müssen sie unter Abkühlung fließen, die aber nur unwahrnehmbar gering ist.

Nimmt man z. B. an, dass durch 1 Daniell in 10 Stunden 1 Milligr. Wasser zersetzt wird, eine Annahme, die jedoch viel zu hoch ist, so werden, wenn die Jonen sich gasförmig abscheiden, in 1 Secunde höchstens 0,0001 kleine Cal. verbraucht.

Wird die übliche Theorie der Elektrolyse vorausgesetzt, so sind derartige Ströme nicht verständlich. Es wird zu ihrer Erklärung angenommen, dass sie nur dann möglich sind, wenn an der

positiven Elektrode Wasserstoff oder an der negativen Sauerstoff vorhanden ist, die sich mit den zu ihnen geführten Ionen wieder zu Wasserstoff verbinden. Alsdann würde nur einer der beiden Ionen frei werden, und dabei nicht dieselbe Arbeit wie bei der endgültigen Zerlegung des Wassers in seine Elemente zu leisten sein. Indem der an der einen Elektrode freiwerdende Ion durch Diffusion zum Theil an die andere Elektrode gelangt, und sich mit dem zu letzterer geführten Ion verbindet, soll ein dauernder Strom unterhalten werden können.

Damit diese Auffassung statthaft wäre, müsste die bei der Wiederbildung des Wassers an der einen Elektrode gewonnene Energie für jedes Jonentheilchen, während es vom Strome bewegt wird, erhalten werden; die Wiederbildung des Wassers müsste also in Bezug auf den Strom ein primärer Vorgang sein. Dann würde aber dadurch thatsächlich das Gesetz von Faraday aufgehoben.

Es mögen sich z. B. bei Beginn des Stromes in der Zersetzungs- zelle n Äquivalente Sauerstoff, der der Flüssigkeit auf irgend einem Wege zugeführt ist, befinden, und der Apparat sei gegen äussere Einwirkungen vollständig abgesperrt. Sind nach Verlauf von t Sec. $n + n'$ Äquivalente Sauerstoff an der negativen Elektrode aufgezehrt, so sind dafür an der positiven Elektrode $n + n'$ Äquivalente Sauerstoff entwickelt, und ebenso viel Äquivalente Zink müssen im Elemente gelöst sein. Von dem an der negativen Elektrode verbrauchten Sauerstoff müssen aber wenigstens n' Äquivalente dem an der positiven Elektrode elektrolytisch entwickelten Sauerstoff entnommen sein; endgültig abgeschieden sind an letzterer also höchstens n Äquivalente während, wie erwähnt, gleichzeitig im Elemente $n + n'$ Äquivalente Zink gelöst sind.

Dieses Verhalten würde, wenn die Wiederbildung des Wassers an der negativen Elektrode primär ist, offenbar dem Gesetze von Faraday widersprechen, ist sie aber nur secundär, so kann sie wie andere secundäre Wirkungen wohl die Polarisation vermindern, jedoch nicht eine nothwendige Bedingung für die Möglichkeit des Stromes sein. Hebt man aber das Gesetz von Faraday auf, so wird die vorliegende Hypothese überflüssig.

Eine nur kurze Zeit dauernde, wirkliche Zerlegung der verdünnten Schwefelsäure durch 1 D. soll nach einer andern Hypo-

these unter Voraussetzung der geltenden Theorie der Elektrolyse dadurch möglich sein, dass in einem Elektrolyten stets eine Anzahl Moleküle der Dissociation nahe sind, so dass zu ihrer Zerlegung die schwächste elektromotorische Kraft ausreicht.

Seien nun aber in einer Masse von a Molekülen eines Elektrolyten b sehr leicht zersetzbbare Moleküle enthalten, die durch den Strom abgeschieden werden, so wird unter constanten physikalischen Bedingungen der mittlere Werth der Arbeit, welche zur Zerlegung eines Moleküls nothwendig ist, in der Masse $a-b$ offenbar grösser sein, als in der mit ihr chemisch gleichartigen Masse a . Und zwar ist b nicht unendlich klein gegen a , da die zersetzte Masse wahrnehmbar ist und a fast beliebig klein gemacht werden kann. Ein solches Verhalten kann jedoch nicht angenommen werden.

Wollte man, um diese Schwierigkeit zu umgehen, annehmen, dass die Energie der Masse $a-b$ durch äussere Kräfte geändert wird, so würde offenbar die Wasserzersetzung nur unter Mitwirkung derselben und nicht durch 1 D. allein erfolgen, wie doch bei der vorliegenden Hypothese vorausgesetzt ist.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1889

Band/Volume: [98_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Gross Theodor

Artikel/Article: [Beiträge zur Theorie des galvanischen Stromes 852-864](#)