

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

L. inw. ~~20~~ .....

Druk. U. J. Zam. 356. 10.000.

# Elektrochemie

II

Experimentelle  
Elektrochemie

Messmethoden, Leitfähigkeit,  
Lösungen

Von

Dr. Heinrich Danneel

Mit 26 Figuren und mehreren  
Tabellen

# Sammlung

# Böschchen

Unser heutiges Wissen  
in kurzen, klaren,  
allgemeinverständlichen  
Einzeldarstellungen

Jede Nummer in eleg. Leinwandband 80 Pf.

---

G. J. Böschchen'sche Verlagsbuchhandlung, Leipzig

---

Zweck und Ziel der „Sammlung Böschchen“ ist, in Einzeldarstellungen eine klare, leichtverständliche und übersichtliche Einführung in sämtliche Gebiete der Wissenschaft und Technik zu geben; in engem Rahmen, auf streng wissenschaftlicher Grundlage und unter Berücksichtigung des neuesten Standes der Forschung bearbeitet, soll jedes Bändchen zuverlässige Belehrung bieten. Jedes einzelne Gebiet ist in sich geschlossen dargestellt, aber dennoch stehen alle Bändchen in innerem Zusammenhange miteinander, so daß das Ganze, wenn es vollendet vorliegt, eine einheitliche systematische Darstellung bilden dürfte.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000297991

Ein ausführliches  
Nummernverzeichnis

erschienenen  
Bändchens

# Kleine Bibliothek zur Chemie und Chemischen Technologie

aus der Sammlung Göschen.

Jedes Bändchen in Leinwand gebunden 80 Pfennig.

---

- Geschichte der Chemie** von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart. 2 Bände. Nr. 264 und 265.
- Anorganische Chemie** von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 37.
- Metalloide (Anorganische Chemie I)** von Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Kgl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 211.
- Metalle (Anorganische Chemie II)** von Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Kgl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 212.
- Organische Chemie** von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 38.
- Chemie der Kohlenstoffverbindungen** von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. 4 Bde. Nr. 191—194.
- Analytische Chemie** von Dr. Johannes Hoppe. 1. u. 2. Bd. Nr. 247 u. 248.
- Maßanalyse** von Dr. Otto Röhm in Stuttgart. Nr. 221.
- Technisch-Chemische Analyse** von Dr. G. Lunge, Professor an der Eidgenöss. Polytechn. Schule in Zürich. Mit 16 Abbildungen. Nr. 195.
- Stereochemie** von Dr. E. Wedekind, Professor an der Universität Tübingen. Mit 34 Abbildungen. Nr. 201.
- Allgemeine und physikalische Chemie** von Dr. Max Rudolphi, Professor an der Technischen Hochschule in Darmstadt. Mit 22 Figuren. Nr. 71.
- Elektrochemie** von Dr. Heinrich Danneel. I. Teil: Theoretische Elektrochemie u. ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. Mit 18 Fig. Nr. 252.
- Agrikulturchemie I: Pflanzenernährung** von Dr. Karl Grauer. Nr. 329.
- Das agrrikulturchemische Kontrollwesen** von Dr. Paul Krische in Göttingen. Nr. 304.
- Physiologische Chemie** von Dr. med. A. Legahn in Berlin. 2 Bände. Mit 3 Tafeln. Nr. 240 und 241.
- Allgemeine chemische Technologie** von Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg. Nr. 113.
- Brauereiwesen I: Mälzerei** von Dr. Paul Dreverhoff, Direktor der Brauer- und Mälzerschule in Grimma. Mit 16 Abbild. Nr. 303.
- Anorganische chemische Industrie** v. Dr. Gust. Rauter i. Charlottenburg. 3 Bde. Mit 24 Tafeln. Nr. 205—207.
- Metallurgie** von Dr. Aug. Geitz. 2 Bde. Mit 21 Fig. Nr. 313 u. 314.
- Die Industrie der Silikate, der künstlichen Bausteine und des Mörtels** von Dr. Gustav Rauter. 2 Bde. Mit 24 Tafeln. Nr. 233 u. 234.
- Die Teerfarbstoffe** mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden von Dr. Hans Bucherer, Professor an der Kgl. Techn. Hochschule Dresden. Nr. 214.
- Das Wasser** und seine Verwendung in Industrie und Gewerbe von Dipl.-Ing. Dr. Ernst Leher. Mit 15 Abbildungen. Nr. 261.

---

Weitere Bände sind in Vorbereitung.



Sammlung Göschen

---

# Elektrochemie

[II]

**Experimentelle Elektrochemie**  
Messmethoden, Leitfähigkeit, Lösungen

Von

**Dr. Heinrich Danneel**  
in Friedrichshagen bei Berlin

Mit 26 Figuren und mehreren Tabellen



**Leipzig**

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung

1908



~~I 26~~

I-301348

Alle Rechte, insbesondere das Übersetzungsrecht,  
von der Verlagshandlung vorbehalten.

Spamersche Buchdruckerei in Leipzig.

Akc. Nr.

~~3945~~ / 51

BPK-B-563

2016

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>Elektrochemische Meßmethoden . . . . .</b>	<b>5</b>
A. Messung der Elektrizitätsmenge 5. Coulometer oder Voltmeter: Wasservoltmeter 7; Silbercoulometer 8; Kupfercoulometer 10; Quecksilbercoulometer und andere 11. —	
B. Messung der Stromstärke: Galvanometer 12. — C. Widerstandsmessungen 14: Ohmsches Gesetz 15; Wheatstonesche Brücke 17. Leitfähigkeitsmessungen an Flüssigkeiten: Wechselstromerzeugung 19; Schaltanordnung 21; Fehlerquellen 21; Widerstandsapparate 22; Kapazitätsbestimmung 23; Normallösungen 24; Leitfähigkeitswasser 26. — D. Überführungsmessungen 27: Beispiele 29. — E. Direkte Beobachtung der Ionengeschwindigkeiten 32. — F. Messung von Dielektrizitätskonstanten 34. — G. Messung von elektromotorischen Kräften 35: Voltmeter 36; Kompensationsmethoden 37; Kapillarelektrometer 40. Normalelemente: Clarkelement 43; Kadmiumnormalelement und andere 44. Messung von Einzelpotentialen 48: Flüssigkeitspotentiale 49; Bezugs Elektroden 52; Wasserstoffelektrode 52; Kalomel-elektrode und andere 53. — H. Messung der Polarisation 54. — J. Messung von Ionenkonzentrationen 59: durch Leitfähigkeit 60; durch Potentiale 60; Gefrierpunktmessungen 61; Phasenregel 62; Vergleich der Methoden 65.	
<b>Leitfähigkeit von Elektrolyten . . . . .</b>	<b>66</b>
Leitfähigkeit wässriger Lösungen 66: Tabellen der spez. Leitfähigkeit 67; der Äquivalentleitfähigkeit 67. Temperaturkoeffizient des Leitvermögens 73. Ionenbeweglichkeiten in wässriger Lösung 74: Tabellen 76, 77. Überführungszahlen 78. Erfahrungsregeln über die Leitfähigkeit wässriger Lösungen 79: Dissoziationskonstante, Konzentration und Leitfähigkeit 81. Leitfähigkeit und Wertigkeit 84. Leitfähigkeit nichtwässriger Lösungen 87. Dissoziationstheorie 87. Dissoziationskraft 92. Ammoniak 94; Dielektrizitätskonstanten 96; Assoziation usw. 97.	

	Seite
<b>Elektrochemie der Lösungen</b> . . . . .	<b>100</b>
Dissoziationskonstante 101. Dissoziationskonstante und Konstitution 107. Komplexbildung 113. Doppelsalze 117. Elektroaffinitätstheorie 119. Lösungen von Gemischen 123. Fällung von Hydroxyden 125, von Sulfiden 128; Metallauflösung 130. Dissoziationsbeeinflussung von Elektrolyten 132; Löslichkeitserniedrigung 134. Hydrolyse 136. Indikatorentheorie 139. Verteilung einer Säure zwischen zwei Basen, oder einer Base zwischen zwei Säuren 142. Einige weitere Anwendungen der Leitfähigkeitsmessungen 146. Titrieren durch Leitfähigkeitsmessung 146; Bestimmung der Basizität von Säuren 148; Löslichkeitsbestimmungen 148. Löslichkeitstabelle 152.	

# Elektrochemische Meßmethoden<sup>1)</sup>.

## A. Messung der Elektrizitätsmenge.

Für die Messung der Elektrizitätsmenge hat man zwei Arten von Methoden, die chemische mittels des Coulometers (Voltameters) und die physikalische mittels elektromechanischer Instrumente (Galvanometer, Sinus- und Tangentenbussole, Elektrodynamometer usw.). Gesetzlich ist das Coulomb (= Amperesek.) elektrochemisch definiert, und zwar als diejenige Elektrizitätsmenge, die im Silbervoltmeter 1,118 mg Silber abscheidet; dadurch ist die elektrochemische Strommessung über die elektromechanische gestellt worden und die elektromechanischen Instrumente müssen an dem Silbercoulometer geeicht werden.

---

<sup>1)</sup> Wegen der Auswertung der Messungen, d. h. der Auswertung der methodischen und subjektiven Fehlerquellen durch Berechnung aus den Einzelbeobachtungen, möchte ich auf das klassische Lehrbuch der praktischen Physik von Kohlrausch (Verlag von Teubner 1905) verweisen. Nur auf einen gar zu häufig wiederkehrenden Fehler sei aufmerksam gemacht, das ist die kritiklose Wiedergabe zu genauer Zahlen. Wenn Umstände und Meßmethoden nur eine Meßgenauigkeit von 0,01% gestatten, so soll man das Resultat, abgesehen von den Nullen, auch nur mit 4—5 Zahlenstellen niederschreiben. Die vorletzte Zahl soll diejenige sein, auf die man noch mit Sicherheit wetten zu können glaubt. Die Angabe 1,1057. würde also z. B. aussagen, daß 1,105 sicher richtig ist, daß der wahre Wert aber näher an 1,106 als an 1,105 liegt, ohne aber ersteres zu erreichen.

**Coulometer oder Voltameter<sup>1)</sup>.**

Wie wir wissen (Bd. I, S. 179), steht die Einheit der Strommenge (das Coulomb) mit dem Äquivalentgewicht (Bd. I, S. 95) der durch den Strom erzeugten oder zerstörten Stoffe in linearer Funktion, d. h. beide sind einander proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist 0,01036, d. h. 1 Coulomb verursacht einen Umsatz von 0,01036 mg-Äquivalenten. Um ein Grammäquivalent eines Stoffes zu erzeugen oder zu zersetzen, sind  $\frac{1}{0,00001036} = 96\,540$  Coulombs erforderlich. Die Äquivalentzahlen der verschiedenen Elemente kennen wir bereits von Bd. I, S. 108, hier wiederholen wir nur die, die für voltametrische Messungen in Frage kommen. Durch 1 Ampere wird abgeschieden bzw. zersetzt:

	Wasserstoff	Sauerstoff	Wasser	Kupfer
in der Sekunde:	0,01044 mg	0,08287 mg	0,0933 mg	0,3294 mg
in der Minute:	0,6264 mg	4,972 mg	5,60 mg	19,76 mg
in der Stunde:	0,0376 g	0,2983 g	0,3359 g	1,186 g
	Silber	Quecksilber	Jod	Knallgas
in der Sekunde:	1,118 mg	2,072 mg	1,314 mg	0,1740
in der Minute:	67,08 mg	124,32 mg	78,84 mg	10,44
in der Stunde:	4,025 g	7,46 g	4,730 g	626,4

} cem von 0°  
und 760 mm  
Hg-Druck

Ein „Coulometer“ ist eine elektrolytische Zelle, in der ein bekannter Vorgang ohne Nebenreaktionen stattfindet, und zwar ein solcher, dessen Quantität leicht zu wägen oder zu messen ist; dies gibt dann das Maß für die durchgeflossene Elektrizitätsmenge.

Hat der Strom in der Zeit  $t$  Sek. die Menge  $m$  Gramm eines Stoffes von dem Äquivalentgewicht  $a$  umgesetzt, so findet man die hindurchgeflossene Elektrizitätsmenge  $\varepsilon$  und die mittlere Stromstärke  $i$  ( $= \varepsilon/t$ ) aus den Gleichungen

$$\varepsilon = \frac{1000 m}{0,01036 \cdot a}, \quad i = \frac{1000 m}{0,01036 \cdot a \cdot t}$$

<sup>1)</sup> Voltameter ist der gebräuchlichere, Coulometer der passendere Name.

Wassercoulometer. Die Elektrolyse von Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$  usw., d. h. von allen Salzen, die an den Elektroden  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  ergeben (Bd. I, S. 182), sind zur Strommessung geeignet. Man fängt die an den Elektroden entwickelten Gasmengen zusammen (bei größeren Stromstärken) oder getrennt (bei kleineren Stromstärken) auf und mißt ihr Volumen. Fig. 1 zeigt ein brauchbares Wasservoltmeter. Von den Platinelektroden steigen pro Coulomb 0,174 ccm Knallgas ( $\text{O}_2 : \text{H}_2 = 1 : 2$ ) nach oben und werden an der Skala gemessen (die Flüssigkeit läßt man aus der Hahnöffnung abfließen). Die Zahl 0,174 gilt für den Barometerdruck 760 mm und für  $0^\circ$ . Ist  $p$  der Barometerstand,  $\Theta$  die an dem oben im Apparat befindlichen Thermometer abgelesene Temperatur, so muß man das abgelesene Volumen  $v$  korrigieren. Das korrigierte Volumen  $v_0$  ist:

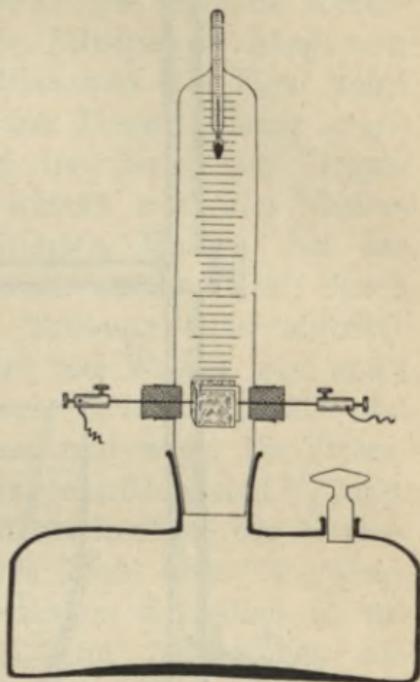


Fig. 1.

$$v_0 = \frac{v \cdot p}{760 (1 + 0,00367 \Theta)}$$

Die Elektrizitätsmenge bzw. Stromstärke beträgt, wenn  $t$  die Zeit des Stromdurchganges ist:

$$\varepsilon = \frac{v_0}{0,174}, \quad i = 5,75 \frac{v_0}{t}$$

Ozonbildung, Konvektion und Reststrom (Bd. I, S. 170) erzeugen Fehler, die bei kleinen Stromstärken relativ zu groß werden. Man fängt dann besser nur den Wasserstoff auf. Überhaupt wird der Vorteil, den das Wasservoltameter

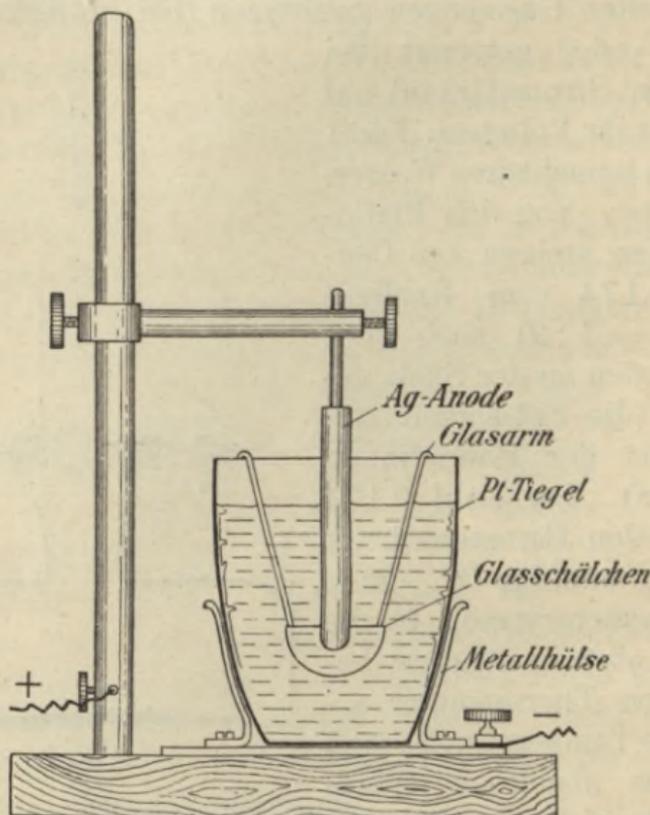


Fig. 2.

in Vergleich zu den anderen durch die Bequemlichkeit der Volummessung gegenüber der Wägung hat, durch seine Ungenauigkeit geschwächt. — Eine andere, von Öttel vorgeschlagene Form besteht aus zwei konzentrischen Nickelzylindern als Elektroden und KOH-Lösung als Elektrolyt.

Silbercoulometer. Die Angaben des Ag-Coulo-

eters sind nicht ganz unabhängig von den Versuchsbedingungen. Gesetzliche Vorschrift in Deutschland ist: Elektrolyse einer 30prozentigen neutralen  $\text{AgNO}_3$ -Lösung mit einer Platinschale als Kathode und einem Stab aus reinstem Silber als Anode. Fig. 2 zeigt den Aufbau des Coulometers: Der Pt-Tiegel ist in eine federnde Metallhülse eingeklemmt; unter der Silberanode hängt ein Glasschälchen mittels dreier Glasarme (die Figur zeigt zwei davon) auf dem Rand des Tiegels, damit eventueller Anodenabfall nicht auf den Boden des Tiegels fällt. Nach der Elektrolyse wäscht man den Niederschlag mit chlorfreiem destillierten Wasser, bis das Waschwasser keine Ag-Ionen mehr aufnimmt (bis durch Zusatz von etwas  $\text{HCl}$  keine Trübung mehr eintritt), laugt 10 Min. lang bei  $70-90^\circ$  mit Wasser aus, spült aus, trocknet den Tiegel durch Erwärmen, läßt ihn 10 Minuten im Exsikkator stehen und wägt. Die Stromstärke darf  $\frac{1}{50}$  Amp. pro  $\text{qcm}$  Kathodenfläche und  $\frac{1}{5}$  Amp. pro  $\text{qcm}$  Anodenfläche nicht überschreiten, der Niederschlag auch nicht zu dick werden (nicht über  $0,1 \text{ g/qcm}$ ), da er sonst Neigung hat, in langen Kristallen in die Lösung hineinzuwachsen, die beim Auswaschen abfallen könnten. Frische Lösungen geben leicht falsche Werte; für genaue Messungen elektrolysiert man die Lösung vorher kurze Zeit. — Diese Voltameterform hat einige Fehlerquellen, die aber konstant sind und daher ein richtiges Endresultat zulassen, wenn man obige Anweisung stets genau befolgt und mit der Zahl 1,118 rechnet. Der in der Lösung stets vorhandene Sauerstoff wirkt lösend auf das Ag; man erhält also schwerere Niederschläge, wenn man die Luft abschließt. Ferner entsteht anodisch ein Komplexsalz, das einen zu schweren kathodischen Niederschlag verursacht. Man hat deshalb

andere Voltmeterformen vorgeschlagen<sup>1)</sup>, die diese und einige andere Fehlerquellen mit mehr oder weniger Erfolg bekämpfen. Th. W. Richards erreicht die Fernhaltung der Anodenflüssigkeit von der Kathode dadurch, daß er die Anode mit einem porösen Tondiaphragma (unten geschlossener Zylinder) umgibt und die Flüssigkeit im Anodenraum stets etwas niedriger hält als im Kathodenraum. Diese Form ist sehr empfehlenswert.

Kupfercoulometer: Fig. 3 zeigt die einfachste

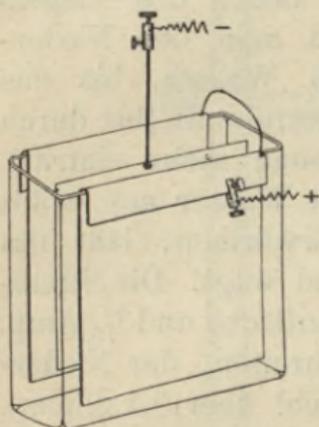


Fig. 3.

Form. Zwei Platten aus Elektrolytkupfer, durch einen Draht miteinander verbunden, bilden die Anode und sind über die Ränder eines Akkumulatorkelchs gehängt. Zwischen ihnen hängt ein dünnes Kupfer- oder Platinblech als Kathode. Als Lösung dient 150 g  $\text{CuSO}_4$  in 1 l Wasser mit 50 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 50 g Alkohol. Die Hauptfehlerquelle ist die Bildung von einwertigem Kupfer (Cuprosalz), dessen Äquivalent doppelt so groß

ist, als das des Kupfers in Cuprisalzen, also zu schwere Niederschläge gibt; ferner die auflösende Wirkung des Sauerstoffes, der also sorgfältig fern zu halten ist<sup>2)</sup>. Nach der Elektrolyse taucht man die Kathode in Wasser, trocknet sie mit Filtrierpapier ab oder spült mit Alkohol und darauf mit Äther ab, trocknet im Exsikkator oder unter der Luftpumpe (ohne Erwärmung) und wägt. Die Stromstärke

<sup>1)</sup> Vgl. darüber Jahrb. der Elektroch. (Verlag von Knapp, Halle) 5, 27; 7, 25; 9, 26 u. 336; 10, 412; 11, 420; 12, 511.

<sup>2)</sup> Vgl. darüber Jahrb. d. Elektroch. 4, 18; 7, 25; 8, 12; 9, 25; 11, 410 u. 424.

soll 0,04 Amp/qcm Kathodenfläche nicht überschreiten, weil das Metall sonst leicht schwammig und unwägar ausfällt.

Quecksilbercoulometer. Das Hg ist zu voltametrischen Messungen besonders gut geeignet, weil seine Oberfläche stets eben bleibt, und wegen seines hohen Äquivalentgewichtes (in Salzen des einwertigen Hg 7,46 g pro Amp.-Stunde). Als Lösung dient Mercuronitrat oder ein komplexes Mercurosalz. Entweder stellt man die Elektroden übereinander (tonpfeifenförmige mit Hg gefüllte Gefäße), oder man hängt die Kathode direkt an den Arm einer Wage und kann dann die niedergeschlagene Menge leicht fortlaufend verfolgen. Ein Fehler, der bisher noch nicht ganz vermieden werden konnte, ist die Bildung fester Quecksilberverbindungen, die sich leicht auf der Anode absetzen und den Stromdurchgang erschweren. — Es gibt mehrere für die Technik bestimmte Formen des Hg-Voltameters, in denen meist das Hg nicht gewogen, sondern sein Volumen gemessen wird, z. B. der Elektrizitätszähler „Elektrolyt“<sup>1)</sup> und andere.

Im Jodvoltameter<sup>2)</sup> wird die Jodmenge titrimetrisch gemessen, die sich an der auf dem Boden der Zelle liegenden Anode abscheidet. — Ein Bleicoulometer<sup>3)</sup> eignet sich für technische Messungen; Elektrolyt ist Fluorbleisilikatlösung. — Ein Eisentitrationsvoltameter<sup>4)</sup> beruht darauf, daß das in einer Ferrisalzlösung kathodisch entstehende Ferrosalz titrimetrisch bestimmt wird. — Obenerwähntes Prinzip der Aufhängung der

---

<sup>1)</sup> Jahrb. d. Elektroch. **12**, 68.

<sup>2)</sup> ebd. **12**, 65.

<sup>3)</sup> ebd. **11**, 424.

<sup>4)</sup> ebd. **12**, 581.

Elektroden an einen Wagebalken ist zu mehreren für technische Zwecke brauchbaren Formen ausgearbeitet worden<sup>1)</sup>.

### **B. Messung der Stromstärke.**

Während die Voltmeter die hindurchgeflossenen Strommengen angeben, dienen die elektromechanischen Instrumente fast ausschließlich zur direkten Ablesung der Stromstärke (Strommenge pro Zeiteinheit).

Die Messung geschieht bei weitem am häufigsten durch Beobachtung der Einwirkung, die ein vom Strom durchflossener Draht auf eine Magnetnadel oder auf einen andern stromdurchflossenen Draht ausübt. Fließt durch einen kreisförmig gebogenen Draht ein Strom, so lenkt er eine Magnetnadel, die sich in der Mitte des Kreises befindet, aus ihrer Nord-Südrichtung ab und sucht sie senkrecht zur Kreisebene zu stellen. Die Ablenkung ist so, daß der den Draht durchfließende Strom der Tangente des Ablenkungswinkels proportional ist (Tangentenbusssole). Man beobachtet die Drehung des Magneten durch einen an ihm befestigten Zeiger (Zeigergalvanometer) oder durch einen am Magneten befestigten kleinen Spiegel, dessen Drehung man durch ein Fernrohr beobachtet (Spiegelgalvanometer). Gleiches Resultat erhält man, wenn man den Magneten festlegt, die stromdurchflossene Drahtspule aufhängt und ihre Ablenkung beobachtet (Desprez-d'Arsonval- oder Drehspulengalvanometer). Bei letzterem wirkt die Torsion des Aufhängefadens der Ablenkung entgegen, bei den andern übt der Erdmagnetismus diese Funktion (die Direktionskraft für die Nullstellung) aus.

---

<sup>1)</sup> Jahrbuch d. Elektroch. 8, 16; 9, 27; 12, 67.

Ein anderes Prinzip beruht auf der Ampèreschen Regel, daß zwei sich kreuzende, vom Strom durchflossene Drähte sich parallel zu stellen suchen. Man hängt eine Drahtspule (mehrere Windungen enthaltend) so in einer andern feststehenden auf, daß sie senkrecht zueinander stehen. Fließt Strom hindurch, so sucht sich die erste Spule der andern parallel zu stellen und dreht sich somit so weit, als es die Torsionskraft der Aufhängevorrichtung zuläßt. Das Drehmoment ist dem Quadrat der Stromstärke proportional (Elektrodynamometer). Dies Prinzip eignet sich im Gegensatz zu den vorigen auch für die Messung von Wechselströmen.

Für Gleichstrom und Wechselstrom eignet sich auch die elektrodynamische Wage; sie beruht auf dem Gesetz von Ampère, daß zwei parallele Leiter sich anziehen, wenn sie in gleicher Richtung, sich abstoßen, wenn sie in entgegengesetzter Richtung vom Strom durchflossen werden. Man stellt zwei flache vom Strom in entgegengesetzter Richtung durchflossene Spulen in einiger Entfernung fest übereinander. Dazwischen hängt man eine dritte Spule an einen Wagebalken. Diese wird bei Stromdurchgang von der unteren Spule angezogen, von der oberen abgestoßen. Die anziehende und abstoßende Kraft kompensiert man durch auf den anderen Wagebalken gelegte Gewichte und „wägt“ auf diese Weise die Stromstärke. — Das Kohlrauschsche Federgalvanometer ist ein Eisenkern, der an einer Feder hängt und von einer stromdurchflossenen Spule um so mehr nach unten gezogen wird, je größer die Stromstärke ist. — Das Hitzdrahtgalvanometer beruht darauf, daß ein Draht, der durch Strom erwärmt wird, sich ausdehnt. Er ist an einem Ende fest; das andere Ende ist an einer Welle mit Zeiger befestigt; durch das Zeigergewicht oder durch eine Feder wird der Draht stets gestreckt gehalten. Der Zeiger zeigt

die Ausdehnung des Drahtes, und so seine Erwärmung und die hindurchfließende Stromstärke. Die entwickelte Wärmemenge ist  $= i^2 w$  ( $i$  = Stromstärke,  $w$  = Widerstand). — Nur für Wechselstrom und nur als Nullinstrument eignet sich das Telephon. Durch den Wechselstrom wird ein in einer durchflossenen Spule („Solenoid“) liegender Magnet fortwährend ummagnetisiert und setzt eine ihm benachbarte dünne Eisenplatte in Vibrationen, die sich dem Beobachter als Schall bemerkbar machen; der Ton verstummt, wenn das Telephon stromlos ist.

Zur Ermittlung starker Ströme ist es oft praktisch, die Spannung  $e$  an einem von dem zu messenden Strom  $i$  durchflossenen bekannten Widerstand  $w$  zu messen und nach der Gleichung  $i = e/w$  die Stromstärke zu berechnen. Diese Messung ist sogar sehr genau, wenn man die Spannungsmessung nach der Kompensationsmethode (S. 37) mittels eines Normalelementes vornimmt.

### C. Widerstandsmessungen.

Die Methoden der Widerstandsmessung basieren sämtlich auf dem Ohmschen Gesetz  $E = i w$ , das für jedes Stück eines durchflossenen Leiters gilt; d. h., die EMK an den Enden des Stückes ist gleich der Stärke des hindurchfließenden Stromes multipliziert mit dem elektrischen Widerstand des Stückes. Befindet sich innerhalb des zu messenden Widerstandes eine Stromquelle, ist z. B. der Widerstand eines Elementes zu messen oder derjenige einer Flüssigkeit, in welcher Polarisation auftritt, so muß man die EMK dieser Stromquelle von  $E$  abziehen, wenn sie in entgegengesetzter Richtung wirkt, wie z. B. die Polarisation es tut, oder zuzählen, wenn sie in gleicher Richtung wirkt; es ist dann also

$$E \pm \varepsilon = i w .$$

Aus  $E = i w$  folgt ohne weiteres, daß ein Strom, dem zwei Wege zur Verfügung stehen, sich zwischen beiden so verteilt, daß die Stromstärken in den Wegen umgekehrt proportional ihren Widerständen sind. Die beiden zwischen A und B in Fig. 4 parallel geschalteten Widerstände seien  $w_1$  und  $w_2$ , die hindurchfließenden Stromstärken  $i_1$  und  $i_2$ , das Potentialgefälle (d. h. die Spannung  $E$ ) zwischen A und B sei  $E_1 - E_2$ . Dann gilt für jeden Zweig die Gleichung  $E_1 - E_2 = i w$ , nämlich

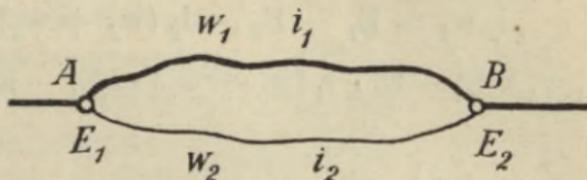


Fig. 4.

$$E_1 - E_2 = i_1 w_1 = i_2 w_2,$$

also  $i_1 : i_2 = w_2 : w_1$ .

In jedem der Zweige durchläuft das Potential von Stück zu Stück kleiner werdende Werte, und zwar sinkt es, wie aus der für jedes Teilstück gültigen Formel  $E = i w$  hervorgeht, entsprechend seinem Widerstande. Fig. 5 zeigt dies und führt uns auf die für Widerstandsmessungen geeignete Schaltung. Zwei Widerstände sind nebeneinander geschaltet, zwischen deren gemeinsamen Enden das Potentialgefälle  $E_1 - E_2$  herrschen möge. Jeder dieser Widerstände ist aus mehreren Drahtstücken von verschiedenem Widerstand (durch die verschiedene Dicke der Linien markiert) zusammengesetzt, der obere aus zwei Stücken mit den Widerstandswerten  $w_1$ , resp.  $w_2 + w_3$ , der untere aus drei Stücken mit den Widerstandswerten  $w_4$ , resp.  $w_5 + w_6$ , resp.  $w_7$ . Die Stromstärken in den beiden Leitern verhalten sich also:

$$i_1 : i_2 = (w_1 + w_2 + w_3) : (w_4 + w_5 + w_6 + w_7).$$

Nun tragen wir an den Enden jedes Widerstandstückes das dort herrschende Potential als senkrechte punktierte Linien auf, indem wir die Größe der Potentiale durch die Länge der Senkrechten markieren. Die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten ist dann gleich dem Längenunterschied der auf ihnen stehenden Senkrechten. Für jedes Stück gilt das Ohmsche Gesetz, d. h.

$$i_2 w_1 = E_1 - E_3, \quad i_2 (w_2 + w_3) = E_3 - E_2, \\ i_1 w_4 = E_1 - E_4, \quad i_1 (w_5 + w_6) = E_4 - E_5, \quad i_1 w_7 = E_5 - E_2.$$

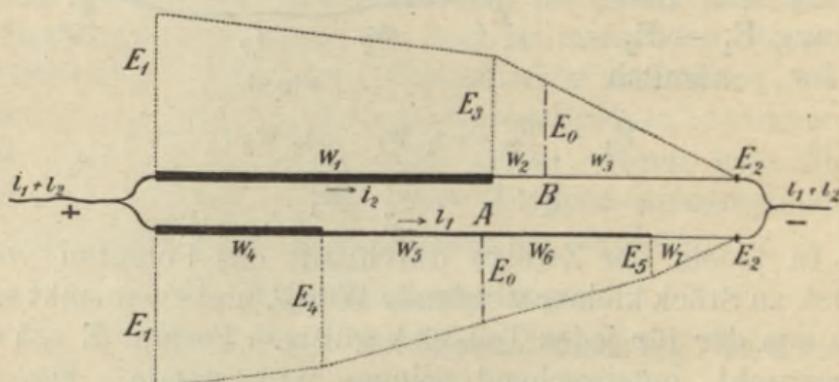


Fig. 5.

Die Gleichung zeigt, wenn wir  $i_1$  und  $i_2$  durch Division eliminieren, daß in jedem Widerstand sich das Potentialgefälle längs des ganzen Widerstandes zu demjenigen längs eines Teiles verhält wie der ganze Widerstand zu dem Widerstand des Teiles, und daß sich die Potentialgefälle an den Teilen wie die Widerstände der Teile verhalten.

Nun betrachten wir zwei Punkte A und B, die gleiches Potential  $E_0$  haben, so daß also ein Galvanometer, das zwischen beide Punkte gelegt wird, keinen Strom anzeigt. Dann ist gemäß dem obigen Satz

$$(E_1 - E_0) : (E_0 - E_2) = (w_1 + w_2) : w_3,$$

$$(E_1 - E_0) : (E_0 - E_2) = (w_4 + w_5) : (w_6 + w_7);$$

also auch

$$(w_1 + w_2) : w_3 = (w_4 + w_5) : (w_6 + w_7).$$

D. h.: Teilen wir zwei parallel geschaltete Widerstände so ein, daß die Stücke proportional sind, und legen zwischen die beiden Teilpunkte ein Galvanometer, so bleibt letzteres stromlos.

Fig. 6 und 7 zeigen das noch deutlicher. Wenn das Galvanometer G stromlos ist, so ist in Fig. 6  $w_1 : w_2 = w_3 : w_4$ . Da man in dieser Proportion  $w_2$  und  $w_3$  ver-

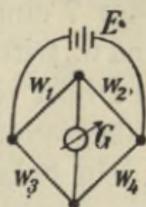


Fig. 6.

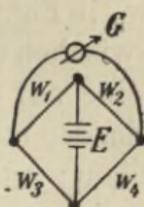


Fig. 7.

tauschen kann, so ist es auch gleichgültig, ob man Stromquelle E und Galvanometer vertauscht, wie Fig. 7 es zeigt. Diese Schaltung heißt die Wheatstonesche Brücke.

Hieraus ergibt sich ohne weiteres die Methode der Widerstandsmessung. Man schaltet den zu messenden Widerstand in einen der vier Zweige und in die drei anderen Rheostaten<sup>1)</sup>, von denen nur einer veränderlich

<sup>1)</sup> Rheostaten sind Widerstände, denen man durch Einsetzen von Metallstöpseln oder durch Kurbeln bestimmte Werte erteilen kann. Fig. 8 zeigt einen Stöpselrheostaten. Zwischen den Metallstücken auf dem Deckel sind Widerstandsrollen eingeschaltet, die im Kasten stehen. Verbindet man die Metallstücke durch einen Stöpsel, so verschwindet der betreffende Widerstand, und das Ganze hat nur den Widerstand der noch offenen Stöpsel.

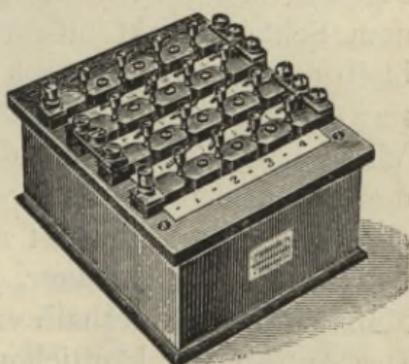


Fig. 8.

zu sein braucht; man ändert letzteren, bis das Galvanometer stromlos ist, und findet dann den gesuchten Widerstand aus obiger Proportion. — Man kann zwei Widerstandskästen entbehren und kommt mit einem konstanten Vergleichswiderstand aus, wenn man einen in seiner ganzen Länge gleichmäßig starken Draht ausspannt, einen „Brückendraht“, und ihn statt der Widerstände  $w_1$  und  $w_2$  in Fig. 6 oder 7 einsetzt; statt des Verbindungspunktes zwischen  $w_1$  und  $w_2$  tritt dann ein sogenannter Schleifkontakt (eine auf dem Draht verschiebbare federnde Metallzunge) ein, den man so lange verschiebt, bis durch G kein Strom mehr fließt; ist  $w_3$  ein bekannter Widerstand und  $w_4$  der gesuchte, so ist  $w_3 : w_4 = l_1 : l_2$ , wo  $l_1$  und  $l_2$  die Längen der beiden links und rechts vom Schleifkontakt liegenden Drahtenden sind; denn die Widerstände der Drahtenden verhalten sich wie ihre Längen, wenn der Draht in seiner ganzen Länge gleich dick und von gleichem Material ist. In Fig. 9, S. 20 ist eine solche Schleifdrahtanordnung dargestellt.

Bei der Ausrechnung der Gleichung  $w_4 = \frac{w_3 \cdot l_2}{l_1}$  verderben Ablesungsfehler das Resultat um so mehr, je verschiedener  $l_1$  und  $l_2$  sind, wovon man sich durch eine Proberechnung leicht überzeugt. Man muß deshalb mit dem Schleifkontakt möglichst in der Mitte des Drahtes bleiben. Man mißt erst roh mit beliebiger Einstellung, berechnet danach die ungefähre Größe des zu messenden Widerstandes und tauscht dann für die endgültige Messung den Vergleichswiderstand  $w_3$  gegen einen solchen aus, der dem gesuchten möglichst nahe gleich ist. — Das Resultat wird auch um so genauer, je länger der Brückendraht ist. Man wickelt ihn deshalb vielfach auf eine drehbare Rolle. Der Aufbau der käuflichen Rollen ist so, daß man die Längen der beiden Drahtenden leicht ablesen kann.

Eine einfache und praktische Methode der Widerstandsmessung ergibt sich aus dem Ohmschen Gesetz: Man mißt die Stromstärke  $i$ , die eine bekannte Spannung  $e$  durch den Widerstand zu erzeugen vermag, und hat  $w = e/i$ .

**Leitfähigkeitsmessungen an Flüssigkeiten<sup>1)</sup>.** Wollte man die Leitfähigkeit einer Flüssigkeit mit Gleichstrom messen, so würden sich die Elektroden polarisieren, und man würde infolgedessen nicht den wahren Widerstand, sondern einen durch die Polarisation vermehrten Widerstand messen. Um die Polarisation in Rechnung zu ziehen, kennt man sie nicht genau genug, auch ist sie nicht unabhängig von der Stromstärke. Man muß also eine Methode verwenden, welche die Polarisation ganz ausschaltet. Man nimmt Wechselstrom von schnellen Schwingungen und Elektroden von großer Polarisationskapazität (Bd. I, S. 169). Die einzelnen Phasen des Wechselstroms haben dann keine genügend große Strommenge, um die Polarisation zu einer meßbaren Größe zu bringen.

Wechselstromerzeugung: Im allgemeinen verwendet man ein Induktorium mit Neeffschem Hammer (Fig. 9, S. 20), dessen Primärstrom durch diesen Hammer fortwährend unterbrochen wird, wodurch in der Sekundärspule Wechselströme entstehen. Letztere dient dann als Stromquelle. Statt des Neeffschen Hammers kann man auch einen Quecksilberunterbrecher benutzen; für viele Zwecke ist der sogenannte Saitenunterbrecher von Nernst sehr vorteilhaft. Ferner sind natürlich als Stromquellen brauchbar der Sinusinduktor und die durch Funkenentladungen hervorgerufenen sehr

---

<sup>1)</sup> Genaue Beschreibung der Methoden und ihrer Fehlerquellen findet man in dem klassischen Buch von Kohlrausch und Holborn, Leitfähigkeit der Elektrolyte (Verlag von Teubner, Leipzig).

schnellen elektrischen Schwingungen. In der Praxis wird man sich meist des erstgenannten Instrumentes bedienen.

Als Nullinstrument zur Beobachtung des Verschwindens des Wechselstroms benützt man fast aus-

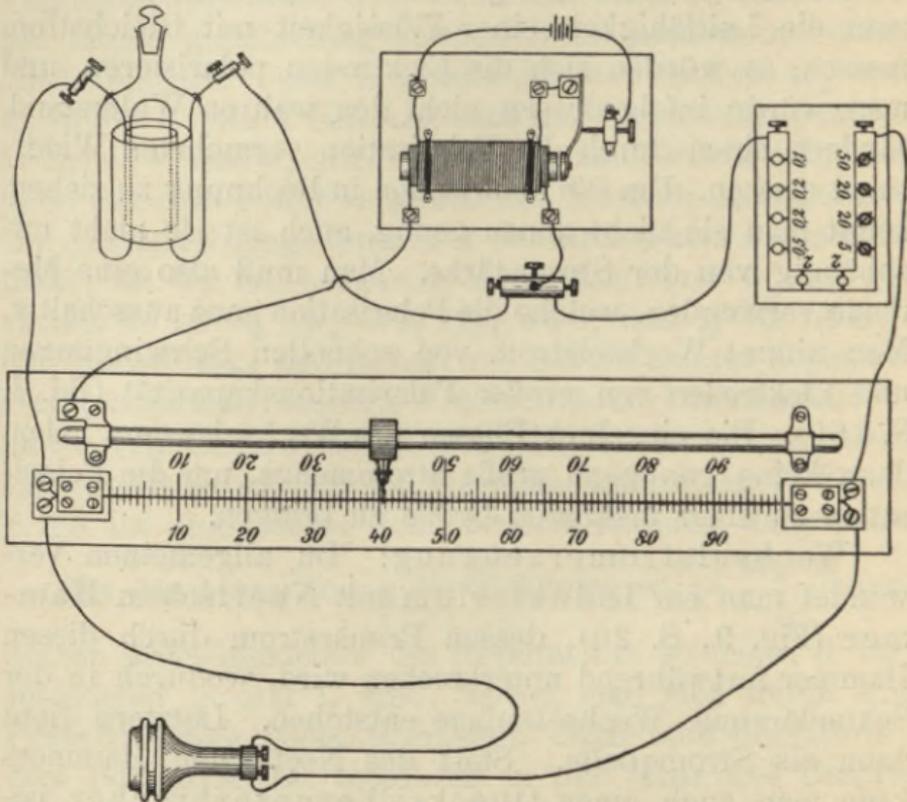


Fig. 9.

schließlich das Bellsche Hörtelefon, mit dem man bei einiger Übung bis  $\frac{1}{100\,000}$  der Brückendrahtlänge einstellen kann. Ein leiser Gang des Unterbrechers ist wesentlich; man verstopft das nicht gebrauchte Ohr, am einfachsten durch feuchtes Filtrierpapier. Ganz zum Schweigen ist das Telefon nicht zu bringen, sondern nur zu einem Minimum. Am sichersten stellt man ein,

indem man rechts und links vom Minimum gleiche Tonstärken sucht und die Mitte dazwischen als Minimumlage annimmt. — Weitere Apparate zur Messung von Wechselstrom sind: das Elektrodynamometer, das optische Telephon, das Vibrationsgalvanometer.

Die Schaltung ist im allgemeinen so wie bei der Messung fester Widerstände. Eine vollkommene Meßanordnung mit Neeffschem Hammer und Brückendraht sieht man in Fig. 9. Es ist praktisch, das Induktorium nicht an die Enden des Brückendrahtes zu legen, sondern so, wie wir in der Fig. 9 und auch in der Fig. 7 auf S. 17 gezeichnet haben; etwaige Unregelmäßigkeiten am Schleifkontakt würden im Telephon unregelmäßige Geräusche verursachen, während die hohe Spannung des Induktoriums die Unregelmäßigkeiten leicht überwindet.

Auf einige Fehlerquellen wollen wir kurz hinweisen.

Der Brückendraht ist bei fast allen käuflichen Apparaten nicht auf seiner ganzen Länge gleichmäßig; man muß ihn also für feine Messungen vorher prüfen und seine Fehler bei der Berechnung der Resultate berücksichtigen. — Auf die Stromwärme braucht im allgemeinen keine Rücksicht genommen zu werden, weil das meist gebrauchte Induktorium nur sehr schwache Ströme erzeugt. Genaue Temperaturkenntnis ist aber nötig, da  $0,1^{\circ}$  Temperaturunterschied  $0,2\%$  Fehler verursacht. — Die Fehlerquelle der Polarisierung läßt sich durch genügende Größe und gute Platinierung der Elektroden und durch richtige Wahl des Widerstandsgefäßes stets auf einen sehr kleinen Wert reduzieren; sie verrät sich übrigens durch ein schlechtes Minimum. — Die Selbstinduktion der benützten Drahtwiderstände wird vermieden dadurch, daß man kleine Drahtrollen sorgfältig bifilar bewickelt. Auch sind die Leitungsdrähte durch möglichstes Zusammenlegen

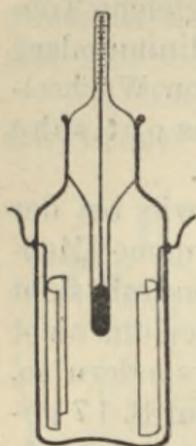


Fig. 10.

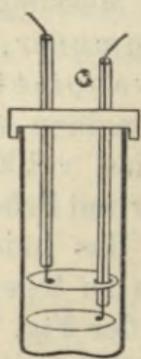


Fig. 11.

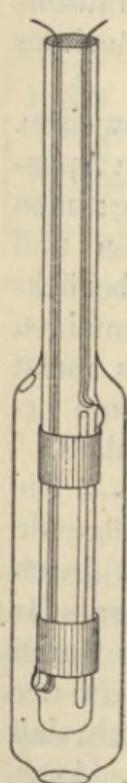


Fig. 12.

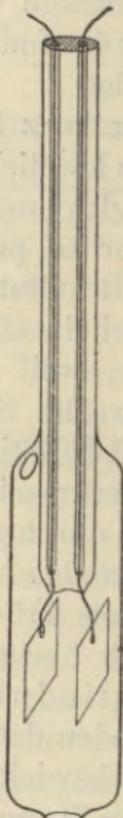


Fig. 13.

induktionsfrei zu machen. — Größere Fehler verursacht leicht die Kapazität der Widerstände. Man soll Widerstandsrollen über 500 Ohm nicht mehr bifilar wickeln. Man vermeidet die durch die Kapazität erzeugten Fehler, indem man dem zu messenden Widerstand eine Kapazität von derselben Größe parallel schaltet, wie sie der Vergleichswiderstand hat. Man verändert die Vergleichskapazität so lange, bis man ein gutes Tonminimum durch gleichzeitiges Verschieben des Schleifkontaktes erreicht.

Widerstandsapparate: Für die meisten Zwecke ist der Widerstandsapparat Fig. 10 sehr zu empfehlen; das Gefäß enthält gleichzeitig ein Thermometer. Für schlecht leitende Flüssigkeiten benützt man ein Gefäß von der Fig. 11. Für sehr schlecht leitende Flüssigkeiten tut auch das in Fig. 9 abgebildete Gefäß gute Dienste. Für gut leitende Flüssigkeiten setzt man die Elektroden in zwei Gefäße, die durch ein dünnes Glasrohr verbunden sind. Für technische Zwecke empfehlen sich die Tauchelektroden; Fig. 12 ist eine solche für gut, Fig. 13 für schlecht leitende Flüssigkeiten; beim Eintauchen

füllt sich die Glocke mit Flüssigkeit, und die Luft entweicht aus dem Loch oben an der Glocke. — Die Elektroden sind zwecks Erhöhung ihrer Polarisationskapazität zu platinieren. Die sorgfältig gereinigten Platinelektroden werden in eine verdünnte Lösung von Platinchlorid, versetzt mit  $\frac{1}{40}$  0/0 Bleiazetat, getaucht und mit zwei Akkumulatoren mit wechselnder Stromrichtung so lange elektrolysiert, bis ein sammetschwarzer Überzug entstanden ist. Sie werden dann durch Auswaschen, eventuell durch Elektrolyse in reinem Wasser sorgfältig gereinigt.

Bestimmung der Kapazität. Unter Widerstandskapazität  $C$  eines Raumes zwischen zwei Elektroden versteht man den Widerstand, den man erhält, wenn man den Raum mit einem Leiter vom Leitvermögen  $1$  füllt. Gibt eine Flüssigkeit, deren spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  ist, mit einem Widerstandsgefäß den Widerstand  $w$ , so ist  $C = \kappa \cdot w$ . Bringt man in das Widerstandsgefäß die zu messende Flüssigkeit und findet den Widerstand  $w_1$ , so ist die Leitfähigkeit dieser Flüssigkeit  $\kappa_1 = C/w_1$ . Da das Leitvermögen  $1$  einer Flüssigkeit zukommt, die in einem Würfel von  $1$  cm den Widerstand  $1$  Ohm hat, so ist die Widerstandskapazität  $C = l/f$ , wo  $l$  die Länge des Gefäßes in Zentimeter und  $f$  den Querschnitt in Quadratcentimeter bedeutet;  $C$  hat also die Dimension  $\text{cm}^{-1}$  und die Leitfähigkeit die Dimension  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} (1/\text{Ohm} \times \text{cm})$ . Die letzte Gleichung bietet die Möglichkeit, durch Ausmessen eines Widerstandsgefäßes seine Kapazität zu bestimmen. Die Flüssigkeit muß dann aber überall gleichen Querschnitt haben. Da dies bei den gebräuchlichen Widerstandsgefäßen nicht der Fall ist, so muß die Widerstandskapazität bei ihnen empirisch mit Hilfe einer Flüssigkeit von bekannter Leitfähigkeit  $\kappa$  ermittelt werden; sie ist dann  $C = w \cdot \kappa$ . Folgende

Flüssigkeiten lassen sich leicht auf ein genau bekanntes Leitvermögen einstellen. Dieselben lassen sich am leichtesten ungeändert aufbewahren, wenn sie bei der betreffenden Konzentration ein Maximum des Leitvermögens haben, was bei bestimmten Konzentrationen von Lösungen von  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaCl}$  der Fall ist. Ein besonderer Vorteil solcher Lösungen ist, daß es nicht so genau auf die Konzentration ankommt, weil sich die Leitfähigkeit rechts und links vom Maximum sehr wenig ändert. Für die Konzentrationsbestimmung genügt hier vollkommen eine Mohrsche Wage oder ein Aräometer. Folgendes sind die gebräuchlichsten Normalflüssigkeiten:

Maximal-Schwefelsäure: 30 Gewichtsprocente  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , spezifisches Gewicht = 1,223 bei  $18^\circ$ . Unter der Annahme, daß die Originalsäure 97 % enthält, sind 378 g oder 206 ccm derselben mit Wasser auf 1 l zu verdünnen. Leitfähigkeit  $\kappa = 0,7398$  bei  $18^\circ$ . Ein Fehler des spezifischen Gewichts von 0,005 macht die Leitfähigkeit nur um 0,0004 kleiner. — Maximal-Magnesiumsulfatlösung von 17,4 Gewichtsprozenten  $\text{MgSO}_4$ , spezifisches Gewicht bei  $18^\circ$  1,190. Man löst 552 g trocknes, nicht verwittertes Bittersalz ( $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ) in 1000 ccm, d. h. 998 g Wasser ( $18^\circ$ ), oder man löst 424 g Bittersalz mit so viel Wasser, daß 1 l entsteht. Das käufliche Präparat („purissimum“) ist meist ohne weiteres anwendbar; zur Sicherheit kristallisiert man um. Leitvermögen  $\kappa = 0,04922$  bei  $18^\circ$ ; es wird durch einen Fehler der spezifischen Gewichtsmessung von 0,003 nur um etwa 0,00001 vermindert. — Gesättigte Chlornatriumlösung: Sie enthält 360 g  $\text{NaCl}$  auf 1 l Wasser. Sie ist 26,4prozentig. Das Salz wird vor dem Gebrauch erhitzt. Das Leitvermögen  $\kappa = 0,2161$  ist auf  $\frac{1}{1000}$  sicher. — Normal-Chlorkaliumlösung enthält 74,59 g  $\text{KCl}$  in

1 l Lösung von 18°. Spezifisches Gewicht bei 18° ist 1,04492,  $\kappa$  bei 18° = 0,09822. Es werden, in Luft gewogen, 74,555 g KCl zu 1 l Lösung bei 18° (auf  $\pm 1^\circ$  Temperatur ist das Volumen um  $\pm 0,03$  ccm größer zu nehmen) aufgelöst, oder auch 71,422 g KCl zu 1000 g Lösung, in Luft gewogen, oder 76,727 g in 1 l Wasser von 18° gelöst. Das spezifische Gewicht muß sehr genau bestimmt werden. Das Salz darf in der Bunsenflamme nur wenig gelbe Färbung (Na-Reaktion) zeigen, auch wenig Schwefelsäure enthalten. Vor dem Abwägen glüht man das Salz kräftig und kühlt im Exsikkator. — Zehntel-Normal-Chlorkaliumlösung: Man löst, in Luft gewogen, 7,445 g in 1 l Wasser, oder 7,430 g zu 1000 g Lösung. Einfacher noch läßt sich die Lösung durch Verdünnen von 100 ccm Normallösung auf 1000 ccm herstellen.  $\kappa$  bei 18° = 0,01119. — Fünfzigstel- und Hundertstel-Normal-Chlorkaliumlösung. Hier ist das Abwägen zu umständlich, man stellt die Lösung durch Verdünnung aus den vorigen her.  $\kappa$  bei 18° = 0,002397 bzw. 0,001225.

Die Wahl der Normalflüssigkeiten wird durch die Kapazität des benutzten Widerstandsgefäßes diktiert; große Kapazitäten mit schwach leitenden Flüssigkeiten und kleine Kapazitäten mit gut leitenden Flüssigkeiten zu bestimmen, gibt zu Fehlern Anlaß. Folgende Tabelle gibt die Normalflüssigkeiten, die man bei den daneben stehenden Kapazitäten benutzt.

Maximalschwefelsäure . . . . .	etwa	von	C = 40	bis	1500
Gesättigte Chlornatriumlösg.	„	„	= 10	„	400
Normal - Chlornatriumlösung	„	„	= 5	„	200
Max.-Magnesiumsulfatlösung	„	„	= 3	„	100
$\frac{1}{10}$ Normal-Chlorkaliumlösg.	„	„	= 0,5	„	20
$\frac{1}{50}$ dgl. oder gesättigte Gips-					
lösung . . . . .	„	„	= 0,1	„	4
$\frac{1}{100}$ dgl. . . . .	„	„	= 0,05	„	2

Die Ausrechnung geschieht nach den obengenannten Formeln  $C = \kappa \cdot w$  und  $C = \kappa_1 \cdot w_1$ , worin die Buchstaben ohne Index sich auf die Normalflüssigkeiten, die mit Index auf die zu bestimmenden Flüssigkeiten beziehen.

Das für die Leitfähigkeitsmessungen benutzte Wasser muß um so sorgfältiger gereinigt werden, je kleiner die Leitfähigkeit der zu messenden Lösung ist. Man erhält geeignetes Wasser durch Ausfrierenlassen und sorgfältige Destillation<sup>1)</sup>; am besten eignet sich Wasser von ungefähr der Leitfähigkeit  $1,0 \times 10^{-6}$ . Bei Bestimmungen, wo diese Eigenleitfähigkeit des Wassers meßbare Fehler verursachen würde, wo also die Leitfähigkeit der ganzen Lösung kleiner als etwa 0,001 ist, muß man die vorher festzustellende Leitfähigkeit des Wassers abziehen, um diejenige des gelösten Salzes zu erhalten. Das erste Destillat wird oft unreiner als das Wasser im Destillierkolben, meist infolge von Verunreinigungen im Kühler. Man tut gut, von Zeit zu Zeit Proben des Destillats aufzufangen und auf ihre Leitfähigkeit hin zu prüfen. Mit Ausnahme von Ammoniak und Kohlensäure bleiben die im Wasser gelösten Salze im Destillierkolben zurück. Das

---

<sup>1)</sup> Durch mehrfaches Destillieren in geeigneten Apparaten läßt sich die Leitfähigkeit des Wassers auf  $0,04 \times 10^{-6}$  heruntersetzen. Solch reines Wasser ist aber für die Herstellung der Lösungen nicht geeignet, da es frei von Luft und Kohlensäure ist und sich daher bei der Berührung mit Luft sehr schnell ändert, besonders durch Aufnahme von Kohlensäure. Will man gerne möglichst  $\text{CO}_2$ -freies Wasser haben, so kann man das erreichen, indem man  $\text{CO}_2$ -freie Luft in feinem Strahl durch das Wasser leitet. Das Verhältnis zwischen der Konzentration des  $\text{CO}_2$  in Wasser und dem  $\text{CO}_2$ -Gehalt der damit in Berührung befindlichen Luft ist nach dem Henryschen Verteilungsgesetz konstant; wenn man also die Luft fortwährend durch  $\text{CO}_2$ -freie Luft ersetzt, verschwindet auch die  $\text{CO}_2$  aus dem Wasser.

Übergehen des  $\text{NH}_3$  kann man durch Zusatz von etwas Schwefel- oder Phosphorsäure verhindern, dasjenige der  $\text{CO}_2$  durch  $\text{NaOH}$  oder Kalkwasser. Um beide Verunreinigungen zurückzuhalten, muß man natürlich zweimal destillieren. Als Kühlrohr benutzt man Pt, Ag, Sn oder sehr gutes Glas. Will man besseres Wasser haben, dann läßt man das Wasser in einer Kältemischung bis auf einen kleinen Rest gefrieren; auch künstliches Eis gibt oft recht gutes Wasser. Natürlich darf man kohlen-säurereiche Luft mit dem Wasser nicht in Berührung kommen lassen, besonders nicht den Atem.

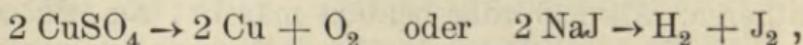
Die Manipulation der Messung ist sehr einfach. Man löst abgewogene Mengen des zu untersuchenden Salzes in dem ebenfalls gewogenen reinen Wasser und füllt die Lösung in das Widerstandsgefäß. Ist C die Kapazität des Gefäßes, R der Vergleichswiderstand und a die Stellung des Kontaktes auf dem 1000 mm langen Brückendraht, so ist

$$\kappa = \frac{C}{R} \cdot \frac{(1000 - a)}{a}$$

#### D. Überführungsmessungen.

Die Theorie der Meßmethode ergibt sich ohne weiteres aus dem Satz (Bd. I, S. 124): „Die Verarmung an Salz in beiden Elektrodenkammern verhält sich wie die Wanderungsgeschwindigkeit der hinwegwandernden Ionen“. Wir wollen ein Beispiel durchrechnen, das für alle Versuchsapparate, deren eine große Anzahl vorgeschlagen ist, gültig ist. Man muß für die Rechnung drei Fälle unterscheiden: im ersten werden die leitenden Ionen, die den Strom transportieren, d. h. deren Überführungszahl wir ermitteln wollen, an den Elektroden abgeschieden,

z. B.  $\text{CuJ}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{J}_2$ ; im zweiten Fall werden statt der leitenden Ionen die Ionen des Wassers abgeschieden, z. B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ ; der dritte Fall, daß nur eines der leitenden Ionen abgeschieden wird, z. B.



läßt sich leicht aus den beiden andern rechnerisch kombinieren.

Ein für die Zuverlässigkeit der Messung wichtiges Kriterium ist der nach jeder Messung zu führende Nach-

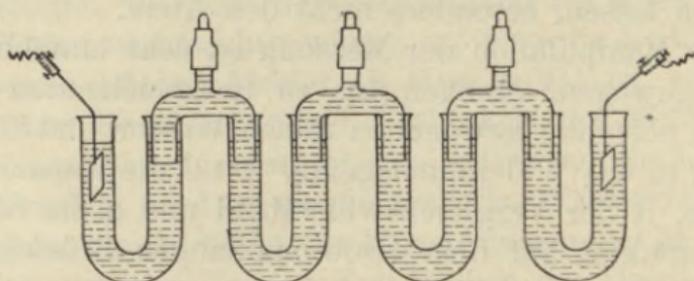


Fig. 14.

weis, daß eine Flüssigkeitsschicht zwischen den Elektroden ihre Zusammensetzung nicht geändert hat. Die durch den Strom erzeugten Konzentrationsverschiebungen suchen sich nämlich durch Diffusion wieder auszugleichen, und die Diffusion schwächt den Effekt der Ionenwanderung ab. Sie schadet nicht, wenn sie sich auf den Teil der Zelle, den man nach der Elektrolyse zwecks Konzentrationsbestimmung abzapft, beschränkt, und daß das der Fall war, erkennt man an der Unverändertheit der Mittelschicht, deren Konzentration also auch bestimmt werden muß. Man konstruiert den Apparat deshalb derart, daß man drei Schichten getrennt abhebern oder ablassen kann. Fig. 14 zeigt einen geeigneten und wohl den einfachsten Apparat. 4 U-Rohre, mit dem Elektrolyten gefüllt, sind

durch drei Heber verbunden. Die Heber haben oben einen Ansatz, durch den man den Elektrolyten ansaugt, so daß auch sie gefüllt sind, und den man dann durch einen Gummischlauch oder auf andere Weise schließt. Rechts und links tauchen die Elektroden ein. Nach der Elektrolyse überzeugt man sich, daß die Konzentration in den beiden mittleren U-Röhren oder wenigstens im mittleren Heber konstant geblieben ist, und analysiert den Inhalt der beiden äußeren U-Rohre<sup>1)</sup>. Während der Elektrolyse bestimmt man, z. B. durch ein Coulometer, die durchgegangene Elektrizitätsmenge. Sind  $c$  die ursprüngliche Konzentration und  $c''$  und  $c'$  die Konzentrationen im Kathoden- resp. Anodenraum nach der Elektrolyse, sind ferner  $U$  und  $V$  die Wanderungsgeschwindigkeiten von Kation bzw. Anion, so ist nach Bd. I, S. 125

$$U : V = (c - c'') : (c - c') .$$

Wir wollen eine Messung an einer 0,1 normalen  $\text{AgNO}_3$ -Lösung genauer durchrechnen. An der Kathode scheidet sich  $\text{Ag}$  ab, an der Anode  $\text{O}_2$  und dort entsteht  $\text{HNO}_3$ , d. h.  $\text{H}^+$ -Ion. Dieses würde wegen seiner großen Beweglichkeit bald den Stromtransport übernehmen und statt des  $\text{Ag}^+$ -Ions wandern, d. h. das Resultat fälschen; man wählt deshalb eine  $\text{Ag}$ -Anode, so daß kein  $\text{HNO}_3$ , sondern durch Auflösung  $\text{AgNO}_3$  entsteht, was man natürlich bei der Rechnung zu berücksichtigen hat. — Die Lösung wurde drei Stunden lang mit 0,01 Amp. elektrolysiert, so

---

<sup>1)</sup> Wegen vieler anderer brauchbarer Formen des Apparates siehe die am Schluß des Bandes genannten Lehrbücher, sowie das Jahrbuch der Elektrochemie. Besonders sei auf die ersten Überführungsmessungen aus den klassischen Veröffentlichungen von Hittorf hingewiesen (Ostwalds Klassiker Nr. 21, Verlag von Engelmann, Leipzig).

daß 108 Amp.-Sekunden = 108 Coulombs durchgegangen waren, die durch ein gleichzeitig eingeschaltetes Coulometer bestimmt wurden, in welchem sich 0,1207 g Ag abgeschieden hatten. Die nach der Elektrolyse abgelassene Kathodenlösung wog 44,34 g und enthielt laut Analyse 0,4079 g Ag, also 0,6423 g  $\text{AgNO}_3$  und  $44,34 - 0,6423 = 43,70$  g Wasser. In der 0,1 n-Lösung befanden sich vorher in 100 g Wasser 1,7 g  $\text{AgNO}_3$ , in 43,70 g also 0,7426 g  $\text{AgNO}_3$ . Verschwunden sind also durch die Elektrolyse  $0,7426 - 0,6423 = 0,1003$  g  $\text{AgNO}_3 = 0,06370$  g Ag.

Jetzt der Anodenraum: dort wurden nach der Elektrolyse in 34,11 g Lösung 0,6685 g  $\text{AgNO}_3$ , also 33,44 g Wasser gefunden. Vor der Elektrolyse hatten diese 33,44 g Wasser 0,5683 g  $\text{AgNO}_3$  enthalten, d. h. es waren 0,1002 g  $\text{AgNO}_3$  hinzugekommen entsprechend 0,03656 g  $\text{NO}_3$ . Nun ist aber nicht  $\text{NO}_3$  abgeschieden worden, wie unser Satz von der Salzverarmung voraussetzt, sondern durch Auflösung der Anode zu  $\text{AgNO}_3$  in Lösung geblieben, was in Rechnung zu setzen ist. Den 108 Amp.-Stunden sind äquivalent 0,06938 g  $\text{NO}_3$ . Ziehen wir diese von 0,03656 ab, so ist die Verarmung  $0,03282$  g  $\text{NO}_3 = 0,0900$  g  $\text{AgNO}_3 = 0,05718$  g Ag.

Es ist also

$$V : U = (c - c') : (c - c') = 0,1003 : 0,0900.$$

Überführungszahl des Anions

$$n = \frac{V}{U + V} = \frac{1003}{1903} = 0,528.$$

Überführungszahl des Kations

$$1 - n = \frac{U}{U + V} = \frac{0,090}{0,1903} = 0,472.$$

Man sieht an den Zahlen leicht, und das ergibt sich ja auch aus den Formeln, daß man die Überführungszahl des Anions resp. Kations bekommt, wenn man die aus dem Kathodenraum resp. Anodenraum verschwundene Metallmenge durch die Angabe des Ag-Coulometers dividiert; es ist  $\frac{0,0637}{0,1207} = 0,527$  resp.  $\frac{0,05718}{0,1207} = 0,473$ .

Die Überführungszahl ist eben nichts anderes als derjenige Bruchteil der Stromleitung, der von dem betreffenden Ion übernommen wird. Ist die gesamte hindurchgeflossene Strommenge 108 Coulombs, und sind aus dem Anodenraum 0,0572 g Ag verschwunden, so beträgt der von diesen mitgeführte Stromanteil  $0,0572/0,001118 = 51,25$  Coulombs, von je einem Coulomb also  $\frac{51,25}{108} = 0,473$ , und das ist die Überführungszahl des Ag-Ions.

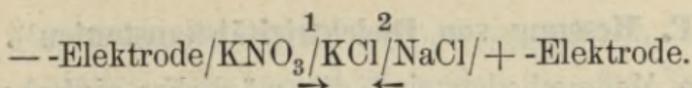
Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen Ag<sup>+</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ergeben sich nun aus der Formel  $V = n(U + V) = nA$ . Die molekulare Leitfähigkeit der 0,1 AgNO<sub>3</sub>-Lösung ist  $A = 94,7$ , also  $V = 50$  und  $U = 44,7$ .

Ähnlich sind die Rechnungen in allen Fällen. Beim CuJ<sub>2</sub>, wo sowohl Cu wie auch J abgeschieden werden, geben die durch die Analyse gefundenen Differenzen der Salzmengen vor und nach der Elektrolyse direkt die in die Rechnung einzusetzenden Zahlen für die Verarmung. Beim NaJ, wo nur das J abgeschieden wird, das Na aber in der Lösung bleibt, trifft das gleiche für die Anodenseite zu, während man von der an der Kathode analytisch gefundenen Na-Menge diejenige abziehen muß, die der hindurchgeflossenen Strommenge äquivalent ist. Beim Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schließlich, wo beide Ionen nicht abgeschieden werden, muß man den Abzug bei beiden vornehmen.

### E. Direkte Beobachtung der Ionengeschwindigkeiten.

Ein Schulversuch ist folgender: Füllt man in ein U-Rohr verdünnte Salpetersäure und läßt mittels einer Pipette oder durch ein Ansatzrohr ganz unten vorsichtig eine Kaliumpermanganatlösung einlaufen, so erhält man zwei Schichten, unten in der Biegung die violette  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, deren spezifisches Gewicht man durch Zusatz von Harnstoff möglichst hoch gemacht hat, und darüber in beiden Schenkeln die helle Lösung von  $\text{HNO}_3$ . Taucht man in letztere zwei Platinelektroden und schickt Strom hindurch, so sieht man, daß sich die beiden Trennungsf lächen zwischen farblos und violett der Anode zu bewegen; die färbenden  $\text{MnO}_4$ -Ionen wandern zur Anode. Z. B. betrug die Spannung 70 Volt, Elektrodenentfernung 30 cm, Potentialgefälle also 2,33 Volt pro cm. Die violette Grenze bewegte sich innerhalb 50 Minuten um 4,0 cm vorwärts, d. h. mit einer Geschwindigkeit von 0,00057 cm pro Sekunde und pro 1 Volt/cm Potentialgefälle, während man aus der Leitfähigkeit für die Geschwindigkeit des  $\text{MnO}_4$ -Ions den Wert 0,00055 findet.

Man ist aber nicht an gefärbte Ionen gebunden; die Grenzschicht läßt sich leicht auch bei zwei farblosen Lösungen beobachten, wenn die Lösungen, was meist der Fall ist, verschiedenes Lichtbrechungsvermögen besitzen. Man muß aber stets dafür sorgen, daß die Grenze während der ganzen Messung scharf bleibt; Erschütterungen, Temperaturschwankungen, Gasentwicklung usw. sind natürlich zu vermeiden. Wesentlich dafür ist ferner, daß das hinter der Grenzschicht her wandernde Ion weniger beweglich ist als das vor der Grenzschicht wandernde, und zwar aus folgendem Grunde. Wir denken uns, um die Begriffe festzulegen, eine Röhre mit Elektroden und drei Elektrolyten, z. B.



Die Anionen wandern nach rechts, mit ihnen also auch die Grenzschicht 1, die Kationen und die Grenzschicht 2 nach links.  $\text{K}'$  ist beweglicher als  $\text{Na}'$ ,  $\text{Cl}'$  beweglicher als  $\text{NO}_3'$ , folglich leitet KCl von den drei Salzen am besten, und das Potentialgefälle ist also in der Strecke zwischen den Grenzflächen am kleinsten (vgl. S. 15). Wollte nun z. B. ein Cl-Ion hinter der Grenzschicht 1 zurückbleiben, so würde es in das Gebiet größeren Potentialgefälles gelangen und wegen seiner größeren Beweglichkeit den dort befindlichen  $\text{NO}_3$ -Ionen vorausseilen, bis es wieder die Grenzschicht erreicht hat. Wollte ein  $\text{NO}_3$ -Ion vorausseilen, so würde es doch wegen des kleineren Gefälles in der KCl-Lösung wieder zurückbleiben müssen. Die Folge ist, daß die Grenzschicht zwischen zwei Lösungen scharf bleibt, wenn das hinterherwandernde Ion das langsamere ist. Bei Grenzschicht 2 liegen dieselben Verhältnisse vor. In unserem Beispiel entstehen nun an den Elektroden die schnellwandernden Ionen  $\text{H}'$  und  $\text{OH}'$ , die die obige Voraussetzung zunichte machen; man muß also den Versuch abbrechen, ehe die beiden an die Grenzflächen vordringen können, oder man muß die Materialien (Elektroden oder Lösungen) so wählen, daß  $\text{H}'$ - und  $\text{OH}'$ -Ionen nicht entstehen.

Die Grenzschichten wandern sich also entgegen, und ihre Geschwindigkeiten, dividiert durch das aus Stromstärke und Leitfähigkeit berechnete (oder auch durch Hilfselektroden beobachtete) Potentialgefälle, geben die Ionengeschwindigkeiten von  $\text{K}'$  und  $\text{Cl}'$ . Das Verhältnis der Fortschrittggeschwindigkeiten der Grenzflächen gibt auch, ohne daß man das Potentialgefälle zu kennen braucht, das Überführungsverhältnis.

**F. Messung von Dielektrizitätskonstanten<sup>1)</sup>.**

Die Meßmethoden sind die möglichst einfache Verarbeitung der Bd. I, S. 128 mitgeteilten Gesetze und Definitionen. Die erste Methode besteht darin, daß man einen Kondensator erst in Luft, dann in dem zu untersuchenden Medium lädt und die Elektrizitätsmengen vergleicht, die zur Ladung auf ein bestimmtes Potential nötig sind. Oder man bestimmt die Kraft, mit der die beiden mit einer bestimmten Elektrizitätsmenge geladenen Kondensatorbelegungen sich anziehen oder abstoßen, einmal in Luft, das andere Mal in dem zu untersuchenden Medium. Eine einfache Vorrichtung dazu bildet ein Quadrantenelektrometer, dessen Quadrantenpaare durch eine konstante EMK geladen werden, und dessen Ausschlag einmal in Luft, das andere Mal in dem zu untersuchenden Medium gemessen wird. Diese Methode versagt natürlich dann, wenn die Leitfähigkeit des Mediums nicht äußerst klein ist.

Für besser leitende Flüssigkeiten dient die von Nernst ausgearbeitete Methode der Kondensatorvergleichung, am besten mit Benutzung sehr schneller Schwingungen als Wechselstromquelle. Die Meßanordnung ist gleich derjenigen für Widerstandsmessungen an Flüssigkeiten in Fig. 9, S. 20. Statt des Widerstandskastens tritt der Vergleichskondensator, statt des Flüssigkeitswiderstandes der zu messende Kondensator ein. Statt des Brückendrahtes wählt man veränderliche, induktionsfreie Widerstandskästen. Das Telephon schweigt, wenn sich die Kapazitäten der Kondensatoren umgekehrt wie die Widerstände des Brückendrahtes verhalten. Ist die Kondensatorflüssigkeit nicht ganz frei von Leitfähigkeit, so schaltet man

---

<sup>1)</sup> Nernst, Theoretische Chemie, 1907, S. 315; Kohlrausch, Praktische Physik, 1905, S. 572.

dem Vergleichskondensator einen veränderlichen Widerstand parallel und verändert beide, bis das Telephon ein scharfes Tonminimum anzeigt. Denn Elektroden in einer schwach leitenden Flüssigkeit verhalten sich wie ein leck gewordener Kondensator, d. h. wie ein Kondensator mit isolierendem Medium, dem ein Widerstand parallel geschaltet ist; folglich läßt er sich auch durch eine ebensolche Anordnung kompensieren.

Eine weitere, von Drude ausgearbeitete Methode beruht auf dem Gesetz, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen durch einen Draht der Quadratwurzel aus der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums umgekehrt proportional ist. Man erzeugt in einer Drahtschlinge stehende elektrische Wellen, z. B. mittels Funkenentladungen. Dann sucht man mittels eines Apparates, der auf Wellen anspricht, z. B. mittels einer Geißlerschen Röhre, zwei Stellen auf dem Draht, zwischen denen man die Röhre einschalten kann, ohne daß sie leuchtet, wo also z. B. zwei Wellenknoten liegen, und zwar erst in Luft, dann in dem zu untersuchenden Medium. Daraus ergeben sich die Wellenlängen und auch das Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten.

### G. Messung von elektromotorischen Kräften.

Verfügt man über ein Galvanometer, das die Stromstärke in Ampere anzeigt, und über einen bekannten Widerstand  $w$ , so hat man nur das zu messende Element durch Widerstand und Galvanometer kurz zu schließen. Die EMK  $e$  des Elementes ist dann

$$e = i(w_e + w_g + w) = i w_e + i w_g + i w,$$

worin  $w_e$  der Widerstand des Elementes selbst,  $w_g$  derjenige des Galvanometers und  $i$  die an letzterem

abgelesene Stromstärke ist. Ist  $w + w_g$  gegen  $w_e$  groß, so kann man  $i w_e$  vernachlässigen, braucht also  $w_e$  nicht zu kennen.

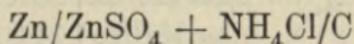
Auf diesem Prinzip beruhen die Voltmeter. Sie sind Strommesser mit bekanntem großen Widerstand. Legt man solches Voltmeter an die Pole des Elementes, so ist  $e = i w_g$ . Meist ist die Skala des Instrumentes so eingerichtet, daß sein Zeigerausschlag nicht die Stromstärke, sondern gleich das Produkt  $i w_g = e$  anzeigt.  $w_e$  wird also vernachlässigt und man begeht mithin durch den Gebrauch eines Voltmeters stets einen Fehler, der um so größer ist, je weniger der Widerstand des Instrumentes  $w_g$  denjenigen des Elementes  $w_e$  überwiegt. Ist  $w_g$  nur 10 mal so groß als  $w_e$ , so beträgt der Fehler 10%, denn der Spannungsverlust im Element beträgt  $\frac{1}{11}$  der gesamten EMK, derjenige im Voltmeter  $\frac{10}{11}$ , und wir messen nur letzteren. Ist  $w_g$  1000 mal so groß als  $w_e$ , so ist der Fehler nur 0,1%. Der Spannungsmesser mißt eben nur die Potentialdifferenz zwischen den Klemmschrauben des Instrumentes (vgl. Bd. I, S. 132), nicht die EMK des Elementes, die um  $i w_e$  (und wenn der Widerstand  $w_1$  in den Verbindungsdrähten und Klemmschrauben nicht sehr klein ist, auch noch um  $i w_1$ ) größer ist als jene.

Bei dieser Methode muß man die Empfindlichkeit des Voltmeters, d. i. den Zeigerausschlag pro Volt kennen. Besitzt man ein Element von bekannter EMK  $= e_1$ , so kann man diese Kenntnis entbehren. Man schließt erst das bekannte Element mit Galvanometer und einem veränderlichen Rheostaten kurz, ersetzt das Element durch das zu messende und ändert den Rheostaten, bis das Galvanometer denselben Ausschlag zeigt wie vorher. Aus den Rheostatenwiderständen  $w_1$  und  $w_2$  und demjenigen

des Galvanometers  $w_g$  ergibt sich die EMK  $e_2$  zu

$$e_2 : e_1 = (w_g + w_2) : (w_g + w_1).$$

Ein anderer Fehler der vorgenannten Methoden ist die Vernachlässigung der Polarisation des gemessenen Elementes, die zwar bei Elementen von der Art des Daniell-elementes nicht groß, bei anderen aber oft ganz erheblich ist; in manchen Elementen wird sogar durch den Stromdurchgang der Vorgang ein ganz anderer, also auch ihre EMK. Im Bleiakкумуляtor bildet sich z. B. an beiden Elektroden Wasser (Bd. I, S. 165), dadurch wird die Konzentration der Schwefelsäure in der Nähe der Elektrode eine andere, d. h. es tritt eine Konzentrationspolarisation ein, die die EMK des Akkumulators schwächt; man erhält also stets einen zu kleinen Wert. Beim Element



kann durch die Stromentnahme der Vorgang ein anderer werden. Der Vorgang besteht in der Oxydation des Zn durch den in den Poren der Kohle C vorhandenen Sauerstoff,  $\text{Zn} + \text{O} = \text{ZnO}$ . Bei zu starkem Strom wird der Sauerstoff in der Kohle bald verbraucht, und es tritt die Reaktion  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$  ein, so daß man nun bei der Messung nicht mehr die EMK des ersten Vorganges bekommt.

Beide genannte Fehler werden vermieden, wenn im Augenblick der Messung das Element stromlos ist. Der Faktor  $i w_e$  wird dann Null, auch können weder Polarisation noch Nebenreaktionen auftreten. Eine Methode, die dies leistet und demgemäß die in bezug auf Genauigkeit, auch in bezug auf Einfachheit vornehmste Methode ist die

Kompensationsmethode („Poggendorffsche Methode“, einfachste Ausführungsform von du Bois-Reymond).

Bei ihr vergleicht man die zu messende EMK mit einer anderen und im Augenblick der Messung muß das zu messende Element stromlos sein. Folgendes ist ihr Prinzip.

Schaltet man zwei Elemente von genau gleicher EMK gegeneinander, so fließt durch den Kreis natürlich kein Strom. Schließt man also z. B. einen Akkumulator durch  $2000 \Omega$ , so daß zwischen den Enden dieses Widerstandes

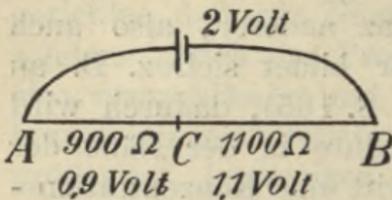


Fig. 15.

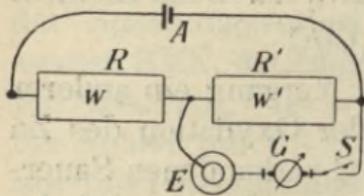


Fig. 16.

ein Potentialgefälle von 2 Volt herrscht, und teilt man den Widerstand in dem Punkt C so, daß links 900 und rechts 1100 Ohm liegen, so herrscht zwischen C und B (Fig. 15) ein Potentialgefälle von 1,1 Volt, gemäß der Gleichung  $AB : BC = 2000 : 1100 = 2 : 1,1$ . Schaltet man also an B und C ein Daniellelement von 1,1 Volt derart, daß sein  $+$ -Pol an dem positiven Punkt von CB liegt, so bleibt dasselbe stromlos.

Hieraus ergibt sich folgende Methode. Es sei z. B. ein Bunsenelement zu messen. Wir schalten an die Klemmen des Akkumulators A in Fig. 16 zwei veränderliche Rheostaten R und R' und legen parallel zu dem R' einen Stromkreis, in dem sich unser Bunsenelement E, das Galvanometer G und ein Stromschlüssel S befindet. Wir ändern R oder R' oder beide so lange, bis ein kurzes Schließen des Schlüssels keinen Ausschlag des Galvanometers mehr verursacht, d. h. bis der Stromkreis mit dem Element E stromlos ist. Die auf den Rheostaten abgelesenen Widerstände w und w' mögen dann 10 und  $190 \Omega$  sein. Es herrscht also an den Enden von R' das vom Akkumulator

herrührende Potentialgefälle 1,9 Volt ( $200 : 190 = 2 : 1,9$ ), und das ist somit die gesuchte EMK des Bunsenelementes. Statt der beiden Rheostaten kann man natürlich auch einen Schleifkontakt wie in Fig. 9 benutzen.

In der Praxis benutzt man als Vergleichselement den Bleiakкумуляtor, besonders den kleinen sog. Telegraphenakkumulatur, sehr gern, weil er einen kleinen Widerstand hat, lange konstant bleibt und mäßige Ströme verträgt, ohne stark polarisiert zu werden. Man tut aber gut, seine EMK von Zeit zu Zeit festzustellen, was mit Hilfe von Normalelementen (S. 42) geschieht. Die Prüfung geschieht nach der Methode der Fig. 16, indem man statt E das Normalelement einschaltet und einen der Widerstände ändert (resp. den Schleifkontakt verschiebt), bis das Galvanometer Stromlosigkeit anzeigt; dann ist

$$\text{Akkumulatur} : \text{Normalelement} = (w + w') : w'.$$

Unsere Normalelemente sind aber sehr empfindlich gegen Strom (polarisieren sich leicht), weshalb man bei der Messung folgende Vorsicht gebraucht: Man schaltet dem Normalelement zunächst einen großen Widerstand vor, so daß das Element überhaupt nur kleinen Stromstärken ausgesetzt wird, und wählt das Galvanometer entsprechend empfindlich. Man kompensiert durch Verschiebung des Schleifkontaktes und gewinnt so eine erste Annäherung. Nun kann man den Widerstand entfernen, denn nun können wegen des kleinen Unterschiedes zwischen Potentialgefälle an  $R'$  und der EMK des Normalelementes keine Ströme von schädigender Größe mehr durch das Element fließen; man macht nunmehr die definitive genaue Einstellung des Schleifkontaktes. Stets schließt man zur Vermeidung von größeren Strommengen die Ströme nur so kurze Zeit wie möglich, auch den Hauptstrom des Akkumulators, um ihn nicht unnötigerweise

zu erschöpfen. Es gibt zu dem Zweck Stromschlüssel (die man sich leicht selbst verfertigen kann), bei denen durch denselben Fingerdruck erst der Stromkreis des Akkumulators, dann erst derjenige des Elementes geschlossen wird. Es gibt Apparate, sog. Kompensationsapparate oder Potentiometer, die alles zur Messung Nötige in einem Kasten enthalten. Sie sind sehr wertvoll, aber Anfängern ist stets zu empfehlen, sich die Meßvorrichtung aus Rheostaten und Drähten selbst zusammenzustellen.

Als Strommesser (für diesen Fall „Nullinstrumente“ genannt, weil man von ihnen nur verlangt, daß sie die Stromlosigkeit anzeigen) benutzt man empfindliche Galvanometer oder Quadrantenelektrometer oder mit besonderem Vorteil das Kapillarelektrometer. Das letztere sei kurz erläutert und beschrieben; seine Verwendung beruht darauf, daß Hg seine Oberflächenspannung ändert, wenn es durch Strom polarisiert wird.

Die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit sucht bekanntlich das Volumen derselben möglichst klein zu machen, d. h. ihr Kugelform zu geben. Die Folge ist die als Kapillarität bekannte Erscheinung, daß Flüssigkeiten in Röhren, deren Material sie zu benetzen vermögen, aufzusteigen, in solchen, die sie nicht benetzen, zurückzuweichen suchen, und zwar um so mehr, je enger die Röhren sind. Wenn man z. B. Quecksilber in ein aus zwei kommunizierenden Röhren bestehendes Gefäß aus Glas, das von Hg nicht benetzt wird, bringt, so steht es in der engeren Röhre tiefer als in der weiteren, und zwar um so mehr, je größer zufällig die Oberflächenspannung des Hg ist. Wenn also durch Stromeintritt oder -austritt, d. h. durch Polarisation, die Oberflächenspannung verändert wird, so muß sich die Quecksilberkuppe in der engen

Röhre bewegen, wenn Strom durch ihre Oberfläche fließt. Über die Stärke der Bewegung und ihre Theorie s. Kapitel Polarisation. Schalten wir also so eine Doppelröhre in den Stromkreis des zu messenden Elementes in Fig. 16 und schließen den Schlüssel, so beweist das Ausbleiben der Bewegung der Hg-Kuppe, daß kein Strom vorhanden ist.

Es gibt viele Formen des Quecksilberkapillarelektrometers, von denen wir zwei beschreiben wollen. An dem

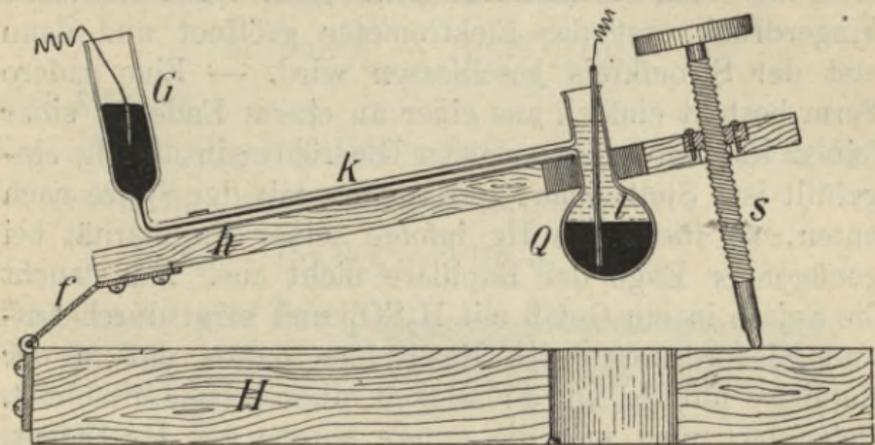


Fig. 17.

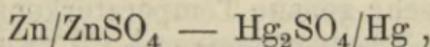
Holzbrett H in Fig. 17 ist ein Messingblech f mit Gelenk befestigt und an diesem ein zweites Holzblech h, auf dem das eigentliche Kapillarelektrometer liegt. Mittels der Stellschraube s stellt man das Brett h so schräg, daß die Quecksilberkuppe (Hg ist schwarz gezeichnet) in der Kapillare k, wo sie infolge der Kapillarität niedriger steht als in dem damit kommunizierenden Behälter G, etwa in der Mitte ist. Leitet man durch die Zuleitungsdrähte Strom, so daß sich die Kuppe in k polarisiert, so bewegt sie sich. Als Elektrolyt l dient eine  $H_2SO_4$ -Lösung, die die Kuppe in k und das Hg im Gefäß Q benetzt. Bei

kathodischer Polarisierung verstärkt sich in diesem Falle die Oberflächenspannung, und das Hg in k zieht sich zurück; bei anodischer Polarisierung ist es umgekehrt; wenn es bei Stromschluß stehen bleibt, so herrscht keine EMK in dem betreffenden Stromkreis. Bei Nichtgebrauch schließt man die beiden Zuleitungsdrähte kurz, damit etwaige, von den vorhergehenden Messungen übriggebliebene Polarisierungen verschwinden; man benutzt zur Messung einen Stromschlüssel, mit dem durch denselben Fingerdruck erst das Elektrometer geöffnet und dann erst der Stromkreis geschlossen wird. — Eine andere Form besteht einfach aus einer an einem Ende zu einer feinen Kapillare ausgezogenen Glasröhre, in die Hg eingefüllt ist. Stellt man die Kapillare mit der Spitze nach unten, so fließt das Hg infolge seiner Kapillarität bei genügender Enge der Kapillare nicht aus. Man taucht die Spitze in ein Gefäß mit  $H_2SO_4$  und sorgt durch Auf- und Niederdrücken des Hg-Fadens dafür, daß in der Kapillare nur Hg und Flüssigkeit, aber keine Luft bleibt. Polarisiert man nun die untere Kuppe des Hg-Fadens, indem man Strom hindurchschickt, so bewegt sich der Faden aufwärts, wenn die Polarisierung die Oberflächenspannung vergrößert, bei umgekehrter Polarisierung abwärts. Die Bewegung des Fadens wird hier wie auch in dem Apparat Fig. 17 mit der Lupe beobachtet.

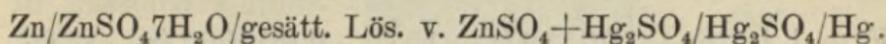
**Normalelemente.** Für die Prüfung des Vergleichsakkumulators bedarf man, wie S. 39 bemerkt, eines Elementes von bekannter EMK. Es ist natürlich wünschenswert, daß alle wissenschaftlichen und sonstigen EMK-Messungen auf dasselbe Vergleichselement bezogen werden, und dazu bedarf man einer Elementkombination, die sich mit Leichtigkeit und Sicherheit so zusammenstellen läßt, daß sie stets genau die gleiche

EMK hat. Solche Elementkombinationen nennt man „Normalelemente“. Die Wichtigkeit eines leicht und sicher zu reproduzierenden Normalelementes hat zu einer sehr sorgfältigen Ausarbeitung der Vorschrift für seinen Aufbau Anlaß gegeben. Beachtet man diese, so kann man auf eine große Genauigkeit mit Sicherheit rechnen.

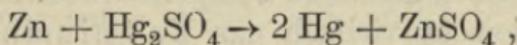
Das älteste der heutzutage gebräuchlichen Normalelemente ist das von Clark erfundene Clarkelement. Die Zusammensetzung erfolgt nach dem Schema



oder genauer:



Die in ihm stattfindende Reaktion ist



d. h. das Hg wird durch das Zn aus seiner gesättigten Sulfatlösung in metallischer Form ausgefällt. Eine von Lord Rayleigh vorgeschlagene H-Form des Elementes ist in Fig. 18 dargestellt, die die Zusammensetzung und die Art des Aufbaus ohne Erklärung erkennen läßt. Die Platindrähte sind unten eingeschmolzen;

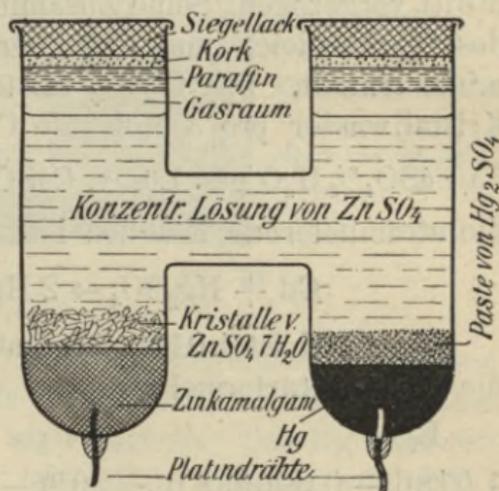


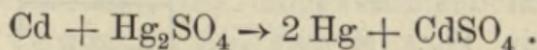
Fig. 18.

statt des Zn ist 10 prozentiges Zinkamalgam benutzt, auf dem die  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle liegen. Das auf dem Hg im anderen Schenkel liegende  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  ist in Form einer

Paste vorhanden, die aus  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  besteht, das mit  $\text{ZnSO}_4$ -Kristallen und -Lösung und mit  $\text{Hg}$  im Porzellanmörser zu einem Brei verrieben ist. Die Lösung ist und bleibt an  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  und  $\text{ZnSO}_4$  gesättigt. Bei  $39^\circ$  wandelt sich das  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , also mit anderem Kristallwassergehalt um, und die EMK wird dort plötzlich eine andere; man darf das Element deshalb nicht über etwa  $35^\circ$  erwärmen. Ein weiterer Nachteil des Clarkelementes ist seine starke Abhängigkeit von der Temperatur, die eine sehr genaue Temperaturkenntnis erfordert. — Die EMK des Clarkelementes ist bei  $15^\circ$  1,4328 internationale Volt und bei der Temperatur  $t$

$$E_t = 1,4328 - 0,00119(t - 15^\circ) - 0,000007(t - 15^\circ)^2.$$

Wegen seines kleineren Temperaturkoeffizienten wird dem Clarkelement vielfach das Kadmiumnormalelement vorgezogen. Seine Zusammensetzung ist derjenigen des Clarks gleich, nur daß überall statt des Zinks Kadmium eintritt. Das  $\text{CdSO}_4$  kristallisiert mit 8 Molekülen Kristallwasser pro 3 Moleküle  $\text{CdSO}_4$ . Das Schema ist  $\text{Cd}/\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}/\text{ges. Lös. v. CdSO}_4 + \text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$ ; die stromliefernde Reaktion ist



Die EMK ist 1,0186 internationale Volt bei  $20^\circ$ , und die Temperaturformel lautet:

$$E_t =$$

$$1,0186 - 0,000038(t - 20^\circ) - 0,00000065(t - 20^\circ)^2.$$

Der Aufbau ist derselbe wie beim Clarkelement. Es gibt von beiden noch eine große Anzahl von Formen, von denen in Fig. 19 noch eine gegeben sei, die man sich ohne Glasbläserkünste leicht selbst herstellen kann.

Auf dem Boden eines Glases liegt Hg und darüber die Paste, die aus  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  und Hg angerührt ist. In dem Gefäß hängt, durch einen Ring von paraffindurchtränktem Kork gehalten, ein Reagensrohr; der Boden ist mit Cd-Amalgam bedeckt, darüber liegen Kristalle von  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ . In das Hg und Amalgam tauchen die Zuführungen, Glasröhren, in die unten ein kleines Stück Platindraht eingeschmolzen ist; in die Röhren schüttet man etwas Hg und taucht in dasselbe Kupferdrähte, die nach oben hinausführen. Das

Reagensrohr hat einige Löcher (die man leicht mit der Stichflamme hineinschmelzen kann), durch die die Lösung innerhalb und außerhalb kommuniziert, und ist mit paraffiniertem Kork oben

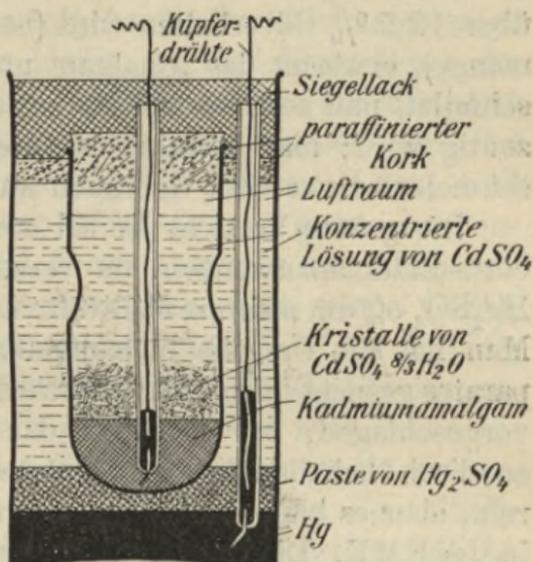


Fig. 19.

geschlossen. Das Ganze wird mit Siegelack zugegossen.

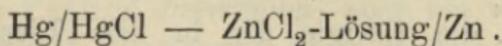
Die Vorschriften für die Herstellung der einzelnen chemischen Bestandteile sind folgende: Das Hg wird rein genug, wenn man es mit einer Lösung von  $\text{HNO}_3 + \text{HgNO}_3$  schüttelt, trocknet und mindestens zweimal im Vakuum destilliert. — Das  $\text{CdSO}_4$  wird in wenig Wasser gelöst, filtriert und durch Wasserentziehung (indem man es z. B. mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einen Exsikkator bringt) zur Kristallisation gebracht; ausgewählte

klare Kristalle werden dann noch einmal umkristallisiert und mit Wasser gewaschen. — Das Amalgam soll frei von Zink und von Oxyd sein. Man gewinnt es am leichtesten durch Elektrolyse einer Lösung von  $\text{CdSO}_4$  mit etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Kathode ist eine Schicht Hg in einer kleinen Kristallisierschale, Anoden sind Stäbe von reinem Cd, die um die Schale herumhängen. Man scheidet mit nicht mehr als 0,3 Volt so viel Cd ab, daß ein Amalgam von über 12,5 % Cd erhalten wird (berechnet aus der Strommenge), erwärmt das Amalgam unter der Lösung, bis es schmilzt, und setzt so viel Hg zu, daß es gerade 12,5 prozentig wird; man bewahrt es unter der Lösung auf und schmelzt es vor dem Gebrauch auf dem Wasserbade.

Die größte Vorsicht ist bei der Herstellung des Mercuriosulfats anzuwenden, da verschiedene Präparate des  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  oft um mehrere Millivolt verschiedene EMK geben. Man hat die Ursache in mangelhafter Reinheit des Präparates gesucht und elektrolytische Darstellung des  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  vorgeschlagen, bei der man das Hg in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung anodisch behandelte. Das entstehende Salz wird sehr rein, aber es bleiben trotzdem noch zufällige Unterschiede in der EMK. Die Ursache ist wahrscheinlich die verschiedene Korngröße des Präparates. Ebenso wie kleine Wassertropfen eine größere Dampfspannung haben als größere Wassermengen, so haben kleine Kristalle löslicher Stoffe eine größere Löslichkeit als größere, eine Tatsache, die von Ostwald theoretisch abgeleitet und dann an vielen Stoffen experimentell nachgewiesen wurde. Kleinere  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Kristalle bilden also eine an  $\text{Hg}_2^{++}$ -Ionen reichere Lösung als große, und entsprechend ist das Potential des Hg gegen erstere Lösung negativer als gegen letztere, da der osmotische Gegendruck der Ionen, der der Lösungstension entgegenwirkt, in ersterer größer ist (Bd. I,

S. 143 ff.) v. Steinwehr, der dies als Ursache festgestellt hat, schreibt vor, daß man die  $\text{HgNO}_3$ -Lösung tropfenweise zu einer auf  $80\text{--}100^\circ$  erwärmten  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung zugibt und die entstehenden großen Kristalle, die durch Schlämmen oder Aussuchen von den kleineren getrennt werden, benutzt. Die spontane Umwandlung der kleineren Kristalle in größere, die ja wegen der größeren Löslichkeit erfolgen muß, geht in diesem Falle zu langsam, so daß ein mit kleinen Kristallen aufgebautes Normalelement lange Zeit hindurch unsicher bleibt. — Zur Herstellung der Paste wird das Sulfat in einem Tiegel mit durchlochem Boden (der Boden mit Filtrierpapier bedeckt) ein- bis zweimal mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (15 ccm/Liter) und fünf- bis sechsmal mit der  $\text{CdSO}_4$ -Lösung gewaschen, indem die Lösung jedesmal durch Absaugen sorgfältig entfernt wird. In einem Achatmörser wird reines  $\text{CdSO}_4$  mit wenig Hg vereinigt und mit drei Vol. des  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  zerrieben; es wird so viel gesättigte  $\text{CdSO}_4$ -Lösung zugesetzt, daß die Paste ein gießbarer Brei wird.

Eine Abänderung des Kadmiumelementes ist das sogenannte Westonelement. In ihm fehlen die  $\text{CdSO}_4$ -Kristalle, und die Lösung ist eine bei  $4^\circ$  gesättigte  $\text{CdSO}_4$ -Lösung. Das Element hat fast ganz unabhängig von der Temperatur die EMK = 1,0189 Volt. — Ein anderes, oft bequemes Element von etwa 1 Volt ist das Helmholtzsche Kalomelement



Durch geeignete Wahl der Konzentration (spezifisches Gewicht der Lösung = 1,4) kann man es genau auf 1 Volt einstellen. — Für weniger genaue Messungen ist das Daniellelement als Normalelement von 1,1 Volt zu empfehlen (Bd. I, S. 137 u. 142), doch muß man

sorgen, daß die beiden Lösungen von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{ZnSO}_4$  sich nicht mischen können. — Auch ein halbentladener Akkumulator eignet sich (2 Volt), den man aber mit dem Normalelement von Zeit zu Zeit vergleichen muß (S. 39). Sein Hauptvorteil ist die relativ große Unempfindlichkeit gegen unvorsichtig große Stromentnahme, der gegenüber die Zink- und Kadmiumnormalelemente sehr empfindlich sind.

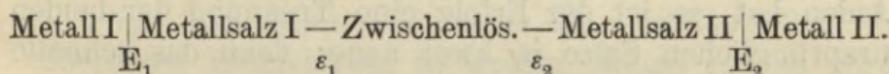
**Messung von Einzelpotentialen.** Einzelpotentiale sind direkt nicht meßbar, sondern nur in Form von Elementen, indem man die Elektrode, deren Potential man messen will, einer anderen entgegenschaltet und so ein Element aufbaut. Die zweite Elektrode dient somit als Vergleichs- oder Normalelektrode, deren Potential man demnach von der gefundenen EMK des Elementes abziehen muß, um das gesuchte Potential zu erhalten.

Man muß sich stets gegenwärtig halten, daß es die freie Energie einer Reaktion in elektrischem Maße ist, die man mißt. Das Einzelpotential einer Elektrode ist also nicht etwa dieser eigentümlich, sondern dem chemischen Vorgang, der an ihr stattfindet. Kupfer in Kupfersulfat hat also kein dem Cu eigentümliches Potential, sondern dieses gehört dem jeweiligen Vorgang an und ist verschieden, je nachdem sich das Cu zu  $\text{Cu}^{++}$ - oder  $\text{Cu}^+$ -Ionen auflöst, oder sich statt dessen  $\text{O}_2$  entwickelt usw. Nur die Tatsache, daß sich die freien Energien chemischer Reaktionen additiv<sup>1)</sup> verhalten, ermöglicht

<sup>1)</sup> D. h. die Energie der in dem Element  $\text{H}_2/\text{HCl} + \text{AgCl}/\text{Ag}$  stattfindenden Reaktion  $\text{H} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag} + \text{H}^+$  setzt sich aus zwei Summanden zusammen, die den Vorgängen  $\text{H} \rightarrow \text{H}^+$  und  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$  entsprechen. Jeder Summand (Einzelpotential) bleibt derselbe, wenn die Teilreaktion an einer anderen Gesamtreaktion beteiligt ist, z. B.  $(\text{H} \rightarrow \text{H}^+) + (\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}) = 0,77$  Volt,  $(\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++}) + (\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}) = 0,44$ , folglich  $(\text{H} \rightarrow \text{H}^+) + (\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}) = 0,33$  Volt.

es uns, von Einzelpotentialen zu sprechen und damit zu rechnen.

Die Einfachheit der eben skizzierten Potentialmessung wird nun gestört durch die Flüssigkeitspotentiale. Wie wir Bd. I, S. 160 sahen, haben zwei Flüssigkeiten (z. B. Lösungen desselben Salzes verschiedener Konzentration oder Lösungen verschiedener Salze) im allgemeinen ein „Berührungspotential“ gegeneinander. Schaltet man also zwei Elektrodenkombinationen mit verschiedenen Elektrolyten gegeneinander, so hat man bei der Berechnung auch dieses zu berücksichtigen. Um die Vermischung und gegenseitige Verunreinigung der Elektrodenflüssigkeiten zu vermeiden, schaltet man gewöhnlich einen indifferenten Zwischenelektrolyten ein. Die EMK des Elementes



ist, wenn die Potentiale  $E_1$  und  $\varepsilon_1$  in entgegengesetzter Richtung wirken als  $E_2$  und  $\varepsilon_2$ ,

$$E = E_1 + \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - E_2.$$

Um  $E_2$  zu berechnen, muß man also außer  $E_1$  auch  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  kennen. Läßt man auch die Zwischenlösung fort, so bleibt immer noch ein Flüssigkeitspotential, das bekannt sein muß. In manchen Fällen lassen sich die Flüssigkeitspotentiale nach den Formeln von Nernst und von Nernst und Planck berechnen, aber bei weitem nicht immer. Folgende Überlegung führt zu Kunstgriffen, die aus der Not helfen.

Die Flüssigkeitspotentiale rühren von der verschiedenen Beweglichkeit der Ionen her. Diffundiert z. B. HCl in reines Wasser hinein, so suchen die H<sup>+</sup>-Ionen wegen ihrer geringeren Reibung den Cl<sup>-</sup>-Ionen

vorauszuweichen und so eine Trennung der Elektrizitäten hervorzurufen; sie tun das auch, bis die durch die Elektrizitätstrennung erzeugte elektrostatische Ladung eine weitere Trennung von  $H^+$  und  $Cl^-$  hindert. Die  $H^+$ -Ionen zerren also die trägeren  $Cl^-$ -Ionen hinter sich her, büßen dadurch natürlich an Diffusionsgeschwindigkeit ein, und die Folge ist, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des  $HCl$  in der Mitte zwischen der des  $H^+$  und  $Cl^-$  liegt. Immer sind die  $H^+$ -Ionen aber etwas voraus und laden deshalb die vor ihnen liegende Lösung positiv gegen die zurückbleibende. Bei  $LiCl$ , wo das  $Cl^-$ -Ion das schnellere ist, ist es umgekehrt, da lädt sich die in Richtung der Diffusion liegende Lösung negativ gegen die zurückbleibende. Diffundieren zwei Salze zusammen, von denen das eine ein schnelleres Kation, das andere ein schnelleres Anion hat, so ist der Erfolg eine Trennung der beiden ursprünglichen Salze in zwei neue; denn das schnelle Kation des einen wird sich nicht mit seinem langsamen Anion abgeben, sondern mit dem schnelleren Anion des anderen Salzes zusammen vorauswandern<sup>1)</sup>.

Grenzen z. B. Lösungen von  $HCl$  und  $LiNO_3$  aneinander, so lädt das in die  $LiNO_3$ -Lösung dringende  $HCl$  die  $LiNO_3$ -Lösung positiv; das in die  $HCl$ -Lösung eindringende  $LiNO_3$  hat ein schnelleres Anion, lädt also die  $HCl$ -Lösung negativ, d. h. verstärkt den Effekt der  $HCl$ -Diffusion. Zwischen beiden Lösungen herrscht also eine starke Potentialdifferenz. Nimmt man aber statt  $LiNO_3$

---

<sup>1)</sup> Darauf beruht die zunächst befremdliche Tatsache, daß aus Pflanzen- und Tierzellen  $HCl$  ausdiffundieren kann, die zur Aufschließung der Nahrungsmittel dient. Die Zellen enthalten  $NaCl$  und organische Säuren, und bei der Diffusion nimmt das  $H^+$ -Ion das schnellere  $Cl^-$ -Ion mit sich und läßt das organische Anion mit dem  $Na^+$ -Ion zurück.

ein Salz mit beweglicherem Kation, z. B.  $\text{KNO}_3$ , so schwächt dieses durch seine Diffusion den Effekt der  $\text{HCl}$ -Diffusion.

Diese Schwächung, d. h. die Herabminderung des Flüssigkeitspotentials auf einen nicht mehr in Betracht kommenden Wert, kann man nun durch geeignete Wahl der Bezugselektrode erreichen. Man wählt sie so, daß beide sich berührende Lösungen entweder ein schnelleres Anion oder ein schnelleres Kation haben und zwar so, daß der Beweglichkeitsunterschied zwischen Anion und Kation bei beiden Lösungen möglichst gleichgroß ist. Eine Elektrodenkombination mit viel  $\text{H}^+$ -Ionen wird man also nicht mit der neutralen Kalomelektrode (s. w. u. S. 53), sondern mit der sauren Wasserstoffelektrode vergleichen, eine basische, an  $\text{OH}'$ -Ionen reiche mit einer Bezugselektrode mit beweglicherem Anion usw.

Fügt man beiden Lösungen ein und denselben indifferenten Elektrolyten in großer Menge zu, so wird, wie man ohne weiteres einsieht, der ganze potentialerregende Effekt der Diffusion des in kleiner Menge vorhandenen Elektrolyten durch eine nur äußerst kleine Konzentrationsverschiebung des indifferenten Elektrolyten vernichtet. Das gibt einen zweiten Kunstgriff (von Nernst empfohlen), das Flüssigkeitspotential auszuschalten; man fügt beiden Elektroden einen solchen Elektrolyten, z. B.  $\text{KNO}_3$  oder dgl., in großer Menge zu.

Noch ein dritter, von Ostwald empfohlener Kunstgriff ist aus der Nernst-Planckschen Formel (s. S. 49) abzuleiten. Schaltet man zwischen beide Elektroden einen Elektrolyten, dessen Ionenleitfähigkeiten gleich und zwar groß gegenüber den Ionenleitfähigkeiten der Elektrodenlösungen sind, so verschwindet das Diffusionspotential. Das erreicht man z. B. durch Zwischenschaltung einer  $\text{KCl}$ -Lösung von großer Konzentration, also großer Leitfähigkeit.

Bezugselektroden: Die einfachsten Elektroden sind Metalle in ihren Metallsalzlösungen, z. B.  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4$  usw. Man muß außer dem „elektrolytischen Potential“ der Metalle (Bd. I, S. 149) auch die Ionenkonzentration in der Lösung kennen. Unedle Metalle, die durch Amalgamation an ihrem Potential nicht einbüßen, z. B. Zn, Cd usw., amalgamiert man, um eine gleichmäßige Oberfläche zu bekommen. Bei anderen hat die Oberflächenbeschaffenheit, besonders aber natürlich Verunreinigung mit unedleren Metallen, einen schwerwiegenden Einfluß.

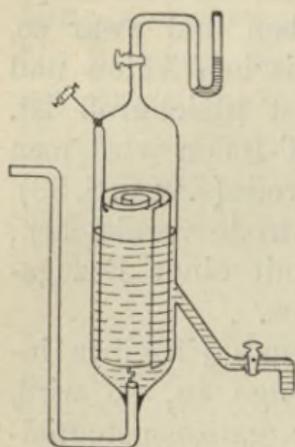


Fig. 20.

Eine der bequemsten Metallelektroden ist die Wasserstoffelektrode. Ihre Wirkungsweise kennen wir aus Bd. I, S. 149 u. 153. Eine brauchbare Form zeigt Fig. 20. Ein plattiniertes Platinblech von möglichst großer Oberfläche befindet sich in einem Glasrohr, in das unten  $\text{H}_2$  eingeleitet wird. Oben trägt das Rohr eine Auspuffröhre für den Wasserstoff (mit Wassererschluß, damit keine Luft eintreten kann), unten eine Abflussröhre zur anderen Elektrode, schräg nach unten gehend, damit kein Wasserstoff hineinsteigen kann. Die Elektrode hat den großen Vorteil, daß man sie in jede Flüssigkeit einsetzen kann, ohne diese dadurch zu verunreinigen; man füllt sie mit derselben Flüssigkeit, muß dann aber natürlich die  $\text{H}^+$ -Konzentration kennen, um das Potential der  $\text{H}_2$ -Elektrode gegen die Lösung berechnen zu können. Ein Nachteil ist die Abhängigkeit des Potentials vom Gasdruck des  $\text{H}_2$ . — Metallelektroden haben besonders gute Eigenschaften als Normalelektroden, wenn das potential-

bestimmende Metallsalz stets in gesättigter Lösung, also als fester Bodenkörper vorhanden ist; sie heißen Elektroden zweiter Art (Bd. I, S. 157). Die Konstanz der Metallionenkonzentration bedingt hier eine sehr gute Konstanz des Potentials, am besten, wenn man noch durch Zusatz eines leichtlöslichen Salzes mit demselben Anion die Löslichkeit des Metallsalzes zurückdrängt.

Man erhält dadurch eine Elektrode, die man als reversibel in bezug auf das Anion betrachten kann (Bd. I, S. 157). —

Die gebräuchlichste Normalelektrode ist die

Kalomelektrode  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{KCl}$  (andere s. Bd. I, S. 158). Soll sie auf ein Millivolt genau sein, so muß die Konzentration des KCl auf 0,3% bestimmt sein.

Das Hg ist wie beim

Normalelement vorzubehandeln. Auf dasselbe kommt eine Paste, bestehend aus Kalomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) und Hg, mit der KCl-Lösung zu einem Brei verrieben. Die Lösung wird vor dem Einfüllen mit einem Teil der Paste geschüttelt. Eine einfache leicht herzustellende Form der Elektrode zeigt Fig. 21. Das Ende des beweglichen Hebbers bildet eine kurze Glasröhre, mit Asbest oder Glaswolle

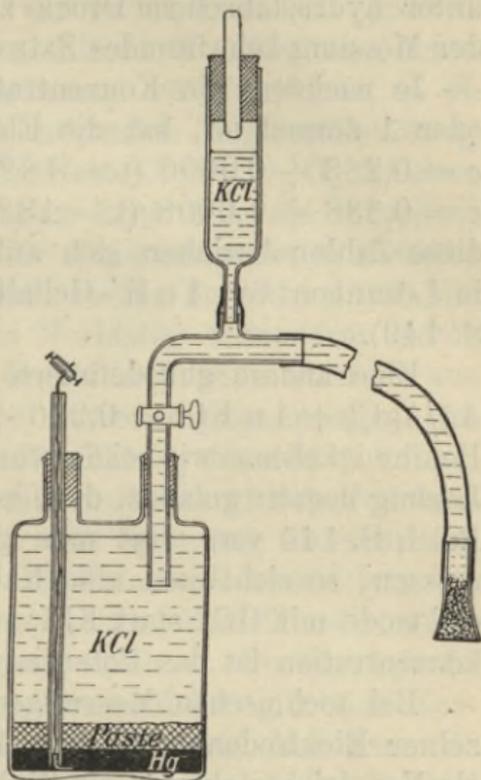


Fig. 21.

verstopft und mit Gaze verschlossen. Über die Röhre zieht man eine Gummikappe, wenn die Elektrode nicht gebraucht wird. Die Röhre mit KCl oben auf dem Heber dient dazu, die in der Heberöhre befindliche Flüssigkeit unter hydrostatischem Druck zu halten, damit während der Messung kein fremdes Salz durch Diffusion eindringt. — Je nachdem die Konzentration der KCl-Lösung 0,1 oder 1 normal ist, hat die Elektrode ein Potential von  $\varepsilon = 0,283 + 0,0006 (t - 18^\circ)$  mit 1,0 normalem KCl,  $\varepsilon = 0,338 + 0,0008 (t - 18^\circ)$  mit 0,1 normalem KCl; diese Zahlen beziehen sich auf die Wasserstoffelektrode in Lösungen von 1 n H<sup>+</sup>-Gehalt als Nullwert (vgl. Bd. I, S. 149).

Eine andere gut definierte Elektrode zweiter Art ist Ag/AgCl + 1 n KCl =  $0,236 + 0,0002 (t - 18^\circ)$  Volt. Bei ihr ist ebenso wie bei der vorigen das Metall positiv, die Lösung negativ geladen, d. h. es liegt der Fall der Fig. 15 Bd. I, S. 145 vor. Hat man gegen saure Lösungen zu messen, so zieht man eine Kalomel- oder Silberchlorid-elektrode mit HCl statt KCl vor; bei gleicher Cl<sup>-</sup>-Ionenkonzentration ist das Potential natürlich dasselbe.

Bei technischen Messungen, z. B. zur Prüfung einzelner Elektrodenplatten von Akkumulatoren, genügt oft als Vergleichselektrode ein Zinkstab, in die Akkumulator-säure getaucht. In Akkumulatorensäuren der gebräuchlichen Dichte hat Zn gegen PbO<sub>2</sub> eine EMK von 2,41, gegen Bleischwamm 0,40 Volt. Kadmium desgleichen 2,17 resp. 0,16 Volt. Auch eine sorgfältig geladene Akkumulatorplatte ist sehr als Vergleichselektrode zu empfehlen.

### H. Messung der Polarisation.

Die Wahl der Methode richtet sich ganz nach der Fragestellung und nach der Natur der Polarisation, die

man messen will. Von wissenschaftlichem und technischem Interesse sind drei Arten von Polarisation. Die eine ist die EMK der durch die Elektrolyse entstandenen neuen Kette. Durch die elektrolytischen Vorgänge an den Elektroden entsteht, wie wir in Bd. I, S. 168 gesehen haben, oft eine ganz neue Elementkombination, deren EMK der Elektrolisispannung entgegenwirkt; z. B. bei der Elektrolyse einer neutralen Kupfersulfatlösung zwischen Platinelektroden die Kette  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4/\text{O}_2$  mit etwa 0,47 Volt. Diese Polarisation kann man als reversibel bezeichnen, insofern als die Polarisationskette dieselbe Strommenge bei Kurzschluß wieder hergibt, durch die sie entstanden ist — von Verlusten sekundärer Natur abgesehen. Die Messung ergibt sich ohne weiteres aus dem in Bd. I, S. 171 über Zersetzungsspannungen Gesagten. Man erhöht langsam die elektrolysierende Spannung, die so lange nur geringe Stromstärken (durch Depolarisation verursacht) gibt, bis eine Spannung überschritten wird, die gleich der EMK der Polarisationskette ist; von da ab steigt der Strom entsprechend dem Ohmschen Gesetz mit wachsender Spannung rasch an. Der Knickpunkt in der Kurve „Spannung—Stromstärke“ gibt den Zersetzungspunkt des elektrolysierten Salzes. Man kann die EMK der Polarisationskette natürlich nach jeder der auf S. 36 ff. besprochenen Methoden messen, vorausgesetzt, daß sie genügende Zeit beständig bleibt.

Die zweite Art ist die Konzentrationspolarisation, deren EMK durch Änderung der Konzentrationsverhältnisse im Elektrolyten zustande kommt; die Konzentrationsänderung tritt durch die verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen (s. Überführung Bd. I, S. 122) und eventuell durch die Vorgänge an den Elektroden selbst ein. Auch sie wäre reversibel, wenn nicht die

Diffusion die Konzentrationsverschiebungen dauernd auszugleichen suchte. Dies ist übrigens stets der Fall, wenn die Polarisierung in irgend einer Änderung des Elektrolyten besteht (z. B. Zersetzung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in  $\text{NaOH}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), und auch dann, wenn Gase an einer Elektrode entstehen, die von ihr fort diffundieren. Diese Polarisation ist überhaupt nicht für sich meßbar, sondern nur mit der reversiblen Elektrodenpolarisation zusammen; aber auch dann nicht genau, da die Messung Zeit erfordert und die Abflauung der Polarisierung durch Diffusion sofort nach Stromunterbrechung erfolgt. Man gewinnt ungefähr richtige Werte der Summe beider, wenn man nach Stromunterbrechung die EMK der Kette in kurzen Zwischenräumen mißt, die erhaltenen Werte als Ordinaten in ein Koordinatensystem mit der Zeit als Abszisse einträgt und die erhaltene Kurve nach der Zeit Null hin extrapoliert.

Daß man nach dieser Methode im besten Falle nur eine ungefähre, oft aber ganz falsche Zahl für die Polarisierung während der Elektrolyse erhält, rührt von einer dritten Art der Polarisierung her, die mit hohen Stromdichten stark zunimmt und als irreversible Polarisierung bezeichnet werden kann. Sie tritt stets ein, wenn durch die Elektrolyse zunächst ein instabiler Stoff entsteht (der dann von selbst [„spontan“] in den endgültigen stabilen Stoff übergeht, wobei natürlich ein Energieverlust eintritt [Bd. I, S. 13]), und wenn der diese instabile Verbindung bildende Vorgang schneller geht als ihr freiwilliges Verschwinden. Ein solcher Vorgang wird bei jeder Elektrolyse anzutreffen sein, selbst bei dem scheinbar so einfachen Vorgang der Metallabscheidung. Elektrolysiert man z. B. eine  $\text{AgNO}_3$ -Lösung, so entstehen an der Kathode zunächst durch Entladung der Silberionen

ungeladene Silberatome; der dazu nötige Arbeitsaufwand ist ein Maß der „Elektroaffinität“ des Silbers (Bd. I, S. 190), d. h. der Kraft, mit der die Silberionen ihre elektrische Ladung festhalten. Die Atome gehen dann spontan in die stabilere Form, in den metallischen Zustand über, wobei wieder Energie frei wird. Wir müssen also zur Entladung der Ionen zu Atomen mehr Energie aufwenden, als wir durch Wiederauflösung des metallischen Ag wiedergewinnen können. Der dadurch bedingte Arbeitsverlust erscheint als Wärme wieder, d. h. die Elektrode erwärmt sich. Wir können den Verlust als eine Art „Übergangswiderstand“, den wir noch S. 58 erwähnen werden, in Rechnung setzen. Das (uns wegen seiner geringen Stabilität unbekannt) atomistische Silber hat ein höheres Potential als das metallische. Bei kleinen Stromdichten geht die Bildung der Atome relativ langsam vor sich, so daß infolge der großen Geschwindigkeit, mit der sie sich in Metall umwandeln, eine erhebliche Anhäufung der Atome an der Elektrode nicht stattfinden kann; je größer aber die Stromdichte ist, desto größer wird die Anhäufung, und desto größer wird die Gegenkraft, d. h. die Polarisation. — Ähnlich liegt die Sache bei den meisten Vorgängen; so z. B. bildet sich an der Anode bei der Elektrolyse eines Chlorides atomistisches Chlor, das dann unter Energieverlust in das  $\text{Cl}_2$  von kleinerem Potential übergeht; analog verläuft die Entladung von  $\text{H}^+$ -Ionen,  $\text{O}^{2-}$ -Ionen usw. Hierher zu rechnen sind ferner Vorgänge wie Entladung von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen bei hohen Stromdichten, die dann das Wasser zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{O}_2$  zersetzen, oder von  $\text{OH}^-$ -Ionen, die nach der Entladung zu  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zerfallen usw.

Doch auch Erscheinungen ganz anderer Art können eine „irreversible Polarisation“ erzeugen. Elektrolysieren

wir eine  $\text{AgNO}_3$ -Lösung mit kleiner Stromdichte, so entspricht die Gegenkraft dem Potential des Ag gegen die Lösung, hängt also von der Konzentration der Ag-Ionen in der Lösung ab. Bei höheren Stromdichten wird stets der Fall eintreten, daß unmittelbar an der Kathode eine Erschöpfung der Lösung an Ag-Ionen eintritt, so daß sich dort eine dünne Schicht von sehr verdünnter Lösung bildet, ohne daß die Diffusion imstande ist, die Erschöpfung zu verhindern. Dadurch wächst das Potential und somit die Gegenkraft der Polarisierung. Genaueres darüber werden wir noch im Kapitel Elektrolyse erfahren.

Man kann ein ungefähres Bild von der Größe dieser irreversiblen Polarisierung bekommen, wenn man gleichzeitig mit der Stromunterbrechung die Zelle durch ein „ballistisches Galvanometer“<sup>1)</sup> kurz schließt.

Eine häufig angewandte, aber meist zu falschen Schlüssen führende Methode der Polarisationsbestimmung sei noch erwähnt, nämlich die Berechnung der Polarisierung  $\varepsilon$  aus der Gleichung  $E - \varepsilon = i w$  unter Benutzung des z. B. durch eine Leitfähigkeitsmessung ermittelten Widerstandes  $w$ . Die richtige Gleichung dafür wäre  $E - \varepsilon = i w + i w_i$ .  $w_i$  ist ein Widerstand („Übergangswiderstand“), der erst durch den Strom erzeugt wird und auf Ausbildung einer Gasschicht oder einer anderen Haut auf der Elektrode oder dgl. beruht. Über sein Vorhandensein oder gar über seine Größe Auskunft zu erhalten ist meist recht schwierig.

Eine wichtige Methode der Polarisationsmessung ist der Vergleich der einzelnen Elektroden während der

---

<sup>1)</sup> Ein ballistisches Galvanometer ist ein Instrument, dessen durch einen momentanen Stromstoß erzeugter Ausschlag die Größe dieses Stromstoßes und, wenn sein Widerstand bekannt ist, auch die EMK des Stromstoßes angibt.

Elektrolyse mit einer Normalelektrode. Benutzt man dazu die Nullmethode (S. 38), so erhält man das Potential der Elektrode ohne den Übergangswiderstand  $i w_i$ . Der zur Normalelektrode führende Heber muß nahe der Elektrode münden und von möglichst wenig Stromlinien getroffen werden; andernfalls würde man das Potentialgefälle zwischen Heberöffnung und gemessener Elektrode mitmessen, das von dem elektrolysierenden Strom herührt. Man zieht die von der Normalelektrode kommende Glasröhre zu einer feinen Spitze aus und legt die abgeschrägte Spitze unmittelbar an die Elektrode an. Eine Abart dieser Methode ist die von Nernst empfohlene Meßmethode der Abscheidungsspannung. Als Vergleichselektrode wird einfach die andere Elektrode der Zelle benutzt, der man durch einen Kunstgriff irgendwelcher Art ein konstantes Potential erteilt hat. Elektrolysiert man z. B.  $H_2SO_4$  mit unserer auf S. 52 abgebildeten  $H_2$ -Elektrode als Kathode und mit einer feinen, eben aus einer Glasröhre herausragenden Pt-Spitze als Anode mit wachsender Spannung, so zeigen die Knickpunkte der Kurve „Stromstärke—Spannung“, deren einer z. B. bei 1,08 Volt liegt, das Potential des anodischen Vorganges an.

### **J. Messung von Ionenkonzentrationen.**

Die Bestimmung des „Zustandes einer Lösung“, d. h. der Konzentration und Natur der in der Lösung vorhandenen Ionen und Moleküle, ist eine der wichtigsten Aufgaben der theoretischen und technischen Elektrochemie und seit einigen Jahren ein sehr gesuchtes und nützliches Hilfsmittel für organisch-chemische Untersuchungen. Man bestimmt entweder die Ionenmengen direkt mit Hilfe von Leitfähigkeits- oder Potentialmessungen, oder mittelbar durch Feststellung der gesamten Anzahl der vorhandenen

osmotisch wirkenden Moleküle und Ionen. Letzteres geschieht am besten durch Gefriermessungen, doch können Siedepunktsbestimmungen und zuweilen die erheblich ungenaueren osmotischen Messungen oft mit Erfolg herangezogen werden.

Ionenmessung durch Leitfähigkeit. Oft verrät sich der Zustand einer Lösung qualitativ durch die Leitfähigkeitsmessungen. Eine abnorm große Leitfähigkeit, die man nach Analogieschlüssen nicht erwarten sollte, läßt z. B. oft auf das Vorhandensein der beweglichen  $H^+$ - oder  $OH^-$ -Ionen, d. h. auf Hydrolyse schließen (Bd. I, S. 80). Ein abnormes Wachstum der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung läßt ebenfalls auf gewisse Vorgänge schließen, verstärkte Hydrolyse usw. Findet man ferner z. B., daß ein gelöster Stoff nicht leitet, wohl aber, wenn man ein H desselben durch ein Alkalimetall ersetzt, so kann man unter Umständen schließen, daß in seiner Lösung zwei tautomere Verbindungen vorhanden sind, daß er z. B. eine Pseudosäure ist. Die Tatsache, daß eine  $NH_3$ -Lösung schlecht leitet, die Ammoniumsalze aber gut, führt zu dem Schluß, daß das  $NH_3$  in wässriger Lösung wenig  $NH_4OH$  durch Anlagerung von  $H_2O$  gebildet hat, vielmehr meist als  $NH_3$ -Moleküle vorhanden ist. Diese und andere Beispiele werden wir noch genauer im Kapitel Leitfähigkeit in diesem Bande kennen lernen. — In einfachen Salzlösungen gibt die Leitfähigkeit ein Maß des Dissoziationsgrades. Inwiefern, haben wir im I. Bande an mehreren Stellen ausführlich genug besprochen; inwieweit, werden wir z. B. auf S. 102 noch kennen lernen.

Messung durch Potentiale. Man mißt das Potential des Metalles, dessen Ionen bestimmt werden sollen, in der betreffenden Lösung, entweder gegen eine Normal-elektrode oder einfacher gegen ein anderes Metallstück

in einer anderen Lösung des Metallions, deren Ionenkonzentration bekannt ist. Um z. B.  $\text{Ag}'$ -Ionen zu messen, nimmt man eine  $\text{Ag}$ -Elektrode, um  $\text{H}'$  oder  $\text{OH}'$  zu messen, eine Platinwasserstoffelektrode (S. 52), um  $\text{Cl}'$  zu messen, eine mit  $\text{Cl}_2$  gespülte  $\text{Pt}$ -Elektrode oder besser eine Elektrode zweiter Art (S. 53) usw. Die Berechnungs. Bd. I, S. 162. Natürlich ist diese Meßmethode nur in solchen Lösungen verwendbar, für die die Nernstsche Formel gilt (Gültigkeit der Gasgesetze), also nicht in konzentrierten.

**Gefrierpunktmessungen.** Mit diesem wichtigen Hilfsmittel der experimentellen Elektrochemie müssen wir uns etwas eingehender befassen. — Der Gefrierpunkt einer normalen wässerigen Lösung, die ein Mol (Bd. I, S. 26) eines Stoffes pro Liter enthält, liegt bei  $-1,86^\circ$  (Bd. I, S. 56), vorausgesetzt, daß der Stoff in der Lösung un-geändert geblieben, z. B. nicht zerfallen ist.

Die Lösung eines Mol einer Doppelverbindung, die keine Ionen bildet, aber in der Lösung vollkommen in ihre beiden Bestandteile zerfällt, wird also bei  $-3,7^\circ$  gefrieren, und ist der Zerfall nur ein teilweiser, so liegt der Gefrierpunkt zwischen  $-1,86$  und  $-3,7^\circ$ . Der Gefrierpunkt gibt uns also den Grad des Zerfalls an. Finden wir  $-2,23^\circ$ , so sind aus dem einen Mol 1,2 entstanden, d. h. er ist zu  $20\%$  zerfallen. Dasselbe gilt auch für den Zerfall in Ionen, d. h. für die elektrolytische Dissoziation. Finden wir den Gefrierpunkt einer  $\frac{1}{1}$  n  $\text{KCl}$ -Lösung zu  $2,92^\circ$ , so folgt, daß dies Salz zu  $75\%$  dissoziiert ist, d. h., daß die Konzentration der  $\text{K}'$ - und  $\text{Cl}'$ -Ionen 0,75, die des undissoziierten  $\text{KCl}$  0,25 beträgt. Zu beachten ist, daß diese Rechnung nur in verdünnten Lösungen anwendbar ist; mit wachsender Konzentration treten Komplikationen auf, deren Natur wir nicht sicher kennen (Ungültigkeit der Gasgesetze, z. B. Hydratbildung u. dgl.).

Zur Messung benutzt man die Tatsache, daß eine Mischung von Schnee oder Eis mit Wasser so lange die Temperatur von  $0^{\circ}$  (oder im Falle einer Lösung die Gefrier-temperatur derselben) festhält, bis entweder alles Eis geschmolzen oder alles Wasser gefroren ist. Die Phasenregel lehrt, daß ein Stoff nur drei Phasen bilden kann, oder allgemein, daß man aus  $n$ -Stoffen nur Systeme von höchstens  $n + 2$  Phasen aufbauen kann; das können sie aber auch nur bei einer ganz bestimmten Temperatur, während sie bei anderen Temperaturen nur  $n + 1$  (im Falle des Wassers 2) Phasen bilden können. Die Temperaturänderung kann also nur durch Verschwinden einer der Phasen erkauft werden. Beim Wasser ist nun stets eine Phase der Dampf, denn Eis hat ebensogut seinen Dampfdruck als Wasser. Neben der Phase Dampf können also die Phasen Wasser und Eis nur koexistieren, wenn das Gemisch seine bestimmte Temperatur hat, und die Temperatur bleibt so lange konstant — auf dem Gefrierpunkt —, solange die drei Phasen vorhanden sind. (Der Druck spielt dabei eine ähnliche Rolle wie die Temperatur; in vorstehenden Sätzen ist er als konstant angenommen; nehmen wir die Temperatur als konstant, so brauchen wir in obigen Sätzen nur Druck statt Temperatur zu setzen und erhalten Auskunft über die Wirkung des Druckes; Erhöhung des Druckes erniedrigt den Schmelzpunkt. Da wir den Druckeinfluß für die folgenden Erklärungen der Gefrierpunktmethoden nicht gebrauchen, verweise ich auf die am Schluß des I. Bandes genannten Lehrbücher von Nernst, Ostwald usw.<sup>1)</sup>).

---

<sup>1)</sup> Lehrbücher über Phasenregel sind noch: Roozeboom, Verlag von Vieweg & Sohn; Findlay, Verlag von Barth u. a.

Kühlt man also Wasser ab, so beginnt bei  $0^{\circ}$  die Eisbildung, und während derselben bleibt die Temperatur der Mischung konstant, um erst weiter zu fallen, wenn alles Wasser gefroren ist. Beobachten wir das Thermometer, so ist diejenige Temperatur, auf der es längere Zeit konstant stehen bleibt, der Gefrierpunkt. In Lösungen bleibt natürlich die Temperatur bei dem Gefrierpunkt der Lösung, der tiefer liegt als der des Wassers, stehen, solange Eis und Lösung nebeneinander bestehen. Vorausgesetzt ist, daß die Lösung während des Vorganges ihre Konzentration nicht ändert, wofür bei der Messung zu sorgen ist. Im allgemeinen wird eine Lösung durch die Eisabscheidung immer konzentrierter, der Gefrierpunkt wird also fortgesetzt fallen<sup>1)</sup>. Von Rechts wegen müßte man also in dem Maße, wie das Eis ausfällt, Wasser von gleicher Temperatur zugeben. Man hilft sich u. a. dadurch, daß man die Messung abbricht, sowie die erste Spur Eis ausgefallen ist, deren Menge keinen merklichen Einfluß auf die Konzentration hat; oder man entnimmt in dem Augenblick, wo man die Temperatur abliest, einen Teil der Lösung, bestimmt ihre Konzentration und gewinnt so zusammengehörige Werte von Konzentration und Gefrierpunkt.

Der meist gebrauchte Beckmannsche Gefrierapparat besteht aus einem Reagensrohr (mit Ansatz zum Einwerfen des Salzes), in dem sich das Lösungsmittel, ein Thermometer und ein Rührer aus Platin befinden; es ist durch einen Kork verschlossen, durch den Thermometer und Rührer hindurchgehen. Man stellt das

---

<sup>1)</sup> Durch leichtlösliche Stoffe kann man auf diese Weise bekanntlich sog. Kältemischungen von sehr niedriger Temperatur herstellen, mit  $\text{CaCl}_2 + \text{Wasser} + \text{Eis}$  z. B.  $-30^{\circ}$ .

Rohr in ein anderes, etwas weiteres, und das Ganze in eine Kältemischung, die 3—4° unterhalb der mutmaßlichen Gefriertemperatur der zu messenden Lösung hat. Man beobachtet das Thermometer und notiert den Stand desselben, wo der Quecksilberfaden stehen bleibt, als Gefriertemperatur des Lösungsmittels. Dieser Vorversuch, der sozusagen eine Eichung des Thermometers ist, kann natürlich unterbleiben, wenn man ein geeichtes Thermometer hat und das Wasser sehr rein ist. Darauf wirft man das Salz ein und wiederholt die Messung mit der Lösung. Hierbei notiert man sich am besten den Gang des Thermometers als Zeitkurve und erhält so deutlich den Punkt, an dem die Kurve eine plötzliche Steigungsverringerung aufweist. Die Differenz gibt die durch das Salz erzeugte Gefrierpunktserniedrigung und die Wägung vor- oder nachher die Konzentration. — Es gibt eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln, die für genauere Messungen unerlässlich sind<sup>1)</sup>, die wir aber hier nicht eingehend beschreiben können. Erwähnt sei nur die „Unterkühlung“, ein Flüssigbleiben der Flüssigkeit unter dem Gefrierpunkt, die man aber durch Einwerfen eines kleinen Splitters Eis verhindern kann.

Die Gefrierpunktsformel lautet, wenn man von einer gegenseitigen Beeinflussung der Moleküle und Ionen absieht, für eine Lösung von  $n_1$  Mol Gelöstem auf  $n$  Mol Wasser:

$$\frac{n_1}{n_2} = (T - T_0) \frac{Q}{RT_0^2}.$$

$T$  ist die Gefriertemperatur der Lösung,  $T_0$  diejenige des Lösungsmittels,  $Q$  die Schmelzwärme des letzteren.

<sup>1)</sup> Vgl. d arüberz. B. Nernst, Theoretische Chemie, 1907, S. 260 ff.

Zählt man die Konzentration im Mol/Liter und setzt die für Wasser geltenden Zahlen von  $T_0$  und  $Q$  ein, so lautet die Gleichung:

$$t = E \frac{m}{M}.$$

$E$  heißt die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung“,  $m$  ist die  $g$ -Zahl des Gelösten pro Liter und  $M$  sein Molekulargewicht.

Vergleich der drei Methoden: Für die Messung ist es natürlich wesentlich, zu wissen, auf eine wie große Genauigkeit man bei den verschiedenen Methoden rechnen kann. Am einfachsten verhilft dazu ein Vergleich der nach den drei Meßmethoden erhaltenen Zahlen. Sehr genaue und exakte Messungen über den Dissoziationsgrad von  $KCl$ ,  $NaCl$  usw. verdanken wir Jahn. Wir stellen die an  $KCl$  gewonnenen Zahlen hierher:

Konzentration des Salzes	Leitf.-	Dissoziationsgrad nach	
		EMK-	Gefrier-Messungen
0,01	94,5	(95,5)	95,5
0,02	91,1	89,1	91,6
0,03	87,0	86,8	87,0
0,05	83,6	83,2	83,0
0,10	73,7	—	74,0

Die Gefrierpunktmessungen sind nicht nach der einfachen, sondern nach einer von Jahn abgeleiteten exakteren Formel, in der die gegenseitige Beeinflussung von Ionen und Molekülen berücksichtigt ist, berechnet (vgl. S. 102).

## Leitfähigkeit von Elektrolyten.

Die auf S. 19 beschriebenen Messungen geben uns den Wert für die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  von Elektrolytlösungen. Auf S. 105, Fig. 7, Bd. I sahen wir an dem Beispiel der Schwefelsäure und des Lithiumchlorids, daß die spezifische Leitfähigkeit mit wachsender Konzentration zunächst zunimmt, dann ein Maximum durchläuft, um schließlich wieder abzunehmen. Dies Verhalten ist allgemein, nur daß man bei vielen Salzen wegen ihrer geringen Löslichkeit das Maximum nicht erreicht. Aus  $\kappa$  erhielten wir die äquivalente Leitfähigkeit  $A$  durch Division mit der Äquivalentkonzentration  $\eta$  (Äqu./ccm). Während  $\kappa$  mit fallender Konzentration abnimmt, nimmt  $A$  zu (Fig. 6, Bd. I, S. 103). Dies Verhalten ist in wässrigen Lösungen ebenfalls fast ohne Ausnahme. Durch Extrapolation der letztgenannten Kurve gelangen wir zu  $A_0$ , d. h. der Äquivalentleitfähigkeit einer Lösung, die ein Mol Ionen (also wegen der nicht vollkommenen Dissoziation mehr als ein Mol Salz) in einem Liter enthält.

### Leitfähigkeit wässriger Lösungen.

Folgende Tabellen enthalten einige, dem mehrfach erwähnten Buch von Kohlrausch und Holborn sowie neueren Arbeiten von Kohlrausch entnommene Leitfähigkeitswerte der in der Elektrochemie am häufigsten gebrauchten oder typischen Elektrolyte. Es sind Zahlen für die Äquivalentleitfähigkeit, aus der sich die spezifischen Leitfähigkeiten  $1/\text{Ohm pro cm}^3$  leicht durch Multiplikation mit den Konzentrationen erhalten lassen. Nur in der ersten Tabelle stehen die spezifischen Leitfähigkeiten einiger konzentrierterer, in der Technik vielbenutzter Salze.

In den Tabellen S. 67 bis 72 bedeutet P Gewichtsprocente des wasserfreien Salzes in 100 g der Lösung,  $\eta$  g-Äqu./ccm (1000  $\eta$  also = g-Äqu./Liter = Normalität),  $v = \frac{1}{1000\eta}$  die Verdünnung in Liter/g-Äqu.;  $A$  ist das Äquivalent-,  $\kappa$  das spezifische Leitvermögen.

Spezifisches Leitvermögen  $\kappa$  wässriger Lösungen bei 18°.

P %	KCl	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	HO <sup>n</sup> N
5	0,0690	0,0672	0,0643	0,0483	0,0683	0,0256	0,0191	0,0189	0,0146	0,3948	0,2085	0,00123	0,1969
10	0,1359	0,1211	0,1141	0,0727	0,1128	0,0476	0,0321	0,0320	0,0247	0,6302	0,3915	0,00153	0,3124
15	0,2020	0,1642	0,1505	—	—	0,0683	0,0415	0,0421	0,0325	0,7453	0,5432	0,00162	0,3463
20	0,2677	0,1957	0,1728	0,0912	0,1402	0,0872	0,0468	—	0,0388	0,7615	0,6527	0,00161	0,3270
25	—	0,2135	0,1781	—	—	0,1058	0,0480	—	0,0430	0,7225	0,7171	0,00152	0,2717
30	—	—	0,1658	0,0926	0,1061	0,1239	0,0444	—	0,0436	0,6620	0,7388	0,00140	0,2022
40	—	—	—	0,0845	—	0,1565	—	—	—	0,5152	0,6800	0,00108	0,1164
50	—	—	—	0,0630	—	0,1856	—	—	—	—	0,5405	0,00074	—

Äquivalentleitfähigkeit<sup>1)</sup>

1000 $\eta$	$v$	KCl	NaCl	NH <sub>4</sub> Cl	CaCl <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>
0	$\infty$	130,10	108,99	—	116,67	—	120,42
0,0001	10000	129,07	108,10	129,2	115,17	118,7	120,5
0,0002	5000	128,77	107,82	128,8	114,55	117,6	119,8
0,0005	2000	128,11	107,18	128,1	113,34	116	117,01
0,001	1000	127,34	106,49	127,3	111,96	114,5	115,60
0,002	500	126,31	105,55	126,2	110,07	112,5	115,0
0,005	200	124,41	103,78	124,2	106,70	108,9	111,3
0,01	100	122,43	101,95	122,1	103,37	105,4	106,67
0,02	50	119,96	99,62	119,6	99,38	101,0	102,53
0,05	20	115,75	95,71	86,7	93,29	94,4	96,04
0,1	10	112,03	92,02	82,9	88,19	90,2	90,78
0,2	5	107,96	87,73	78,2	82,79	85,1	85,18
0,3	3,33	105,3	85,2	75,2	79,3	81,1	83,0
0,5	2	102,41	80,94	70,7	74,92	75,7	77,29
1,0	1	98,27	74,35	63,2	67,54	68,5	70,14
2,0	0,5	92,6	64,8	53,1	58,0	58,2	60,3
3,0	0,33	88,3	56,5	45,3	49,7	49,7	52,3
5,0	0,2	—	42,7	33,3	40,8	—	—
10,0	0,1	—	—	11,3	11	—	—

<sup>1)</sup> Die mit zwei Dezimalen versehenen Zahlen entstammen

in wässriger Lösung bei 18°.

$MgCl_2$	$ZnCl_2$	$CdCl_2$	KBr	KJ	$KNO_3$	$AgNO_3$	$NaC_2H_3O_2$
110,88	—	—	132,30	131,1	—	115,80	—
109,43	110	—	131,15	129,76	124,7	115,01	76,8
108,87	109	—	130,86	129,50	124,3	114,56	76,4
107,68	108	—	130,15	128,97	123,6	113,88	75,8
106,35	107	—	129,38	128,25	122,9	113,14	75,2
104,52	105	—	128,32	127,21	122,0	112,07	74,3
101,30	101	91	126,40	125,33	120,1	110,03	72,4
98,14	98	83	124,40	123,44	118,1	107,80	70,2
94,33	94	73	121,87	121,10	115,2	105,6	67,9
88,47	87	59	117,78	117,26	110,0	99,50	64,2
83,42	82	50	114,22	113,98	104,4	94,33	61,1
77,84	76	41,2	110,40	110,7	98,6	88,1	57,1
76	71	—	—	108,8	94,9	83,8	54,0
69,50	65	30,8	105,37	106,2	89,7	77,5	49,4
61,45	55	22,4	—	103,60	80,4	67,6	41,2
—	40	14,4	—	99,9	69,4	55,8	30,0
—	30	9,9	—	95,6	61,3	48,1	21,8
—	19	5,3	—	82,0	—	37,8	15,4
—	7,3	—	—	—	—	—	10,5

neueren Messungen.

Äquivalentleitfähigkeit<sup>1)</sup>

1000 $\eta$	v	$K_2CO_3$	$K_2SO_4$	$Na_2SO_4$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$ZnSO_4$
0	$\infty$	—	132,55	—	—	114,58	114,71
0,0001	10000	—	130,76	110,5	114,9	109,90	109,53
0,0002	5000	—	130,08	109,6	113,8	108,07	107,46
0,0005	2000	—	128,57	108,3	109,3	104,21	103,16
0,001	1000	133,0	126,93	106,7	104,3	99,89	98,39
0,002	500	128,3	—	104,8	97,0	94,14	92,05
0,005	200	121,6	120,29	100,8	85,9	84,53	81,76
0,01	100	115,5	115,84	96,8	77,0	76,21	72,76
0,02	50	109,2	110,38	91,9	—	67,68	63,73
0,05	20	100,7	101,93	83,9	—	56,92	52,68
0,1	10	94,1	94,91	78,4	—	49,68	45,34
0,2	5	87,4	87,76	71,4	—	43,19	39,08
0,3	3,33	83,2	—	66,6	—	40,4	36,8
0,5	2	77,8	78,48	59,7	—	35,4	32,3
1	1	70,7	71,59	50,8	—	28,91	26,21
2	0,5	62,3	—	40,0	—	21,4	20,1
3	0,33	55,6	—	—	—	16,1	15,6
5	0,2	42,9	—	—	—	8,8	9,0
10	0,1	18,1	—	—	—	—	—

<sup>1)</sup> Die mit zwei Dezimalen versehenen Zahlen entstammen

in wässriger Lösung bei 18°.

$\text{CuSO}_4$	$\text{NiSO}_4$	HCl	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	NaOH	KOH	$\text{NH}_4\text{OH}$
115,30	—	—	—	—	—	—	—	—
109,95	—	—	—	—	107	—	—	66
107,90	—	—	—	—	80	—	—	53
103,56	—	—	—	368	57	—	—	38,0
98,56	—	377	375	361	41	208	234	28,0
91,94	—	376	374	351	30,2	206	233	20,6
80,98	—	373	371	330	20,0	203	230	13,2
71,74	—	370	368	308	14,3	200	228	9,6
62,40	—	367	364	286	10,4	197	225	7,1
51,16	—	360	357	253	6,48	190	219	4,6
43,85	—	351	350	225	4,60	183	213	3,3
37,66	—	342	340	214	3,24	178	206	2,30
35,5	—	336	334	210	2,65	176	203	1,83
30,8	30,6	327	324	205	2,01	172	197	1,35
25,77	25,4	301	310	198	1,32	160	184	0,89
20,1	19,25	254	258	183	0,80	131,4	160,8	0,532
16,0	15,07	215	220	167	0,54	108,0	140,6	0,364
—	—	152,2	156	135	0,285	69,0	105,8	0,202
—	—	64,4	65,4	70	0,049	20,2	44,8	0,054

neueren Messungen, abgesehen von den hohen Konzentrationen.

## Äquivalentleitfähigkeiten bei 25° in wässriger Lösung.

$v =$	32	64	128	256	512	1024
KClO <sub>3</sub>	122,9	127,0	130,3	133,1	135,2	135,6
KF	114,7	118,0	120,8	123,1	124,8	126,1
KMnO <sub>4</sub>	121,7	125,3	128,3	130,3	131,2	132,4
RbCl	138,0	141,8	145,5	148,1	149,4	151,0
NaHSO <sub>4</sub>	311,9	366,2	408,3	449,9	488	513
LiCl	103,8	106,5	109,8	112,4	114,6	116,1
TlNO <sub>3</sub>	128,7	133,8	137,6	140,1	142,0	142,6
PbCl <sub>2</sub>	99,8	110,8	120,3	129,1	135,5	141,9
HBr	398	402	405	405	406	406
HF	59,5	78,0	104,7	138	177	224
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	156	195	240	279	317	341
Ca(OH) <sub>2</sub>	—	406	469	447	455	—
Ba(OH) <sub>2</sub>	410	429	448	461	465	469
NiSO <sub>4</sub>	66,7	77,4	88,2	98,9	109,3	117,4
CoSO <sub>4</sub>	66,4	77,1	87,3	97,7	107,2	115,1
CoCl <sub>2</sub>	107,1	112,3	117,6	121,5	124,5	126,5
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	51,1	60,6	71,2	83,1	95,3	107,2
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	67,4	78,3	90,7	105,0	119,3	128,1
Ameisensäure	31,2	43,2	59,2	80,6	108,8	143,6
Benzoessäure	—	22,8	31,7	45,0	61,4	84,2
Zitronensäure	—	76,8	103,7	138	178	227
Essigsäure	9,2	12,9	18,1	25,4	34,3	49,0
Monochloressigsäure	77,2	103,2	136,1	174,8	219,4	265,7
Dichloressigsäure	269,8	309,9	338,4	359,2	375,4	383,8
Trichloressigsäure	344,3	354,8	363,5	371,4	377	379,5
Oxalsäure	285	319	345	369,0	388	408
Äthylamin	28,9	39,2	52,9	70,2	—	—
Diäthylamin	39,7	53,8	71,8	92,7	—	—
Triäthylamin	29,0	39,5	53,5	71,0	—	—
Essigsäures Na	78,8	82,4	85,1	87,4	89,3	91,7
Salzylsäures Na	73,1	76,4	78,8	80,8	82,7	85,3
Neutrales oxalsäures Na	101,1	107,7	112,5	116,6	119,7	122,2
Säures oxalsäures Na	97	—	121	—	155	176

**Temperaturkoeffizient des Leitvermögens.**

Der Temperaturkoeffizient ist durchweg positiv, d. h. die Leitfähigkeit von Elektrolyten wächst mit steigender Temperatur. Der Temperaturkoeffizient selber wird mit wachsender Temperatur kleiner, d. h. die Leitfähigkeitszunahme pro 1° Temperaturerhöhung ist bei höheren Temperaturen kleiner. Es kann der Fall eintreten, daß der Temperaturkoeffizient bei einer gewissen Temperatur Null und bei noch höherer Temperatur dann negativ wird. Die allgemeine Formel

$$\kappa_{t^0} = \kappa_{0^0} (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

gestattet die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit bei der Temperatur  $t^0$  aus derjenigen bei  $0^0$ . Als Beispiel mögen die Zahlen für KCl und  $\text{HNO}_3$  dienen:

	P %	$\kappa_0 \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^6$		P %	$\kappa_0 \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^6$
KCl	5	455	274	+71	$\text{HNO}_3$	6,2	2259	220	-42
	10	923	253	+58		12,4	3980	206	-29
	15	1402	236	+51		24,8	5760	186	-7
	20	1898	222	+53		49,6	4562	214	+15

Die Größenordnung des Temperaturkoeffizienten ist bei allen Lösungen etwa dieselbe. Es reicht aus, wenn man sich merkt, daß die Leitfähigkeitszunahme pro 1° Temperaturzunahme bei Lösungen von Salzen etwa 2,0—2,3% beträgt, bei Säuren und einigen sauren Salzen 0,9—1,6%, bei starken Basen 1,9—2,0%.

Die zwei Faktoren, die die Leitfähigkeit bestimmen, die Dissoziation und die Ionenreibung, bestimmen auch den Temperaturkoeffizienten. Die Dissoziation nimmt mit steigender Temperatur ab, die Ionenbeweglichkeit zu, und zwar überwiegt bei gewöhnlicher Temperatur der zweite Faktor. Dies Überwiegen geht mit wachsender Temperatur zurück, woraus die Abnahme des Temperaturkoeffizienten bei höherer Temperatur resultiert.

**Ionenbeweglichkeiten in wässriger Lösung.**

Die Ionenbeweglichkeiten  $l$  und  $l'$  berechnet man mit Hilfe einer Überföhrungszahl  $n$  auf dem in Bd. I, S. 97 angegebenen Wege aus der Gleichung  $A_0 = \frac{l_0'}{n} = l_0' + l_0$ .

Folgende sind die wichtigsten auf diese Weise gewonnenen Beweglichkeiten für unendliche Verdünnung bei 18°:

Li'	Na'	NH <sub>4</sub> '	K'	Rb'	Cs'	Ag'	Tl'	H'
33,4	43,5	64,4	64,6	67,6	68,2	54,3	66,0	316
Mg''	Ca''	Sr''	Ba''	Ra''	Zn''	Cu''	Cd''	Pb''
45	51	51	55	57	46	46	46	61
SO <sub>4</sub> ''	CrO <sub>4</sub> ''	F'	SCN'	NO <sub>3</sub> '	Cl'	Br'	J'	
68	72	46,6	56,6	61,7	65,5	67,0	66,5	
	ClO <sub>3</sub> '	BrO <sub>3</sub> '	JO <sub>3</sub> '	ClO <sub>4</sub> '	MnO <sub>4</sub> '	JO <sub>4</sub> '		
	55,0	46,2	33,9	64,7	53,4	47,7		
	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ''	HCOO'	CH <sub>3</sub> COO'	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COO'				
	63	47	35	31				
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO'	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COO'	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COO'					
	28	26	34					

Die Zahlen für die zweiwertigen Ionen sind ungenauer als die für einwertige; deshalb sind in der Tabelle die Dezimalstellen fortgelassen.

Die Zahlen bedeuten die Transportfähigkeit eines Mol-Ions für Elektrizität (= Geschwindigkeit  $\times$  Ionenladung). Das gilt aber nur, wenn die Ionenbewegung von anderen Ionen oder Molekülen nicht beeinflußt wird. Wäre solch Einfluß nicht vorhanden, so würde man die Leitfähigkeit der Ionen einfach nach der Formel  $l_c = l_0 \cdot \alpha$  berechnen können, wo  $\alpha$  der Dissoziationsgrad ist. Ein solcher gegenseitiger Einfluß scheint aber vorhanden zu sein. Dividiert man nämlich die gemessene molekulare Leit-

fähigkeit eines Salzes mit dem Dissoziationsgrad, wie ihn die Gefrierpunktmessungen liefern, so sollte man die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bekommen. Man findet aber höhere Werte, d. h. die Ionenbeweglichkeit wächst mit wachsender Konzentration. Das ist plausibel, wenn man folgendes bedenkt. Ein wanderndes Ion wird auf seinem Wege oft mit entgegenwandernden Ionen oder auch ruhenden undissoziierten Molekülen zusammenstoßen. Stößt ein  $K^+$ -Ion mit einer  $KCl$ -Molekel zusammen, so wird es seine Wanderung aufgeben, und statt seiner wird das andere  $K^+$ -Ion, das bisher untätig in der Molekel festgelegt war, die Wanderung übernehmen. Da die  $KCl$ -Molekel infolge der richtenden Kraft des elektrischen Feldes so liegt, daß sein  $K^+$ -Ion der Kathode näher liegt als das  $Cl^-$ -Ion, so ist die Folge eine Wegersparnis der wandernden Ionen. D. h., die Leitfähigkeit des Ions wird durch die Anwesenheit der undissoziierten Moleküle größer, als eigentlich der Beweglichkeit entspricht. Den gleichen Effekt hat der Zusammenstoß zweier sich entgegenwandernder Ionen, denn dem Zusammenstoß muß, damit das Dissoziationsgleichgewicht aufrechterhalten bleibt, ein Zerfall einer anderen Molekel unmittelbar folgen, und da diese schon gerichtet ist, findet auch hierdurch eine Wegersparnis statt.

Die Durchführung der Berechnung dieses Effektes ist schwierig, und deshalb müssen wir die Werte von  $l'$  und  $l''$  auf dem Bd. I, S. 101 angegebenen Wege ermitteln: je mehr Messungen man bei der Rechnung berücksichtigt, desto zuverlässiger werden die erhaltenen Mittelwerte. Eine solche Berechnung hat Kohlrausch durchgeführt und erhielt die Zahlen der beiden folgenden Tabellen; durch Addition erhält man die Leitfähigkeitswerte aller aus den angeführten Ionen kombinierbarer Elektrolyte.

Ionenbeweglichkeiten bei 18°, zur Berechnung von  $1 \times 1$ -  
und  $2 \times 1$ wertigen<sup>1)</sup> Salzen.

1000 $\eta$	K	Na	Li	NH <sub>4</sub>	Ag	$\frac{1}{2}$ Ba	$\frac{1}{2}$ Sr	$\frac{1}{2}$ Ga	$\frac{1}{2}$ Mg	$\frac{1}{2}$ Zn	H	Cl	J	NO <sub>3</sub>	ClO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub>	$\frac{1}{2}$ CO <sub>3</sub>	HO
0,0001	64,7	43,8	34,9	63,6	55,4	55,0	51,7	50,6	47	45,1	316	65,3	66,1	60,2	55,5	67,2	—	172
0,0002	64,4	43,6	34,7	63,4	55,1	54,3	51,0	50,0	46	44,5	316	65,1	65,9	60,0	55,2	66,6	—	172
0,0005	64,1	43,3	34,4	63,0	54,9	53,3	50,0	48,9	45	43,5	315	64,8	65,5	59,6	54,6	65,4	—	171
0,001	63,7	42,9	34,0	62,7	54,7	52,2	48,9	47,8	43	42,3	314	64,4	65,1	59,3	54,1	64,0	69	171
0,002	63,2	42,4	33,5	62,2	54,2	50,7	47,4	46,4	42	40,9	313	63,9	64,6	58,8	53,4	62,3	66	170
0,005	62,3	41,4	32,6	61,2	53,2	48,2	44,9	43,9	40	38,4	311	63,0	63,7	57,8	52,4	59,2	60	168
0,01	61,3	40,5	31,6	60,2	51,9	45,7	42,4	41,4	37	35,9	310	62,0	62,7	56,8	51,3	56,1	55	167
0,02	60,0	39,2	30,3	59,0	50,0	42,7	39,4	38,3	34	32,9	307	60,7	61,5	55,6	49,7	52,3	50	165
0,03	59,2	38,3	29,4	58,1	48,6	40,5	37,2	36,1	32	30,7	305	59,8	60,6	54,7	48,4	49,7	47	163
0,05	57,9	37,0	28,2	56,8	46,6	37,7	34,4	33,4	29	27,9	302	58,6	59,3	53,4	46,4	46,1	43	161
0,1	55,8	35,0	26,1	54,8	43,3	33,8	30,5	29,4	25	24,0	296	56,5	57,3	51,4	43,2	41,9	38	157

Ferner ist ungefähr die Beweglichkeit:  $\text{Br}' = \text{Cl}' + 1$ ,  $\text{F}' = \text{Cl}' - 20$ ,  $\text{BrO}'_3 = \text{Cl}' - 19$ ,  $\text{JO}'_3 = \text{Cl}' - 29$ ,  $\text{ClO}'_4 = \text{Cl}' - 1$ ,  $\text{JO}'_4 = \text{Cl}' - 17$ . Das Leitvermögen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist nicht aus diesen Zahlen zu berechnen.

<sup>1)</sup> Über die Bedeutung von  $1 \times 1$ - und  $1 \times 2$ wertig s. Bd. I, S. 110.

Ionenbeweglichkeiten bei 18° zur Berechnung  
2 × 2 wertiger Salze.

1000 $\eta$	$\frac{1}{2}$ Mg	$\frac{1}{2}$ Zn	$\frac{1}{2}$ Cu	$\frac{1}{2}$ Cd	$\frac{1}{2}$ Ba	$\frac{1}{2}$ Sr	$\frac{1}{2}$ Ca	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub>
0,0001	44	43	47	—	53	49	49	66
0,0002	43	42	46	—	52	48	48	65
0,0005	42	40	44	—	50	45	46	63
0,001	40	38	41	37	47	43	44	60
0,002	38	36	37	35	—	—	41	57
0,005	34	31	31	30	—	—	35	51
0,01	31	27	27	26	—	—	31	46
0,02	27	24	22	21	—	—	—	41
0,03	25	22	20	18	—	—	—	38
0,05	23	19	17	16	—	—	—	34
0,1	20	17	15	13	—	—	—	30

Erhöhung der Temperatur steigert die Beweglichkeit der Ionen sehr; folgende Zahlen geben einen Anhalt für die Größe des Temperatureinflusses:

Temp. = 25	40	50	70	90	99°	Temp.Koeff.
K'	74,1	97,1	112,4	145,1	178,3	192,8 ca. 2,6
Na'	50,1	67,3	79,3	104,5	131,3	144,4 „ 2,83
NO <sub>3</sub> '	69,0	89,0	103,3	131,9	159,3	171,7 „ 2,5
OH'	180,4	223,4	251,6	307,1	360,6	383,9 „ 2,1
Temp. = 10	18	20	25	30°		
H'	289	330	340	365	389	

Für die Beweglichkeit von organischen Ionen sind eine Anzahl von Regelmäßigkeiten aufgefunden worden, von denen einige der wichtigsten hier genannt seien.

Isomere<sup>1)</sup> Ionen haben dieselbe Beweglichkeit, z. B. Isobuttersäure- und Buttersäureanion bei 25° beide 37,8.

<sup>1)</sup> Von gleicher Zusammensetzung der Zahl der Atome nach, aber verschiedener örtlicher Gruppierung der Atome im Molekül.

Mit zunehmender Anzahl der Atome im Ion sinkt die Beweglichkeit, z. B.

HCOO'	CH <sub>3</sub> COO'	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO'	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO'	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COO'	usw.
59,4	45,8	41,5	37,7	35,6	

Dasselbe findet man bei organischen Kationen, z. B.

NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
74,8	61,2	49,8	42,6

Auch hier haben homologe, isomere Kationen dieselbe Beweglichkeit, nicht aber metamere, die nicht homolog sind.

Die Natur des neu hinzutretenden Atoms hat einen großen Einfluß. So verringert der Ersatz eines H-Atoms durch Halogen die Beweglichkeit, z. B.

CH <sub>3</sub> COO'	CH <sub>2</sub> ClCOO'	CHCl <sub>2</sub> COO'	CCl <sub>3</sub> COO'
45,8	44,7	42,6	39,9

Der Einfluß des Ersatzes ist aber nicht immer gleich groß, wie z. B. die Krotensäure (38,2) etwa dieselbe Beweglichkeit hat, wie die Chlorkrotensäure (38,8).

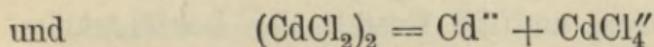
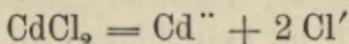
Der Hinzutritt neuer Atome verlangsamt immer, z. B. der von OH, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, auch der von H.

Je symmetrischer ein Ion aufgebaut ist, desto beweglicher ist es im allgemeinen; dies kann sogar die verlangsamende Wirkung des Eintritts neuer Radikale aufheben.

### Überführungszahlen.

Trotzdem die Überführungszahlen für die Berechnung der Ionenbeweglichkeiten von größter Wichtigkeit sind, verzichten wir auf die Wiedergabe der durch viele sorgfältige Messungen gewonnenen Zahlen, weil sie sich leicht aus den auf S. 76—77 gegebenen Ionenbeweglichkeiten berechnen lassen; über die Art der Berechnung siehe Bd. I,

S. 125. Sehr beachtenswert ist, daß sie mit wachsender Temperatur die Tendenz zeigen, sich dem Wert 0,5 zu nähern, woraus hervorgeht, daß die Beweglichkeiten der verschiedenen Ionen bei sehr hohen Temperaturen einander gleich zu werden scheinen. Man sieht auch an der letzten Tabelle S. 77, daß die langsameren Ionen einen größeren Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit haben. Die Konzentration hat wenig, vielleicht gar keinen Einfluß auf die Überführungszahl. Wo derselbe dennoch beobachtet wird, dürfte der Vorgang der Dissoziation kein einfacher sein. Sind komplexe Ionen in der Lösung, so kann die Überführungszahl sogar größer als 1 werden. Das fand Hittorf z. B. beim  $\text{CdCl}_2$ , in dessen Lösung die Dissoziation nach den beiden Formeln



verläuft; d. h. an das  $\text{CdCl}_2$ -Molekül lagern sich zwei  $\text{Cl}'$ -Ionen an und schleppen es mit sich zur Anode.

Man sieht hieran wieder, daß die Beobachtung der Überführung oft einen Einblick in die Art der Dissoziation gewähren kann. Siehe Bd. I, S. 70 und auch S. 114.

### **Erfahrungsregeln über die Leitfähigkeit wässriger Lösungen.**

Die spezifische Leitfähigkeit ändert sich mit der Konzentration in den weitaus meisten Fällen in einer in der Fig. 7 Bd. I, S. 105, für Schwefelsäure gezeichneten Art. Die Leitfähigkeit steigt zunächst mit zunehmender Konzentration, weil mit letzterer auch die Anzahl der Strom transportierenden Ionen zunimmt, wenn auch wegen der Abnahme des Dissoziationsgrades nicht in dem Grade,

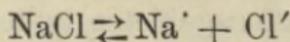
wie die Gesamtkonzentration. Bei leichtlöslichen Stoffen findet man stets ein Maximum der Kurve „spez. Leitfähigkeit—Konzentration“. Die Ursache ist eine zweifache. Einmal ändert sich das Lösungsmittel; denn bei einer sehr konzentrierten, fast reinen  $H_2SO_4$  kann man nicht mehr gut von dem Lösungsmittel Wasser reden; dadurch wird aber die dissoziierende Kraft des Mediums eine ganz andere, nämlich kleiner, weil Wasser fast das stärkste dissoziierende Lösungsmittel ist, welches wir kennen (vgl. S. 96); der Dissoziationsgrad nimmt also bei hohen Konzentrationen ganz erheblich ab, mit ihm die Anzahl der Ionen. Ferner ändert sich aber auch die Reibung der Ionen gegen das Lösungsmittel; sie ist natürlich in den sirupösen starken Laugen eine erheblich größere als in Wasser. Dadurch nimmt die Ionenbeweglichkeit und somit die Leitfähigkeit ab. Beide Einflüsse wirken zusammen, um die Gestalt der Leitfähigkeitskurve zu erzeugen.

Während also die spezifische Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung abnimmt, nimmt die molekulare Leitfähigkeit zu, zuerst stark, um asymptotisch dem Maximum  $l_0 + l'_0$  zuzustreben<sup>1)</sup>. Denn da sie die Leitfähigkeit pro Mol ist, und weil jedes Gramm-Molekül mit wachsender Verdünnung mehr und mehr in Ionen zerfällt, muß sie mit abnehmender Konzentration zunehmen. Es ist nun natürlich von Wichtigkeit, die Funktion zwischen Konzentration und molekularer Leitfähigkeit in eine Formel zu fassen. Wäre die Leitfähigkeit ein sicheres Maß der Dissoziation, so müßten die aus ihr berechneten Dissoziationsgrade dem Massenwirkungsgesetz (Bd. I, S. 114) gehorchen.

---

<sup>1)</sup> Die Bedeutung von  $l_0$  und  $l'_0$  s. Bd. I, S. 97.

Für die Reaktion



gilt die Gleichung

$$k \cdot c_s = c_i^2,$$

worin  $c_i$  die Konzentration der Ionen,  $c_s$  diejenige der undissoziierten Moleküle ist. Ist  $c$  die Gesamtkonzentration ( $c = c_i + c_s$ ), so folgt demnach

$$k = \frac{c_i^2}{c - c_i},$$

$k$  nennt man die Dissoziationskonstante. Ist  $\alpha$  der Dissoziationsgrad, also  $c_i = c \alpha$ , so folgt

$$k = \frac{c^2 \alpha^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Drücken wir nach Bd. I, S. 99  $\alpha$  durch die Leitfähigkeiten aus, so lautet die Gleichung in der von Ostwald gegebenen Form:

$$k = \frac{c A^2}{A_0 (A_0 - A)}.$$

Wir haben Bd. I, S. 114 bereits darauf hingewiesen, daß diese für die Dissoziationsreaktion zweifellos gültige Formel ihre Anwendbarkeit bei starken Elektrolyten verliert, wenn man die Ionenkonzentrationen, wie soeben geschehen, aus den Leitfähigkeiten berechnet. Bei schwachen Elektrolyten bleibt sie auch dann gültig. Die Ursache scheint die Veränderlichkeit der Ionenbeweglichkeit mit der Konzentration zu sein (vgl. S. 75). Rudolphi und van 't Hoff haben die empirischen Gleichungen

$$k' = \frac{\alpha^2 \sqrt{c}}{1 - \alpha} \quad \text{und} \quad k'' = \frac{c_i^3}{c_s^2} = \frac{c_i^{1.5}}{c_s}$$

aufgestellt, die aber auch nur für einige Elektrolyte in gewissen Konzentrationsgebieten gelten. Man kann aber für jeden Elektrolyten eine Gleichung  $\text{konst} = c_i^m / c_s$  finden, in der  $m$  für jeden Elektrolyten einen anderen Wert hat;  $m$  schwankt zwischen 1,3 und 2,2. Kohlrausch gab ihr die Form

$$\Lambda_0 - \Lambda = a m^{\frac{1}{2}} \Lambda p,$$

worin  $\Lambda_0$  die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist,  $\Lambda$  dieselbe bei der Konzentration  $m$  g-Äquivalente pro Liter, während  $a$  und  $p$  Konstanten sind, die dem Elektrolyten eigentümlich sind. Kennt man von einem Salz  $\Lambda_0$ ,  $p$  und  $a$ , so kann man seine Leitfähigkeit bei allen Verdünnungen daraus berechnen. Wir geben als Beispiel die Werte von  $a$  und  $p$  für eine Anzahl von Elektrolyten wieder:

	KBr	KJ	KCN	KClO <sub>3</sub>	KF	NaF	TlCl	AgNO <sub>3</sub>
$\Lambda_0$	132,30	131,1	121,30	119,70	111,35	90,15	131,47	115,80
$p$	3,725	4,30	3,38	1,86	2,36	1,64	-1,42	1,17
1000 $a$	0,001250	$77,9 \cdot 10^{-6}$	0,008207	12,54	1,219	47,19	$101,6 \cdot 10^6$	334,4

	BaCl <sub>2</sub>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
$\Lambda_0$	121,40	117,75	117,50	113,85	111,40	123,30	133,50	101,98	128,5
$p$	2,66	1,2151	2,65	1,935	2,430	1,0730	1,85	1,429	2,15
1000 $a$	0,5983	520,44	0,6481	19,50	1,9067	1371,1	26,9	256,76	6,04

Eine sehr viel bequemere Fassung, besonders für die erste Orientierung, erhält das Ostwaldsche Verdünnungs-

gesetz durch folgende Vereinfachung<sup>1)</sup>. Bei sehr wenig dissoziierten Verbindungen kann man im Nenner der Gleichung  $k = c_i^2 / (c - c_i)$  das  $c_i$  als additives Glied gegen  $c$  vernachlässigen, d. h. die Ionenkonzentration  $c_i$  ist proportional der Quadratwurzel aus der Gesamtkonzentration, und die Äquivalentleitfähigkeit wächst mit der Verdünnung derart, daß sie proportional der Quadratwurzel aus dem Volumen der Lösung zunimmt. Vergleicht man zwei schwache Elektrolyte in gleicher Konzentration, so verhalten sich die Quadrate der Ionenkonzentrationen wie die Dissoziationskonstanten, und dementsprechend auch die Quadrate der Äquivalentleitfähigkeiten.

Eine bemerkenswerte und für chemische Zwecke vielgebrauchte Regelmäßigkeit hat Ostwald aufgedeckt, mit deren Hilfe man die Basizität von Säuren und Basen ohne weiteres aus ihren Leitfähigkeiten ersehen kann. Wir berechnen durch Subtraktion bei einigen typischen Salzen die Änderung, die die molekulare Leitfähigkeit erleidet, wenn man z. B. von der Verdünnung 10 auf die Verdünnung 100 übergeht. Wir entnehmen die Differenzen  $\Delta = A_{100} - A_{10}$  den Tabellen S. 68 ff. und erhalten folgende Zahlen:

	KCl	NaCl	NH <sub>4</sub> Cl	KBr	KJ
$A_{100}$	122,43	101,95	122,1	124,40	123,44
$A_{10}$	112,03	92,02	82,9	114,22	113,98
$\Delta$	10,4	9,9	39,2	10,2	9,5
	CaCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub>
$A_{100}$	103,37	106,67	98,14	98	83
$A_{10}$	88,19	90,78	83,42	82	50
$\Delta$	15,2	15,9	14,7	16	33

<sup>1)</sup> Zum Teil dem Lehrbuch der Elektrochemie von Le Blanc (Verlag Leiner, Leipzig 1903) entnommen.

	$K_2SO_4$	$Na_2SO_4$	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$CuSO_4$
$A_{100}$	115,84	96,8	76,21	72,76	71,74
$A_{10}$	94,91	78,4	49,68	45,34	43,85
$\Delta$	20,9	18,4	26,5	27,4	27,9

Man sieht, daß die Leitfähigkeit der einfachen  $1 \times 1$  wertigen Salze um etwa 10 steigt, die der  $1 \times 2$  wertigen um etwa 15, die der  $2 \times 2$  wertigen um etwa 27. Ferner sieht man, daß z. B. bei  $NH_4Cl$  und  $CdCl_2$  Unregelmäßigkeit vorhanden ist, d. h. daß die Dissoziation dort nicht normal zu verlaufen scheint; bei  $CdCl_2$  beruht das auf Komplexbildung (S. 112), bei  $NH_4Cl$  auf Hydrolyse (s. S. 136). Noch deutlicher wird diese Regel, wenn man die Salze organischer Säuren vergleicht. Hier steht die Steilheit der Kurve der molekularen Leitfähigkeit in sehr ausgeprägter Abhängigkeit von der Wertigkeit. Folgende Tabelle enthält die Differenz der Leitfähigkeiten bei den Verdünnungen  $v = 1024$  und  $v = 32$  (Konzentrationen also  $2^{-10}$  und  $2^{-5}$ ) von einigen organischen Natriumsalzen.

Na-Salze einwertiger Säuren:

der Ameisensäure $HCOONa$	$A_{32} = 93,6$ , $A_{1024} = 104,6$ ,
$A_{1024} - A_{32} =$	$\Delta = 11,0$ ;
der Essigsäure $CH_3COONa$	$\Delta = 10,1$ ;
der Trichloressigsäure $CCl_3COONa$	$\Delta = 10,2$ ;
der Zimtsäure $C_6H_5C_2H_2COONa$	$\Delta = 10,2$ ;
der Nikotinsäure $C_5H_4NCOONa$	$\Delta = 11,1$ ;

Na-Salze zwei basischer Säuren:

der Malonsäure $CH_2(COONa)_2$	$\Delta = 20,0$ ;
der Weinsäure $CH_2(OH)_2(COONa)_2$	$\Delta = 21,3$ ;
der Oxalsäure $(COONa)_2$	$\Delta = 21,0$ ;

Drei- und mehrwertiger Säuren:

Trinatriumzitrat $COH(CH_2)_2(COONa)_3$	$\Delta = 30$ ,
Trinatriumpyridintrikarbonat	$\Delta = 31,4$ ,

Tetranatriumpyridintetrakarbonat	$\Delta = 43,1$ ,
Pentanatriumpyridinpentakarbonat	$\Delta = 53,4$ ,
Hexanatriummellat	$\Delta = 60$ .

Es soll aber nicht unerwähnt bleiben, daß dies nur ein meist, aber nicht ausnahmslos zutreffendes Verhalten ist (s. S. 138), aber doch so, daß man aus der Größe von  $\Delta$  im allgemeinen auf die Basizität schließen kann, eine für die organische Konstitutionserforschung sehr nützliche Regel. Man wird meist nicht fehlgehen, wenn man bei Beobachtung anderer  $\Delta$ -Werte den Verdacht schöpft, daß durch das Verdünnen außer der Dissoziation auch noch andere Reaktionen hervorgerufen werden, Hydrolyse, intramolekulare Umlagerungen der Moleküle oder dgl. Da die obigen Verdünnungen von 32 und 1024 beliebig gewählt sind, so muß die Regel auch für die Differenz anderer Verdünnungen gelten. Ist  $\Delta$  die Leitfähigkeitsdifferenz zwischen zwei Verdünnungen  $v_1$  und  $v_2$ , so ist  $\Delta/n = \text{konst.}$ , wenn  $n$  die Wertigkeit des Salzes ist. Das bleibt auch richtig, wenn eine der Verdünnungen unendlich ist. Hierauf begründet sich eine nützliche Tabelle von Bredig; zieht man die darin aufgeführten Zahlen von der Leitfähigkeit eines Salzes bei unendlicher Verdünnung, d. h. von  $\Delta_0$  ab, so erhält man die Leitfähigkeit des Salzes bei der darüberstehenden Verdünnung, und umgekehrt. Die Zahlen gelten für 25°.

Wertigkeit	$v = 64$	128	256	512	1024
$n \times n = 1$	11	8	6	4	3
6	21	16	12	8	6
2	30	23	17	12	8
3	42	31	23	16	10
4	53	39	29	21	13
5	60	48	36	25	16

Beispiel:  $A_0$  für KCl ist 150,4. Man multipliziert die Wertigkeiten der beiden Ionen (bei KCl =  $1 \times 1$ ) und benutzt die betreffende Horizontalreihe; um z. B.  $A$  bei  $v = 128$  zu finden, zieht man 8 von 150,4 ab und erhält als Leitfähigkeit 142,4 (beobachtet 142,5), für  $v = 512$  erhält man  $A = 150,4 - 4 = 146,4$  (beobachtet 146,3). Für  $MgCl_2$  ist  $n \times n = 1 \times 2 = 2$ ; benutzt wird also die zweite Horizontalreihe. Man kenne  $A_{64} = 113,5$ , woraus folgt  $A_0 = 21 + 113,5 = 134,5$ . Für  $MgSO_4$  ist  $n \times n = 2 \times 2 = 4$  und  $A_0 = 125,3$ ; um  $A_{64}$  zu finden, hat man also aus der vierten Horizontalreihe 42 abziehen, d. h.  $A_{64} = 83,3$  (beobachtet 83,0). Für  $Al_2(SO_4)_3$  ist  $n \times n = 2 \times 3 = 6$ ; die beobachteten Leitfähigkeiten sind bei den Verdünnungen

$v =$	64	128	256	512	1024
$A =$	60,6	71,2	83,1	95,3	105,2

Um  $A_0$  zu bekommen, muß man die  $A$ -Zahlen der letzten Reihe obiger Tabelle zuzählen.

$A =$	60	48	36	25	16
$A_0 =$	120,6	119,2	119,1	120,3	121,2,
	Mittel $A_0 = 120,1$ .				

Man bekommt so also einen recht zuverlässigen Mittelwert für  $A_0$ .

Eine ganz ähnliche Regelmäßigkeit zeigen die Ionenbeweglichkeiten. Wir erhalten für  $l_{1000} - l_{100}$  aus der Tabelle Seite 76:

	K'	Na'	Li'	NH <sub>4</sub>	Cl'	J'
$A =$	2,4	2,4	2,4	2,5	2,4	2,4
	NO <sub>3</sub>	Ba"	Sr"	Ca"	Mg"	Zn"
$A =$	2,5	6,5	6,5	6,4	6	6,4.

Kennt man also die Zahlen für  $A$  und die Beweglichkeit  $= \alpha l_0$  bei einer Verdünnung, so kann man aus

ihnen diejenigen für andere Verdünnungen berechnen. Die Regelmäßigkeit gilt aber nur für einwertige Ionen und für zweiwertige Kationen; für diese auch nur in  $1 \times 2$  wertigen Salzen, nicht in  $2 \times 2$  wertigen.

### **Leitfähigkeit nichtwässriger Lösungen.**

Es ist von vornherein anzunehmen, daß die für wässerige Lösungen geltenden Gesetze und Erfahrungssätze mutatis mutandis auch für andere Lösungen gelten. Unsere mangelhafte Kenntnis nichtwässriger Lösungen liefert aber keine sicheren Beweise dafür. Manche Tatsachen scheinen sogar dieser Annahme zu widersprechen, und zwar so, daß sie nicht ohne Logik benutzt worden sind, das Fundament der heutigen theoretischen Elektrochemie, die Dissoziationstheorie zu bekämpfen. Mit Unrecht! Auch in wässrigen Lösungen gab es viele und gibt es noch manche Tatsachen, die sich nicht nur nicht mit Hilfe dieser Theorie ohne Spezialhypothesen erklären ließen und lassen, sondern auch solche, die der Dissoziationstheorie direkt zu widersprechen scheinen. So das Verhalten mancher komplexer Salze, die Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für starke Elektrolyte, die Verschiedenheit der Angaben der Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen über den Dissoziationsgrad und vieles andere. Gerade diese Ausnahmen aber sind es, die den Anstoß zu wertvollen Untersuchungen gegeben haben, durch die unsere Kenntnisse über das Verhalten der Lösungen wesentlich vertieft und erweitert worden sind. Und bisher ist die Dissoziationstheorie der Schwierigkeiten stets Herr geworden, wo die zweifelhaften Fragen gründlich untersucht wurden. Unser Wissen über die nichtwässrigen Lösungen ist noch zu mangelhaft, als daß man die an ihnen gemachten Erfahrungen zur Entscheidung

über die Frage heranziehen könnte, ob die Dissoziations-  
theorie noch zeitgemäß ist; weitere Forschungen an ihnen  
werden sicher zu Änderungen an unserer Auffassung über  
die Dissoziation Anlaß geben. Daß die Dissoziationstheorie  
in ihrer heutigen Form noch nicht der Schlußpunkt am  
Ende unserer Forschungen über die Lösungen ist —  
glücklicherweise, denn sonst müßten unsere Kinder den  
Mut zu weiterer Forschung verlieren —, ist sicher. Sie  
wird geändert werden, aber die richtige Änderung werden  
sicherlich nicht diejenigen finden, die sich nicht der Vor-  
teile bedienen, die die Theorie in ihrer augenblicklichen  
Form bietet.

Wir können hier nicht alle bisher gewonnenen Er-  
fahrungstatsachen über nichtwässerige Lösungen aufzählen,  
und an zusammenfassenden Gesichtspunkten fehlt es noch.  
Wir geben zunächst die schwerwiegendsten Abweichungen  
von dem, was zu erwarten war.

Die molekulare Leitfähigkeit zeigt bei vielen nicht-  
wässerigen Lösungen nicht den normalen Verlauf; man  
findet oft, daß sie mit wachsender Verdünnung abnimmt,  
anstatt zuzunehmen. Das ist z. B. bei den in flüssigem  
 $\text{SO}_2$  gelösten Salzen und bei manchen anderen der Fall.  
Die Gründe, die man dafür anführen könnte, sind mannig-  
faltig, aber zum Teil unbewiesen. Die Eigenleitfähigkeit  
des Lösungsmittels ist oft sehr groß, so daß man es nicht  
mehr mit der Lösung eines Elektrolyten in einem di-  
elektrischen Lösungsmittel, sondern mit einer Mischung  
zweier gutleitender Stoffe zu tun hat. Die Eigenleitfähig-  
keit beruht auf Selbstdissoziation des Lösungsmittels;  
durch Hinzufügung anderer Stoffe kann diese aber wesent-  
lich geändert werden, und mit ihr die Leitfähigkeit. Ferner  
können Reaktionen zwischen dem Gelösten und dem  
Lösungsmittel eintreten, die die Leitfähigkeit gründlich

ändern können, und für die wir in der Hydrolyse auch ein Beispiel in wässrigen Lösungen haben. Auch Komplexbildung durch Anlagerung der Lösungsmittelmoleküle an die Ionen kann die Ursache sein; diese würde die Beweglichkeit der Ionen verringern, und zwar um so mehr, je verdünnter die Lösung ist, denn diese Komplexbildung muß mit wachsender Verdünnung zunehmen.

Andere Lösungen zeigen dagegen wieder ganz normales Verhalten, besonders in solchen Lösungsmitteln, die dem Wasser ähnlich sind. So verhalten sich die Salze in den Alkoholen, in Säuren usw. meist ebenso wie in wässriger Lösung, insofern die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung zunimmt. Isobutylamin in Essigsäure hat z. B. eine Leitfähigkeitskurve, die derjenigen von  $H_2SO_4$  in Wasser vollkommen gleich ist, mit zwei Maxima (Fig. 7 Bd. I, S. 105); die molekulare Leitfähigkeit nimmt mit wachsender Verdünnung in normaler Weise zunächst zu, bei sehr hohen Verdünnungen nimmt sie jedoch wieder etwas ab, wie man es hier und da auch bei wässrigen Lösungen findet. Einige Lösungen, z. B. einige Salze in  $NH_3$  oder in Alkoholen und Alkohol-Wasser-Gemischen, verhalten sich so normal, daß sogar das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gilt, was ja selbst bei wässrigen Salzlösungen nur ausnahmsweise der Fall ist.

Bei vielen Lösungen versagt das Kohlrauschsche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen vollkommen, von anderen Lösungen wird es dagegen wieder ebenso scharf befolgt wie von den wässrigen. Polymerisation, Assoziation des Lösungsmittels an die gelösten Moleküle u. dgl. können die Ursache sein. An Beispielen in wässrigen Lösungen fehlt es auch hier nicht. Es ist z. B. nicht zu erwarten, daß die  $CdCl_2$ -Lösungen, deren anomale Dissoziationsverhältnisse wir schon mehrfach er-

wähnt haben, den Dissoziationsgesetzen und Leitfähigkeitsregeln gehorchen, die für sich einfach verhaltende Lösungen aufgestellt sind. Bei Lösungen in reinem Chlorwasserstoff verschwinden z. B. die Abweichungen, wenn man die auf andere Weise gemessene Assoziation in Rechnung zieht, und das Verhalten erweist sich dann als normal.

Sehr große Unstimmigkeiten ergeben sich bei vielen Lösungen, wenn man die Leitfähigkeitsmessungen mit den Gefrierpunkts- und Siedepunktmessungen vergleicht, während andere Lösungen sich auch hier wiederum normaler verhalten als selbst wässrige. Es gibt leitende Lösungen, die eine zu kleine Gefrierpunktserniedrigung aufweisen, während sie doch infolge der Dissoziation zu groß sein sollte; oft geben nichtleitende Lösungen eine zu große Erniedrigung, wie wenn gerade hier Dissoziation vorhanden wäre. Bei Lösungen von gewissen Salzen in flüssigem Schwefeldioxyd,  $\text{SO}_2$ , ist z. B. der van't Hoff'sche Faktor  $i < 1$  (Bd. I, S. 68), wiewohl sie leiten, bei anderen Salzen ist  $i > 1$ ; bei  $\text{SO}_2$ -Lösungen streben in beiden Fällen die  $i$ -Werte mit wachsender Verdünnung der 1 zu, d. h. nehmen im ersteren Falle zu, im letzteren ab. Im allgemeinen ist jedoch  $i$  um so größer, je größer die Leitfähigkeit der Lösung ist. Hier könnte ebenfalls die Polymerisation die Ursache sein, oder auch ein nichtelektrolytischer Zerfall; man kann sich ein Beispiel dafür auch in wässriger Lösung denken. Ein gutleitendes Salz  $\text{RX}$  könnte in der Lösung durch Hydrolyse in die Säure  $\text{HX}$  und die Base  $\text{ROH}$  zerfallen, und zwar um so mehr, je verdünnter die Lösung wird. Wenn nun Säure und Base beide sehr schwach sind, d. h. wenig leiten, so tritt der Fall ein, daß die molekulare Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung abnimmt, die molekulare Gefrierpunktserniedrigung aber zunimmt. — Eine weitere Anomalie

liegt darin, daß manche Säurelösungen nicht leiten und trotzdem eine kräftige chemische Wirksamkeit haben.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die nichtwässerigen Lösungen ein außerordentlich lohnendes Forschungsgebiet darstellen; man ist weit entfernt, so viel von ihnen zu wissen, daß man sie zur Bekämpfung oder Aufstellung einer Theorie der Lösungen heranziehen kann. Vorläufig sind sie eine stumpfe Waffe im Kampfe gegen die Dissoziationstheorie.

Über das Leitvermögen von reinen oder gemischten Stoffen in festem oder geschmolzenem Zustande<sup>1)</sup> liegen zwar eine gewisse Anzahl von Messungen vor, die bis zu den Zeiten Faradays zurückreichen, doch sind hier zusammenfassende Regeln noch viel weniger aufzustellen, als bei den nichtwässerigen Lösungen.

Die wichtigsten Tatsachen sind folgende: Jedem reinen Stoff kommt eine bestimmte, natürlich von der Temperatur abhängige Leitfähigkeit zu. In Bd. I, S. 85 und 104 sahen wir, daß das reine Wasser, welches bei 18° eine Leitfähigkeit von etwa  $0,4 \cdot 10^{-7}$  hat, seine Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur stark erhöht, und zwar um etwa 5,8 % pro Grad Temperaturerhöhung. Hier ist, wie die Übereinstimmung dieser Zahl mit der aus der Wärmetönung berechneten (Bd. I, S. 85) beweist, der Temperatureinfluß ausschließlich der Erhöhung der Dissoziation zuzuschreiben. Kommt dazu noch eine wesentliche Erniedrigung der Viskosität, d. h. der inneren Reibung, so kann der Temperatureinfluß ein ganz enormer werden. Das ist nun bei vielen Salzen der Fall. Viele derselben haben in festem Zustande schon eine bemerkenswerte

<sup>1)</sup> Eine sorgfältige Zusammenstellung darüber siehe R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze II, Monographien über angewandte Elektrochemie, XXI. Band, Verlag Knapp, Halle 1905.

Leitfähigkeit, besonders die Sulfide und Haloide der Schwermetalle; die spezifische Leitfähigkeit von  $\text{Ag}_2\text{S}$  ist z. B. bei  $85^\circ$  etwa  $5 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , also etwa 10 mal so groß als die des reinen Wassers. Die Leitfähigkeit steigt mit wachsender Temperatur ganz enorm, weil die Zähigkeit des Mediums stark abnimmt. Vom Schmelzpunkt ab wird die Steigerung sehr viel langsamer.

Jedenfalls beweist die Leitfähigkeit, daß auch in den reinen Stoffen Ionen vorhanden sind, sowohl in den festen wie in den flüssigen, d. h. daß die Stoffe sich selbst dissoziieren; für Wasser ist, wie wir in Bd. I, S. 84 gesehen haben, der Dissoziationsgrad nach verschiedenen Methoden in bester Übereinstimmung berechenbar.

Es liegt keinerlei Grund vor, daß sich geschmolzene oder feste Salze qualitativ anders verhalten sollten als flüssige Lösungsmittel; Zumischung von anderen Salzen wird die Leitfähigkeit stark erhöhen. Das ist auch tatsächlich der Fall. Die Glühkörper des Nernstlichtes, die aus Gemischen von seltenen Erden bestehen, leiten sehr viel besser als die reinen Erden bei derselben Temperatur, und zwar wächst die Leitfähigkeit mit der Menge des zugemischten Oxydes. Man hat also auch hier zu schließen, daß die geschmolzenen oder festen Stoffe aufeinander eine dissoziierende Kraft ausüben. Hier liegt aber derselbe Fall vor, wie auf S. 88, daß nämlich das Lösungsmittel eine erhebliche Eigenleitfähigkeit hat; es wird hier also besonders schwierig sein, die Gesetze der Dissoziationstheorie anzuwenden.

### Dissoziationskraft.

Eine sicher und ausnahmslos geltende Regel über den Zusammenhang zwischen der Dissoziationskraft und

anderen Naturkonstanten der Lösungsmittel kennen wir zurzeit noch nicht. Es ist ja allerdings anzunehmen, daß alle Eigenschaften der Stoffe in irgend einer Weise miteinander zusammenhängen, und so muß die Dissoziationskraft ebenso irgend eine Funktion von Atomgewicht und Zusammensetzung der Lösungsmittel sein, wie z. B. Volumen, Schmelz- und Siedepunkte, Dielektrizitätskonstante, Assoziation, Leitfähigkeit usw. Daß die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels mit seiner Dissoziationskraft in engstem Zusammenhang steht, ist vorauszusehen; denn sie rührt von der Selbstdissoziation her, die natürlich um so größer sein wird, je größer die dissoziierende Kraft des Stoffes ist. Eine enge Beziehung zwischen Eigenleitfähigkeit und dissoziierender Kraft ist denn auch unverkennbar, und zwar liegt die Eigenleitfähigkeit der starken Lösungsmittel in der Größenordnung von etwa  $10^{-7}$ , während die nichtdissoziierenden Lösungsmittel fast alle recht gut isolierende Flüssigkeiten sind. Ein quantitativer Vergleich, aus dem man die zwischen beiden Größen existierende Funktion berechnen könnte, ist leider zurzeit noch nicht aufzustellen. Die Stoffe müßten in absolut reinem Zustande gemessen werden, da die geringsten Verunreinigungen, die durch andere, z. B. chemische Mittel überhaupt nicht mehr nachweisbar sind, auf die Eigenleitfähigkeit einen enormen Einfluß haben. Ein Beispiel dafür ist das Wasser, wie wir schon in Bd. I, S. 104 erwähnt haben. Eine sehr sorgfältige Untersuchung über diese Frage verdanken wir Walden, der nachgewiesen hat, daß derselbe Stoff ganz verschiedene Leitfähigkeiten haben kann, ohne daß man mit unseren chemischen Methoden die dieses Verhalten verursachenden Verunreinigungen nachweisen könnte. Seine Messungen gaben aber das qualitative Resultat sehr deutlich, daß

die Eigenleitfähigkeit um so größer zu sein pflegt, je größer die dissoziierende Kraft des Stoffes als Lösungsmittel ist.

Eine andere Eigenschaft, deren Zusammenhang mit der Dissoziationskraft sich theoretisch vorhersagen läßt, ist die Dielektrizitätskonstante (DC), wie wir in Bd. I, S. 107 f. schon gesehen haben. Auch hier fehlen die Ausnahmen von der Regel nicht, doch ist wohl zweifellos, daß sie bei genauerer experimenteller Erforschung verschwinden werden.

Ein lehrreiches Beispiel dafür ist das flüssige Ammoniak als Lösungsmittel. Dasselbe verhält sich, für sich betrachtet, der Dissoziationstheorie gegenüber sehr normal. Die Molekularleitfähigkeit der darin gelösten Salze wächst mit der Verdünnung, und zwar so, daß binäre Elektrolyte sich dem Verdünnungsgesetz besser anfügen als z. B. wässrige Lösungen. Das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen gilt auch hier, und wie in Wasser durchläuft die Temperatur-Leitfähigkeitskurve ein Maximum. Chemische Aktivität und Leitfähigkeit der Säuren in  $\text{NH}_3$  gehen parallel.

Die Dielektrizitätskonstante des  $\text{NH}_3$  ist kleiner als die des Wassers, die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, durch Auflösung von Salz verursacht, ist erheblich kleiner, das daraus berechnete Molekulargewicht der gelösten Salze größer, die Dissoziation also viel geringer als in Wasser, und trotzdem ist die molekulare Leitfähigkeit vieler in  $\text{NH}_3$  gelöster Salze wesentlich größer als in wässriger Lösung; aber nur bei großen Verdünnungen, in konzentrierten Lösungen ist sie dagegen kleiner. Folgende Tabelle gibt ein Bild davon.

	Salz: KBr	KJ	NH <sub>4</sub> Cl	KNO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	
$A_0$ in Wasser	132,2	132,0	130,1	126,1	116,5	
$A_0$ in NH <sub>3</sub>	340	340	304	338	295	
$\alpha$ bei $v = 100$	{ H <sub>2</sub> O	94	94	94	93,7	93,4 %
	{ NH <sub>3</sub>	56	52	45	44	48 %
$\alpha$ bei $v = 1000$	{ H <sub>2</sub> O	97,7	97,8	97,8	97,5	96,2 %
	{ NH <sub>3</sub>	76,5	82,5	69,2	72,5	85 %

Die Erklärung ergibt sich ohne weiteres, wenn man bedenkt, daß die Dissoziationskraft des NH<sub>3</sub> entsprechend seiner kleineren DC erheblich kleiner ist als die des Wassers, während die Ionenbeweglichkeiten größer sind, und zwar ist die Leitfähigkeit der Alkalisalze bei unendlicher Verdünnung ziemlich genau 2,7mal so groß als in Wasser, und entsprechend auch die Ionenbeweglichkeiten; z. B. ist  $l_0$

für	NH <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>
in NH <sub>3</sub>	128,3	169,0	126,5	170,0	173,8	170,0
in Wasser	64,2	65,3	44,4	60,8	65,9	66,9

In diesem Falle ist die scheinbare Ausnahme also zu einer glänzenden Bestätigung der Regel geworden, und so dürfte es in den meisten Fällen kommen, wo wegen Mangels an sicherem experimentellen Material die Erklärung der Ausnahmen noch Schwierigkeiten macht.

Ein Beispiel, wo der Einfluß der hohen DC ganz offenkundig in Erscheinung tritt, ist die Blausäure, DC = 95, die ein besonders starkes Lösungsmittel ist. Hier ist die weitgehende Dissoziation die Ursache der hohen Leitfähigkeit; KJ und KNO<sub>3</sub> leiten bei mittleren Konzentrationen in HCN etwa 3,5mal so gut als in Wasser.

In folgender Tabelle ist eine Anzahl von Lösungsmitteln mit ihren Dielektrizitätskonstanten aufgezählt, die alle den in ihnen gelösten Salzen eine mehr oder minder gute Leitfähigkeit erteilen. Dabei ist aber nicht zu

vergessen, daß die Leitfähigkeit nicht nur vom Lösungsmittel, sondern auch vom Gelösten abhängt. Wo durch Komplexbildung oder durch Reaktion zwischen Lösungsmittel und Gelöstem Komplikationen auftreten, können natürlich ganz andere Leitfähigkeitswerte auftreten, als man nach Dissoziationskraft und Ionenbeweglichkeit zunächst erwarten sollte.

Blausäure . . . . .	95	Azeton . . . . .	20,7
Wasser . . . . .	81,12	Butyronitril . . . . .	20,3
Acetamid . . . . .	59,2	Pyridin . . . . .	20
Ameisensäure . . . . .	57	Piperidin . . . . .	20
Acetonitril . . . . .	40	Äthylnitrat . . . . .	19,6
Nitromethan . . . . .	38,2	Essigsäureanhydrid	17,9
Nitrobenzol . . . . .	36,45	Glyzerin . . . . .	16,5
Methylsulfozyanat . . . . .	33,3	Ammoniak . . . . .	16,2
Antimontrichlorid . . . . .	33,2	Phosphoroxxytrichlo-	
Methylalkohol . . . . .	32,5	rid . . . . .	13,9
Propionitril . . . . .	30	Schwefeldioxyd . . . . .	13,75
Nitrotoluol . . . . .	26,6	Arsenrichlorid . . . . .	12,35
Benzonitril . . . . .	26	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	9,15
Äthylsenföf . . . . .	22	SOCl <sub>2</sub> . . . . .	9,05
Äthylalkohol . . . . .	21,7	Chloroform . . . . .	5,2
Acetaldehyd . . . . .	21		

Folgende Lösungsmittel geben ebenfalls unter anderen leitende Lösungen (in Klammern stehen ihre Dielektrizitätskonstanten): Äthylchlorid (15,4), Methyljodid (7,2), Äthylazetat (5,8), Äther (4,36), Anilin (7,31), Chinolin (8,9), Benzylzyanid (15), Furfurol (39,4), N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl, HBr, HJ, H<sub>2</sub>S, Gemische dieser Lösungsmittel und viele andere. Nichtleitende Lösungen geben im allgemeinen Lösungsmittel mit einer DC unter 2—3.

Wie bereits oben bemerkt, ist zu erwarten, daß auch andere Naturkonstanten der Lösungsmittel mit ihrer Dissoziationskraft parallel gehen. Recht deutlich ist der Zusammenhang zwischen Assoziation und Dissoziationskraft. Lösungsmittel mit hohen Polymerisationsgraden wirken meist stark dissoziierend, z. B. die Stoffe (der Assoziationsgrad in Klammern): Wasser (3,7), Ameisensäure (3,6), Methylalkohol (3,4), Äthylalkohol (2,7), Acetonitril (1,6), Nitromethan (1,5), Propionitril (1,8) usw. Die meisten starken Lösungsmittel sind aber wenig oder gar nicht assoziiert, und das zeigt, daß der Assoziationsfaktor bei weitem kein so gutes Kriterium für das Verhalten als Lösungsmittel ist wie die Dielektrizitätskonstante.

Auch die Verdampfungswärme (VW) geht parallel mit der DC und somit auch mit der Dissoziationskraft, aber es herrscht auch hier keine Proportionalität, wie folgende Tabelle lehrt:

	VW	DC		VW	DC
Wasser . . . .	536,2	81	Acetaldehyd . .	136,4	21
Ammoniak . . .	302,7	16	Azeton . . . .	125,3	21
Methylalkohol .	267,4	33	Ameisensäure . .	103,5	57
Zyanwasserstoff	211,1	95	Essigsäure . . .	84,9	18
Äthylalkohol .	205,1	22	Chloroform . . .	58,5	5

Ähnlich, aber weniger ausgeprägt, liegt es mit der Schmelz- und der spezifischen Wärme. Es ist ja von vornherein plausibel, daß diejenigen Substanzen, die bei niedriger Temperatur polymerisiert sind, eine größere Wärmekapazität haben, da die zugeführte Wärme nicht nur zur Temperaturerhöhung, sondern auch zur Zerstörung der Molekülaggregate zu dienen hat; denn mit höherer Temperatur nimmt der Assoziationsgrad ab. Tatsächlich hat auch das Wasser die höchste Schmelzwärme und spezifische Wärme, ihm folgen in bezug auf letztere

Ammoniak, die Alkohole, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Man sieht aber auch an dieser Reihenfolge, daß von Proportionalität nicht die Rede sein kann.

Eine weitere Regelmäßigkeit scheint in dem Vorhandensein von ungesättigten Atomen vorzuliegen. Sind Sauerstoff, Schwefel usw. vorhanden, von denen nur zwei Valenzen gesättigt sind, wie im Wasser, im  $H_2S$  usw., oder enthalten die Lösungsmittel N, P, Sb, As usw., in denen nur drei Valenzen gesättigt sind, z. B. im  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SbCl_3$ , so haben diese Substanzen meist ein beträchtliches dissoziierendes Vermögen, während das bei den gesättigten Verbindungen, wie  $SbH_5$ ,  $AsCl_5$  usw., nicht der Fall ist. Doch gilt diese Regel auch nur mit vielen Ausnahmen.

Walden, der die eingehendsten Versuche über die Dissoziationskraft gemacht hat, kommt zu folgenden Schlüssen: „Ausnahmslose Regeln gibt es überhaupt nicht. Unter den nicht ionisierenden Verbindungen gibt es sauerstofffreie ( $PBr_3$ ) und sauerstoffreiche ( $SO_3$ ), gesättigte und ungesättigte Verbindungen ( $BCl_3$ ,  $PCl_3$ ,  $SbCl_5$ ,  $SiCl_4$ ), solche, welche leicht Doppelverbindungen eingehen, und solche, die das nicht tun. Addition von O erzeugt im Falle  $PbCl_3 \rightarrow POCl_3$  aus der nicht ionisierenden Verbindung eine ionisierende, im Falle  $SO_2 \rightarrow SO_3$  umgekehrt. Homologe und sonst ähnlich aufgebaute Verbindungen unterscheiden sich oft sehr, wie z. B.  $PCl_3$  nicht,  $AsCl_3$  stark und  $SbCl_3$  so stark ionisiert, daß es eine ganz enorme Eigenleitfähigkeit hat,  $1,09 \cdot 10^{-4}$ , also etwa wie die geschmolzenen Salze. Stoffe, die aus Elementen der I., II., III., IV. und VII. senkrechten Reihe des periodischen Systems aufgebaut sind, haben im allgemeinen keine Dissoziationskraft; aus der V. Gruppe dissoziieren: nicht  $PCl_3$  und  $SbCl_5$ , mehr oder weniger stark dagegen  $AsCl_3$ ,

$\text{SbCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  und andere. Die Elemente aus der VI. Gruppe geben meist stark dissoziierende Lösungsmittel.“

Die Alkohole haben meist eine beträchtliche Dissoziationskraft, aber kleiner als Wasser entsprechend ihrer kleineren DC. Beide Eigenschaften nehmen mit wachsendem Molekelgewicht des Alkohols ab, so daß Methylalkohol obenan steht. Lösungen in Mischungen von Alkoholen untereinander oder mit Wasser haben eine kleinere Leitfähigkeit als Lösungen in den reinen Lösungsmitteln; doch hat hier die Konzentration einen wesentlichen Einfluß auf dieses Verhalten. — Eins der am genauesten untersuchten Lösungsmittel ist  $\text{SO}_2$ , und dies zeichnet sich dadurch aus, daß es keine bisher erkennbaren Regelmäßigkeiten aufweist, während z. B. Azeton sich in dieser Beziehung fast so brav benimmt wie Wasser. Die Haloidsäuren  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  geben leitende Lösungen, aber hier steigt fast stets die molekulare Leitfähigkeit mit wachsender Konzentration, anstatt zu fallen. In diesem Falle ist die Polymerisation die erkennbare Ursache des abnormen Verhaltens, und es hat sich einigermaßen sicher nachweisen lassen, daß das Verhalten normal wird, wenn man die Polymerisation in Anrechnung bringt. Ähnliches ist offenbar bei sehr vielen Lösungsmitteln der Fall, und man sieht, daß das genaue Studium dieser Dinge ein großes theoretisches Interesse hat und ein sehr dankbares Gebiet für Untersuchungen darstellt. Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß auch die Praxis Interesse daran hat, denn es werden sich manche Vorgänge, z. B. Metallabscheidungen, die in wässriger Lösung nicht zu erreichen sind, in nichtwässrigen Lösungsmitteln durchführen lassen.

## Elektrochemie der Lösungen.

Die Leitfähigkeitsmessungen im Verein mit Gefrierpunktmessungen und auch Potentialmessungen haben ein Gebiet der reinen Chemie erschlossen, zu dessen Erforschung man vorher wenig Hilfsmittel hatte, das Gebiet der Lösungen. Sie haben uns einen Einblick in den Zustand vermittelt, in welchem sich ein in Wasser gelöster Stoff befindet. Wir schöpfen ja unsere meisten chemischen Kenntnisse aus Experimenten, die wir mit den wässerigen Lösungen der zu untersuchenden Stoffe anstellen, weil die Auflösung den Stoffen diejenige Reaktionsfähigkeit in bequemster Weise erteilt, durch die wir sie charakterisieren können. Insbesondere arbeitet der praktisch wichtigste Teil der Chemie, die Analyse, fast nur mit wässerigen Lösungen. Die analytische Chemie bestand bis vor kurzem aus einer großen und vielfach unübersichtlichen Sammlung von empirisch gefundenen Vorschriften. Erst der meist durch Leitfähigkeitsmessungen gewonnene Einblick in den „Zustand der Lösungen“ ermöglicht eine theoretische Behandlung der analytischen Chemie, ermöglicht die Gewinnung zusammenfassender Gesichtspunkte, das große Endziel aller chemischen und naturwissenschaftlichen Forschung.

Was die Leitfähigkeitsmessungen uns in dieser Beziehung zu lehren vermögen, und auf welche Weise wir aus ihnen diese Belehrung herauschälen können, soll in diesem Kapitel etwas eingehender besprochen werden.

**Dissoziationskonstante.**

Wir haben schon in Band I, Seite 110 eine Tabelle über Dissoziationsgrade einiger typischer Elektrolyte gebracht und einige allgemeine Regeln darüber genannt. Wie wir dort gesehen haben, geben die Leitfähigkeiten zunächst nur ein ungefähres Bild von den Ionenkonzentrationen; wären die nach der Formel Bd. I, S. 99 berechneten Ionenkonzentrationen richtig, so müßten sie alle dem Massenwirkungsgesetz gehorchen, was sie vielfach nicht tun. Wir haben ferner auf S. 75 gesehen, daß die Unstimmigkeit zum größten Teil daher zu rühren scheint, daß sich die Ionenbeweglichkeiten mit der Konzentration ändern. Berücksichtigt man diese Änderung bei der Rechnung, so findet man aus den Leitfähigkeitsmessungen dieselben Dissoziationsgrade und dieselben Konzentrationswerte für die Ionen, wie man sie aus den Gefrierpunktmessungen erhält. Aber dies ist nicht der alleinige Grund für die Abweichung vom Massenwirkungsgesetz, denn sonst müßten die so korrigierten Ionenkonzentrationen dem Massenwirkungsgesetz gehorchen, und das tun sie nur angenähert; bei genauerer Prüfung treten, wenn auch kleine, so doch merkliche und die Versuchsfehler übersteigende Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz hervor. Also auch die aus den Gefrierpunktmessungen nach der einfachen Formel berechneten Dissoziationswerte können nicht ganz richtig sein<sup>1)</sup>. Diese noch bleibende geringe Ab-

<sup>1)</sup> Nennen wir E die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, d. h. die Erniedrigung, die ein Mol (Bd. I, S. 26) Stoff, in 1 l gelöst, dem Lösungsmittel erteilt (für Wasser 1,86°), so ist  $x = \frac{t}{E}$  die Anzahl Mol, die durch Dissoziation (resp. Polymerisation) aus dem einen Mol entstanden sind, wenn t die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung ist. Finden

weichung von der Wahrheit ist höchstwahrscheinlich der gegenseitigen (anziehenden) Wechselwirkung der Masseilchen aufeinander zuzuschreiben. Jahn<sup>1)</sup> hat modifizierte Formeln für die Gefrierpunkte und das Massenwirkungsgesetz aufgestellt, die diese Wechselwirkungen berücksichtigen. Wir können auf die Einzelheiten der Rechnung nicht eingehen und wollen uns mit einem Beispiel begnügen, das zeigt, inwieweit die mit der modifizierten Gefrierpunktsformel erhaltenen Ionenkonzentrationen dem modifizierten Massenwirkungsgesetz gehorchen. Nennen wir  $N$  die Gesamtkonzentration des Salzes,  $n_1$ ,  $n_2$  resp.  $n_3$  die nach den verschiedenen Formeln berechnete Konzentration der durch Dissoziation entstandenen Ionen, so erhalten wir für Kaliumchlorid:

	$N = 0,1$	$0,05$	$0,02$	$0,01$
$n_1$ aus Leitfähigkeit berechnet =	0,0868	0,0448	0,0186	0,0095
$\frac{n_1^2}{N - n}$ (Verdünnungskonstante) =	0,571	0,390	0,245	0,175
$n_2$ aus Gefriermessungen, einfache Formel =	0,0857	0,0443	0,0182	0,0094
$\frac{n_2^2}{N - n} =$	0,515	0,343	0,187	0,149
$n_3$ aus Gefriermessungen nach der modifizierten Formel =	0,0740	0,0415	0,0183	0,00955
$\frac{n_3^2}{N - n} e^x$ (neue Verdünnungsformel) =	0,200	0,187	0,170	0,162 <sup>2)</sup>
$U \cdot 10^5 =$	77,95	72,00	67,5	65,3

wir bei einem binären Elektrolyten  $t = 2,79^0$ , so ist  $x = 1,5$ , d. h. der Stoff ist zu 50% dissoziiert; ist  $t = 1,4$ , so ist  $x = 0,75$ , d. h. der Stoff ist zu 25% polymerisiert, wenn die Polymerisation derart ist, daß aus zwei Molekülen ein neues entstanden ist. Der Dissoziationsgrad ist  $(x - 1) \cdot 100$ , resp. der Polymerisationsgrad  $(1 - x) \cdot 100$ .

<sup>1)</sup> Elektrochemie, Verlag von Hölder, Wien 1905, S. 159.

<sup>2)</sup>  $x$  ist eine Funktion von  $N$  und  $n$ ; für KCl ist z. B.  $x = 4N - 6n$ .

Man sieht, daß die Konstanz der vorletzten Reihe sehr viel besser ist als diejenige von Reihe 3 und 5; das tritt noch deutlicher hervor, wenn man die Tabelle noch auf andere N-Werte ausdehnt. Wir benutzen nun umgekehrt diese Werte von n für die Berechnung der Beweglichkeit des K'-Ions bei verschiedenen Verdünnungen. Es handelt sich um die wirkliche Geschwindigkeit des Kations, die wir Bd. I, S. 97 mit  $l_0$  bezeichnet haben ( $U = l_0/96540$ ; vgl. Bd. I, S. 127), und nicht etwa um die Leitfähigkeit des Ions,  $l'$  (Bd. I, S. 100). Wir berechnen

$$U \text{ nach der Formel } U = \frac{l_0}{96540} = \frac{l' N}{96540 \cdot n} \left( \frac{n}{N} \text{ ist der} \right.$$

Dissoziationsgrad) und sehen aus der letzten Reihe der Tabelle, daß U nicht konstant ist, sondern mit wachsender Konzentration zunimmt, trotz der wachsenden Zähigkeit der Lösung und Vergrößerung der Reibung. Diese Sachlage führte zu der auf S. 75 auseinandergesetzten Annahme. Macht man diese, so kommt man auch auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen zu Ionenkonzentrationen, die den  $n_3$ -Werten in obiger Tabelle sehr nahe gleich sind, also dem Massenwirkungsgesetz gehorchen.

Die Dissoziationskonstante ist eine der betreffenden Verbindung eigentümliche Größe, die für die Chemie der Lösungen, also besonders auch für die analytische Chemie große Wichtigkeit hat. Sie gibt z. B. ein Maß für die „Stärke“ der Säuren und Basen.

Die Wirkung der Säuren besteht nämlich im allgemeinen in einer Entladung ihrer H'-Ionen, entweder zu H<sub>2</sub> (bei der Auflösung von Metallen), oder durch Bindung unter Bildung von Wasser (Neutralisationsreaktion) oder unter Bildung sonstiger weniger dissoziierter Wasserstoffverbindungen (Austreibung einer schwachen Säure aus seinem Salz durch eine stärkere) usw. Die freie Energie

dieser Reaktionen, d. i. die elektromotorische Kraft<sup>1)</sup>, ist nun aber nach dem van 't Hoff'schen Energiegesetz (Bd. I, S. 40) um so größer, je größer die Konzentration der verschwindenden Stoffe, in diesem Falle die Konzentration der H-Ionen ist, je größer also die Dissoziation der Säure, ihre Dissoziationskonstante ist. Denn die Dissoziationskonstante ist nichts anderes als der halbe Wert derjenigen Konzentration der Säure, bei welcher sie gerade zur Hälfte dissoziiert ist ( $K = \frac{n^2}{N - n}$ , und wenn

$n = \frac{1}{2}N$  ist, so ist  $K = \frac{(\frac{1}{2}N)^2}{\frac{1}{2}N} = \frac{1}{2}N$ ); oder mit an-

deren Worten, sie ist die Konzentration der nichtdissoziierten Moleküle in einem binären Elektrolyten, der bis zu 50 % dissoziiert ist. Sie gibt also ein direktes Maß der H'-Ionen in den Säurelösungen. Was eben für Säuren gesagt wurde, gilt auch für Basen und Salze; bei Basen gibt die Dissoziationskonstante ein direktes Maß der OH'-Konzentration und ist somit eine wesentliche Größe für die Energie, mit der die Basen reagieren.

Die absolute Größe der Dissoziationskonstanten wechselt sehr. Die Dissoziationskonstanten der starkleitenden Alkalisalze liegen nicht weit von 0,2 ab; so fand Jahn auf dem S. 102 skizzierten Wege für KCl ca. 0,20, NaCl 0,17, CsCl 0,24; LiCl 0,16, KBr 0,18 usw. Wollten wir die Werte nach der obigen Regel aus den Leitfähigkeiten entnehmen, d. h. gleich der Hälfte derjenigen Konzentration setzen, wo die molekulare Leitfähigkeit des Salzes halb so groß ist als die molekulare Leitfähigkeit

<sup>1)</sup> Diese Gleichsetzung der Begriffe freie Energie und EMK ist erlaubt, wenn man erstere auf den Umsatz der Stoffmenge 1 bezieht; denn freie Energie ist = EMK  $\times$  Stoffmenge.

bei unendlicher Verdünnung, wo also den Leitfähigkeiten nach 50% Dissoziation zu herrschen scheint, so würden wir für das  $K$  der obigen Salze Werte zwischen 1 und 2 bekommen, für  $\text{NaCl}$  z. B. 1,9, und auf gleiche Weise für  $\text{HCl}$  den Wert 1,8 ( $A_0 = 380$ ,  $A_{3,6} = 190$ ), für  $\text{KOH}$  den Wert 2 ( $A_0 = 240$ ,  $A_{4,02} = 120$ ) usw. Aber diese Werte für  $\text{HCl}$  und  $\text{KOH}$  sind zweifellos unrichtig, weil bei ihrer Berechnung nicht die mit der Konzentration wachsende Ionenbeweglichkeit berücksichtigt ist; doch wird hier die Abweichung nicht so stark sein als bei den Salzen, denn nur die Ionen  $\text{Cl}'$  resp.  $\text{K}'$ , nicht aber die Ionen  $\text{H}'$  und  $\text{OH}'$  werden durch die Anwesenheit von Molekülen in bezug auf ihre Beweglichkeit in der Weise beeinflußt, wie auf S. 75 dargestellt wurde. Die richtigen Dissoziationskonstanten der starken Säuren und Basen dürften von der Größenordnung 1 sein. Von der ziemlich starken Trichloressigsäure hat sie ermittelt werden können, da diese Säure dem Verdünnungsgesetz gehorcht, und ist etwa 0,4. Demgegenüber haben andere Säuren und Basen eine 50 proz. Dissoziation erst bei ungeheurer Verdünnung, die nach vielen Millionen von Litern zählt; z. B. Blausäure hat  $K = 2,6 \cdot 10^{-9}$ . Diese großen Unterschiede lassen erkennen, daß die Dissoziationskonstante ein vorzügliches Charakteristikum für die Säuren und Basen bildet. — Wir haben schon eine Anzahl von Dissoziationskonstanten in Bd. I, S. 116 aufgezählt, andere werden wir weiter unten kennen lernen.

**Mehrbasische Säuren.** Wir haben bisher nur die Abspaltung eines  $\text{H}'$ -Ions in Betracht gezogen, mehrbasische Säuren können aber deren mehrere abspalten. Wir müssen uns stets gegenwärtig halten, daß die Dissoziationskonstante die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion ist,

z. B.  $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ . Finden daher mehrere Reaktionen gleichzeitig statt, z. B.

$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$  neben  $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ , so hat jeder der beiden Vorgänge eine ihm eigentümliche Konstante, und das  $K$ , welches wir beobachten, ist das Produkt der beiden Konstanten. Das ergibt sich leicht aus folgenden Gleichungen<sup>1)</sup>:

$$\left. \begin{aligned} [\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_4^-] &= [\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot k_1 \\ [\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] &= [\text{HSO}_4^-] \cdot k_2 \end{aligned} \right\} k_1 \cdot k_2 = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = K.$$

$k_1$  ist die Dissoziationskonstante des ersten H-Atoms, d. h. diejenige Konstante, die die Abdissoziation des einen H regelt,  $k_2$  diejenige des zweiten H. Das ist nicht etwa gleichgültig. Die Abspaltung eines Ions geschieht nämlich viel schwerer, wenn schon ein Ion mit gleicher Ladung abgespalten ist; in einigen Fällen können wir sogar entscheiden, welches der beiden Ionen zuerst abgespalten wird. Es gilt folgende Regel: Ein Atom oder Molekül sträubt sich gegen die Aufnahme einer Ladung sehr viel mehr, wenn es schon eine Ladung trägt, und dementsprechend ist die Konstante einer zweiten Abspaltung kleiner als die der ersten. Das ist auch deshalb plausibel, weil gleichartige Elektrizitätsladungen sich abstoßen, sich also nicht gerne in einen kleinen Raum zusammenpferchen lassen.

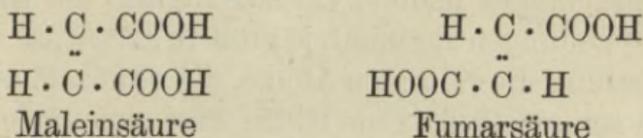
Ist dieser Gedankengang richtig, so muß auch die Lage der beiden H-Atome im Molekül von Einfluß sein. Bei den Stoffen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und ähnlichen wird der Unterschied der beiden Dissoziationskonstanten ein sehr großer sein, weil sich die beiden Ladungen auf demselben Atom  $\text{S}''$  bzw.  $\text{O}''$  gegenseitig sehr stark beeinflussen werden;

<sup>1)</sup> Die eckigen Klammern bedeuten: „Aktive Masse des in der Klammer stehenden Stoffes“. Vgl. Bd. I, S. 45 u. 117.

bei Bernsteinsäure,  $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , wo die H' abspaltenden COOH-Radikale örtlich weit auseinanderliegen, wird der Unterschied nicht so groß sein.

Der Satz: daß sich das zweite Ion um so schwieriger abspaltet, je näher es dem Abspaltungsort des ersten liegt, ist an vielen organischen Säuren bestätigt worden.

Ein klassisches Beispiel dafür bilden die beiden stereochemisch-isomeren Säuren, Malein- und Fumarsäure. Sie haben dieselbe Zusammensetzung, bestehen aus denselben Radikalen in gleicher Anzahl, aber diese Radikale liegen im Molekül in verschiedener Lage zueinander:



Zur Abspaltung gelangen (hier wie auch sonst) nur diejenigen H-Atome, die nicht direkt den Kohlenstoffatomen C angelagert sind; abgespalten werden nur die den Radikalen COOH angehörigen. Die Lage der COOH-Radikale zueinander läßt voraussehen, daß sich die Maleinsäure, in der sie sich näher liegen, sehr viel mehr gegen die Abspaltung eines zweiten H'-Ions sträuben wird als die Fumarsäure, d. h. die zweite H'-Abspaltung wird bei ersterer erst bei viel größerer Verdünnung eintreten. Das ergibt sich experimentell auf folgendem Wege.

Bei einer zweibasischen Säure wird in sehr konzentrierten Lösungen nur ein H abgespalten, während die Abspaltung des zweiten nicht in Betracht kommt. Sie verhält sich demnach scheinbar wie eine einbasische Säure, und die Berechnung der Dissoziationskonstanten liefert uns einen konstanten Wert. Bei weiterer Verdünnung entschließt sich auch das zweite H zur Abdissoziation, die Berechnung der Dissoziationskonstanten liefert wachsende Werte.

Verdünnung	128	256	512	1024	2048	
K	Maleinsäure	0,0116	0,0114	0,0115	0,0117	0,0116
	Fumarsäure	0,00095	0,00097	0,00099	0,00110	0,00140

Während also die Maleinsäure bis 2048 Liter/Mol. die zweite Dissoziation nicht erkennen läßt, tritt sie bei der Fumarsäure schon zwischen 512 und 1024 Liter/Mol. deutlich ein.

Beide Säuren lassen eine weitere wichtige Regelmäßigkeit erkennen, die wir an mehreren Beispielen erläutern wollen.

Es ist zunächst von vornherein wahrscheinlich, daß ein mehratomiges Radikal (Atomkomplex) um so leichter negative Ladungen annimmt, je größere Affinität zur negativen Ladung die einzelnen Atome, die es zusammensetzen, an sich schon haben. Eine Säure wird also um so leichter H<sup>+</sup>-Ionen abspalten d. i. eine um so größere Dissoziationskonstante haben, je negativer die das Anion zusammensetzenden Atome sind. Wenn wir also z. B. in einer Säure ein H-Atom durch ein viel negativeres Cl-Atom ersetzen, so wird die Dissoziationskonstante dadurch größer werden; folgende Säurenreihe, in der die an Kohlenstoff gebundenen H-Atome nach und nach durch Cl ersetzt sind, bietet ein schönes Beispiel dafür:

Essigsäure	CH <sub>3</sub> COOH	K = 0,000018,
Monochloressigsäure	CClH <sub>2</sub> COOH	K = 0,00155,
Dichloressigsäure	CCl <sub>2</sub> HCOOH	K = 0,05,
Trichloressigsäure	CCl <sub>3</sub> COOH	K = 0,4.

Umgekehrt wird es bei den Basen sein, die bei der Dissoziation OH<sup>-</sup>-Ionen abspalten; bei ihnen wird der Eintritt positiver Radikale die Dissoziation vergrößern, der Eintritt negativer verkleinern. — Negativierend wirkt außer Cl noch u. a. der Eintritt der Radikale

Br, CN, SCN, SH, OH, F, NO<sub>2</sub>, S,

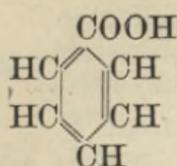
z. B. Essigsäure	$\text{CH}_3\text{COOH}$	0,0000180,
Glykolsäure	$\text{CH}_2\text{OHCOOH}$	0,000152,
Glyoxalsäure	$\text{CH}(\text{OH})_2\text{COOH}$	0,000474.

Positivierend wirkt Eintritt von H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  . . . ,  $\text{NH}_2$  u. a.,

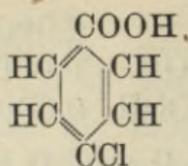
z. B. Ameisensäure	$\text{HCOOH}$	0,000214,
Essigsäure	$\text{CH}_3\text{COOH}$	0,0000180,
Propionsäure	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	0,0000134,
Buttersäure	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	0,0000152,
Valeriansäure	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	0,0000150,
Capronsäure	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	0,0000138.

An diesen Beispielen erkennt man noch eine neue Tatsache, daß nämlich der erste Eintritt eines Radikals am stärksten auf die Dissoziationskonstante wirkt, der zweite schon weniger, der dritte in letztgenannter Reihe schon gar nicht mehr, stets aber weniger als der zweite usf. Das gilt allgemein, ein zweites negativierendes Radikal wirkt schwächer, als es wirken würde, wenn es als erstes einträte. Dazu kommt noch, und das ist wieder eine neue Regel, daß die Entfernung des eintretenden Radikals vom Ort der Ladung von Einfluß ist. Wir sahen das schon an der Fumar- und Maleinsäure; bei ersterer, wo das negativierende Radikal  $\text{COOH}$  von dem anderen  $\text{COOH}$  weiter entfernt liegt, wirkt es schwächer auf die Dissoziation des H des letzteren, d. h. die Dissoziationskonstante der ersten  $\text{H}$ -Abspaltung ist kleiner bei der Fumarsäure als bei der Maleinsäure.

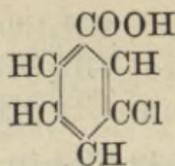
Ein lehrreiches Beispiel hierfür liefern die aromatischen Stoffe, bei denen der Eintritt am wirksamsten ist, wenn er unmittelbar neben dem  $\text{COOH}$  erfolgt, also in der ortho-Stellung zu diesem, am wenigsten wirksam, wenn er in der para-Stellung erfolgt. Ersetzen wir z. B. in der Benzoesäure ein H-Atom durch Cl, so erhalten wir:



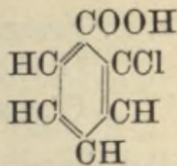
Benzoessäure  
K = 0,000060



para-Chlor-  
benzoessäure  
K = 0,000093



meta-Chlor-  
benzoessäure  
K = 0,000155



ortho-Chlor-  
benzoessäure  
K = 0,00132

Ein weiteres Beispiel dafür aus der Fettsäurereihe ist:  
Propionsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  K = 0,0000134  
 $\alpha$ -Oxypropionsäure

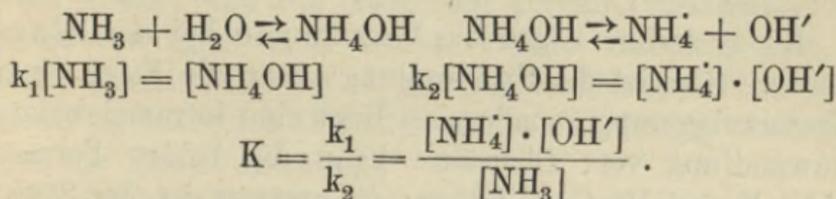
(Milchsäure)  $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$  K = 0,000138

$\beta$ -Oxypropionsäure  $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{COOH}$  K = 0,0000311

Wie auf S. 108 bemerkt, hat der Eintritt von CN ebenfalls eine stark negativierende Wirkung, und zwar ist die Wirkung stärker als diejenige der Haloide Cl, Br, J. Das scheint ein Widerspruch zu sein, insofern als die Halogenwasserstoffsäuren HCl, HBr, HI alle starke Säuren sind, während die Blausäure HCN eine äußerst schwache Säure ist (s. S. 105); danach sollte man CN für sehr viel weniger negativierend halten als z. B. Cl. Dies weist darauf hin, daß das in organische Radikale einfügbare CN etwas anderes ist, als das in der Blausäure befindliche.

Ähnlicher Fälle gibt es eine ganze Reihe. Es gibt viele Stoffe, die in der Form, wie sie in die Lösung hineingebracht werden, keine Dissoziation erleiden können, die erst eine innere Umlagerung (wie die HCN) oder eine Anlagerung (z. B.  $\text{NH}_3$ ) vornehmen müssen, bevor sie zur Dissoziation fähig sind. Das wichtigste Beispiel dafür ist das Ammoniak.  $\text{NH}_4$  ist ein Ion, das in bezug auf basische Stärke („Affinität“) den Alkalimetallen sehr nahe steht, worauf seine chemischen Eigenschaften deutlich hinweisen. Danach müßte auch das Hydroxyd  $\text{NH}_4\text{OH}$  eine starke Base sein und eine große Dissoziationskonstante

haben. Leitfähigkeitsmessungen zeigen aber das Gegenteil,  $\text{NH}_4\text{OH}$  hat die sehr kleine Dissoziationskonstante 0,000023. Der Grund ist folgender. Das in Wasser gelöste  $\text{NH}_3$  geht nicht vollständig durch Wasseranlagerung ( $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$ ) in  $\text{NH}_4\text{OH}$  über, sondern bleibt zum größten Teil in der wasserfreien Form  $\text{NH}_3$  bestehen. Zwischen den beiden Formen herrscht Gleichgewicht, wie bei jeder Reaktion; außerdem herrscht das Dissoziationsgleichgewicht. Man hat also:



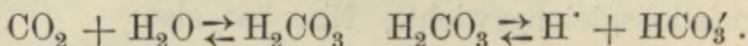
Die nach Leitfähigkeitsmessungen aus der Gesamtkonzentration des  $\text{NH}_3$  berechnete Konstante  $K$  ist klein, obwohl die Dissoziationskonstante  $k_2$  groß ist, weil die Hydratationskonstante  $k_1$  sehr klein ist.  $k_1$  ist nicht bekannt, dürfte aber etwa  $10^{-5}$  betragen, so daß von einem Mol  $\text{NH}_3$  nur  $1/100000$  Mol zu  $\text{NH}_4\text{OH}$  umgewandelt sind. Eine genaue Bestimmung wäre sehr erwünscht; es fehlt an einer Methode dazu. Ein interessanter Beweis für diese Auffassung liegt in den Basen, die aus  $\text{NH}_4\text{OH}$  durch Ersatz eines H durch  $\text{CH}_3$  entstanden sind:

Ammoniak	$\text{NH}_4\text{OH}$	$K = 0,000023,$
Methylamin	$\text{NH}_3\text{CH}_3\text{OH}$	$K = 0,00050,$
Dimethylamin	$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	$K = 0,00074,$
Trimethylamin	$\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$	$K = 0,00007,$
Tetramethylamin	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$	$K = 0,5 \text{ bis } 1,0.$

Während die ersten 4 Glieder der Gruppe schwache Basen zu sein scheinen, weil sie zum größten Teil als die wasserfreien Stoffe  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$

in der Lösung existieren, ist das bei dem Tetramethylamin, welches kein Wasser abzuspalten vermag, nicht der Fall, und bei ihm kommt die Stärke dieser Basen voll zur Geltung; sie ist nicht schwächer als die Alkalihydroxyde.

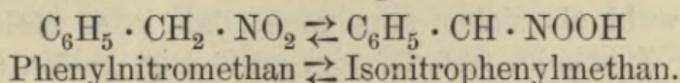
Ähnlich wie bei Ammoniak liegt die Sache bei der Kohlensäure. Ihre Dissoziationskonstante ist scheinbar  $3,04 \cdot 10^{-7}$ , also sehr klein; aber dieser Wert ist wiederum die Resultante der beiden Gleichgewichte



Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Blausäure. Hier ist die Umwandlung nicht die Folge einer Wasseranlagerung, sondern es liegt eine intramolekulare Umwandlung vor: Blausäure kann die beiden Formen  $\text{C}:\text{N} \cdot \text{H}$  und  $\text{H} \cdot \text{C}:\text{N}$  bilden; in ersterer ist der Stickstoff fünfwertig, und das  $\text{H}$  ist an ihn gebunden; in der zweiten Form ist N dreiwertig, und H ist an C gebunden. Da nun nach S. 107 H-Atome, die direkt an C gebunden sind, nicht als  $\text{H}^+$ -Ion abgespalten werden, so ist die zweite Form undissoziiert, und die kleine Dissoziationskonstante der Blausäure,  $1,3 \cdot 10^{-9}$ , beweist nicht etwa einen schwachen negativen Charakter des  $\text{CN}'$ -Ions, sondern ist wahrscheinlich nur dadurch veranlaßt, daß das Gleichgewicht  $\text{C}:\text{N} \cdot \text{H} \rightleftharpoons \text{N}:\text{C} \cdot \text{H}$  sehr weit zugunsten der letzteren Form verschoben ist. Solche Verbindungen nennt man „tautomer“, d. h. isomer mit dem Zusatz, daß die gegenseitige Umwandlung in Lösung so schnell erfolgt, daß man sie nicht mehr nebeneinander nachweisen kann. Zum Nachweis würde man nämlich eine der Formen isolieren, d. h. aus der Lösung herausschaffen müssen, und die Folge wäre eine sofortige erneute Umwandlung bis zur vollständigen Aufzehrung der anderen Form.

Es gibt noch krassere Fälle, wo der Stoff in Lösung fast gar nicht leitet, also überhaupt keine Säure zu sein

scheint, aber mit zugefügtem Alkalihydroxyd ein stark leitendes Salz bildet. Ein Beispiel ist



Ersteres ist in freiem Zustande und in Lösung stabil, reagiert neutral; das zweite ist eine Säure, in freiem Zustande instabil; fügt man aber Alkali zu, so bildet sich das stabile Alkalisalz der zweiten Form, das Gleichgewicht wird gestört und die Gleichung verläuft vollständig im Sinne von links nach rechts. Solche Beispiele gibt es viele. Hantzsch, der sie am eingehendsten studiert hat, nennt solche Stoffe „Pseudosäuren“. Analog verhalten sich die Pseudobasen.

An dieser Stelle mögen noch die theoretisch interessanten „amphoteren Elektrolyte“ erwähnt werden. Wie Säuren  $\text{H}^+$ -Ion, Basen  $\text{OH}'$ -Ion abzuspalten vermögen, so gibt es Elektrolyte, die je nach Bedürfnis beides können, die Säuren gegenüber als Base, Basen gegenüber als Säure fungieren. Im Zustande der reinen Lösung wird man die gleichzeitige Dissoziation nicht erkennen können, da  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}'$  nur in solcher Menge nebeneinander existieren können, wie dem Dissoziationsgleichgewicht des Wassers,  $[\text{OH}'] \cdot [\text{H}^+] = 10^{-14}$ , entspricht. So bilden Amidosäuren mit  $\text{NaOH}$  leitende Natronsalze, mit  $\text{HCl}$  die sogenannten Chlorhydrate. Man hat sogar in einigen Fällen die beiden Dissoziationskonstanten aus der Hydrolyse der Verbindungen ermitteln können. So hat Asparaginsäure die saure Dissoziationskonstante  $7 \cdot 10^{-5}$ , die basische Dissoziationskonstante  $1,3 \cdot 10^{-12}$ .

### Komplexbildung in Lösung.

Wir haben bisher eine wichtige Frage immer nur nebenher berührt, nämlich: Welche Atome oder Atom-

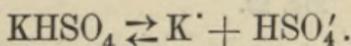
komplexe sind es, die von einem gegebenen Molekül in meßbaren Mengen abdissoziiert werden? Allgemein kann man wohl als sicher annehmen, daß jedes Molekül in jedem Zustande, fest, flüssig, gasförmig, gelöst, alle die Ionen bildet, die überhaupt denkbar sind, die meisten allerdings in unmeßbar kleiner Menge. So wird  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerfallen in die Ionen  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{O}^{--}$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{S}^{--}$ ,  $\text{HSO}_3^-$  usw.; uns interessieren aber hier nur diejenigen Ionen, die in nachweisbarer Menge entstehen. Außer den Ionen, die das Molekül für sich abzuspalten vermag, kann es durch Anlagerung von fremden Neutralteilen (Doppelsalz- oder Komplexsalzbildung) oder von anderen Molekülen gleicher Art (Polymerisation, Assoziation) wieder neue Moleküle bilden, die in der mannigfachsten Weise elektrolytisch zerfallen können. Bei dem polymerisierten  $\text{CdCl}_2$  haben wir in Bd. I, S. 121 eine Anzahl von Dissoziationsmöglichkeiten zusammengestellt.

Für die experimentelle Bestimmung der Dissoziationsweise ist die Überführungsmessung die einfachste Methode. So hat Hittorf gefunden, daß die Überführungszahl von  $\text{CdCl}_2$ -Lösungen nicht, wie bei den meisten anderen Salzen, nahezu unabhängig von der Konzentration ist, sondern sich mit ihr sehr erheblich ändert, bei hohen Konzentrationen sogar  $> 1$  wird. Er schloß mit Recht daraus, daß  $\text{CdCl}_2$  in konzentrierten Lösungen polymerisiert ist, und daß dabei Cd-haltige Anionen gebildet werden, wodurch das Cd mit zur Anode überführt wird. Finden wir ferner z. B., daß in einer Auflösung von  $\text{AgCl}$  in  $\text{KCN}$  das Ag mit zur Anode wandert, so erkennen wir daraus, daß es ebenfalls im Anion enthalten ist. — Lassen sich die Ionen in der Lösung in irgend einer Weise durch den Anblick erkennen, z. B. durch ihre Farbe, so kann man aus der Bewegungsrichtung der gefärbten Lösungen

häufig sofort die Art der Dissoziation sagen. Ein Beispiel unter vielen ist die auf S. 32 beschriebene Wanderung einer violetten, Permanganat enthaltenden Lösung zur Anode, die beweist, daß sich das Mangan in diesem Falle im Anion befindet; hier und in anderen ähnlichen Fällen kann man sich die Analyse der elektrolysierten Lösung schenken, durch die man sich in anderen, nicht ohne weiteres erkennbaren Fällen qualitativen Aufschluß über die Art der Dissoziation verschaffen muß.

Wir wollen im folgenden die wichtigsten Typen der sogenannten „Komplexsalze“ oder „Doppelsalze“ besprechen.

Die einfachsten derartigen Verbindungen sind die „sauren Salze“ oder „Metallsäuren“. Mischt man Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  miteinander, so erhält man in der Lösung das saure schwefelsaure Kalium,  $\text{KHSO}_4$ , das sich auch in festem Zustande gewinnen läßt. Da das Metall K elektropositiver ist, d. h. größere Neigung zur elektrischen Ladung hat als der Wasserstoff, lautet die Dissoziationsformel



Erst in verdünnten Lösungen beginnt auch das  $\text{H}^+$  sich in größeren Mengen abzusoziiieren. Man erkennt das sofort an der Leitfähigkeit; und zwar auf zweierlei Wegen. Erstens ist die Steigung der molekularen Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung so, daß man nach der auf S. 83 ff. gegebenen Regel die binäre Natur des Salzes erkennt; bei größeren Verdünnungen wird das Wachstum ein relativ stärkeres und erst bei großen Verdünnungen verhält es sich wie ein ternärer (in drei Ionen zerfallender) Elektrolyt. Fig. 22 zeigt einen Vergleich der Leitfähigkeit von  $\text{KHSO}_4$  mit derjenigen von  $\text{HCl}$  (Ordinaten der Kurven sind molekulare Leitfähigkeit, Abszisse die

Konzentration<sup>1)</sup>. Man sieht, daß die Richtung der Kurve von  $\text{KHSO}_4$  bei höheren Konzentrationen genau dieselbe

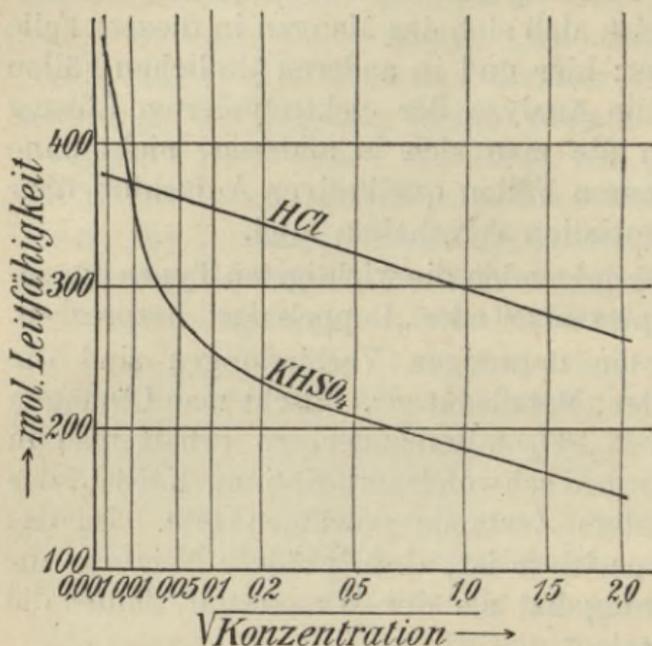


Fig. 22.

wird und die Steigerung eines ternären Elektrolyten annimmt. — Zweitens: Mischt man zwei Salze, z. B.

<sup>1)</sup> Hierbei ist ein zeichnerischer Kunstgriff angewendet worden, dessen man sich oft bedient. Wenn wir die Konzentrationen auf der Abszisse in einfacher Weise abgemessen hätten, so daß die Längen der Abszissen den Konzentrationen proportional geworden wären, so hätten wir entweder auf eine genaue Zeichnung verzichten oder die Figur sehr breit machen müssen. Hätten wir nämlich für die Konzentration 0,001 1 mm Abszissenlänge gewählt, so hätten wir die Figur 2 m breit machen müssen, um noch die Konzentration 2,0 mit auf die Figur zu bekommen. Deshalb haben wir für die Einheit der Abszissenlänge nicht die Konzentration selbst, sondern die  $\sqrt{\quad}$

ist wie diejenige des binären Elektrolyten  $\text{HCl}$ , daß die Steigerung zunimmt, wenn man in ein Verdünnungsgebiet gelangt, wo die  $\text{H}^+$ -Ionen in merkbarem Maße zu erscheinen beginnen, und daß bei hohen Verdünnungen die Kurve wieder gerade

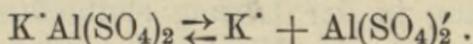
$K_2SO_4$  und  $Na_2SO_4$ , die sich nicht zu einem Komplexsalz vereinigen, so läßt sich die Leitfähigkeit der gemischten Lösung in einfacher Weise aus denjenigen der Komponenten berechnen; die spezifische Leitfähigkeit einer  $nK_2SO_4$ -Lösung ist 0,0718, diejenige einer  $nNa_2SO_4$ -Lösung 0,0508. Eine Lösung, die in bezug auf beide normal ist, müßte also die spezifische Leitfähigkeit 0,1226 haben (wenn wir von der gegenseitigen Dissoziationszurückdrängung absehen, vgl. S. 124). Finden wir eine ganz andere Zahl, so können wir daraus schließen, daß eine Vereinigung in der Lösung stattgefunden hat. So z. B. würde sich für eine Mischung von 0,5  $nK_2SO_4$  mit 0,5  $nH_2SO_4$  die spezifische Leitfähigkeit  $0,0393 + 0,1025 = 0,1418$  berechnen, während sie zu 0,105 gefunden wird.

Den sauren Salzen ganz analog sind die komplexen Säuren, nur daß hier das H das elektropositivere von den beiden im Komplexmolekül vorhandenen Metallen ist, also zuerst abdissoziiert wird. Gießt man Lösungen von

---

aus der Konzentration gewählt. Die an der Abszisse stehenden Zahlen sind jedoch die Konzentrationen selbst. Die senkrechte Linie bei 0,5 schneidet die HCl-Kurve bei 325, die  $KHSO_4$ -Kurve bei 210, d. h. bei der Konzentration 0,5 hat HCl die molekulare Leitfähigkeit 325,  $KHSO_4$  dagegen 210. — In diesem Falle ist auch ein zweiter Vorteil mit dieser Zeichenweise gewonnen. Hätten wir die Konzentrationen selbst aufgetragen, so hätten wir für HCl eine Kurve wie Figur 6 Bd. I, S. 103 bekommen, und eine kompliziertere Kurve für  $KHSO_4$ . Bei der vorliegenden Zeichnung ist aber die HCl-Kurve eine nahezu gerade Linie geworden, d. h. die molekulare Leitfähigkeit des HCl ist nahezu eine lineare Funktion von der  $\sqrt{}$  der Konzentration. Dadurch tritt die gleiche Richtung der beiden Kurven in Gebieten hoher Konzentration sehr viel deutlicher hervor, als wenn wir gekrümmte Linien hätten vergleichen müssen.

Goldchlorid,  $\text{AuCl}_3$ , und  $\text{HCl}$  zusammen, so bildet sich die Verbindung  $\text{HAuCl}_4$ , eine Säure. Ein Wesensunterschied gegenüber sauren Salzen liegt aber nicht vor, denn man kann sich ein Zwischending denken, z. B.  $\text{HPbCl}_3$ , wo beide Metalle, H und Pb, annähernd dieselbe Ionenbildungstendenz haben. — Ebensowenig herrscht ein Wesensunterschied zwischen den obengenannten komplexen Gebilden und den „Doppelsalzen“, nur daß bei letzteren sich statt der Säure ein Salz an der Komplexbildung beteiligt, z. B. beim Alaun



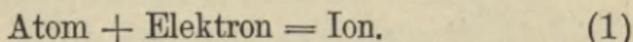
Die Vereinigung zweier oder mehrerer Salze zu komplexen Salzen ist eine sehr häufige Erscheinung; man wird nicht fehlgehen mit der Annahme, daß stets Komplexe auftreten, wo zwei Salze gemeinsam in Lösung sind, ganz ohne Rücksicht darauf, ob man diese Komplexe auch wirklich isolieren kann; denn die Isolierung kommt immer auf einen durch chemische Eingriffe erzeugten Niederschlag heraus, und die Zusammensetzung solcher Niederschläge erlaubt nicht ohne weiteres Schlüsse auf den Zustand der Lösung vor dem Eingriff.

Die Komplexbildung ist nicht auf die Fälle beschränkt, wo beide Teile Salze, Säuren oder Basen sind. Im Gegenteil, sehr viel häufiger entstehen Komplexe durch Anlagerung eines an sich neutralen, d. h. zur Dissoziation wenig befähigten Körpers an ein Salz oder an Säuren oder Basen. Besonders häufig kommen Komplexverbindungen vor, die  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  enthalten; ja auch Elemente können sich beteiligen, z. B. bei der Bildung von  $\text{KJ}_3$  aus  $\text{KJ} + \text{J}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (Mercurosulfat) aus  $\text{Hg} + \text{HgSO}_4$  (Mercurisulfat), usw. Das Ammoniak in Lösung ist nichts anderes als ein Komplex  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}$ , und

ähnlich ist es mit den Sauerstoffsäuren,  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  usw. Es ist nur eine Frage des Geschmacks, ob man nicht überhaupt alle unsere aus mehr als zwei Elementen gebildeten Stoffe als Komplexverbindungen auffassen will, die durch Anlagerung von Sauerstoff entstanden sind, z. B.  $\text{H}_2\text{S} + 4\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HClO}_3$  usw.

**Elektroaffinitätstheorie.** Es liegt sehr nahe, zu fragen, ob die Neigung der Salze, durch Anlagerung anderer Stoffe komplexe Verbindungen zu bilden, mit irgendwelchen anderen elektrochemischen Eigenschaften in Beziehung steht. Mit dieser Frage beschäftigt sich die von Abegg und Bodländer aufgestellte Elektroaffinitätstheorie.

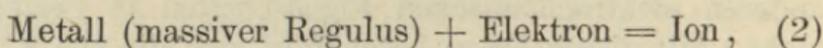
Die Elektroaffinität ist die Affinität zwischen Atom und Elektron, das Bestreben des Atoms zur Aufnahme einer elektrischen Ladung, d. h. zur Bildung eines Ions, oder präziser ausgedrückt, die freie Energie des Vorganges



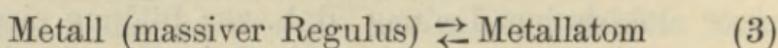
Wir haben zurzeit kein Mittel, die Elektroaffinität eines Atoms genau zu messen oder zu berechnen; denn wie bei jeder Reaktion, so ist auch hier die Konzentration der reagierenden Teile von einschneidender Bedeutung für die freie Energie, und über die Konzentration der freien Atome z. B. in einer Flüssigkeit wissen wir nichts. Freie Atome sind aber jedenfalls vorhanden; bringen wir Na-Metall in Wasser, so setzt es sich zu NaOH um, aber nicht vollständig, sondern bis zu einem Gleichgewicht, ebenso wie NaOH sicher bis zu demselben Gleichgewicht in  $2\text{Na} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$  zerfällt. Das Gleichgewicht hat aber eine solche Lage, daß die Menge der vorhandenen Na-Atome so klein ist, daß sie sich der Beobachtung vollkommen entziehen, wie die Erfahrung lehrt. Diese Konzentration der Na-Atome in einer Na-Salzlösung müßten

wir aber kennen, wenn wir die wahre Elektroaffinität des Natriums, d. h. das Gleichgewicht der Reaktion  $\text{Na} + \oplus \rightleftharpoons \text{Na}^+$  kennen lernen wollten.

Wir können uns aber ein ungefähres Bild von der Elektroaffinität der Elemente verschaffen, wenn wir die wahrscheinliche Annahme machen, daß die Haftintensität (Potential, Zersetzungsspannung) mit der Elektroaffinität parallel geht. Die Haftintensität ist die freie Energie der Reaktion



die wir durch die Potentialmessungen kennen; Gleich. (1) ist eine Teilreaktion von Gleichung (2), denn diese läßt sich in die Reaktionen (1) und (3):



zerlegen; die freie Energie der Reaktion (3) kennen wir leider nicht.

Nun können wir aus Analogie zu den elektrostatischen Gesetzen folgern, daß die Elektrizitätsmenge von 96540 Coulombs, die jedes Ion pro Wertigkeit trägt, um so fester gehalten wird, oder was dasselbe ist, daß die freie Energie der Reaktion (2), das Potential des Metalles, um so größer sein wird, erstens je größer das Volumen des Elektrizitätsträgers, das Atomvolumen ist, und zweitens je kleiner die Wertigkeit des Metalles ist; denn eine elektrische Ladung wird im allgemeinen um so schwerer aufgenommen (und nach Aufnahme um so leichter wieder abgegeben) werden, je mehr Elektrizität gleicher Polarität schon auf dem Atom angehäuft ist.

Man findet nun tatsächlich, daß im allgemeinen einwertige Metalle eine größere Elektroaffinität (Zersetzungsspannung) haben, als mehrwertige, und daß

unter gleichwertigen Metallen diejenigen mit dem größeren Atomvolumen auch die höhere Zersetzungsspannung haben. Folgende Reihe möge dies illustrieren:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Atomvol.	12	31	45	55	71

In derselben Reihenfolge nimmt auch die Affinität zum positiven Elektron zu. Diese Parallelität gilt zwar nicht ausnahmslos, aber im großen und ganzen. Wenn nun die Elektroaffinität um so größer ist, je größer das Volumen ist, so ist anzunehmen, daß sie vergrößert wird, wenn das Volumen durch Anlagerung fremder Stoffe vergrößert wird. Auch das ist durchweg richtig, wobei allerdings nicht zu vergessen ist, daß hierbei die Natur des angelagerten Stoffes eine wesentliche Rolle spielt; so wird die Anlagerung von O die Elektroaffinität negativer Ionen erhöhen, so daß z. B. in der Reihenfolge HCl, HClO, HClO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> das Anion an Negativität zunimmt; Anlagerung von NH<sub>3</sub> stärkt dagegen die Affinität positiver Ionen, wie denn NH<sub>4</sub><sup>+</sup> eine größere Haftintensität als H<sup>+</sup>, Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>+++</sup> eine größere als Pt<sup>+++</sup> hat. — Umgekehrt können wir schließen, daß ein Ion sich um so mehr nach Volumvermehrung durch Anlagerung sehnt, je kleiner seine eigene Elektroaffinität ist. Das ist ebenfalls die Regel; so verstärkt sich das schwache J'-Ion gerne durch Anlagerung von J<sub>2</sub> zu dem J'<sub>2</sub>-Ion (KJ<sub>3</sub>-Lösungen); in der Reihe J, Br, Cl, F verstärkt sich das Halogen durch Anlagerung von O (Bildungen von Oxyhalogensalzen oder -Säuren) um so leichter, hält es denn auch um so fester (d. h. die entstandene zusammengesetzte Verbindung ist um so beständiger), je schwächer negativ das Halogen selbst ist; während J und Br sehr beständige Sauerstoffverbindungen, KJO (Kaliumhypoiodit), KJO<sub>2</sub> (Jodit), KJO<sub>3</sub>

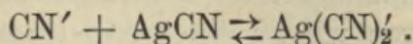
(Jodat),  $KJO_4$  (Perjodat), bilden, sind diejenigen des Cl schon unbeständig, und das stark negative F bildet sie überhaupt nicht mehr.

Wie bereits oben bemerkt, rekrutieren sich die angelagerten Stoffe aus allen möglichen Arten von Verbindungen, Salzen, Säuren, Basen, Elementen usw., die gerade in Lösung sind. Ein Spezialfall ist die Anlagerung eines gleichartigen Salzes, die Polymerisation. Ein Beispiel dafür haben wir schon in dem  $CdCl_2$  kennen gelernt, dessen Ionen sich dadurch verstecken, daß sie ein zweites Molekül  $CdCl_2$  anlagern. Diese Erscheinung dürfte allgemein sein, und wir werden nicht fehlgehen mit der Annahme, daß in allen konzentrierten Lösungen eines Salzes doppelte oder mehrfache Moleküle vorhanden sind, die dann ein oder mehrere Ionen abzuspalten vermögen. Dies kompliziert dann natürlich die Zahlen der Löslichkeit der Salze, und das wird die Ursache sein, weshalb man bisher keine einfachen Gesetzmäßigkeiten zwischen Löslichkeit der Salze und anderen Eigenschaften der Komponenten hat finden können.

Ein zweiter Spezialfall ist die Anlagerung von Salzen oder anderen Stoffen, die von Rechts wegen wenig löslich sind. Das KCN erhöht die Elektroaffinität seines Anions z. B. gern durch Anlagerung anderer Salze, z. B. von  $AgCN$  unter Bildung des Komplexes  $KAg(CN)_2$ , dessen Dissoziationsweise wir schon Bd. I, S. 71 kennen gelernt haben. Die Folge ist, daß das sonst in Wasser schwerlösliche  $AgCN$  leichtlöslich wird, wenn KCN zugegen ist. In gleicher Weise löst sich  $AgCl$  in starker  $NaCl$ -Lösung,  $Cu(OH)_2$  in  $NH_3$ -Lösung, und in ähnlicher Art gibt es Tausende von Beispielen.

Wie alle Reaktionen, so verläuft auch die Anlagerung

bis zu einem gewissen Gleichgewicht, z. B. die Anlagerung von



Die Gleichgewichtskonstante gibt ein Maß für die Beständigkeit des Komplexes insofern, als von ihr nach der Formel von van 't Hoff (Bd. I, S. 40) die freie Energie der Komplexbildung abhängt. Man nennt sie deshalb auch die „Beständigkeitskonstante des Komplexes“. So löst sich AgCl in  $\text{NH}_3$ -Lösung unter Bildung einer Komplexverbindung  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ , die in die Ionen  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2' + \text{Cl}'$  zerfällt. Das Ion  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2'$  ist aber weiter zum Teil in die Bestandteile  $\text{Ag}' + 2 \text{NH}_3$  zerfallen, und die Konstante dieser Reaktion ist

$$k = \frac{[\text{Ag}'] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2']} = 6,8 \cdot 10^{-8},$$

d. h. auf ein komplexes Ion kommen  $6,8 \cdot 10^{-8}$  freie  $\text{Ag}'$ -Ionen. Eine Methode, die Komplexkonstanten und gleichzeitig die stöchiometrische Zusammensetzung des Komplexes in der Lösung zu bestimmen, hat Bodländer angegeben. Man bestimmt die Löslichkeit von AgCl in  $\text{NH}_3$ -Lösungen verschiedener Konzentration, außerdem das Potential einer Ag-Elektrode gegen Lösungen, die gleichviel AgCl und verschiedene Mengen  $\text{NH}_3$  enthalten, sowie gegen solche, die gleichviel  $\text{NH}_3$  und verschiedene Mengen AgCl enthalten; die Potentialmessungen geben nach der Nernstschen Formel die  $\text{Ag}'$ -Konzentrationen (vgl. S. 60). Die rechnerische Kombination der drei Versuchsreihen ergibt die gesuchten Größen.

### Lösungen von Gemischen.

Wir kommen jetzt zu den für die analytische Chemie besonders wichtigen Fällen, wenn zwei Salze mit einem

gemeinsamen Ion in derselben Lösung sind, ohne daß eine merklich umfangreiche Vereinigung zu Komplexen stattfindet. Fügen wir zu einer KCl-Lösung, die gemäß der Formel

$$k_1[\text{KCl}] = [\text{K}'] \cdot [\text{Cl}']$$

im Dissoziationsgleichgewicht ist ( $k_1$  die Dissoziationskonstante), NaCl hinzu, so erhöhen wir dadurch die  $\text{Cl}'$ -Konzentration und stören das Gleichgewicht. Da  $k_1$  konstant bleiben muß, so wird durch den Zusatz die Dissoziation so weit zurückgedrängt, bis obige Gleichung wieder gilt (vgl. Bd. I, S. 117). Das gleiche passiert dem NaCl, d. h. zwei Salze mit einem gemeinsamen Ion drängen im allgemeinen gegenseitig ihre Dissoziation zurück. Nur in dem einen Fall bleibt die gegenseitige Beeinflussung aus, wenn die beiden ineinandergelassenen Lösungen in bezug auf  $\text{Cl}'$ -Ion isohydrisch sind, d. h. gleiche  $\text{Cl}'$ -Konzentration haben; vgl. darüber Bd. I, S. 117.

Wegen der großen Wichtigkeit dieser Vorgänge wollen wir einige Beispiele genauer betrachten.

Die Fällung von Metallsalzlösungen durch Basen kommt dadurch zustande, daß durch das Zusammenreffen der Metallionen mit den  $\text{OH}'$ -Ionen in derselben Lösung das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Metallhydroxydes überschritten wird. Die Löslichkeit des Magnesiumhydroxydes gehorcht z. B. der Massenwirkungsformel (Bd. I, S. 119)

$$L = [\text{Mg}'''] \cdot [\text{OH}']^2 .$$

$L$  ist das Löslichkeitsprodukt und eine Konstante. Fügen wir zu der gesättigten  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Lösung  $\text{OH}'$ -Ionen hinzu, so wird das Löslichkeitsprodukt überschritten, die Dissoziation geht zurück, es bildet sich undissoziiertes

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ , und da die Lösung schon in bezug auf dieses gesättigt ist, muß das neugebildete ausfallen. Eine Fällung tritt auch ein, wenn wir zu einer beliebigen Mg-Salzlösung  $\text{OH}'$ -Ionen in genügender Menge zusetzen;  $\text{Mg}''$  und  $\text{OH}'$  können eben in einer größeren Menge, als dem Löslichkeitsprodukt entspricht, nicht nebeneinander existieren, und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  fällt aus. Je schwächer aber die zugesetzte Base, d. h. je kleiner die hinzugesetzte  $\text{OH}'$ -Menge ist, desto weniger liegt die Gefahr vor, daß das Löslichkeitsprodukt überschritten wird.

Setzen wir ferner zu einer wässrigen  $\text{CaCl}_2$ -Lösung  $\text{NaOH}$  in genügender Menge, so wird das Löslichkeitsprodukt des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  überschritten und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fällt als weißer Niederschlag aus; fügen wir dagegen eine  $\text{NH}_3$ -Lösung hinzu, die nach S. 111 wenig  $\text{OH}'$ -Ionen enthält, so bleibt die Fällung aus. Das Löslichkeitsprodukt des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ist kleiner als dasjenige des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , hier genügt schon der Zusatz von  $\text{NH}_3$  zur Überschreitung desselben, d. h. zur Fällung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  aus einer  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Fügt man aber  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu, wodurch die Dissoziation des  $\text{NH}_4\text{OH}$  nach S. 124 zurückgedrängt wird, so unterbleibt auch hier die Fällung. Es wird nützlich sein, diese Beispiele genauer durchzurechnen.

Kalziumhydroxyd: Die Löslichkeit des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ist 1,62 g pro Liter bei  $20^\circ$ . Das Äquivalentgewicht des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ist  $\frac{74}{2} = 37$ , die Löslichkeit also 0,0438 Äquivalente pro Liter. Das  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ist nun in so verdünnter Lösung fast vollständig in die Ionen  $\text{Ca}'' + 2 \text{OH}'$  zerfallen, so daß wir ohne großen Fehler setzen können  $[\text{Ca}''] = [\text{OH}'] = 0,0438$ .

Das Löslichkeitsprodukt des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ist demnach:

$$L = [\text{Ca}''][\text{OH}']^2 = (0,0438)^3 = 8,4 \cdot 10^{-5}.$$

In einer  $\frac{1}{10}$  normalen  $\text{CaCl}_2$ -Lösung ist die Konzen-

tration der  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen etwa 0,074 normal<sup>1)</sup>. Der Höchstgehalt an  $\text{OH}'$  darf also  $\sqrt{\frac{8,4 \cdot 10^{-5}}{0,074}} = \sqrt{1,134 \cdot 10^{-3}}$  = 0,0336 n betragen, ohne daß  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ausfällt. Eine solche  $\text{OH}'$ -Konzentration hat aber selbst eine hochkonzentrierte  $\text{NH}_3$ -Lösung nicht, so daß wir der  $\frac{1}{10}$  n  $\text{CaCl}_2$ -Lösung sehr viel  $\text{NH}_3$  zusetzen können, ohne daß  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ausfällt. Eine etwa 0,04 normale  $\text{KOH}$ -Lösung hat dagegen eine  $\text{OH}'$ -Konzentration von dieser Größenordnung, sie wird also die Fällung des Kalkhydrates soeben hervorrufen.

Magnesiumhydroxyd: Die Löslichkeit ist  $9,10^{-3}$  g pro Liter, d. i.  $0,77 \cdot 10^{-4}$  Äquivalente. Löslichkeitsprodukt ist also etwa  $0,46 \cdot 10^{-12}$ . In einer 0,1  $\text{MgCl}_2$ -Lösung ist die  $\text{Mg}^{++}$ -Konzentration (wieder aus der Leitfähigkeit berechnet) etwa 0,074, d. h. die  $\text{OH}'$ -Konzentration darf, wenn keine Fällung stattfinden soll, den Wert

$$\sqrt{\frac{0,46 \cdot 10^{-12}}{0,074}} = \sqrt{6,2 \cdot 10^{-12}} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ nicht überschreiten.}$$

Solche  $\text{OH}'$ -Konzentration weist aber schon eine sehr verdünnte  $\text{NH}_3$ -Lösung auf.

Wir wollen zunächst berechnen, wie stark eine reine  $\text{NH}_3$ -Lösung sein muß, um  $2,5 \cdot 10^{-6}$   $\text{OH}'$ -Ionen zu enthalten. Die Dissoziationskonstante des  $\text{NH}_3$  ist nach

$$\text{Seite 111: } k = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}']}{[\text{NH}_3]} = 2,3 \cdot 10^{-5}.$$

Ist  $\text{OH}' = 2,5 \cdot 10^{-6}$ , also auch  $\text{NH}_4^+$ , und ist die gesuchte Gesamtmenge an Ammoniak  $x$ , so haben wir

<sup>1)</sup> Die Ionenkonzentration ist aus den Leitfähigkeiten,  $A_{0,1} = 87,9$ ,  $A_0 = 119$ ,  $\alpha = \frac{87,9}{119} = 0,74$  berechnet, nach S. 81 also nicht genau richtig; da wir die genaue Ionenkonzentration nicht kennen, sehen wir in unserer Rechnung von dem Fehler ab.

$$2,3 \cdot 10^{-5} \cdot (x - 2,5 \cdot 10^{-6}) = 6,2 \cdot 10^{-12}$$

$$x = 2,78 \cdot 10^{-6},$$

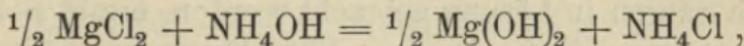
d. h. die Fällung des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  beginnt schon, wenn wir die 0,1 n  $\text{MgCl}_2$ -Lösung in bezug auf  $\text{NH}_3$   $2,8 \cdot 10^{-6}$  normal machen könnten.

Eine zweite Übungsrechnung soll uns die Frage beantworten, wie vollständig die Fällung ist, d. h. wieviel  $\text{Mg}^{++}$  wir in Lösung behalten, wenn wir mit  $\text{NH}_3$  fällen und hinterher so viel  $\text{NH}_3$  zugeben, daß die Lösung in bezug auf dieses 0,1 normal wird. Eine 0,1 n  $\text{NH}_3$ -Lösung würde, wenn kein  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zugegen wäre, an  $\text{OH}'$ -Ionen enthalten:

$$23 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1 = [\text{OH}']^2 = 2,3 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{OH}'] = 1,5 \cdot 10^{-3}.$$

Nun ist aber durch die Fällung  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entstanden, entsprechend der Reaktionsformel



welches die Dissoziation des  $\text{NH}_4\text{OH}$  zurückdrängt. Da die Lösung in bezug  $\text{MgCl}_2$  0,1 äquivalent war, ist sie in bezug auf  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 n geworden. Eine solche Lösung enthält aber (aus den Leitfähigkeiten berechnet:

$$\frac{A_{0,1}}{A_0} = \frac{110,7}{130,1} = 0,85) \quad 0,085 \text{ Mol } \text{NH}_4\text{-Ionen}^1). \quad \text{Wir}$$

haben also zu setzen

$$23 \cdot 10^{-6} = k = \frac{[\text{NH}_4][\text{OH}']}{\text{NH}_3} = \frac{0,085 \cdot \text{OH}'}{0,1 - [\text{OH}]}$$

<sup>1)</sup> Genau genommen etwas weniger, weil je das anwesende  $\text{NH}_4\text{OH}$  die Dissoziation des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ebenfalls zurückdrängt; da aber die Konzentration der dem  $\text{NH}_3$  entstammenden  $\text{NH}_4$ -Ionen sehr klein ist, ist die Korrektur unnötig, weil zu klein.

$$23 \cdot 10^{-6} (0,1 - [\text{OH}']) = 0,085 [\text{OH}']$$

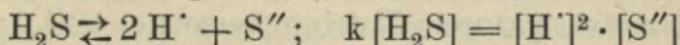
$$[\text{OH}'] = 2,7 \cdot 10^{-5}.$$

Unsere gefällte und mit  $\text{NH}_3$  im Überschuß versetzte Lösung enthält also  $2,7 \cdot 10^{-5}$   $\text{OH}'$ -Ionen.  $[\text{OH}']^2$  ist also  $7,3 \cdot 10^{-10}$ , und da das Löslichkeitsprodukt des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$   $0,46 \cdot 10^{-12}$  ist, so bleibt  $\text{Mg}''$  in einer Konzentration von 0,00063 Äquivalenten gleich etwa 0,0077 g in Lösung. Die Fällung ist also um etwa 0,7% unvollständig, und zwar kommt das nur von der Anwesenheit des durch die Reaktion gebildeten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , das die Dissoziation des  $\text{NH}_4\text{OH}$  zu sehr zurückdrängt. Wäre  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nicht vorhanden oder könnte es dauernd entfernt werden, so würde die Endlösung  $1,5 \cdot 10^{-3}$   $\text{OH}'$  enthalten, und die Ausfällung würde bis zu einer  $\text{Mg}''$ -Konzentration von etwa  $0,2 \cdot 10^{-6}$  vollständig werden. Man muß also für die quantitative Magnesiumfällung eine stärkere Base wählen.

Daß  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und die meisten anderen Hydroxyde durch Säuren in Lösung gebracht werden, ergibt sich aus Obigem von selbst. In einer Säurelösung von beispielsweise 0,01 n  $\text{H}'$ -Konzentration können  $\text{OH}'$ -Ionen gemäß der Dissoziationskonstanten des Wassers  $= 10^{-14}$  (vgl. Bd. I, S. 84) nur in einer Konzentration von  $10^{-12}$  vorhanden sein.  $[\text{OH}']^2$  ist also  $10^{-24}$ , und das Hydroxyd eines zweiwertigen Metalles muß schon ein Löslichkeitsprodukt von etwa derselben Größenordnung haben, um der lösenden Kraft der Säure zu widerstehen.

Ähnlich lehrreich ist in diesem Zusammenhang die Fällung von Schwermetallen durch Schwefelwasserstoff. Gefällt werden durch  $\text{S}''$ -Ionen (d. h. ihre Sulfide sind schwer löslich) die Metalle Hg, Pb, Ag, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Sn, Ni, Co, Mn, Zn, Fe, Cr. Die Sulfide von Hg, Pb, Ag, Pt, Au, Bi, Cu, As, Sb, Sn sind schwer

löslich, bei ihnen genügen schon sehr kleine  $S''$ -Ionenkonzentrationen, um die Fällung zu erzeugen; auch wenn die Lösung sauer ist, wenn also die Dissoziation der  $H_2S$  durch die  $H'$ -Ionen der Säure stark zurückgedrängt ist, wird die Fällung nicht verhindert, und dementsprechend lösen sich die genannten Sulfide, wenn einmal gefällt, nicht wieder in Säure auf. Von diesen Metallen haben aber As, Sb und Sn die Neigung, Komplexionen zu bilden; setzt man Ammoniumsulfid hinzu, so bilden sich die komplexen Anionen  $SnS_3'''$ ,  $AsS_3'''$  und  $SbS_3'''$ , deren Alkalisalze leicht löslich sind, d. h. die drei Sulfide lösen sich in  $(NH_4)_2S$ , ebenso wie diejenigen von Au und Pt. Die Löslichkeitsprodukte der Metalle Cd und Zn sind nicht so klein; wird in ihre neutralen oder sehr schwachsauren Salzlösungen  $H_2S$  eingeleitet, so wird zwar das Löslichkeitsprodukt überschritten, so daß sie ausfallen, nicht aber in stark säurehaltigen Lösungen, in denen die  $S''$ -Konzentration entsprechend der Gleichgewichtsformel



durch die vielen  $H'$ -Ionen stark verringert ist. Dementsprechend lösen sich diese Sulfide in stärkeren Säuren auch wieder auf<sup>1)</sup>. Man stumpft deshalb bei der Fällung von Cd die freie Säure während des Durchleitens des  $H_2S$  fortwährend mit  $Na_2CO_3$  ab; für die Fällung von Zn macht man die Lösung äußerst schwach sauer, indem man  $CH_3COOH$  zusetzt und die Dissoziation derselben durch  $CH_3COONa$ -Zusatz zurückdrängt; die bei der Reaktion freiwerdende starke Säure kann wegen des Vorhandenseins des Azetats nicht viel  $H'$ -Ionen in der Lösung bilden.

<sup>1)</sup> Falls Metalle nicht als Sulfide, sondern als Sulfhydrate ausfallen, kommt die Konzentration der  $HS'$ -Ionen ( $H_2S \rightleftharpoons H' + HS'$ ) in Betracht; das Resultat obiger Überlegung wird dadurch qualitativ aber nicht geändert.

Die Löslichkeitsprodukte der Sulfide von Ni, Co, Mn usw. sind noch größer; eine reine  $H_2S$ -Lösung hat nicht genug  $S^{2-}$ -Ionen, daß sie überschritten würden; zu ihrer Fällung muß man  $S^{2-}$ -reichere Lösungen nehmen, z. B. die Alkalisulfide, die stark dissoziiert sind. Die Alkalisulfide haben hier gleichzeitig dieselbe Funktion wie das Natriumazetat bei der Zinkfällung, sie lassen keine  $H^+$ -Ionen in größerer Menge aufkommen (vgl. gegenseitige Austreibung von Säuren S. 145).

Außer diesen und anderen analytischen Beispielen gibt es noch viele Fälle in der Chemie, wo die Dissoziationszurückdrängung eine Rolle spielt; sie tut es bei jeder Reaktion, ob die betr. Ionen selbst sich an der Reaktion beteiligen, oder ob die Ionen, wie  $H^+$  und  $OH^-$ , eine katalytische Wirkung auf die Reaktionen ausüben. So wird z. B. die Zuckerinversion (Bd. I, S. 112) durch  $H^+$ -Ionen katalytisch beschleunigt. Eine reine Essigsäurelösung wird infolgedessen die Inversion stärker beschleunigen, als eine mit essigsauerm Natrium versetzte, weil das stark dissoziierte Natriumazetat infolge seiner vielen  $CH_3COO^-$ -Anionen die Dissoziation der Essigsäure zurückdrängt.

Ein wichtiges Beispiel dieser Art ist die Auflösung von Metallen oder sonstigen Stoffen durch Säuren. Metalle werden durch Säuren nur dann aufgelöst, wenn das Potential des Metalles gegen die Lösung größer ist, als dasjenige des gasförmigen  $H_2$ . Die Potentiale sind gemäß der Nernstschen Formel (Bd. I, S. 146) abhängig von der Konzentration der Ionen. Die Auflösung tritt nur dann ein, wenn

$$E_I = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{c_1} > E_{II} = RT \ln \frac{P_H}{C_H}$$

ist, worin  $E_I$  das Potential,  $n_1$  die Wertigkeit,  $P_1$  die

Lösungstension,  $c_1$  die Ionenkonzentration des zu lösenden Metalles sind und die mit dem Index H versehenen Buchstaben die entsprechenden Größen für Wasserstoff bedeuten. Hat der  $H_2$  an dem betreffenden Metall eine Überspannung (Bd. I, S. 174), so ist dieselbe der rechten Seite obiger Gleichung als Addend zuzufügen. Dasselbe Metall kann sich in einer Lösung von bestimmter Metallionenkonzentration stürmisch auflösen, wenn eine starke Säure zugegen ist, in ebensolcher Lösung gar nicht, wenn die Säure schwach ist. Andererseits kann dieselbe Säure, die in einer von Metallionen freien Lösung das Metall angreift, unwirksam werden, wenn schon Ionen des Metalles in der Lösung vorhanden sind. Auch kann eine Säure dadurch unwirksam gemacht werden, daß man ein Salz mit gleichem Anion hinzusetzt. Die hier vorliegenden Verhältnisse dürften am besten durch die Durchrechnung eines Beispielles beschrieben werden.

Wir wollen die Säurekonzentration berechnen, die zur Auflösung des Zinkes nötig ist, und zwar wollen wir als Ausgangslösung eine 0,3 n  $ZnSO_4$ -Lösung betrachten, die in bezug auf  $Zn^{++}$ -Ionen etwa die Äquivalentkonzentration 0,1 hat; das Potential (Wasserstoff = 0, Bd. I, S. 149) des Zn gegen diese Lösung ist, da  $RT = 0,058$  und  $n = 2$  ist:

$$E_1 = 0,770 - 0,029 \log 0,1 = 0,770 + 0,029 = 0,8 .$$

Zur Abscheidung des  $H_2$  aus der Lösung ist ein Potential von

$$E_H = \eta - 0,058 \log C_H = 0,7 - 0,058 \log C_H$$

nötig, da  $\eta = 0,7$  die Überspannung des Wasserstoffs am Zink ist.  $E_H$  muß  $<$  oder höchstens =  $E_1$  sein, damit das Zn gelöst werde; im Falle der Gleichheit ergibt sich:

$$0,8 = 0,7 - 0,058 \log C_H; \\ -0,1 = 0,058 \log C_H; -1,724 = \log C_H; C_H = 0,019.$$

Die Lösung muß in bezug auf  $H^+$  also mindestens die Konzentration 0,019 haben, um Zink aufzulösen; das hat eine HCl-Lösung von ungefähr der Konzentration 0,02 n. Schwächere Säurelösungen wirken auf Zink nicht mehr ein, wenn schon 0,3 n Zn-Salz in der Lösung ist. Eine 0,03n HCl würde somit noch lösend wirken, und um sie daran zu hindern, müßten wir durch Zusatz von etwa 0,5 n NaCl die Dissoziation der HCl zurückdrängen; das läßt sich durch eine etwas umständlichere Rechnung ebenfalls leicht zeigen.

Anstatt dieser Rechnung wollen wir den Weg andeuten, wie man zu einer Formel gelangt, welche die gegenseitige Dissoziationsbeeinflussung zweier binärer Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion angibt, deren Dissoziationskonstanten bekannt sind, z. B. einer Säure und eines Salzes derselben. Das Anion sei A, die Kationen H und M; die Konzentration der Säure HA sei  $c_1$ , diejenige von AM sei  $c_2$ , ihre Dissoziationskonstanten  $K_1$  und  $K_2$ . Dann ist

$$K_1 = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+][A^-]}{c_1 - [H^+]}; \quad K_2 = \frac{[M^+][A^-]}{c_2 - [M^+]}; \\ [A^-] = \frac{K_1(c_1 - [H^+])}{[H^+]} = \frac{K_2(c_2 - [M^+])}{[M^+]}$$

Ferner ist auch, weil gleichviel Kationen und Anionen in der Lösung sein müssen,

$$[A^-] = [H^+] + [M^+]; \quad [M^+] = \frac{K_1(c_1 - [H^+])}{[H^+]} - [H^+].$$

Setzen wir diesen Wert von  $[M^+]$  in die vorletzte Gleichung ein, so erhalten wir nach einiger Umformung

eine Gleichung dritten Grades für  $[H]$ , die sich lösen läßt.

Bei der obigen Berechnung der Auflösung des Zinks haben wir angenommen, daß der Wasserstoff als  $H_2$  entwickelt werden soll, was durch die Überspannung erschwert wird. Die fällt natürlich fort, wenn man es nicht zur  $H_2$ -Entwicklung kommen läßt, sondern den  $H$  in statu nascendi durch irgend ein Mittel entfernt. Das kann man z. B. erreichen, wenn man Sauerstoff einleitet; dadurch wird die freie Energie der Auflösungsreaktion nicht nur insofern erhöht, daß die Überspannung fortfällt, sondern die Vereinigung von  $H$  mit dem  $O$  erzeugt an sich noch einen Energiebetrag, so daß die Auflösung mit einer Energieentwicklung von 2 Volt geschieht.

Ein weiterer Umstand, der die Auflösungsenergie erhöhen kann, ist, wie aus der Nernstschen Formel hervorgeht, eine stetig klein bleibende Konzentration der Metallionen. Löst man z. B. Gold oder Silber in Zyankali, so entstehen durch die Auflösung nur äußerst wenig Metallionen, vielmehr treten beide Metalle in ein komplexes Anion ein. Die Komplexkonstante des Anions (S. 123) ist sehr groß, so daß stets die Konzentration der Metallionen in der Lösung äußerst klein ist. Dies allein ermöglicht überhaupt die Auflösung der beiden sehr edlen Metalle  $Ag$  und  $Au$  in der außerdem noch alkalischen, d. h. infolge der Hydrolyse mehr  $OH'$ - als  $H'$ -Ionen enthaltenden  $KCN$ -Lösung. Bekanntlich ist diese Auflösung industriell von größter Wichtigkeit. Wenn man nun noch Luft einleitet, die den Wasserstoff im Augenblick des Entstehens oxydiert, so kann die Auflösung trotz der kleinen Lösungstension der Metalle und trotz der kleinen  $H'$ -Ionenkonzentration eine sehr lebhaft werden.

Bei der gegenseitigen Dissoziationszurückdrängung zweier gleichioniger Elektrolyte entstehen, wie wir sahen, undissoziierte Moleküle. Es kann nun vorkommen, daß dadurch die Lösung in bezug auf die Moleküle übersättigt wird, so daß eine Abscheidung eintritt. Das wird immer der Fall sein, wenn die Lösung schon vor der Vermischung an einem der beiden Salze gesättigt war. Wir kommen so zu der wichtigen und von uns schon mehrfach erwähnten (z. B. Bd. I, S. 119 und dieser Bd., S. 125) Löslichkeitserniedrigung: Fügt man der gesättigten Lösung eines Salzes ein anderes Salz hinzu, das mit dem ersten ein Ion gemeinsam hat, so wird dadurch ersteres weiter ausgefällt, d. h. seine Löslichkeit wird vermindert.

Eine allgemeine Formel für die Löslichkeitsverminderung kann man durch einen ziemlich umständlichen Rechnungsweg erhalten. Einfacher wird die Rechnung, wenn man binäre Elektrolyte in so verdünnter Lösung betrachtet, daß man sie als vollkommen dissoziiert ansehen kann, also bei sehr schwerlöslichen Salzen, und wenn man die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes voraussetzt, was bei verdünnten Lösungen erlaubt ist.

Ist  $L$  z. B. das Löslichkeitsprodukt des  $\text{AgCl}$  ( $= 10^{-10}$  bei  $17^\circ$ ), so ist

$$L = 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Machen wir nun durch Zusatz von  $\frac{1}{1000}$  Mol  $\text{KCl}$  pro Liter die Konzentration  $[\text{Cl}^-] = 0,001$ , so ist diejenige des  $[\text{Ag}^+]$ , d. h. die nunmehrige Löslichkeit,  $10^{-7}$ , sie ist also von  $10^{-5}$  auf  $10^{-7}$  gesunken.

In der Technik hat man es meist mit weniger schwerlöslichen Salzen zu tun. Man bekommt z. B. bei der Chloralkalielektrolyse fast stets eine  $\text{NaCl}$ -haltige Natron-

lauge. Dampft man die Lauge ein, so fällt das NaCl fast vollkommen aus, weil das in großer Menge vorhandene NaOH die Löslichkeit des NaCl stark erniedrigt. Wie groß in solchen Fällen der Unterschied sein kann, zeigt folgendes Beispiel: 100 g reines Wasser lösen 36,4 g KCl; 100 g mit  $MgCl_2$  gesättigtes Wasser dagegen nur 0,8 g.

Von theoretischem Interesse ist noch die Frage, was geschieht, wenn zwei schwerlösliche Salze, z. B. AgCl und AgBr, mit Wasser in Berührung kommen. Wie groß wird dann die Löslichkeit eines jeden sein? Die Löslichkeitsprodukte der beiden Stoffe seien  $L_{Cl}$  und  $L_{Br}$ , dann ist

$$L_{Cl} = [Ag'] \cdot [Cl']; \quad L_{Br} = [Ag'] \cdot [Br'];$$

$$[Cl'] : [Br'] = L_{Cl} : L_{Br},$$

d. h. die Ionenkonzentrationen in der an den beiden Salzen gesättigten Lösung verhalten sich wie die Löslichkeitsprodukte. Findet man Abweichungen von dieser Formel, so kann man schließen, daß die beiden Stoffe kein einfaches Gemisch in festem Zustande darstellen, sondern auf irgend eine Art miteinander reagieren, z. B. ein isomorphes Gemisch bilden.

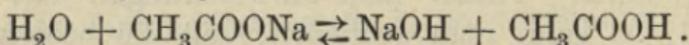
Erhöht werden muß die Löslichkeit, wenn man zu der gesättigten Lösung des schwerlöslichen Salzes, z. B. AgCl, ein Salz, z. B.  $KNO_3$ , hinzusetzt, welches mit dem ersteren kein Ion gemeinsam hat. Man bekommt in der Lösung  $Ag'$ - und  $NO_3'$ -Ionen nebeneinander, und diese müssen sich zum Teil zu undissoziiertem  $AgNO_3$  vereinigen, soweit es dem Dissoziationsgleichgewicht dieses Salzes entspricht; desgleichen bilden sich KCl-Moleküle, und da so die Ionen  $Ag'$  und  $Cl'$  verringert werden, muß neues AgCl in Lösung gehen, bis das Löslichkeitsprodukt desselben wieder erreicht ist. Je kleiner die Dissoziations-

konstante der neuentstandenen Salze ist, desto größer muß die Löslichkeitserhöhung werden. Man hat so einen neuen Gesichtspunkt, von dem aus man die auf S. 128 besprochene Auflösung von Metallsalzen schwacher Säuren, z. B. von Sulfiden, durch stärkere Säuren verstehen kann.

### Hydrolyse.

Wie wir Bd. I, S. 79 sahen, ist die Neutralisation keine vollständig verlaufende Reaktion, sondern es bleiben stets unverbundene Base und Säure übrig, d. h. das Salz ist z. T. hydrolytisch zerfallen. Wie stark der Zerfall ist, kommt auf die Dissoziationskonstanten von Säure und Base an, und wir haben in Bd. I, S. 81 gelernt, wie man die Hydrolyse aus diesen Konstanten berechnen kann.

In einer Lösung von essigsauerm Natron lautet die Formel der Hydrolyse:



Nun ist NaOH eine starke Base, also stark dissoziiert,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  eine schwache Säure, also weniger dissoziiert, und die Folge ist, daß sich in der Lösung mehr  $\text{OH}'$ -Ionen als  $\text{H}'$ -Ionen befinden, d. h. die Lösung reagiert alkalisch. Wir wollen berechnen, wie stark alkalisch z. B. eine 0,1 n KCN-Lösung sein mag. Die Hydrolyse des Zyankaliums beträgt bei  $25^\circ$  1,12%, d. h. von 0,1 Mol KCN sind 0,00112 Mol zerfallen. Es gilt die Gleichung

$$\frac{[\text{KOH}] \cdot [\text{HCN}]}{[\text{KCN}]} = \frac{1,23 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 1,23 \cdot 10^{-5}.$$

Die Dissoziationskonstante der Blausäure ist

$$\frac{[\text{H}'] \cdot [\text{CN}']}{[\text{HCN}]} = 13 \cdot 10^{-10}.$$

Die KOH ist dagegen bei dieser Verdünnung so gut wie vollkommen dissoziiert, d. h. die Konzentration der OH'-Ionen wird nicht viel unter 0,00112 Mol/Liter betragen. Die KCN-Lösung ist also merklich alkalisch. Ist die Base stark und die Säure schwach, so gibt die Hydrolyse direkt die Konzentration der OH'-Ionen, die Alkalität, an; ist die Base schwach und die Säure stark, so gibt sie die Konzentration der H'-Ionen an. Am stärksten wird die Hydrolyse sein, wenn beide, Base und Säure, schwach sind.

Man kann dabei häufig einen fast vollkommenen Zerfall beobachten, wenn eine der beiden Produkte bei der Entstehung sofort wieder aus der Lösung verschwindet, entweder durch Ausfallen, wenn er schwer löslich ist, oder durch Verdampfen, wenn er flüchtig ist. So zerfällt Silberborat unter Abscheidung von  $\text{Ag}_2\text{O}$ , Ferriazetat beim Kochen vollkommen in  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und Säure. Dreiwertige Metalle sind, weil sie am schwächsten elektroaffin sind (S. 119), am geneigtesten zur Hydrolyse, und in den Wismut-Salzen kennen wir aus der Analyse Stoffe, die beim Verdünnen stets Oxyd ausscheiden. Der steigende Einfluß des Verdünnens auf die Hydrolyse entspricht dem Massenwirkungsgesetz, weil Wasser an der Reaktion beteiligt ist. Fälle, wo durch Flüchtigkeit des einen Hydrolysenproduktes der Zerfall ein vollkommener wird, kennen wir viele; der Geruch nach Blausäure verrät die Hydrolyse des KCN, verrät auch gleichzeitig, daß das eine Produkt verdampft. Desgleichen der Geruch nach Ammoniak, der den Ammoniaksalzen eigentümlich ist.

Wir wollen noch kurz die Methoden skizzieren, die zur experimentellen Messung der Hydrolyse dienen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Kritische Beleuchtung der Methoden s. Ley, Zeitschr. f. physik. Chem. 30, S. 193 (1899).

Zunächst kann die einfache Titrierung der Lösung mit Lackmustinktur als Indikator, deren Farbumschlag sehr scharf die Neutralität anzeigt, ein Bild der Hydrolyse geben, falls infolge derselben die Lösung des Salzes sauer oder basisch reagiert, falls also Säure und Base des Salzes sehr verschiedene Dissoziationskonstanten haben. — Ferner kann man mit Hilfe aller Reaktionen, die die Anwesenheit von  $H'$  oder  $OH'$  verraten, die Hydrolyse erkennen, z. B. durch die katalytische Wirkung der  $H'$ -Ionen auf die Zuckerinversion, oder den Esterzerfall (Bd. I, S. 112), diejenige der  $OH'$ -Ionen auf die Verseifung (Bd. I, S. 82 und 113) u. a. Da die Reaktionsgeschwindigkeit in diesen Fällen der Konzentration der katalytisch beschleunigenden Ionen proportional ist, so gibt der Versuch ein quantitatives Bild von der Hydrolyse.

Die wichtigste Meßmethode der Hydrolyse bietet aber die Leitfähigkeit. Wie wir S. 83 gesehen haben, ist die Differenz der Leitfähigkeit bei zwei Verdünnungen eine konstante Größe, unabhängig von der Natur des Salzes, nur abhängig von der Wertigkeit der Ionen. So ist  $A_{1024} - A_{32}$  bei  $MgSO_4$  und allen übrigen ähnlichen Salzen ( $CaSO_4$ ,  $ZnSO_4$  usw.) gleich etwa 40. Berylliumsulfat,  $BeSO_4$ , das im übrigen dem  $MgSO_4$  sehr ähnlich ist, hat bei den Verdünnungen 32 und 1024 die Leitfähigkeiten  $A_{32} = 62,1$ ,  $A_{1024} = 116,3$ , Differenz also 54,2. Die Ursache ist, daß durch die Hydrolyse infolge der entstehenden, schnell wandernden  $H'$ - bzw.  $OH'$ -Ionen (im Falle des  $BeSO_4$   $H'$ -Ionen) die Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung sehr viel mehr zunimmt, als man es bei nichthydrolysierten Salzen findet. Man kann aus dem Unterschied der Differenzen 54,2 und 40 den Grad der Hydrolyse berechnen und findet z. B., daß eine 0,001 n  $BeSO_4$ -Lösung zu 6 % hydrolytisch zerfallen ist.

### Indikatorentheorie.

Eine auffällige Erscheinung, für die eine Erklärung früher fehlte, sind die Farbänderungen von Lösungen gewisser, gefärbter Salze, die sie beim Verdünnen mit Wasser erleiden. Eine konzentrierte Kobaltsulfatlösung ist blau; verdünnt man sie, so wird sie rosa; setzt man dann aber  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, so wird sie wieder blau; erwärmt man eine durch Verdünnung eben rotviolett gewordene Lösung, so wird sie ebenfalls blau. Einen ähnlichen Farbenwechsel zeigt eine  $\text{CuCl}_2$ -Lösung, konzentriert grün, verdünnt blau, mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{NaCl}$  versetzt wieder grün; und ähnliche Fälle gibt es noch viele.

Eine Erklärung bietet die Dissoziation. Ionen haben ganz andere Eigenschaften als die in verbundenem Zustande befindlichen Metallatome, also auch meist eine andere Lichtabsorption. Das Kobaltion zeigt eine rote Farbe, das in einem undissoziierten Salz- oder Komplexmolekül befindliche Kobaltatom eine blaue. In konzentrierten  $\text{CoSO}_4$ -Lösungen überwiegen letztere, sie erzeugen die blaue Farbe; verdünnt man mehr und mehr, so entstehen mehr und mehr Kobaltionen und die blaue Farbe geht über blauviolett und rotviolett zu rosa über. Fügt man zu der roten Lösung nun genügend  $\text{SO}_4^{''}$ -Ionen, z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  usw., so wird die Dissoziation des  $\text{CoSO}_4$  zurückgedrängt, und die Lösung durchläuft die obige Farbenskala in umgekehrter Reihenfolge. Durch Erwärmen geht die Dissoziation zurück (vgl. S. 73), folglich wird eine rotviolette Lösung durch Erwärmung blau, um beim Erkalten wieder die rotviolette Farbe anzunehmen. Dabei ist nicht gesagt, daß nur die Dissoziationszurückdrängung die Ursache ist, es kann auch gleichzeitig Komplexbildung mit demselben Effekt eintreten;

tatsächlich findet man in den gemischten blauen Lösungen stets eine Wanderung des Co zur Anode, d. h. das Co befindet sich im komplexen Anion.

Auf Verschwinden und Entstehen von gefärbten Ionen sind die meisten Farbänderungen zurückzuführen, die wir uns beim Titrieren zunutze machen.  $\text{KMnO}_4$  ist z. B. sein eigener Indikator. Wenn man dies durch seine  $\text{MnO}_4^-$ -Ionen tiefviolett gefärbte Salz zu einer Ferrosalzlösung hinzufügt, so oxydiert es die Ferroionen zu Ferrionen, es wird selbst reduziert, die violetten  $\text{MnO}_4^-$ -Ionen werden verbraucht und die Lösung wird farblos. Tropft man die  $\text{MnO}_4^-$ -haltige Lösung zu einer  $\text{FeCl}_2$ -Lösung, so verschwindet die blaue Farbe der Tropfen, solange noch  $\text{FeCl}_2$  vorhanden ist. Sowie aber alles Ferrosalz zu Ferrisalz umgewandelt ist, färbt der nächste Tropfen die Eisenlösung violett.

Wir denken uns einen Stoff, z. B. eine sehr schwache Säure, die in undissoziiertem Zustande farblos ist, deren Anion aber sehr stark gefärbt ist. In Lösung wird sie wegen ihrer kleinen Dissoziationskonstanten kaum gefärbt sein, und sicher ungefärbt, wenn noch andere Säure vorhanden ist, die ihre Dissoziation noch weiter zurückdrängt. Fügen wir tropfenweise zu der sauren Lösung  $\text{NaOH}$  hinzu, so wird dieses zunächst die andere, stärkere Säure neutralisieren; erst wenn diese vollkommen verbraucht ist, wenn also die Lösung neutral geworden ist, wird ein weiterer Tropfen  $\text{NaOH}$  auch unsere Indikatorsäure zu Na-Salz neutralisieren; Salze sind aber stets stark dissoziiert, es erscheinen also die freien Anionen der Indikatorsäure und mit ihnen die Färbung. Solcher „Indikatoren“ gibt es eine große Anzahl. Phenolphthalein ist z. B. eine schwache, farblose Säure, doch ist sein Anion stark rot gefärbt; fügt man also tropfen-

weise Alkali hinzu, so wird zunächst die Säure, deren Menge durch Titration bestimmt werden soll, neutralisiert, und nach Vollendung der Neutralisation bildet der nächste Tropfen das Na-Salz des Phenolphthaleins und die Lösung wird rot. Ähnlich verhält sich Paranitrophenol, das farblos ist, dessen Anion aber gelb ist. Methylorange ist eine Base, die in undissoziiertem Zustande gelb ist, dessen Kation aber rot ist; sie ist undissoziiert und gelb, solange eine stärkere Base vorhanden ist (solange die Lösung  $\text{OH}'$ -Ionen enthält), rot, wenn durch Säureüberschuß ihr dissoziiertes Salz entstanden ist.

Fügen wir zu der roten Phenolphthaleinlösung wieder Säure, so wird sie wieder farblos. Die Säure nimmt dem Phenolphthalein also sozusagen die Base fort, d. h. treibt es aus seinem Salz aus. Dies kann sie aber nur, wenn sie eine stärkere Säure ist, als das Phenolphthalein selber (vgl. S. 145). Daraus ergibt sich, daß der Indikator eine schwächere Säure sein muß, als die zu titrierende oder zum Titrieren von Alkali benutzte; denn sonst würde sie die Indikatorsäure nicht aus dem Salz austreiben, d. h. die Lösung würde trotz des Säureüberschusses die Farbe der Ionen beibehalten. Ebensowenig kann man eine Indikatorbase zum Titrieren einer Base benutzen, die schwächer ist als sie. — Die Indikatorsäure darf aber auch nicht zu schwach sein, wenn man eine schwache Base titrieren will. Wollte man z. B.  $\text{NH}_4\text{OH}$  mit Phenolphthalein titrieren, so würde das entstehende Salz stark hydrolytisch zerfallen sein, und man würde einen unscharfen Farbumschlag bekommen; da ist eine etwas stärkere Säure als Indikator zu wählen, z. B. Paranitrophenol.

Zusammengefaßt ergibt sich die Regel: Schwache basische Indikatoren sind zur Titration einer schwachen

Säure, schwache saure Indikatoren zur Titration einer schwachen Base wegen der Hydrolyse ungeeignet; schwache Basen kann man nicht mit stärkeren Basen als Indikatoren titrieren, schwache Säuren nicht mit stärkeren Indikatorsäuren; schwache Basen titriert man mit einer noch viel schwächeren Indikatorbase oder mit einer ziemlich starken Indikatorsäure, schwache Säuren mit einer noch schwächeren Indikatorsäure oder einer ziemlich starken Indikatorbase; unter allen Umständen wählt man als Vergleichsflüssigkeiten (Normallösungen) starke Säuren resp. Basen. — Sehr geeignet sind als Indikatoren Pseudosäuren und Pseudobasen (S. 113), wenn die beiden Formen verschieden gefärbt sind; hier ist die Änderung des Dissoziationszustandes mit einer innermolekularen Umlagerung verbunden.

### Verteilung einer Säure zwischen zwei Basen,

oder einer Base zwischen zwei Säuren. Wir haben auf S. 141 von „Austreibung“ einer schwachen Säure durch eine stärkere gesprochen; die Frage, wann und inwieweit dies eintritt, ist gleichbedeutend mit der Frage: Wie verteilt sich eine Base zwischen zwei Säuren, wenn sie in nicht genügender Menge vorhanden ist, um beide zu neutralisieren? Wie verteilt sich eine Säure zwischen zwei Basen? Die Frage hängt eng zusammen mit einer Reihe von in der analytischen Chemie üblichen Trennungsmethoden, und ihre Beantwortung führt zu einer einfachen Erklärung dieser Methoden.

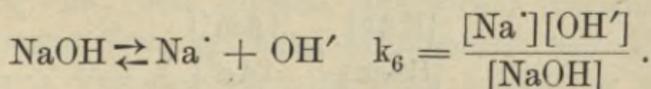
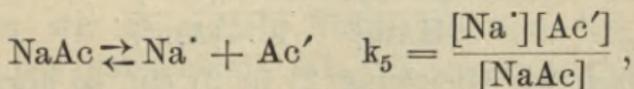
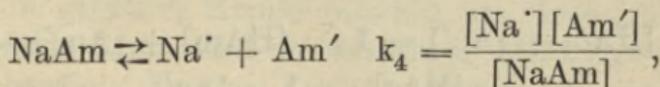
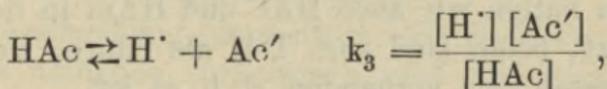
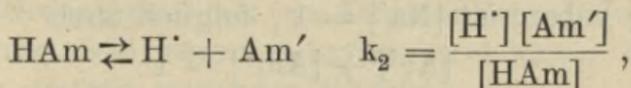
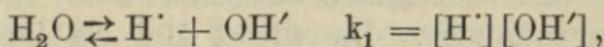
Fügen wir zu einer gemischten Lösung zweier Säuren, z. B. Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) und Ameisensäure ( $\text{HCOOH}$ ), die wir zwecks Vereinfachung der folgenden Formeln mit  $\text{HAc}$  und  $\text{HAm}$  bezeichnen wollen, eine  $\text{NaOH}$ -Lösung, die aber nicht zum Neutralisieren beider Säuren genügt,

so erhalten wir eine Lösung, die außer Wasser folgende Moleküle und Ionen enthält:

HAc, HAm, NaAc, NaAm, NaOH, Na', H', OH', Ac', Am'.

Ein Teil der Stoffe existiert also als freie Ionen, ihre Zusammengehörigkeit ist eine gegenstandslose Frage (vgl. Bd. I, S. 85). Unsere Fragestellung lautet, wieviel von den undissoziierten Molekülen HAc, HAm, NaAc und NaAm vorhanden sind, nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Genau dieselbe Lösung erhält man natürlich, wenn man zu einer Lösung von z. B. CH<sub>3</sub>COONa Ameisensäure hinzugießt oder zu HCOONa Essigsäure. Die Essigsäure wird durch die Ameisensäure zum Teil aus ihrem Salz ausgetrieben und ebenso die Ameisen- durch die Essigsäure.

Wir wählen zur Berechnung eine Lösung, die in bezug auf Ac, Am und Na normal ist, also ein Äquivalent von jedem pro Liter enthalten möge. Folgende Gleichgewichte herrschen in der Lösung:



Zunächst ist

$$1) \quad \frac{k_2}{k_3} = \frac{[Am'] [HAc]}{[Ac'] [HAM]}.$$

Die Gesamtkonzentration der Kationen ist gleich der der Anionen:

$$[Ac'] + [Am'] + [OH'] = [Na'] + [H'].$$

Nun ist  $[OH']$  äußerst klein, da die Lösung nicht alkalisch ist, also gegen  $[Ac']$  und  $[Am']$  als additives Glied zu vernachlässigen. Aber auch  $[H']$  ist klein, da die Säuren an sich schwach sind, nur ein Teil von ihnen übriggeblieben ist und zudem ihre Dissoziation durch die Anwesenheit ihrer dissoziierten Na-Salze zurückgedrängt ist; wir können also auch  $[H']$  ohne großen Fehler gegen  $[Na']$  vernachlässigen. Undissoziiertes NaOH ist wenig vorhanden, da die Hydrolyse der Na-Salze nicht groß ist und zudem durch die Anwesenheit der Säuren zurückgedrängt ist. Na ist also nur in Form von Salzen und, da diese fast vollkommen dissoziiert sind, in Form von  $Na^+$ -Ion vorhanden. Da wir 1 Mol Na im Liter der Lösung haben, ist  $[Na'] = 1$ , folglich auch

$$2) \quad [Ac'] + [Am'] = 1.$$

Nun hatten wir auch HAc und HAM in der Menge 1 zugesetzt, beide sind zum Teil als Säure, zum Teil als dissoziiertes Salz vorhanden, d. h. es ist

$$[HAc] + [Ac'] = 1, \quad [HAM] + [Am'] = 1,$$

$$3) \quad \frac{[HAc]}{[HAM]} = \frac{1 - [Ac']}{1 - [Am']}.$$

Setzen wir Gleichung 2) in 3) ein, so ergibt sich

$$4) \quad \frac{[HAc]}{[HAM]} = \frac{[Am']}{[Ac']}.$$

Gleichung 4) mit Gleichung 1) kombiniert ergibt —

$$5) \quad \frac{k_2}{k_3} = \frac{[\text{HAc}]^2}{[\text{HAm}]^2} = \frac{[\text{Am}']^2}{[\text{Ac}']^2}.$$

In Worten: Die Konzentrationen der undissoziierten Säuremoleküle verhalten sich umgekehrt wie die Wurzeln aus ihren Dissoziationskonstanten, und die der Anionen direkt wie die Wurzeln. Die Dissoziationskonstante der Ameisensäure ist 0,000214, der Essigsäure 0,000018, die Quadratwurzeln daraus 0,0146 und 0,00423, so daß sich die Konzentrationen

$$[\text{HAc}] : [\text{HAm}] = 3\frac{1}{2} : 1$$

verhalten. Würden wir also zu  $\text{CH}_3\text{COONa}$  Ameisensäure in gleicher äquivalenten Menge hinzusetzen, so würden  $\frac{5}{7}$  der Essigsäure ausgetrieben werden.

Sind die Säuren stark oder die Base schwach, oder trifft beides zu, so sind bei der Rechnung auch noch die übrigen auf S. 143 aufgezählten Gleichgewichtsgleichungen zu berücksichtigen. Die Rechnung gewinnt dadurch weniger an Schwierigkeit als an Umständlichkeit. — Für die Verteilung einer Säure zwischen zwei Basen ist die Berechnung *mutatis mutandis* dieselbe.

Bei der Austreibung einer Säure oder Base aus ihrem Salz kann es natürlich vorkommen, daß die freie Säure resp. Base in größerer Menge entsteht, als ihrer Löslichkeit entspricht; dann wird sie ausfallen. Derartige Fälle sind sehr häufig. In der Analyse bestimmen wir das  $\text{NH}_3$ , indem wir es mittels  $\text{NaOH}$  aus dem  $\text{NH}_4$ -Salz austreiben; das entstehende  $\text{NH}_4\text{OH}$  wandelt sich zum Teil in  $\text{NH}_3$  um, und kochen wir dieses fortwährend aus der Lösung fort, so wird fortwährend das Gleichgewicht durch Verschwinden der Base gestört, d. h. die

Austreibung wird eine vollständige. Ganz gleich verläuft die Austreibung von  $\text{H}_2\text{CO}_3$  durch andere Säuren aus den Karbonaten. Ferner ist die Fällung von Hydroxyden durch Alkalihydroxyd auch hierher zu zählen, denn sie ist nichts anderes als die Austreibung der schwachen Base des Metalles aus ihren Salzen durch die starke Alkalibase; und da erstere schwer löslich ist, fällt sie aus. Ein ganz analoger Vorgang ist die Fällung von Kieselsäure aus Silikaten mittels starker Säuren, und solcher Beispiele gibt es in der Analyse Tausende.

### Einige weitere Anwendungen der Leitfähigkeitsmessungen.

Wir haben bereits eine Reihe von Gebieten genannt, wo die Leitfähigkeitsmessungen als wertvolles Hilfsmittel für chemische Forschungen herangezogen werden können. Es sollen noch drei nicht oder wenigstens nur flüchtig erwähnte Fälle der Art genannt werden.

Titrieren durch Leitfähigkeitsmessung. Fügen wir zu einer Säure, z. B. einer normalen  $\text{HCl}$ -Lösung, nach und nach  $\text{NaOH}$  hinzu, messen die Leitfähigkeit nach jedem Zusatz und tragen den  $\text{NaOH}$ -Zusatz als Abszisse, die Leitfähigkeit als Ordinate in ein Koordinatensystem ein, so erhalten wir eine Kurve, wie die Fig. 23 zeigt. Die  $\text{HCl}$  leitet sehr gut; durch Zufügung von  $\text{NaOH}$  verschwinden die schnellwandernden  $\text{H}^+$ -Ionen und werden durch  $\text{Na}^+$ -

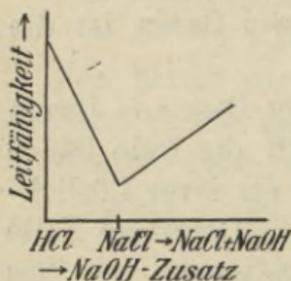


Fig. 23.

Ionen ersetzt, die Leitfähigkeit nimmt also ab, bis wir zu einer neutralen Lösung gelangt sind, wo wir es mit der Leitfähigkeit der reinen  $\text{NaCl}$ -Lösung zu tun haben; bei weiterem

Zusatz aber steigt die Kurve wieder, dann kommt zu der fertigen NaCl-Lösung gutleitende NaOH. Die Kurve zeigt also einen scharfen Knick an der Stelle, wo die Säure gerade neutralisiert ist, und der Knick dient uns sozusagen als Indikator. Wir brauchen nicht einmal den neutralen Punkt selbst zu beobachten, was bekanntlich die größte Schwierigkeit bei dem gewöhnlichen Titrieren ausmacht; wir fügen nach und nach, etwa stets gleiche Mengen NaOH zu, tragen die beobachtete Leitfähigkeit nach jedem Zusatz in das Koordinatensystem ein

und erhalten so zwei Reihen von Punkten, jede Reihe auf einer geraden Linie liegend, deren

Schnittpunkt uns genau die Menge

NaOH angibt, durch die die Neutralisation bewirkt ist. — Einen etwas anderen Verlauf hat die Kurve, wenn wir eine schwache Säure mit NaOH titrieren; die Säure leitet schlecht, weil sie wenig Ionen enthält; durch den NaOH-Zusatz entsteht das stärker dissoziierte Na-Salz, d. h. die Leitfähigkeit nimmt zu; ist der neutrale Punkt überschritten, so steigt von dem Augenblick ab die Leitfähigkeit stärker (Fig. 24), weil schnellwandernde OH'-Ionen hinzukommen. — Titrieren wir eine starke Säure mit einer schwachen Base, z. B.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , so erhalten wir eine Kurve wie Fig. 25. Die Leitfähigkeit nimmt ab, aber weniger als in Fig. 23, weil  $\text{NH}_4^+$  beweglicher ist als  $\text{Na}^+$ , bis der Neutralpunkt erreicht ist; sie nimmt nach Überschreitung desselben aber nicht wieder wesentlich zu, da

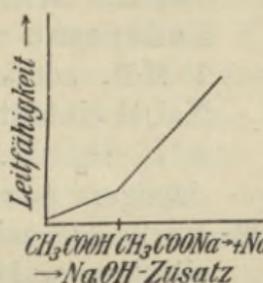


Fig. 24.

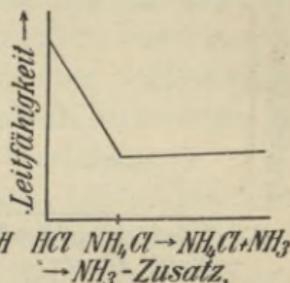


Fig. 25.

die schwach dissoziierte Base die Leitfähigkeit des Salzes nicht wesentlich erhöhen kann. — Titrieren wir eine schwache Säure mit einer schwachen Base, so nimmt die Leitfähigkeit zu, aber in diesem Falle erhalten wir wegen der Hydrolyse keinen scharfen Knickpunkt.

Bestimmung der Basizität von Säuren. Die Methode ist der vorigen ganz analog. Titrieren wir eine zweibasische Säure, von der beide  $H^+$ -Atome stark abdissoziiert sind, mit  $NaOH$ , so ist die Fig. 23 gültig, nur

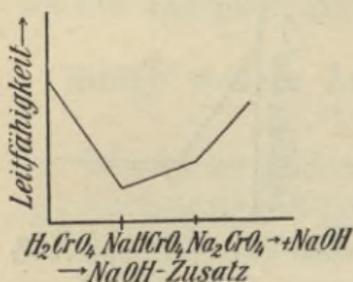


Fig. 26.

daß die Neutralisation, d. h. der Knickpunkt, nicht bei Zusatz von 1 Mol, sondern erst bei 2 Mol  $NaOH$  eintritt. So verhalten sich z. B.  $H_2SO_4$ ,  $H_2SeO_4$  usw. Ist dagegen nur das eine  $H^+$ -Atom stark, das andere schwach dissoziiert, so sinkt bis zu 1 Mol Zusatz die Leitfähigkeit, wie in Fig. 23, von da ab steigt sie, weil das

schwach abdissoziierte zweite  $H$ -Atom durch das starke abdissoziierte  $Na$  ersetzt wird; ist auch dies  $H$ -Atom neutralisiert, so steigt die Kurve stärker, weil zu dem Salz die schnellwandernden  $OH^-$ -Ionen hinzukommen. Fig. 26 zeigt z. B. die Kurve für Chromsäure,  $H_2CrO_4$ . — Neutralisiert man statt mit  $NaOH$  mit  $NH_3$ , so verläuft die Kurve ähnlich bis zum zweiten Neutralisationspunkt, steigt aber von da ab nicht mehr an, aus demselben Grunde wie in Fig. 25. Ebenso verhält sich z. B. auch Arsensäure. — Dreiwertige Säuren zeigen einen dreifachen Knickpunkt.

Eine weitere Methode haben wir bereits S. 83 und 107 besprochen.

Löslichkeitsbestimmungen. Kennt man die molekularen Leitfähigkeiten der beiden Ionen eines schwer-

löslichen Salzes, die man z. B. den Tabellen auf S. 76 f. entnehmen kann, so kann man aus der Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung des Salzes die Löslichkeit, d. h. die Menge der pro Liter vorhandenen Ionen berechnen. Man bekommt zwar auf diese Weise nur die Ionenmenge, aber da man den Gang der molekularen Leitfähigkeit mit der Konzentration für die meisten Salze annähernd kennt (vgl. S. 85), kann man daraus auch einen Schluß auf den Dissoziationsgrad und somit auf die Gesamtlöslichkeit (undissoziierte Moleküle + Ionen) ziehen. Bei sehr schwerlöslichen Salzen kann man diese Korrektur unterlassen, weil man in so verdünnten Lösungen eine vollständige Dissoziation annehmen kann, ohne Fehler befürchten zu müssen, die die Beobachtungsfehler übersteigen.

Man wäscht das feste Salz, dessen Löslichkeit bestimmt werden soll, zunächst mehrfach mit reinem Wasser aus, läßt es auch längere Zeit unter dem Waschwasser stehen, damit sich die kleinen und kleinsten Partikelchen zu größeren Kristallen vereinigen; denn die Löslichkeit kleiner Kristalle ist größer als diejenige größerer Stücke (s. S. 46), und die mit kleinen Kristallen erhaltene gesättigte Lösung des Salzes entspricht daher keinem stabilen Zustand. Das ausgewaschene Salz schüttelt man mit Wasser, dessen Eigenleitfähigkeit man kennt, läßt absitzen (wobei die Temperatur konstant zu halten ist), hebert ab und mißt die spezifische Leitfähigkeit der Lösung. Die Rechnung mag an einem Beispiel von Kohlrausch erläutert werden.

Bei 18° gesättigte Chlorsilberlösung hatte bei derselben Temperatur eine spezifische Leitfähigkeit von  $2,40 \cdot 10^{-6}$ . Die Leitfähigkeit des zur Herstellung der Lösung benutzten Wassers betrug  $\kappa_0 = 1,16 \cdot 10^{-6}$ , also die Leitfähigkeit des in ihm gelösten  $\text{AgCl}$   $\kappa = 1,24 \cdot 10^{-6}$ . Aus den Tabellen S. 76 ergibt sich:

Konzentration	$\eta$	$A = I'_{Ag} + I'_{Cl}$	$\kappa = A \eta$
0,0000 normal	0	121,8	0.
0,0001 „	$1 \cdot 10^{-7}$	120,7	$12,07 \cdot 10^{-6}$
0,0002 „	$2 \cdot 10^{-7}$	120,2	$24,04 \cdot 10^{-6}$

Wie man sieht, sind spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  und Verdünnung ( $\eta$  in Mol/ccm) in diesem Verdünnungsbereich nahezu proportional. Eine erste Annäherung der gesuchten Konzentration  $x$ , bei der  $\kappa = 1,24 \cdot 10^{-6}$  ist, erhalten wir also aus der Gleichung

$$10^{-7} : 12,07 = x : 1,24; \quad x = 1,027 \cdot 10^{-8}.$$

Um die Zahl  $x$  genauer zu erhalten, zeichnen wir uns eine Kurve mit  $\eta$  als Abszisse und  $A$  als Ordinate, und sehen aus ihr, daß zu der Konzentration  $1,027 \cdot 10^{-8}$  der  $A$ -Wert 121,6 gehört. Die Kurve ist eine gebogene Linie; zeichnerisch bequemer und dadurch auch genauer erhält man den gesuchten Wert, wenn man auf der Abszisse nicht  $\eta$ , sondern  $\sqrt{\eta}$  aufträgt; die Kurve wird dann eine gerade Linie. Nun ist die Konzentration  $\eta$ :

$$\eta = \frac{\kappa}{A} = \frac{1,24 \cdot 10^{-6}}{121,6} = 1,020 \cdot 10^{-8} \text{ Äquiv./cmm.}$$

Diese Rechenoperation könnte man noch mehrmals wiederholen und würde sich so dem richtigen Wert immer mehr nähern. Die Konzentration beträgt also  $1,020 \cdot 10^{-5}$  Äquiv./l. Das Äquivalentgewicht des AgCl ist 143,4, d. h. die gesättigte AgCl-Lösung enthält  $1,02 \times 10^{-5} \times 143,4 = 0,001462$  g/l.

In ähnlicher Weise sind von Kohlrausch und seinen Mitarbeitern sehr viele Salze gemessen worden. Bei sehr schwachen Lösungen, z. B. gesättigten AgJ-Lösungen, muß man natürlich besonders sorgfältig die Fehlerquellen vermeiden; sehr peinlich ist hier auf die Veränderlichkeit

des Leitfähigkeitswassers zu achten; z. B. ist der Atem des Experimentators fern zu halten, da der Kohlensäuregehalt desselben dem Wasser eine erhöhte Leitfähigkeit erteilen würde. Als Beispiel, wie gut die Messungen übereinstimmen, diene das AgJ; man fand durch Leitfähigkeitsversuche  $0,015 \cdot 10^{-6}$  g-Aquiv./l, durch Potentialmessungen  $0,017 \cdot 10^{-6}$  und auf anderem Wege  $0,011 \cdot 10^{-6}$  (Gleichgewichtsbestimmungen zwischen Ag und H<sub>2</sub>).

Wir stellen eine Tabelle zusammen, die die gemessenen Löslichkeiten der wichtigsten Salze enthält. Sie enthält aber nicht nur die aus Leitfähigkeitsmessungen, sondern auch die auf anderem Wege (bei schwerlöslichen Salzen meist Potentialmessungen) ermittelten Löslichkeiten. Die Tabelle<sup>1)</sup> enthält die Grammmenge (g) hydratfreies Salz in einer gesättigten Lösung in 100 g Wasser und die Konzentration m in Grammmolekülen pro Liter (bei zweiwertigen Salzen also das doppelte Äquivalentgewicht). In den dritten Reihen sind die Temperaturen angegeben, zu denen die Zahlen gehören.

---

<sup>1)</sup> Einer in dem mehrfach genannten Buch von Kohlrausch und Holborn stehenden Tabelle nachgeahmt.

g = Gramm pro 100 g Wasser, m = Mol (nicht

	F'	Cl'	Br'	J'	NO <sub>3</sub> '
K'	92,3	34,2	65	144,2	31,6
	15,75	4,58	5,5	8,7	3,12
	18	20	20	20	20
Na'	4,4	35,8	90,3	179	88
	1,05	6,23	8,75	11,95	10,3
	18	20	20	20	20
Li'	0,27	80,9	108	165	75,1
	0,104	19,0	12,5	12,3	10,85
	18	20	18	20	22
NH <sub>4</sub>	—	37,2	72	167	214,2
	—	6,95	7,35	11,5	26,8
	—	20	16	15	25
Ag'	181,8	1,40 · 10 <sup>-4</sup>	1,07 · 10 <sup>-5</sup>	3,06 · 10 <sup>-7</sup>	143,0
	14,3	1,02 · 10 <sup>-5</sup>	0,57 · 10 <sup>-6</sup>	0,13 · 10 <sup>-7</sup>	8,4
	15,5	18	21	21	18
Tl'	67	0,325	0,465	6,4 · 10 <sup>-3</sup>	9,55
	3	1,36 · 10 <sup>-2</sup>	1,64 · 10 <sup>-3</sup>	1,9 · 10 <sup>-4</sup>	0,36
	18	20	18	20,2	20
Mg''	7,6 · 10 <sup>-3</sup>	54,5	84,0	148	73,4
	1,4 · 10 <sup>-3</sup>	5,73	4,6	5,3	4,94
	18	20	18	18	18
Ca''	1,6 · 10 <sup>-3</sup>	74,5	143	204	121,2
	2,1 · 10 <sup>-4</sup>	6,77	7,15	6,93	7,4
	18	20	20	20	18
Sr''	1,17 · 10 <sup>-2</sup>	53,9	99	179	70,8
	9,35 · 10 <sup>-4</sup>	3,40	4,0	5,25	3,35
	—	20	20	20	20
Ba''	0,163	35,7	104	198	9,2
	9,2 · 10 <sup>-3</sup>	1,71	3,5	5,07	0,35
	18	20	20	20	20
Zn''	5,18 · 10 <sup>-4</sup>	368	428	432	115,1
	5,0 · 10 <sup>-5</sup>	27,0	19,0	13,5	6,08
	18	20	15	18	18
Cd''	4,37	128,6	95,7	85,3	140,5
	0,29	7,02	3,51	2,32	5,94
	25	30	18	18	30
Hg''	—	7,4	0,61	6 · 10 <sup>-3</sup>	—
	—	0,273	0,017	1,3 · 10 <sup>-4</sup>	—
	—	20	25	25	—
Hg <sub>2</sub> ''	—	4,7 · 10 <sup>-5</sup>	3,9 · 10 <sup>-6</sup>	2 · 10 <sup>-8</sup>	—
	—	1 · 10 <sup>-6</sup>	7 · 10 <sup>-8</sup>	3 · 10 <sup>-10</sup>	—
	—	25	25	25	—
Pb''	6,4 · 10 <sup>-2</sup>	1,06	0,884	0,605	52,3
	2,6 · 10 <sup>-3</sup>	0,035	0,0227	1,3 · 10 <sup>-3</sup>	1,58
	18	20	20	18	20

Äquiv.) pro Liter bei der Temperatur t.

OH'	SO <sub>4</sub> ''	CrO <sub>4</sub> ''	CO <sub>3</sub> ''	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ''	
107	11,11	62,9	113,5	27,0	g
19,0	0,64	3,23	8,2	1,6	m
15	20	20	25	18	t
109	19,4	53,5	21,4	3,74	g
27,2	1,36	3,3	2,02	0,28	m
20	20	18	20	22	t
12,8	34,5	83,0	1,33	7,0	g
5,35	3,35	6,5	0,2	0,7	m
20	20	18	20	18	t
87,5	75,4	—	25	7,05	g
51,3	5,70	—	3,2	0,67	m
0	20	—	15	20	t
2,14 · 10 <sup>-3</sup>	0,80	2,6 · 10 <sup>-3</sup>	1,7 · 10 <sup>-3</sup>	3,7 · 10 <sup>-3</sup>	g
9,24 · 10 <sup>-5</sup>	2,6 · 10 <sup>-2</sup>	8 · 10 <sup>-5</sup>	0,6 · 10 <sup>-4</sup>	1,2 · 10 <sup>-4</sup>	m
20 (Ag <sub>2</sub> O)	25	18	25	20	t
38,8	4,87	6 · 10 <sup>-3</sup>	5,2	1,48	g
1,76	0,095	1 · 10 <sup>-4</sup>	0,2	0,03	m
18	20	18	18	18	t
9 · 10 <sup>-4</sup>	35,6	72,8	0,097	0,03	g
1,5 · 10 <sup>-4</sup>	2,96	5,2	0,0115	0,0027	m
18	20	18	12	18	t
0,162	0,202	2,28	1,31 · 10 <sup>-3</sup>	5,6 · 10 <sup>-4</sup>	g
0,0284	0,0153	0,146	1,31 · 10 <sup>-4</sup>	4,4 · 10 <sup>-5</sup>	m
20	18	20	16	18	t
0,81	1,14 · 10 <sup>-2</sup>	0,12	1 · 10 <sup>-3</sup>	4,6 · 10 <sup>-3</sup>	g
0,067	6,2 · 10 <sup>-4</sup>	0,006	6,8 · 10 <sup>-5</sup>	2,6 · 10 <sup>-4</sup>	m
20	18	18	18	18	t
3,89	2,3 · 10 <sup>-4</sup>	3,8 · 10 <sup>-4</sup>	1,9 · 10 <sup>-3</sup>	7,4 · 10 <sup>-3</sup>	g
0,23	9,8 · 10 <sup>-6</sup>	1,5 · 10 <sup>-5</sup>	9,4 · 10 <sup>-5</sup>	3,3 · 10 <sup>-4</sup>	m
20	18	18	16	18	t
5 · 10 <sup>-4</sup>	50,9	—	4 · 10 <sup>-3</sup>	6 · 10 <sup>-4</sup>	g
5 · 10 <sup>-5</sup>	3,15	—	3 · 10 <sup>-4</sup>	4 · 10 <sup>-5</sup>	m
18	15	—	18	18	t
—	76,6	—	—	7,7 · 10 <sup>-3</sup>	g
—	3,67	—	—	3,85 · 10 <sup>-4</sup>	m
—	20	—	—	18	t
5,15 · 10 <sup>-3</sup>	—	—	—	—	g
2,37 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—	—	m
25 (HgO)	—	—	—	—	t
—	6 · 10 <sup>-2</sup>	—	—	—	g
—	1,2 · 10 <sup>-3</sup>	—	—	—	m
—	25	—	—	—	t
1 · 10 <sup>-2</sup>	4,2 · 10 <sup>-3</sup>	2 · 10 <sup>-5</sup>	1,1 · 10 <sup>-4</sup>	2 · 10 <sup>-4</sup>	g
4 · 10 <sup>-4</sup>	1,4 · 10 <sup>-4</sup>	5 · 10 <sup>-7</sup>	4,2 · 10 <sup>-6</sup>	6 · 10 <sup>-6</sup>	m
18	20	18	20	18	t



# Register.

- Abegg-Bodländers Elektroaffinitätstheorie 119.  
Abscheidungsspannung 59.  
Akkumulator als Normal-Element 48, 39.  
— -elektrode, als Hilfs-  
elektrode 54.  
Alkohole als Lösungsmittel 89, 99.  
Aluminiumsulfat,  $A_0$ , 86.  
Ameisensäure, Austreibung durch Essigsäure 142.  
Amidosäuren, amphotere 113.  
Ammoniak als Lösungsmittel 94.  
— Austreibung durch NaOH 145.  
— Dissoziation und Hydratation 60, 110.  
Ammoniakbasen, Dissoziationskonstanten, Tabelle 111.  
Ammoniumsalze, Hydrolyse 137.  
Amphotere Elektrolyte 113.  
Analytische Fällungen 124.  
Anlagerung schwerlöslicher Salze 122.  
— zu Komplexen 118.  
Antimonchlorür, Leitfähigkeit 98.  
Äquivalent, elektrochemisches 6.  
Äquivalentleitfähigkeit, Tabellen 68 ff.  
Arsensäure, Basizität 148.  
Asparaginsäure, Dissoziationskonstante 113.  
Assoziation 114, Tabelle 97.  
Assoziation und Dissoziationskraft 97.  
— als Ursache der abnormen Leitfähigkeiten 90.  
Atome, ungesättigte, Einfluß auf Dissoziationskraft 98.  
Atomvolumina der Alkalimetalle 121.  
Auflösung von Hydroxyd in Säuren 128.  
— v. Metallen in Säuren 130.  
— von Silber und Gold in Zyankali 133.  
— von Zink 131.  
Austreibung, gegenseitige, von Säuren und Basen 141, 142.  
Azeton als Lösungsmittel 99.  
Ballistisches Galvanometer 58.  
Base, Verteilung zwischen zwei Säuren 142.  
Basen, Stärke 104.  
Basizität und Leitfähigkeitsanstieg 83.  
— von Säuren, Bestimmung 83, 107, 148.  
Beckmanns Gefrierapparat 63.  
Bellsches Hörtelephon 20.  
Benzoesäure und ihre Chloride, Dissoziationskonstanten 110.  
Bernsteinsäure, Dissoziationskonstante 107.  
Berührungspotential 49.  
Berylliumsulfat, Hydrolyse 138.  
Beständigkeitskonstante eines Komplexes 123.  
Beweglichkeit s. Ionenbeweglichkeit.  
Bezugselektroden 52.  
Blausäure als Lösungsmittel 95.  
— Dissoziation 110, 105.  
— — und Tautomerie 112.  
Bleivoltmeter 11.  
Brückendraht 18, 21.  
Brückenverzweigung 17.  
Chlorelektrode 61.  
Chromsäure, Basizität 148.  
Clarkelement 43.  
Coulomb 5.  
Coulometer 6.  
Daniellelement 47.  
Desprez-d'Arsonval-Galvanometer 12.  
Dielektrizitätskonstanten, Messung 34.  
— Tabellen 96, 97.  
— und Dissoziationskraft 94.  
Diffusion von Elektrolyten 50.  
Diffusionspotentiale 49.  
Dissoziation als Ursache von Farberscheinungen 139.  
Dissoziationsbeeinflussung von Elektrolyten 132, 134.  
Dissoziationskonstante 81.  
— Größendefinition 104.  
— Tabellen 104, 105, 108, 109, 110, 111.  
— und Konstitution 107.  
— und Verteilung 143.  
Dissoziationskraft 80, 92 ff.  
— und Leitfähigkeit des Lösungsmittels 93.

- Dissoziationskraft und Dielektrizitätskonstante 94.  
 — und Assoziation 97.  
 — und Verdampfungswärme 97.  
 — und Schmelzwärme 97.  
 — und spezifische Wärme 97.  
 — und ungesättigte Atome 98.  
 — von Alkoholen 99.  
 — von Halogenwasserstoffen 97.  
 Dissoziationstheorie und nichtwässerige Lösungen 87.  
 Dissoziationszurückdrängung 124.  
 Doppelsalze 114, 115, 118.  
 Drehpulsgalvanometer 12.  
 Eigenleitfähigkeit s. Leitfähigkeit der Lösungsmittel.  
 Einzelpotentiale, Messung 48.  
 Eisenchlorid, Titration 140.  
 Eisentitrationsvoltmeter 11.  
 Elektrizitätsmenge, Messung 5.  
 Elektrizitätszähler s. Coulometer.  
 Elektroaffinität 57, 119.  
 Elektrochemie der Lösungen 100ff.  
 Elektroden II. Art 53.  
 — Normal-, 52.  
 Elektrodynamometer 13, 20.  
 Elektrodynamische Wage 13.  
 Elektrolyte, amphotere 113.  
 — Dissoziationsbeeinflussung 132, 134.  
 Elektrolyte, feste und geschmolzene 91.  
 Elektromotorische Kraft, Messung 34.  
 Element, Normal-, s. Normalelement.  
 Energie, Additivität d. 48.  
 Essigsäure, Austreibung durch Ameisensäure 142.  
 — und ihre chlosubstituierten Abkömmlinge, Dissoziationskonstante 109.  
 — Einfluß der OH-Substitution auf die Dissoziationskonstante 109.  
 Fällung von Metallsalzlösungen 124.  
 — analytische 124.  
 Faradays Gesetz 6.  
 Farberscheinungen in Elektrolyten 139.  
 Federgalvanometer 13.  
 Ferriazetat, Hydrolyse 137.  
 Feste Elektrolyte 91.  
 Fettsäuren, Dissoziationskonstanten 109, 110.  
 Flüssigkeiten, Leitfähigkeitsmessungen 19.  
 — — s. a. Leitfähigkeit.  
 Flüssigkeitspotentiale 49.  
 Fumarsäure, Dissoziation 107, 108, 109.  
 Galvanometer 12.  
 — ballistisches 58.  
 Gase, Volumkorrektur 7.  
 Gefrierpunkte nichtwässriger Lösungen 90.  
 Gefrierpunktserniedrigung, molekulare 65, 101.  
 Gefrierpunktmessungen 61.  
 Gemisch, isomorphes 135.  
 Gemische, Lösungen 123.  
 Geschmolzene Elektrolyte 91.  
 Gold, Auflösung in KCN 133.  
 Goldchloridsäure 118.  
 Grenzschicht, Überführungsmessungen 33.  
 Haftintensität 120.  
 Halogene, Sauerstoffanlagerung 121.  
 Halogenwasserstoffe als Lösungsmittel 99.  
 Haloide, feste, Leitfähigkeit 92.  
 Hitzdrahtgalvanometer 13.  
 van 'tHoffs Verdünnungsgleichung 81.  
 Hydrolyse 136.  
 — experimentelle Messung 137.  
 Hydroxyde, Fällung 124, 146.  
 Indikatorentheorie 139.  
 Induktorium 19.  
 Inversion 130.  
 Ionen, Färbung 139.  
 Ionenbeweglichkeiten in Ammoniak, Tabelle 95.  
 — in Wasser, Tabelle 74.  
 — Veränderlichkeit mit der Konzentration 75, 81, 86, 101, 103.  
 — und Temperatur 77.  
 Ionengeschwindigkeiten, Beobachtung 32.  
 Ionenkonzentration. 101.  
 — Messung 59.  
 — durch Gefrierpunktmessungen 61, 65.  
 — — durch Leitfähigkeit 60, 65.  
 — — durch Potentiale 60, 65.  
 Ionenleitfähigkeiten, Tabelle 76, 77.  
 — s. a. Ionenbeweglichkeiten.  
 Ionenreibung 73.  
 Isomere Ionen, Leitfähigkeit 77.  
 Isomorphes Gemisch 135.  
 Jahns Gefrierpunktsformel 102.  
 Jahns Verdünnungsgesetz 102.  
 Jodcoulometer 11.  
 Kadmiumchlorid, Dissoziation 79, 114.  
 Kadmiumnormalelement 44.  
 Kaliumchlorid, Ionenkonzentration 65, 102.  
 — Löslichkeit in  $MgCl_2$ -Lösungen 135.

- Kaliumion, Beweglichkeit 102.  
 Kaliumpermanganat, Titration 140.  
 Kaliumzyanid, Auflösung von Au und Ag 133.  
 — Hydrolyse 136.  
 Kalomelektrode 53.  
 Kalomelelement 47.  
 Kältemischungen 63.  
 Kalziumhydroxyd, Fällung 125.  
 Kapazität von Widerständen 22.  
 Kapazität, Widerstands-, 23.  
 Kapillarelektrometer 40.  
 Kapillarität 40.  
 Katalyse zur Messung der Hydrolyse 138.  
 Katalytische Erscheinungen 130.  
 Kieselsäure, Fällung 146.  
 Kobaltsulfatlösungen, Farberscheinungen 139.  
 Kohlensäure, Austreibung durch Säuren 146.  
 — mit Wasser entfernen 26.  
 — Dissoziation und Hydratation 112.  
 Kohlrausch, Löslichkeitstabelle 152.  
 — Gesetz der unabhängigen Wanderung in nichtwässrigen Lösungen 89.  
 — Verdünnungsgleichung, Tabelle 82.  
 Kompensationsapparat 40.  
 Kompensationsmethode für EMK 37.  
 Komplexbildung als Ursache von Farberscheinungen 139.  
 — in Lösung 113.  
 Komplexe, Bestimmung d. Zusammensetzg. 123.  
 — Säuren 117.  
 Konstitution und Dissoziationskonstante 107.  
 Konzentration u. Leitfähigkeit 80.  
 Konzentrationspolarisation<sup>75</sup> 55.  
 Korngröße und Löslichkeit 46.  
 Kupferchlorid, Farberscheinungen 139.  
 Kupfercoulometer 10.  
 Kurvenzeichnen 117.  
 Leitfähigkeit d. Ionen, Tabellen 76, 77.  
 — — s. a. Ionenbeweglichkeiten.  
 — der Lösungsmittel 88.  
 — — und Dissoziationskraft 93.  
 — in Ammoniaklösungen, Tabelle 95.  
 — molekulare, anomale Abnahme 91.  
 — molekulare 80, Tabellen 68 ff.  
 — nichtwässriger Lösungen 87.  
 — Normallösungen 24.  
 — spezifische 80, Tabelle 67.  
 — Temperaturkoeffizient 73.  
 — und Konzentration 80.  
 — von Elektrolyten 67.  
 — wässriger Lösungen, Erfahrungssätze 79.  
 Leitfähigkeitsmessung u. Basizität 83, 148.  
 — von Flüssigkeiten 19.  
 — Anwendungen 146.  
 — für Hydrolyse 138.  
 — für Titrations 146.  
 — für Basizitätsbestimmung 148.  
 — für Löslichkeitsbestimmung 148.  
 Lichtabsorption von Elektrolyten 139.  
 Löslichkeit und Korngröße 46.  
 Löslichkeitsbestimmungen durch Leitfähigkeit 148.  
 Löslichkeitserhöhung 122, 135.  
 Löslichkeitserniedrigung 134.  
 Löslichkeitsprodukte 124, 134.  
 Löslichkeitstabelle 152.  
 Lösungen, Elektrochemie der 100 ff.  
 — Zustand 100, 59.  
 — nichtwässrige, Leitfähigkeit 87.  
 — Leitfähigkeit s. a. Leitfähigkeit.  
 — von Gemischen 123.  
 Lösungsmittel, Dissoziationskraft s. Dissoziationskraft.  
 Magnesiumhydroxyd, Fällung 126.  
 Magnesiumsulfat, Leitfähigkeitsnormallösung 24.  
 Magnetische Strommessung 12.  
 Maleinsäure, Dissoziation 107, 108, 109.  
 Massenwirkungsgesetz s. Dissoziationskonstante  
 Mehrbasische Säuren 105.  
 Mercurosulfat, Herstellung 46.  
 Messung der Hydrolyse 137.  
 Messungen, Auswertung 5.  
 Meßmethoden 5 ff.  
 Metallabscheidung 56.  
 Metalle, Auflösung in Säuren 130.  
 Metallsalzlösungen, Fällung 124.  
 Metallsäuren 115.  
 Metallsulfide, Fällung 128.  
 — und -haloide, Leitfähigkeit 92.  
 Methylorange, Indikator 141.  
 Molekulare Leitfähigkeit 80, Tabellen 68 ff.  
 Natriumazetat, Hydrolyse 136.  
 Natriumchloridlösung, Leitfähigkeitsnormallösung 24.  
 Neeffscher Hammer 19.  
 Nernstlicht 92.

- Neutralisation 136.  
 Nichtwässrige Lösungen  
   s. Lösungen.  
 Normalelektrode 48, 52.  
 Normalelemente 39, 42 ff.  
 Normallösungen für Leit-  
   fähigkeit 24.  
 Nullinstrumente 20, 40.  
 Oberflächenspannung 40.  
 Ohmsches Gesetz 15.  
 Ostwalds Leitfähigkeits-  
   regel 83.  
 — Verdünnungsglei-  
   chung 81.  
 Parantrophol, Indika-  
   tor 141.  
 Permanganation, Beweg-  
   lichkeit 32.  
 Phasenregel 62.  
 Phenolphthalein, Indika-  
   tor 140, 141.  
 Phenylnitromethan, eine  
   Pseudosäure 113.  
 Platiniere von Elek-  
   troden 23.  
 Poggendorfsche Metho-  
   de 37.  
 Polarisation, irreversible  
   56, 57.  
 — Messung 54.  
 — bei Leitfähigkeitsmes-  
   sung 21.  
 Polymerisation 79, 114,  
   122.  
 — s. a. Assoziation.  
 Potential und Widerstand  
   16.  
 Potentialdifferenz, Mes-  
   sung 34.  
 Potentiale, Einzel, Mes-  
   sung 84.  
 Potentialmessung zur Io-  
   nenmessung 60.  
 Pseudosäuren und -basen  
   113.  
 — als Indikator 142.  
 Quecksilber, Oberflächen-  
   spannung 40.  
 Quecksilberchloridelek-  
   trode 53.  
 Quecksilbercoulomtr. 11.  
 Quecksilberunterbrecher  
   19.  
 Reibung der Ionen 80.   
 — und Temperatur 91.  
 Rheostaten 17.  
 Rudolphis Verdünnungs-  
   gleichung 81.  
 Saitenunterbrecher 19.  
 Salze, Dissoziationskon-  
   stanten 104.  
 Salze, saure 115.  
 Salze, schwerlösliche, An-  
   lagerung 122.  
 — — Löslichkeitsernie-  
   drigung 134.  
 Salzsäure, Diffusion 50.  
   — Leitfähigkeit 116.  
 Säuren, Auflösung von  
   Metallen 130.  
 — anorganische, Disso-  
   ziationskonstanten 105.  
 — organische, Dissozia-  
   tionskonstanten 105 ff.  
 — mehrbasische 105.  
 — Stärke 103.  
 — Verteilung zwischen  
   zwei Basen 142.  
 Saures schwefelloses  
   Kali, Dissoz. 115.  
 — Leitfähigkeit 116.  
 Schmelzwärme und Ge-  
   frierpunktserniedrig-  
   ung 64.  
 — und Dissoziationskraft  
   97.  
 Schwefeldioxyd als Lö-  
   sungsmittel 90, 99.  
 Schwefelmetalle, Fällung  
   128.  
 Schwefelsäure, Dissozia-  
   tionsgleichgewicht 106.  
 — als Leitfähigkeitsnor-  
   mallösung 24.  
 Selbstinduktion 82.  
 Silber, Auflösung in KCN  
   133.  
 Silberborat, Hydrolyse  
   137.  
 Silberchlorid, Löslichkeit  
   149.  
 — und -Bromid, Löslich-  
   keitsbeeinflussung 135.  
 Silberchloridelektrode 54.  
 Silbercoulometer 8.  
 Silberjodid, Löslichkeit  
   151.  
 Silbersulfid, Leitfähigkeit  
   92.  
 Spezifische Leitfähigkeit  
   80, Tabelle 67.  
 Spiegelgalvanometer 12.  
 Stärke v. Säuren u. Basen  
   103.  
 Stromstärke, Messung 12.  
 Stromunterbrecher 19.  
 Stromverzweigung und  
   Widerstand 15.  
 Stromwärme 21.  
 Sulfide, Fällung 128.  
 — Leitfähigkeit 92.  
 Tangentenbussole 12.  
 Tautomerie 112.  
 Telephon 14, 20.  
 — optisches 20.  
 Temperaturkoeffizient  
   der Ionenbeweglichkeit  
   77.  
 — der Leitfähigkeit 73,  
   91.  
 Titrieren durch Leitfähig-  
   keitsmessungen 146.  
 — Theorie 140.  
 — zur Messung der Hy-  
   drolyse 138.  
 Überführung von Kom-  
   plexen 114.  
 Überführungsmessungen  
   27.  
 Überführungszahlen 78.  
 Übergangswiderstand 57,  
   58.  
 Überspannung 131.  
 Ungesättigte Verbindun-  
   gen, Dissoziationskraft  
   98.  
 Unterbrecher 19.  
 Verdampfungswärme,  
   Tabelle 97.  
 — und Dissoziationskraft  
   97.  
 Verdünnungsgesetz s. Dis-  
   soziationskonstante.  
 — von Jahn 102.  
 Verteilung einer Säure  
   zwischen zwei Basen  
   und einer Base zwischen  
   zwei Säuren 142.  
 Vibrationsgalvanometer  
   21.

- |   |  |  |
|---|--|--|
| Viskosität 91.<br>Voltameter 6, 36.<br>Voltameterwagen 11.<br>Volumkorrektio von Gasen 7.<br><br>Wärme, spezifische 97.<br>Wasser, Leitfähigkeits-26.<br>— Eis u. Dampf 62.<br>Wassercoulometer 7.<br>Wasserstoffelektrode 52.<br>Wechselstromerzeugung 19. | Westonelement 47.<br>Wheatstonesche Brücke 17.<br>Widerstand u. Stromverzweigung 15.<br>Widerstandsapparate 22.<br>Widerstandsmessgn. 14.<br>Wismutsalze, Hydrolyse 137.<br><br>Zeigergalvanometer 12.<br>Zersetzungsspannung 55, 120. | Zink als Normalelektrode 54.<br>— Auflösung in Säuren 131.<br>Zustand einer Lösung 59, 100.<br>Zyan, negativierender Charakter 110.<br>Zyankali s. Kaliumzyanid.<br>Zyanwasserstoffsäure s. Blausäure. |
|---|--|--|





# Sammlung Götschen Je in elegantem Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

## Verzeichnis der bis jetzt erschienenen Bände.

- Ackerbau- u. Pflanzenbaulehre** von Dr. Paul Rippert in Berlin u. Ernst Langenbeck in Bochum. Nr. 232.
- Agrikulturchemie. I: Pflanzenernährung** v. Dr. Karl Grauer. Nr. 329.
- Agrikulturchemische Kontrollwesen, Das**, von Dr. Paul Krißche in Göttingen. Nr. 304.
- Akustik. Theoret. Physik I. Teil: Mechanik u. Akustik.** Von Dr. Gust. Jäger, Prof. an der Univerf. Wien. Mit 19 Abbild. Nr. 76.
- **Musikalische**, v. Dr. Karl L. Schäfer, Dozent an der Univerf. Berlin. Mit 35 Abbild. Nr. 21.
- Algebra. Arithmetik u. Algebra** v. Dr. H. Schubert, Prof. a. d. Gelehrten Schule d. Johanneums in Hamburg. Nr. 47.
- Alpen, Die**, von Dr. Rob. Sieger, Prof. an der Univerf. Graz. Mit 19 Abbild. u. 1 Karte. Nr. 129.
- Altertümer, Die deutschen**, v. Dr. Franz Suhle, Direktor d. städt. Museums in Braunschweig. Mit 70 Abb. Nr. 124.
- Altertumskunde, Griechische**, von Prof. Dr. Rich. Matsch, neubearb. von Rektor Dr. Franz Pohlhammer. Mit 9 Vollbildern. Nr. 16.
- **Römische**, von Dr. Leo Bloch in Wien. Mit 8 Vollb. Nr. 45.
- Analyse, Techn.-Chem.**, von Dr. G. Lunge, Prof. a. d. Eidgen. Polytechn. Schule i. Zürich. Mit 16 Abb. Nr. 195.
- Analysis, Höhere, I: Differentialrechnung.** Von Dr. Frdr. Junfer, Prof. am Karls Gymnasium in Stuttgart. Mit 68 Fig. Nr. 87.
- **Repetitorium und Aufgabensammlung 3. Differentialrechnung** v. Dr. Friedr. Junfer, Prof. am Karls Gymnasium in Stuttgart. Mit 46 Fig. Nr. 146.
- **II: Integralrechnung.** Von Dr. Friedr. Junfer, Prof. am Karls Gymnasium i. Stuttgart. M. 89 Fig. Nr. 88.
- Analysis, Höhere, Repetitorium und Aufgabensammlung zur Integralrechnung** von Dr. Friedr. Junfer, Prof. am Karls Gymnasium in Stuttgart. Mit 50 Fig. Nr. 147.
- **Niedere**, von Prof. Dr. Benedikt Sporer in Ehingen. Mit 5 Fig. Nr. 53.
- Arbeiterfrage, Die gewerbliche**, von Werner Sombart, Prof. an der Handelshochschule Berlin. Nr. 209.
- Arbeiterversicherung, Die**, v. Prof. Dr. Alfred Manes in Berlin. Nr. 267.
- Arithmetik und Algebra** von Dr. Herm. Schubert, Prof. an der Gelehrten Schule des Johanneums in Hamburg. Nr. 47.
- **Beispielsammlung zur Arithmetik u. Algebra** v. Dr. Hermann Schubert, Prof. an der Gelehrten Schule des Johanneums in Hamburg. Nr. 48.
- Armenwesen u. Armenfürsorge.** Einführung in die soziale Hilfsarbeit von Dr. Adolf Weber in Bonn. Nr. 346.
- Ästhetik, Allgemeine**, von Prof. Dr. Max Diez, Lehrer an d. Kgl. Akademie der bildenden Künste in Stuttgart. Nr. 300.
- Astronomie. Größe, Bewegung und Entfernung der Himmelskörper** von A. S. Möbius, neu bearb. v. Dr. W. S. Wislicenus, Prof. a. d. Univerf. Straßburg. Mit 36 Abb. u. 1 Sternk. Nr. 11.
- Astrophysik. Die Beschaffenheit der Himmelskörper** von Dr. Walter S. Wislicenus, Prof. an der Univerf. Straßburg. Mit 11 Abbild. Nr. 91.
- Aufgabensammlg. 1. Analyt. Geometrie d. Ebene.** O. Th. Bürklen, Prof. am Realgymnasium in Schw.-Gmünd. Mit 32 Figuren. Nr. 256.
- **d. Raumes** von O. Th. Bürklen, Prof. am Realgymnasium in Schw.-Gmünd. Mit 8 Fig. Nr. 309.
- **Physikalische**, v. G. Mahler, Prof. der Mathem. u. Physik am Gymnas. in Ulm. Mit d. Resultaten. Nr. 243.

- Auffahrtwürfe** von Oberstudienrat Dr. E. W. Straub, Rektor des Eberhard-Ludwigs-Gymnasiums in Stuttgart. Nr. 17.
- Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate** von Wilh. Weitbrecht, Prof. der Geodäsie in Stuttgart. Mit 15 Figuren und 2 Tafeln. Nr. 302.
- Bade- und Schwimmanstalten, Öffentliche**, von Dr. Karl Wolff, Stadt-Oberbaurat in Hannover. Mit 50 Fig. Nr. 380.
- Baukunst, Die, des Abendlandes** von Dr. K. Schäfer, Assistent am Gewerbemuseum in Bremen. Mit 22 Abbild. Nr. 74.
- Betriebskraft, Die zweckmäßigste**, von Friedrich Barth, Oberingenieur in Nürnberg. 1. Teil: Die mit Dampf betriebenen Motoren nebst 22 Tabellen über ihre Anschaffungs- u. Betriebskosten. M 14 Abb. Nr. 224.  
— 2. Teil: Verschiedene Motoren nebst 22 Tabellen über ihre Anschaffungs- und Betriebskosten. Mit 29 Abbild. Nr. 225.
- Bewegungsspiele** von Dr. E. Kohlrausch, Prof. am Kgl. Kaiser Wilhelms-Gymnasium zu Hannover. Mit 15 Abbild. Nr. 96.
- Biologie der Pflanzen** von Dr. W. Migula, Prof. an der Forstakademie Eisenach. Mit 50 Abbild. Nr. 127.
- Biologie der Tiere, Abriss der**, von Dr. Heinr. Simroth, Prof. an der Universität Leipzig. Nr. 131.
- Bleicherei. Textil-Industrie III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei** und ihre Hilfsstoffe von Wilhelm Massot, Lehrer an der Preuß. höh. Fachschule f. Textilindustrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.
- Brauerwissen I: Mälzerei** von Dr. Paul Dreverhoff, Direktor d. Brauer- u. Mälzerschule zu Grimma. Mit 16 Abbild. Nr. 303.
- Buchführung** in einfachen und doppelten Posten von Rob. Stern, Oberlehrer der Öffentl. Handelslehranst. u. Doz. d. Handelshochschule 3. Leipzig. Mit vielen Formulare. Nr. 115.
- Buddha** von Prof. Dr. Edmund Hardy. Nr. 174.
- Burgenkunde, Abriss der**, von Hofrat Dr. Otto Piper in München. Mit 30 Abbild. Nr. 119.
- Chemie, Allgemeine und physikalische**, von Dr. Max Rudolphi, Prof. a. d. Techn. Hochschule in Darmstadt. Mit 22 Fig. Nr. 71.
- **Analytische**, von Dr. Johannes Hoppe. I: Theorie und Gang der Analyse. Nr. 247.  
— II: Reaktion der Metalloide und Metalle. Nr. 248.
- **Anorganische**, von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 37.  
— siehe auch: Metalle. — Metalloide.
- Chemie, Geschichte der**, von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart. I: Von den ältesten Zeiten bis zur Verbrennungstheorie von Lavoisier. Nr. 264.  
— II: Von Lavoisier bis zur Gegenwart. Nr. 265.
- **der Kohlenstoffverbindungen** von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. I. II: Aliphatische Verbindungen. 2 Teile. Nr. 191. 192.  
— III: Karbocyclische Verbindungen. Nr. 193.  
— IV: Heterocyclische Verbindungen. Nr. 194.
- **Organische**, von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 38.
- **Physiologische**, von Dr. med. A. Legahn in Berlin. I: Assimilation. Mit 2 Tafeln. Nr. 240.  
— II: Dissimilation. Mit einer Tafel. Nr. 241.
- Chemisch-Technische Analyse** von Dr. G. Lunge, Prof. an der Eidgenöss. Polytechn. Schule in Zürich. Mit 16 Abbild. Nr. 195.
- Dampfkessel, Die**. Kurzgefaßtes Lehrbuch mit Beispielen für das Selbststudium u. d. praktischen Gebrauch von Friedrich Barth, Oberingenieur in Nürnberg. Mit 67 Fig. Nr. 9.
- Dampfmaschine, Die**. Kurzgefaßtes Lehrbuch m. Beispielen für das Selbststudium und den prakt. Gebrauch von Friedrich Barth, Oberingenieur in Nürnberg. Mit 67 Fig. Nr. 8.
- Dampfturbinen, Die**, ihre Wirkungsweise und Konstruktion von Ingenieur Hermann Wilda, Oberlehrer am staatl. Technikum in Bremen. Mit 104 Abbild. Nr. 274.

**Dichtungen a. mittelhochdeutscher Frühzeit.** In Auswahl m. Einlgt. u. Wörterb. herausgeb. v. Dr. Herm. Janßen, Direktor der Königin Luise-Schule in Königsberg i. Pr. Nr. 137.

**Diétrichpen.** Kudrun u. Diétrichpen. Mit Einleitung und Wörterbuch von Dr. O. L. Irizet, Prof. an der Univerf. Münfter. Nr. 10.

**Differentialrechnung** von Dr. Frdr. Junfer, Prof. a. Karls-Gymnafium in Stuttgart. Mit 68 Fig. Nr. 87.

— Repetitorium u. Aufgabensammlung z. Differentialrechnung von Dr. Frdr. Junfer, Prof. am Karls-Gymnafium in Stuttgart. Mit 46 Fig. Nr. 146.

**Eddalieder** mit Grammatik, Überfetzung und Erläuterungen von Dr. Wilhelm Ranifch, Gymnafial-Oberlehrer in Osnabrück. Nr. 171.

**Eifenbetonbau,** Der, von Reg.-Baumeifter Karl Röhle. Mit 75 Abbildungen. Nr. 349.

**Eifenhüttenkunde** von A. Krauß, dipl. Hütteningenieur. I. Teil: Das Roheifen. Mit 17 Fig. u. 4 Tafeln. Nr. 152.

— II. Teil: Das Schmiedeeifen. Mit 25 Figuren und 5 Tafeln. Nr. 153.

**Eifenkonftruktionen im Hochbau** von Ingenieur Karl Schindler in Meiffen. Mit 115 Fig. Nr. 322.

**Elektrizität.** Theoret. Physik III. Teil: Elektrizität u. Magnetismus. Von Dr. Guft. Jäger, Prof. a. d. Univerf. Wien. Mit 33 Abbildgn. Nr. 78.

**Elektrochemie** von Dr. Heiner Danneel in Friedriehshagen. I. Teil: Theoretifche Elektrochemie und ihre phyfikalifch-chemifchen Grundlagen. Mit 18 Fig. Nr. 252.

— II. Teil: Experimentelle Elektrochemie, Meßmethoden, Leitfähigkeit, Löfungen. Mit 26 Fig. Nr. 253.

**Elektrotechnik.** Einführung in die moderne Gleich- und Wechfelstromtechnik von J. Herrmann, Professor der Elektrotechnik an der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. I: Die phyfikalifchen Grundlagen. M. 47 Fig. Nr. 196.

— II: Die Gleichstromtechnik. Mit 74 Fig. Nr. 197.

— III: Die Wechfelstromtechnik. Mit 109 Fig. Nr. 198.

**Entwicklung, Die, der fozialen Frage** von Prof. Dr. Ferdinand Tönnies. Nr. 353.

**Entwicklung, Die, der Handfeuerwaffen,** f.: Handfeuerwaffen.

**Entwicklungsgefchichte der Eier** von Dr. Johannes Meifenheimer, Prof. der Zoologie an der Univerfität Marburg. I: Furchung, Primitiv-anlagen, Larven, Formbildung, Embryonalhüllen. Mit 46 Fig. Nr. 378.

— II: Organbildung. Mit 48 Fig. Nr. 379.

**Epigonen, Die, des höfifchen Epos.** Auswahl aus deutifchen Dichtungen des 13. Jahrhunderts von Dr. Viktor Junk, Aktuaris der Kaiſerlichen Akademie der Wiſſenſchaften in Wien. Nr. 289.

**Erdmagnetismus, Erdftrom, Polarlicht** von Dr. A. Hippoldt jr., Mitglied des Königl. Preußifchen Meteorologifchen Inſtituts zu Potsdam. Mit 14 Abbild. und 3 Taf. Nr. 175.

**Ethik** von Professor Dr. Thomas Achelis in Bremen. Nr. 90.

**Exkurſionsflora von Deutſchland** zum Beftimmen der häufigeren in Deutſchland wildwachsenden Pflanzen von Dr. W. Migula, Professor an der Forſtakademie Eifenach. I. Teil. Mit 50 Abbild. Nr. 268.

— 2. Teil. Mit 50 Abbild. Nr. 269.

**Exploſivſtoffe.** Einführung in die Chemie der exploſiven Vorgänge von Dr. H. Brunſwig in Neubabelsberg. Mit 6 Abbild. u. 12 Tab. Nr. 333.

**Familienrecht.** Recht des Bürgerlichen Geſezbuches. Viertes Buch: Familienrecht von Dr. Heinrich Tſche, Prof. a. d. Univ. Göttingen. Nr. 305.

**Färberei.** Textil-Induſtrie III: Wäſcherei, Bleicherei, Färberei u. ihre Hilfsſtoffe v. Dr. Wilh. Maſſot, Lehrer a. d. Preuß. höh. Fachſchule f. Textilinduſtrie i. Krefeld. M. 28 Fig. Nr. 186.

**Feldgeſchütz, Das moderne, I:** Die Entwicklung des Feldgeſchützes ſeit Einführung des gezogenen Infanteriegewehrs bis einschließlich der Erfindung des rauchloſen Pulvers, etwa 1850 bis 1890, von Oberſtleutnant W. Hendenreich, Militärlehrer an der Militärtechn. Akademie in Berlin. Mit 1 Abbild. Nr. 306.

- Feldgeschütz, Das moderne, II:** Die Entwicklung des heutigen Feldgeschützes auf Grund der Erfindung des rauchlosen Pulvers, etwa 1890 bis zur Gegenwart, von Oberstleutnant W. Hendenreich, Militärlehrer an der Militärtechn. Akademie in Berlin. Mit 11 Abbild. Nr. 307.
- Fernsprechwesen, Das,** von Dr. Ludwig Reilstab in Berlin. Mit 47 Fig. und 1 Tafel. Nr. 155.
- Festigkeitslehre** von W. Hauber, Diplom-Ingenieur. III. 56 Fig. Nr. 288.
- Sette, Die, und Wels** sowie die Seifen- u. Kerzenfabrikation und die Harze, Lade, Firnisse mit ihren wichtigsten Hilfsstoffen von Dr. Karl Braun in Berlin. I: Einführung in die Chemie, Besprechung einiger Salze und die Sette und Ole. Nr. 335.
- II: Die Seifenfabrikation, die Seifenanalyse und die Kerzenfabrikation. Mit 25 Abbild. Nr. 336.
- III: Harze, Lade, Firnisse. Nr. 337.
- Filzfabrikation, Textil-Industrie II:** Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Direktor der Königl. Techn. Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.
- Finanzwissenschaft v. Präsident Dr. R. van der Borcht** in Berlin. Nr. 148.
- Fische.** Das Tierreich IV: Fische von Privatdozent Dr. Max Rauther in Gießen. Mit 37 Abbild. Nr. 356.
- Fischerei und Fischwirtschaft** v. Dr. Karl Eckstein, Prof. an der Forstakademie Eberswalde, Abteilungsdirigent bei der Hauptstation des forstlichen Versuchswesens. Nr. 159.
- Formelsammlung, Mathemat., u. Repetitorium d. Mathematik,** enth. die wichtigsten Formeln und Lehrsätze d. Arithmetik, Algebra, algebraischen Analysis, ebenen Geometrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, math. Geographie, analyt. Geometrie d. Ebene u. d. Raumes, d. Different. u. Integralrechn. v. O. Th. Bürklen, Prof. am Kgl. Realgymn. in Schwab.-Gmünd. Mit 18 Fig. Nr. 51.
- **Physikalische,** von G. Mahler, Prof. a. Gymn. in Ulm. Mit 65 Fig. Nr. 136.
- Forstwissenschaft** von Dr. Ad. Schwappach, Professor an der Forstakademie Eberswalde, Abteilungsdirigent bei der Hauptstation des forstlichen Versuchswesens. Nr. 106.
- Fremdwort, Das, im Deutschen** von Dr. Rud. Kleinpaul in Leipzig. Nr. 55.
- Fremdwörterbuch, Deutsches,** von Dr. Rud. Kleinpaul in Leipzig. Nr. 273.
- Gardinenfabrikation, Textil-Industrie II:** Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Direktor der Königl. Technischen Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.
- Gaskraftmaschinen, Die,** von Ing. Alfred Kirsche in Halle a. S. Mit 58 Figuren. Nr. 316.
- Geodäsie** von Dr. C. Reinherz, Prof. an der Techn. Hochschule Hannover. Mit 66 Abbild. Nr. 102.
- Geographie, Astronomische,** von Dr. Siegm. Günther, Prof. an der Techn. Hochschule in München. Mit 52 Abbild. Nr. 92.
- **Physische,** von Dr. Siegm. Günther, Prof. an der Königl. Techn. Hochschule in München. Mit 32 Abbild. Nr. 26.
- s. auch: Landeskunde. Länderkunde.
- Geologie** in kurzem Auszug für Schulen und zur Selbstbelehrung zusammengestellt von Prof. Dr. Eberh. Fraas in Stuttgart. Mit 16 Abbild. und 4 Taf. mit 51 Fig. Nr. 13.
- Geometrie, Analytische, der Ebene** von Prof. Dr. M. Simon in Straßburg. Mit 57 Fig. Nr. 65.
- **Aufgabensammlung zur Analytischen Geometrie der Ebene** von O. Th. Bürklen, Prof. am Kgl. Realgymnasium in Schwab.-Gmünd. Mit 32 Fig. Nr. 256.
- **Analytische, des Raumes** von Prof. Dr. M. Simon in Straßburg. Mit 28 Abbild. Nr. 89.
- **Aufgabensammlung z. Analyt. Geometrie d. Raumes** von O. Th. Bürklen, Prof. a. Realgymn. i. Schwab.-Gmünd. Nr. 8 Fig. Nr. 303.
- **Darstellende,** von Dr. Robert Hausner, Prof. an der Univ. Jena. I. Mit 110 Fig. Nr. 142.

- Geometrie, Ebene**, von G. Mahler, Prof. am Gymnasium in Ulm. Mit 111 zweifarb. Fig. Nr. 41.
- **Projektive**, in synthet. Behandlung von Dr. Karl Doehlemann, Professor an der Universität München. Mit 91 Fig. Nr. 72.
- Geschichte, Sächsische**, von Dr. Karl Brunner, Prof. am Gymnasium in Pforzheim und Privatdozent der Geschichte an der Techn. Hochschule in Karlsruhe. Nr. 230.
- **der Christlichen Balkanstaaten** (Bulgarien, Serbien, Rumänien, Montenegro, Griechenland) von Dr. K. Roth in Kempten. Nr. 331.
- **Bayerische**, von Dr. Hans Odel in Augsburg. Nr. 160.
- **des Byzantinischen Reiches** von Dr. K. Roth in Kempten. Nr. 190.
- **Deutsche, I: Mittelalter** (bis 1519) von Dr. F. Kurze, Prof. am Kgl. Luisengymn. in Berlin. Nr. 33.
- **— II: Zeitalter der Reformation und der Religionskriege** (1510—1648) von Dr. F. Kurze, Professor am Königl. Luisengymnasium in Berlin. Nr. 34.
- **— III: Vom Westfälischen Frieden bis zur Auflösung des alten Reichs** (1648—1806) von Dr. F. Kurze, Prof. am Kgl. Luisengymnasium in Berlin. Nr. 35.
- — siehe auch: Quellentunde.
- **Englische**, von Prof. L. Gerber, Oberlehrer in Düsseldorf. Nr. 375.
- **Französische**, von Dr. R. Sternfeld, Prof. a. d. Univers. Berlin. Nr. 85.
- **Griechische**, von Dr. Heinrich Swoboda, Prof. an der deutschen Univers. Prag. Nr. 49.
- **des 19. Jahrhunderts** v. Oskar Jäger, o. Honorarprofessor an der Univers. Bonn. 1. Bdq. n.: 1800—1852. Nr. 216.
- — 2. Bdq. n.: 1853 bis Ende d. Jahrh. Nr. 217.
- **Israels** bis auf die griech. Zeit von Lic. Dr. J. Benzinger. Nr. 231.
- Geschichte Lothringens**, v. Dr. Hermann Derichsweiler, Geh. Regierungsrat in Strahburg. Nr. 6.
- **des alten Morgenlandes** von Dr. Fr. Hommel, Prof. a. d. Univers. München. M. 9 Bild. u. 1 Kart. Nr. 43.
- **Oesterreichische, I: Von der Urzeit bis zum Tode König Albrechts II.** (1439) von Professor Dr. Franz von Krones, neubearbeitet von Dr. Karl Uhlirz, Prof. an der Univ. Graz. Mit 11 Stammtaf. Nr. 104.
- **— II: Vom Tode König Albrechts II. bis zum Westfälischen Frieden** (1440 bis 1648), von Prof. Dr. Franz von Krones, neubearbeitet von Dr. Karl Uhlirz, Prof. an der Univ. Graz. Mit 3 Stammtafeln. Nr. 105.
- **Polnische**, v. Dr. Clemens Brandenburger in Posen. Nr. 338.
- **Römische**, von Realgymnasial-Dir. Dr. Jul. Koch in Grunewald. Nr. 19.
- **Russische**, v. Dr. Wilh. Reeb, Oberl. am Ostergymnasium in Mainz. Nr. 4.
- **Sächsische**, von Professor Otto Kaemmel, Rektor des Nikolaigymnasiums zu Leipzig. Nr. 100.
- **Schweizerische**, von Dr. K. Dändliker, Prof. a. d. Univ. Zürich. Nr. 188.
- **Spanische**, von Dr. Gustav Diercks. Nr. 266.
- **Thüringische**, von Dr. Ernst Derrient in Jena. Nr. 352.
- **der Chemie** siehe: Chemie.
- **der Malerei** siehe: Malerei.
- **der Mathematik** s.: Mathematik.
- **der Musik** siehe: Musik.
- **der Pädagogik** siehe: Pädagogik.
- **der Philologie** s.: Philologie.
- **der Physik** siehe: Physik.
- **des deutschen Romans** s.: Roman.
- **der Seemacht** s.: Seemacht.
- **der deutschen Sprache** siehe: Grammatik, Deutsche.
- **des deutschen Unterrichtswesens** siehe: Unterrichtswesen.
- **des Zeitungswesens** s.: Zeitungswesen.
- **der Zoologie** siehe: Zoologie.
- Geschichtswissenschaft, Einleitung in die**, von Dr. Ernst Bernheim, Prof. an der Univers. Greifswald. Nr. 270.

**Geschütze, Die modernen, der Fußartillerie.** I: Vom Auftreten der gezogenen Geschütze bis zur Verwendung des rauchschwachen Pulvers 1850—1890 v. Mummenhoff, Major beim Stabe des Fußartillerie-Regiments Generalfeldzeugmeister (Brandenburgisches Nr. 3). Mit 50 Textbildern. Nr. 334.

— II: Die Entwicklung der heutigen Geschütze der Fußartillerie seit Einführung des rauchschwachen Pulvers 1890 bis zur Gegenwart. Mit 31 Textbildern. Nr. 362.

**Gesetzbuch, Bürgerliches,** siehe: Recht des Bürgerlichen Gesetzbuches.

**Gesundheitslehre.** Der menschliche Körper, sein Bau und seine Tätigkeiten, von E. Rebmann, Oberschulrat in Karlsruhe. Mit Gesundheitslehre von Dr. med. H. Seiler. Mit 47 Abb. u. 1 Taf. Nr. 18.

**Gewerbehygiene** von Dr. E. Roth in Potsdam. Nr. 350.

**Gewerbewesen** von Werner Sombart, Prof. an d. Handelshochschule Berlin. I. II. Nr. 203. 204.

**Gewichtswesen.** Maß-, Münz- und Gewichtswesen von Dr. Aug. Blind, Prof. an der Handelsschule in Köln. Nr. 283.

**Gleichstrommaschine, Die,** von C. Kinzbrunner, Ingenieur und Dozent für Elektrotechnik an der Municipal School of Technology in Manchester. Mit 78 Fig. Nr. 257.

**Gletscherkunde** von Dr. Fritz Macháček in Wien. Mit 5 Abbild. im Text und 11 Taf. Nr. 154.

**Gottfried von Straßburg.** Hartmann von Aue, Wolfram von Eschenbach u. Gottfried von Straßburg. Auswahl aus dem hof. Epos mit Anmerkungen und Wörterbuch von Dr. K. Marold, Prof. am Kgl. Friedrichscollegium zu Königsberg i. Pr. Nr. 22.

**Grammatik, Deutsche,** und kurze Geschichte der deutschen Sprache von Schulrat Professor Dr. O. Egon in Dresden. Nr. 20.

— Griechische, I: Formenlehre von Dr. Hans Melker, Prof. an der Klosterschule zu Maulbronn. Nr. 117.

— II: Bedeutungslehre und Syntag von Dr. Hans Melker, Prof. an der Klosterschule zu Maulbronn. Nr. 118.

**Grammatik, Lateinische.** Grundriß der lateinischen Sprachlehre von Prof. Dr. W. Vofsch in Magdeburg. Nr. 82.

— **Mittelhochdeutsche.** Der Nibelunge Nôt in Auswahl und mittelhochdeutsche Grammatik mit kurzem Wörterbuch von Dr. W. Golther, Prof. an der Univerf. Rostock. Nr. 1.

— **Russische,** von Dr. Erich Berneter, Prof. an der Univerf. Prag. Nr. 66.

— siehe auch: Russisches Gesprächsbuch. — Lesebuch.

**Handelskorrespondenz, Deutsche,** von Prof. Th. de Beaug, Officier de l'Instruction Publique. Nr. 182.

— **Englische,** von E. E. Whitfield, M. A., Oberlehrer an King Edward VII Grammar School in King's Lynn. Nr. 237.

— **Französische,** von Professor Th. de Beaug, Officier de l'Instruction Publique. Nr. 183.

— **Italienische,** von Prof. Alberto de Beaug, Oberlehrer am Kgl. Institut S. S. Annunziata in Florenz. Nr. 219.

— **Russische,** von Dr. Theodor von Kawranstj in Leipzig. Nr. 315.

— **Spanische,** von Dr. Alfredo Nadal de Mariezcurrena. Nr. 295.

**Handelspolitik, Auswärtige,** von Dr. Heinr. Steveling, Prof. an der Univerf. Marburg. Nr. 245.

**Handelswesen, Das,** von Dr. Wilh. Legis, Prof. a. d. Univerf. Göttingen. I: Das Handelspersonal und der Warenhandel. Nr. 296.

— II: Die Effektenbörse und die innere Handelspolitik. Nr. 297.

**Handfeuerwaffen, Die Entwicklung der,** seit der Mitte des 19. Jahrhunderts und ihr heutiger Stand von G. Wrzodek, Oberleutnant im Infanterie-Regiment Freiherr Hller von Gärtringen (4. Posen'sches) Nr. 59 und Assistent der Königl. Gewehrprüfungscommission. Mit 21 Abb. Nr. 366.

**Harmonielehre** von A. Halm. Mit vielen Notenbeilagen. Nr. 120.

**Hartmann von Aue, Wolfram von Eschenbach und Gottfried von Straßburg.** Auswahl aus dem höfischen Epos mit Anmerkungen und Wörterbuch von Dr. K. Marold, Prof. am Königlichen Friedrichscollegium zu Königsberg i. Pr. Nr. 22.

**Harze, Lacke, Firnisse** von Dr. Karl Braun in Berlin. (Die Setze und Öle III.) Nr. 337.

**Hauptliteraturen, Die, d. Orients** v. Dr. M. Haberlandt, Privatdoz. a. d. Univers. Wien. I. II. Nr. 162, 163.

**Heizung und Lüftung** von Ingenieur Johannes Körting in Düsseldorf. I.: Das Wesen und die Berechnung der Heizungs- und Lüftungsanlagen. Mit 34 Fig. Nr. 342.

— II.: Die Ausführung der Heizungs- und Lüftungsanlagen. Mit 191 Fig. Nr. 343.

**Helden Sage, Die deutsche**, von Dr. Otto Luitpold Jiriczek, Prof. an der Univers. Münster. Nr. 32.

— siehe auch: Mythologie.

**Hygiene des Städtebaus, Die**, von Professor H. Chr. Nußbaum in Hannover. Mit 30 Abb. Nr. 348.

— **des Wohnungswesens** von Prof. H. Chr. Nußbaum in Hannover. Mit 5 Abbild. Nr. 363.

**Industrie, Anorganische Chemische**, v. Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg. I: Die Leblancsodaindustrie und ihre Nebenweige. Mit 12 Taf. Nr. 205.

— II: Salinenwesen, Kalisalze, Düngerindustrie und Verwandtes. Mit 6 Taf. Nr. 206.

— III: Anorganische Chemische Präparate. Mit 6 Tafeln. Nr. 207.

**Industrie der Silikate, der künstl. Gesteine und des Mörtels.** I: Glas und keramische Industrie von Dr. Gustav Rauter in Charlottenburg. Mit 12 Taf. Nr. 233.

— II: Die Industrie der künstlichen Bausteine und des Mörtels. Mit 12 Taf. Nr. 234.

**Infektionskrankheiten, Die, und ihre Verhütung** von Stabsarzt Dr. W. Hoffmann in Berlin. Mit 12 vom Verfasser gezeichneten Abbildung. u. einer Siebertafel. Nr. 327.

**Integralrechnung** von Dr. Friedr. Junker, Prof. am Karlslymn. in Stuttgart. Mit 89 Fig. Nr. 88.

— **Repetitorium u. Aufgabensammlung zur Integralrechnung** v. Dr. Friedrich Junker, Prof. am Karlslymn. in Stuttgart. Mit 52 Fig. Nr. 147.

**Kartenkunde**, geschichtlich dargestellt von E. Gelcich, Direktor der k. k. Nautischen Schule in Lussinpiccolo und S. Sauter, Prof. am Realgymn. in Ulm, neu bearb. von Dr. Paul Dinse, Assistent der Gesellschaft für Erdkunde in Berlin. Mit 70 Abbild. Nr. 30.

**Kirchenlied.** Martin Luther, Thom. Murner, und das Kirchenlied des 16. Jahrhunderts. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberlehrer am Nikolaigymnasium zu Leipzig. Nr. 7.

**Kirchenrecht** von Dr. Emil Sehling, ord. Professor d. Rechte in Erlangen. Nr. 377.

**Klimakunde I: Allgemeine Klimalehre** von Prof. Dr. W. Köppen, Meteorologe der Seewarte Hamburg. Mit 7 Taf. und 2 Fig. Nr. 114.

**Kolonialgeschichte** von Dr. Dietrich Schäfer, Prof. der Geschichte an der Univers. Berlin. Nr. 156.

**Kolonialrecht, Deutsches**, von Dr. H. Edler von Hoffmann, Privatdoz. an der Univers. Göttingen. Nr. 318.

**Kompositionslehre.** Musikalische Formenlehre von Stephan Krehl. I. II. Mit vielen Notenbeispielen. Nr. 149, 150.

**Kontrollwesen, Das agrrikulturchemische**, von Dr. Paul Krätsche in Göttingen. Nr. 304.

**Körper, der menschliche, sein Bau und seine Tätigkeiten**, von E. Rebmann, Oberschulrat in Karlsruhe. Mit Gesundheitslehre von Dr. med. H. Seiler. Mit 47 Abbild. und 1 Taf. Nr. 18.

**Kristallographie** von Dr. W. Bruhns, Prof. an der Univers. Straßburg. Mit 190 Abbild. Nr. 210.

**Kudrun und Dietrichsagen.** Mit Einleitung und Wörterbuch von Dr. O. E. Jiriczek, Prof. an der Univers. Münster. Nr. 10.

— — siehe auch: **Leben, Deutsches**, im 12. Jahrhundert.

**Kultur, Die, der Renaissance.** Gesittung, Forschung, Dichtung von Dr. Robert S. Arnold, Privatdozent an der Univers. Wien. Nr. 189.

**Kulturgegeschichte, Deutsche**, von Dr. Reinh. Günther. Nr. 56.

**Künste, Die graphischen**, von Carl Kampmann, Fachlehrer a. d. k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien. Mit zahlreichen Abbild. und Beilagen. Nr. 75.

**Kurzschrift** siehe: Stenographie.

**Länderkunde von Europa** von Dr. Franz Heiderich, Prof. am Francisco-Josephinum in Mödling. Mit 14 Textfärtchen und Diagrammen und einer Karte der Alpeneinteilung. Nr. 62.

— **der außereuropäischen Erdteile** von Dr. Franz Heiderich, Professor a. Francisco-Josephinum in Mödling. Mit 11 Textfärtchen und Profil. Nr. 63.

**Landeskunde u. Wirtschaftsgeographie d. Festland. Australien** von Dr. Kurt Hassert, Professor der Geographie an d. Handels-Hochschule in Köln. Mit 8 Abbild., 6 graphisch. Tabellen und 1 Karte. Nr. 319.

**Landeskunde von Baden** von Prof. Dr. O. Kienitz in Karlsruhe. Mit Profil, Abbild. und 1 Karte. Nr. 199.

— **des Königreichs Bayern** von Dr. W. Götz, Prof an d. Kgl. Techn. Hochschule München. Mit Profilen, Abbild. u. 1 Karte. Nr. 176.

— **von Britisch-Nordamerika** von Prof. Dr. A. Oepel in Bremen. Mit 13 Abbild. und 1 Karte. Nr. 284.

— **von Elsaß-Lothringen** von Prof. Dr. R. Langenbeck in Straßburg i. E. Mit 11 Abbildgn. u. 1 Karte. Nr. 215.

— **der Iberischen Halbinsel** von Dr. Fritz Regel, Prof. an der Univers. Würzburg. Mit 8 Kärtchen und 8 Abbild. im Text und 1 Karte in Farbendruck. Nr. 235.

— **von Oesterreich-Ungarn** von Dr. Alfred Grund, Professor an der Univers. Berlin. Mit 10 Textillustration. und 1 Karte. Nr. 244.

— **des Europäischen Rußlands nebst Finnlands** von Professor Dr. A. Philippson in Halle a. S. Nr. 359.

— **des Königreichs Sachsen** v. Dr. J. Semmrich, Oberlehrer am Realgymnas. in Plauen. Mit 12 Abbild. u. 1 Karte. Nr. 258

**Landeskunde von Skandinavien** (Schweden, Norwegen und Dänemark) von Heinrich Kerp, Lehrer am Gymnasium und Lehrer der Erdkunde am Comenius-Seminar zu Bonn. Mit 11 Abbild. und 1 Karte. Nr. 202.

— **des Königreichs Württemberg** v. Dr. Kurt Hassert, Prof d. Geographie an der Handelshochschule in Köln. Mit 16 Vollbild. u. 1 Karte. Nr. 157.

**Landes- u. Volkskunde Palästinas** von Lic. Dr. Gustav Höltscher in Halle. Mit 8 Vollbild. u. 1 Karte. Nr. 345.

**Landwirtschaftliche Betriebslehre** von Ernst Langenbeck in Bochum. Nr. 227.

**Leben, Deutsches, im 12. u. 13. Jahrhundert.** Realkommentar zu den Volks- und Kunstepen und zum Minnefang Von Prof. Dr. Jul. Dieffenbacher in Freiburg i. B. 1 Teil: Öffentliches Leben. Mit zahlreichen Abbildungen. Nr. 93.

— 2. Teil: Privatleben. Mit zahlreichen Abbildungen. Nr. 328.

**Lessings Emilia Galotti.** Mit Einleitung und Anmerkungen von Prof. Dr. W. Votsch. Nr. 2.

— **Minna v. Barnhelm.** Mit Anm. von Dr. Tomaschek. Nr. 5.

**Licht.** Theoretische Physik II. Teil: Licht und Wärme. Von Dr. Gust. Jäger, Prof. an der Univers. Wien. Mit 47 Abbild. Nr. 77.

**Literatur, Althochdeutsche,** mit Grammatik, Übersetzung und Erläuterungen von Th. Schaffler, Prof. am Realgymnasium in Ulm. Nr. 28.

**Literaturdenkmäler des 14. u. 15. Jahrhunderts.** Ausgewählt und erläutert von Dr. Hermann Janzen, Direktor der Königin Luise-Schule in Königsberg i. Pr. Nr. 181.

— **des 16. Jahrhunderts I: Martin Luther, Thom. Murner u. das Kirchenlied des 16. Jahrhunderts.** Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberlehrer am Nikolaigymnasium zu Leipzig. Nr. 7.

— **II: Hans Sachs.** Ausgewählt und erläutert von Prof. Dr. Jul. Sahr. Nr. 24.

**Literaturdenkmäler des 16. Jahrhunderts III: Von Brant bis Rollenwagen: Brant, Gutten, Fischart, sowie Tierepos und Fabel.** Ausgewählt und erläutert von Prof. Dr. Julius Sahr. Nr. 36.

— **Deutsche, des 17. und 18. Jahrhunderts** von Dr. Paul Legband in Berlin. Erster Teil. Nr. 364.

**Literaturen, Die, des Orients.**

I. Teil: Die Literaturen Ostasiens und Indiens v. Dr. M. Haberlandt, Privatdozent an der Univerf. Wien. Nr. 162.

— II. Teil: Die Literaturen der Perser, Semiten und Türken, von Dr. M. Haberlandt, Privatdozent an der Univerf. Wien. Nr. 163.

**Literaturgeschichte, Deutsche,** von Dr. Max Koch, Professor an der Univerf. Breslau. Nr. 31.

— **Deutsche, der Klassikerzeit** von Carl Weitbrecht, Prof. an der Techn. Hochschule Stuttgart. Nr. 161.

— **Deutsche, des 19. Jahrhunderts** v. Carl Weitbrecht, Prof. an d Techn. Hochschule Stuttgart, neubearb. von Dr. Rich. Weitbrecht in Wimpfen. I. II. Nr. 134. 135.

— **Englische,** von Dr. Karl Weiser in Wien. Nr. 69.

— Grundzüge und Haupttypen der englischen Literaturgeschichte von Dr. Arnold M. M. Schröder, Prof. an der Handelshochschule in Köln. 2 Teile. Nr. 286. 287.

— **Griechische,** mit Berücksichtigung der Geschichte der Wissenschaften von Dr. Alfred Gerke, Prof. an der Univerf. Greifswald. Nr. 70.

— **Italienische,** von Dr. Karl Vogler, Prof. a. d. Univ. Heidelberg. Nr. 125.

— **Nordische,** I. Teil: Die isländische und norwegische Literatur des Mittelalters von Dr. Wolfgang Golther, Prof. an d. Univerf. Rostock. Nr. 254.

— **Portugiesische,** von Dr. Karl von Reinhardtstoettner, Prof. an der Kgl. Techn. Hochschule München. Nr. 213.

— **Römische,** von Dr. Hermann Joachim in Hamburg. Nr. 52.

— **Russische,** von Dr. Georg Polonskij in München. Nr. 166.

— **Slawische,** von Dr. Josef Karásef in Wien. I. Teil: Ältere Literatur bis zur Wiedergeburt. Nr. 277.

— — 2. Teil: Das 19. Jahrh. Nr. 278.

**Literaturgeschichte, Spanische,** von Dr. Rudolf Beer in Wien. I. II. Nr. 167. 168.

**Logarithmen.** Vierstellige Tafeln und Gegendafeln für logarithmisches und trigonometrisches Rechnen in zwei Farben zusammengestellt von Dr. Hermann Schubert, Prof. an der Gelehrtenfchule des Johannenums in Hamburg. Nr. 81.

**Logik.** Psychologie und Logik zur Einführung in die Philosophie v. Dr. Th. Elsenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.

**Luther, Martin, Thom. Murner und das Kirchenlied des 16. Jahrhunderts.** Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberlehrer am Nikolaigymnasium zu Leipzig. Nr. 7.

**Magnetismus.** Theoretische Physik III. Teil: Elektrizität und Magnetismus. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Univerf. Wien. Mit 33 Abbild. Nr. 78.

**Malerei, Geschichte der, I. II. III. IV. V.** von Dr. Rich. Muther, Prof. an d. Univerf. Breslau. Nr. 107—111.

**Mälzerei.** Brauereiwesen I: Mälzerei von Dr. P. Dreverhoff, Direktor der Öffentl. u. I. Sächs Versuchstat. für Brauerei u. Mälzerei, sow. d. Brauer- u. Mälzerschule zu Grimma. Nr. 303.

**Maschinenelemente, Die.** Kurzgefaßtes Lehrbuch mit Beispielen für das Selbststudium und den prakt. Gebrauch von Sr. Barth, Obergeringieur in Nürnberg. Mit 86 Fig. Nr. 3.

**Maßanalyse** von Dr. Otto Röhm in Stuttgart. Mit 14 Fig. Nr. 221.

**Maß-, Münz- und Gewichtswesen** von Dr. August Blind, Prof. an der Handelsschule in Köln. Nr. 283.

**Materialprüfungswesen.** Einführ. i. d. mod. Technit d. Materialprüfung von K. Memmler, Diplomingenieur. Ständ. Mitarbeiter a. Kgl. Materialprüfungsamte zu Groß-Lichterfelde. I: Materialeigenschaften. — Festigkeitsversuche. — Hilfsmittel f. Festigkeitsversuche. Mit 58 Fig. Nr. 311.

— II: Metallprüfung u. Prüfung v. Hilfsmaterialien d. Maschinenbaues. — Baumaterialprüfung. — Papierprüfung. — Schmiermittelprüfung. — Einiges über Metallographie. Mit 31 Fig. Nr. 312.

- Mathematik, Geschichte der,** von Dr. A. Sturm, Professor am Obergymnasium in Seitenstetten. Nr. 226.
- Mechanik, Theoret. Physik I. Teil: Mechanik und Akustik.** Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Univ. Wien. Mit 19 Abbild. Nr. 76.
- Meereskunde, Physische,** von Dr. Gerhard Schott, Abteilungsvorsteher an der Deutschen Seewarte in Hamburg. Mit 28 Abbild. im Text und 8 Taf. Nr. 112.
- Messungsmethoden, Physikalische** v. Dr. Wilhelm Bährdt, Oberlehrer an der Oberrealschule in Großlichterfelde. Mit 49 Fig. Nr. 301.
- Metalle (Anorganische Chemie 2. Teil)** v. Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Königl. Bauerschule in Stuttgart. Nr. 212.
- Metalloide (Anorganische Chemie 1. Teil)** von Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Kgl. Bauerschule in Stuttgart. Nr. 211.
- Metallurgie** von Dr. Aug. Geiß, diplom. Chemiker in München, I. II. Mit 21 Fig. Nr. 313, 314.
- Meteorologie** von Dr. W. Trabert, Prof. an der Univers. Innsbruck. Mit 49 Abbild. und 7 Taf. Nr. 54.
- Militärstrafrecht** von Dr. Max Ernst Mayer, Prof. an der Universität Straßburg i. E. 2 Bände. Nr. 371, 372.
- Mineralogie** von Dr. R. Brauns, Prof. an der Univers. Bonn. Mit 130 Abbild. Nr. 29.
- Minnesang und Spruchdichtung.** Walthers von der Vogelweide mit Auswahl aus Minnesang und Spruchdichtung. Mit Anmerkungen und einem Wörterbuch von Otto Güntter, Prof. an der Oberrealschule und an der Techn. Hochschule in Stuttgart. Nr. 23.
- Morphologie, Anatomie u. Physiologie der Pflanzen.** Von Dr. W. Migula, Prof. a. d. Forstakademie Eisenach. Mit 50 Abbild. Nr. 141.
- Münzwesen.** Maß-, Münz- und Gewichtswesen von Dr. Aug. Blind, Prof. an der Handelsschule in Köln. Nr. 283.
- Murner, Thomas.** Martin Luther, Thomas Murner und das Kirchenlied des 16. Jahrh. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberl. am Nikolaisgymn. zu Leipzig. Nr. 7.
- Musik, Geschichte der alten und mittelalterlichen,** von Dr. A. Möhler in Pfrungen. Zwei Bändchen. Mit zahlreichen Abbild. und Musikbeilagen. Nr. 121 und 347.
- Musikalische Formenlehre (Kompositionslehre)** v. Stephan Krehl. I. II. Mit vielen Notenbeispielen. Nr. 149, 150.
- Musikästhetik** von Dr. Karl Grunsky in Stuttgart. Nr. 344.
- Musikgeschichte des 17. und 18. Jahrhunderts** von Dr. K. Grunsky in Stuttgart. Nr. 239.
- **des 19. Jahrhunderts** von Dr. K. Grunsky in Stuttgart. I. II. Nr. 164, 165.
- Musiklehre, Allgemeine,** v. Stephan Krehl in Leipzig. Nr. 220.
- Mythologie, Germanische,** von Dr. Eugen Mogl, Prof. an der Univers. Leipzig. Nr. 15.
- **Griechische und römische,** von Dr. Herm. Steuding, Prof. am Kgl. Gymnasium in Würzen. Nr. 27.
- siehe auch: Heldensage.
- Nadelhölzer, Die,** von Dr. F. W. Neger, Prof. an der Kgl. Forstakad. zu Charandt. Mit 85 Abb., 5 Tab. und 3 Karten. Nr. 355.
- Nautik.** Kurzer Abriss des täglich an Bord von Handelsschiffen angewandten Teils der Schifffahrtskunde. Von Dr. Franz Schulze, Direktor der Navigations-Schule zu Lübeck. Mit 56 Abbild. Nr. 84.
- Nibelunge, Der, Nöt in Auswahl und Mittelhochdeutsche Grammatik m. kurz. Wörterbuch** v. Dr. W. Goltzher Prof. an der Univ. Rostock. Nr. 1.
- — siehe auch: Leben, Deutsches, im 12. Jahrhundert.
- Nutzpflanzen** von Prof. Dr. J. Behrens, Vorst. d. Großl. landwirtschaftl. Versuchsanst. Augustenberg. Mit 53 Fig. Nr. 123.

**Pädagogik** im Grundriß von Prof. Dr. W. Rein, Direktor des Pädagog. Seminars an der Univ. Jena. Nr. 12.

— **Geschichte der**, von Oberlehrer Dr. H. Weimer in Wiesbaden. Nr. 145.

**Paläontologie** v. Dr. Rud. Hoernes, Prof. an der Univ. Graz. Mit 87 Abbild. Nr. 95.

**Parallelperspektive**. Rechtswinklige und schiefwinklige Aronometrie von Prof. J. Vonderlinn in Münster. Mit 121 Fig. Nr. 260.

**Perspektive** nebst einem Anhang üb. Schattenkonstruktion und Parallelperspektive von Architekt Hans Freyberger, Oberl. an der Baugewerkschule Köln. Mit 88 Abbild. Nr. 57.

**Petrographie** von Dr. W. Bruhns, Prof. a. d. Univers. Straßburg i. E. Mit 15 Abbild. Nr. 173.

**Pflanze, Die**, ihr Bau und ihr Leben von Oberlehrer Dr. E. Dennert. Mit 96 Abbild. Nr. 44.

**Pflanzenbiologie** von Dr. W. Migula, Prof. a. d. Forstakademie Eisenach. Mit 50 Abbild. Nr. 127.

**Pflanzenkrankheiten** v. Dr. Werner Friedr. Bruch, Privatdozent in Gießen. Mit 1 farb. Taf. u. 45 Abbild. Nr. 310.

**Pflanzen-Morphologie, -Anatomie und -Physiologie** von Dr. W. Migula, Prof. an der Forstakad. Eisenach. Mit 50 Abbild. Nr. 141.

**Pflanzenreich, Das**. Einteilung des gesamten Pflanzenreichs mit den wichtigsten und bekanntesten Arten von Dr. F. Reinecke in Breslau und Dr. W. Migula, Prof. an der Forstakad. Eisenach. Mit 50 Fig. Nr. 122.

**Pflanzenwelt, Die, der Gewässer** von Dr. W. Migula, Prof. an der Forstakademie Eisenach. Mit 50 Abbild. Nr. 158.

**Pharmakognosie**. Von Apotheker F. Schmitthener, Assistent am Botan. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe. Nr. 251.

**Philologie, Geschichte der klassischen**, von Dr. Wilh. Kroll, ord. Prof. an der Universität Münster in Westfalen. Nr. 367.

**Philosophie, Einführung in die**, von Dr. Max Wentscher, Prof. a. d. Univers. Königsberg. Nr. 281.

— **Psychologie und Logik zur Einführung in die Philosophie** von Dr. Th. Elsenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.

**Photographie, Die**. Von H. Kehler, Prof. an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien. Mit 4 Taf. und 52 Abbild. Nr. 94.

**Physik, Theoretische**, von Dr. Gustav Jäger, Prof. der Physik an der Technischen Hochschule in Wien. I. Teil: Mechanik und Akustik. Mit 19 Abbild. Nr. 76.

— II. Teil: Licht und Wärme. Mit 47 Abbild. Nr. 77.

— III. Teil: Elektrizität und Magnetismus. Mit 33 Abbild. Nr. 78.

— IV. Teil: Elektromagnetische Lichttheorie und Elektronik. Mit 21 Fig. Nr. 374.

— **Geschichte der**, von A. Kistner, Prof. an der Groß. Realschule zu Sinsheim a. E. I: Die Physik bis Newton. Mit 13 Fig. Nr. 293.

— II: Die Physik von Newton bis zur Gegenwart. Mit 3 Fig. Nr. 294.

**Physikalische Aufgabensammlung** von G. Mahler, Prof. d. Mathem. u. Physik an Gymnasium in Ulm. Mit den Resultaten. Nr. 243.

**Physikalische Formelsammlung** von G. Mahler, Prof. am Gymnasium in Ulm. Mit 65 Fig. Nr. 136.

**Physikalische Messungsmethoden** v. Dr. Wilhelm Bahrdt, Oberlehrer an der Oberrealschule in Großlichterfelde. Mit 49 Fig. Nr. 301.

**Plastik, Die, des Abendlandes** von Dr. Hans Stegmann, Konservator am German. Nationalmuseum zu Nürnberg. Mit 23 Taf. Nr. 116.

**Poetik, Deutsche**, von Dr. K. Borinski, Prof. a. d. Univ. München. Nr. 40.

**Posamentiererei. Textil-Industrie II: Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation** von Prof. Max Gürtler, Direktor der Königl. Techn. Zentralstelle für Textil-Ind. zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.

- Psychologie und Logik zur Einführ.** in die Philosophie, von Dr. Th. Eßenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.
- Psychophysik, Grundriß der,** von Dr. G. S. Lipps in Leipzig. Mit 3 Fig. Nr. 98.
- Pumpen, hydraulische und pneumatische Anlagen.** Ein kurzer Überblick von Regierungsbaumeister Rudolf Vogdt, Oberlehrer an der 1gl höheren Maschinenbauschule in Posen. Mit zahlr. Abbild. Nr. 290.
- Quellenkunde zur deutschen Geschichte** von Dr. Carl Jacob, Prof. an der Univerf. Tübingen. 2 Bde. Nr. 279. 280.
- Radioaktivität** von Chemiker Wlth. Frommel. Mit 18 Abbild. Nr. 317.
- Rechnen, Kaufmännisches,** von Richard Just, Oberlehrer an der Öffentlichen Handelsschule der Dresdener Kaufmannschaft. I. II. III. Nr. 139. 140. 187.
- Recht d. Bürgerlich. Gesetzbuches.** Zweites Buch: Schuldrecht I. Abteilung: Allgemeine Lehren von Dr. Paul Oertmann, Professor an der Univerf. Erlangen. Nr. 323
- II. Abteilung: Die einzelnen Schuldverhältnisse v. Dr. Paul Oertmann, Professor an der Univerf. Erlangen. Nr. 324.
- Viertes Buch: Familienrecht von Dr. Heinrich Tlze, Prof. an der Univerf. Göttingen. Nr. 305.
- Rechtslehre, Allgemeine,** von Dr. Th. Sternberg, Privatdoz. an der Univerf. Lausanne. I: Die Methode. Nr. 169.
- II: Das System. Nr. 170.
- Rechtsschutz, Der internationale gewerbliche,** von J. Neuberg, Kaiserl. Regierungsrat, Mitglied des Kaiserl. Patentamts zu Berlin. Nr. 271.
- Redelehre, Deutsche, v. Hans Probst,** Gymnasialprof. in Bamberg. Mit einer Taf. Nr. 61.
- Religionsgeschichte, Alttestamentliche,** von D. Dr. Max Lühr, Prof. an der Univerf. Breslau. Nr. 292.
- **Indische,** von Prof. Dr. Edmund Hardy. Nr. 83.
- siehe auch Buddha.
- Religionswissenschaft, Abriss der vergleichenden,** von Prof. Dr. Th. Achelis in Bremen. Nr. 208.
- Renaissance.** Die Kultur d. Renaissance. Geßtung, Forschung, Dichtung von Dr. Robert S. Arnold, Privatdoz. an der Univ. Wien. Nr. 189.
- Roman.** Geschichte d. deutschen Romans von Dr. Hellmuth Mielke. Nr. 229.
- Russisch-Deutsches Gesprächsbuch** von Dr. Erich Berneker, Prof. an der Univerf. Prag. Nr. 68.
- Russisches Lesebuch mit Glossar** von Dr. Erich Berneker, Prof. an der Univerf. Prag. Nr. 67.
- — siehe auch: Grammatik.
- Sachs, Hans.** Ausgewählt und erläutert von Prof. Dr. Julius Sahr. Nr. 24.
- Säugetiere.** Das Tierreich I: Säugetiere von Oberstudienrat Prof. Dr. Kurt Lampert, Vorsteher des Kgl. Naturalienkabinetts in Stuttgart. Mit 15 Abbild. Nr. 282.
- Schattenkonstruktionen** v. Prof. J. Vonderlinn in Münster. Mit 114 Fig. Nr. 236.
- Schmaroher u. Schmarobertum in der Tierwelt.** Erste Einführung in die tierische Schmaroherkunde v. Dr. Franz v. Wagner, a. o. Prof. a. d. Univerf. Graz. Mit 67 Abbild. Nr. 151.
- Schule, Die deutsche, im Auslande,** von Hans Amrhein, Direktor der deutschen Schule in Lüttich. Nr. 259.
- Schulpraxis.** Methodik der Volksschule von Dr. R. Senfert, Seminar- direktor in Tschopau. Nr. 50.
- Seemacht, Die, in der deutschen Geschichte** von Wirkl. Admiralitätsrat Dr. Ernst von Halle, Prof. an der Univerf. Berlin. Nr. 370.
- Seifenfabrikation, Die,** die Seifenanalyse und die Kerzenfabrikation von Dr. Karl Braun in Berlin. (Die Setze und Öle II.) Mit 25 Abbild. Nr. 336.
- Simplicius Simplicissimus** von Hans Jakob Christoffel v. Grimmelshausen. In Auswahl herausgegeb. von Prof. Dr. S. Bobertag, Dozent an der Univerf. Breslau. Nr. 138.
- Sociologie** von Prof. Dr. Thomas Achelis in Bremen. Nr. 101.
- Soziale Frage, f.:** Entwicklung

- Spitzenfabrikation, Textil-Industrie II:** Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Direktor der Kgl. Techn. Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.
- Sprachdenkmäler, Gotische, mit Grammatik, Übersetzung und Erläuterungen v. Dr. Herm. Janßen, Direktor der Königin Luise-Schule in Königsberg i. Pr.** Nr. 79.
- Sprachwissenschaft, Germanische, v. Dr. Rich. Coeue in Berlin.** Nr. 238.
- **Indogermanische, v. Dr. R. Meringer, Prof. a d. Univ. Graz.** Mit einer Taf. Nr. 59.
- **Romanische, von Dr. Adolf Zauner, Privatdozent an der Univerf. Wien. I: Lautlehre u. Wortlehre I.** Nr. 128.
- **— II: Wortlehre II u. Syntax.** Nr. 250.
- **Gemitische, von Dr. C. Broedelmann, Prof. an der Univerf. Königsberg.** Nr. 291.
- Staatslehre, Allgemeine, von Dr. Hermann Rehm, Prof. an d. Univ. Straßburg i. E.** Nr. 358.
- Staatsrecht, Preussisches, von Dr. Fritz Stier-Somlo, Prof. an der Univerf. Bonn.** 2 Teile. Nr. 298 u. 299.
- Stammeskunde, Deutsche, von Dr. Rudolf Much, a. o. Prof. an der Univerf. Wien.** Mit 2 Karten und 2 Taf. Nr. 126.
- Statik, I. Teil: Die Grundlehren der Statik starrer Körper v. W. Hauber, Diplom.-Ing.** Mit 82 Fig. Nr. 178.
- **II. Teil: Angewandte Statik.** Mit 61 Fig. Nr. 179.
- Stenographie nach dem System von F. X. Gabelsberger von Dr. Albert Schramm, Mitglied des Kgl. Stenogr. Instituts Dresden.** Nr. 246.
- **Lehrbuch der Vereinfachten Deutschen Stenographie (Einig.-System Stolze-Schren) nebst Schlüssel, Lesebüchen u. einem Anhang v. Dr. Amsel, Oberlehrer des Kadettenhauses Oranienstein.** Nr. 86.
- Stereodemie von Dr. E. Wedekind, Prof. an der Univerf. Tübingen.** Mit 34 Abbild. Nr. 201.
- Stereometrie von Dr. R. Glafer in Stuttgart.** Mit 44 Fig. Nr. 97.
- Stilkunde von Karl Otto Hartmann, Gewerbeschulvorstand in Lahr, Mit 7 Vollbildern und 195 Text-Illustrationen.** Nr. 80.
- Technologie, Allgemeine chemische, von Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg.** Nr. 113.
- **Mechanische, von Geh. Hofrat Prof. A. Lüdtke i. Braunschweig.** Nr. 40/41.
- Tierfarbstoffe, Die, mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden von Dr. Hans Bucherer, Prof. an der Kgl. Techn. Hochschule Dresden.** Nr. 214.
- Telegraphie, Die elektrische, von Dr. Lud. Kellstab.** Nr. 19 Fig. Nr. 172.
- Testament. Die Entstehung des Alten Testaments von Lic. Dr. W. Staerf in Jena.** Nr. 272.
- **Die Entstehung des Neuen Testaments von Prof. Lic. Dr. Carl Clemen in Bonn.** Nr. 285.
- **Neutestamentliche Zeitgeschichte I. Der historische und kulturgeschichtliche Hintergrund des Urchristentums von Lic. Dr. W. Staerf, Privatdoz. in Jena.** Mit 3 Karten. Nr. 325.
- **— II: Die Religion des Judentums im Zeitalter des Hellenismus und der Römerherrschaft. Mit einer Plan- skizze.** Nr. 326.
- Textil-Industrie II: Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Dir. der Königlichen Techn. Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin.** Mit 27 Fig. Nr. 185.
- **III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe von Dr. Wilh. Massot, Lehrer an der Preuß. höh. Fachschule für Textilindustrie in Krefeld.** Mit 28 Fig. Nr. 186.
- Thermodynamik (Technische Wärmelehre) v. K. Walther u. M. Röttinger, Dipl.-Ingenieuren.** Nr. 54 Fig. Nr. 242.
- Tierbiologie siehe: Biologie d. Tiere.**
- Tiergeographie von Dr. Arnold Jacobi, Prof. der Zoologie an der Kgl. Forstakademie zu Tharandt.** Mit 2 Karten. Nr. 218.
- Tierkunde v. Dr. Franz v. Wagner, Prof. an der Univerf. Graz.** Mit 78 Abbild. Nr. 60.

- Tierreich, Das, I:** Säugetiere von Oberstudienrat Prof. Dr. Kurt Lampert, Vorsteher des Kgl. Naturalienkabinetts in Stuttgart. Mit 15 Abbild. Nr. 282.
- IV: Fische von Privatdozent Dr. Max Kautner in Gießen. Nr. 356.
- Tierrecht, Allgemeine u. spezielle, v. Dr. Paul Rippert in Berlin.** Nr. 228.
- Trigonometrie, Ebene und sphärische, von Dr. Gerh. Hessenberg, Privatdoz. an der Techn. Hochschule in Berlin.** Mit 70 Fig. Nr. 99.
- Unterrichtswesen, Das öffentliche, Deutschlands i. d. Gegenwart** von Dr. Paul Stöhrer, Gymnasialoberlehrer in Zwickau. Nr. 130.
- **Geschichte des deutschen Unterrichts wesens** von Prof. Dr. Friedrich Seiler, Direktor des Kgl. Gymnasiums zu Ludau. I. Teil: Von Anfang an bis zum Ende des 18. Jahrhunderts. Nr. 275.
- II. Teil: Vom Beginn d. 19. Jahrh. bis auf die Gegenwart. Nr. 276.
- Urschichte der Menschheit v. Dr. Moriz Hoernes, Prof. an der Univ. Wien.** Mit 53 Abbild. Nr. 42.
- Urheberrecht, Das, an Werken der Literatur und der Tonkunst, das Verlagsrecht und das Urheberrecht an Werken der bildenden Künste und Photographie** von Staatsanwalt Dr. J. Schlittgen in Chemnitz. Nr. 361.
- **Das deutsche, an literarischen, künstlerischen u. gewerblichen Schöpfungen, mit besond. Berücksichtigung der internationalen Verträge** von Dr. Gustav Rauter, Patentanwalt in Charlottenburg. Nr. 263.
- Vektoranalysis v. Dr. Siegf. Valentin, Privatdozent am Phys. Institut d. Technischen Hochschule in Hannover.** Mit 11 Fig. Nr. 354.
- Versicherungsmathematik** von Dr. Alfred Loewy, Prof. an der Univ. Freiburg i. B. Nr. 180.
- Versicherungswesen, Das, von Dr. iur. Paul Moldenhauer, Dozent der Versicherungswissenschaft an der Handelshochschule Köln.** Nr. 262.
- Völkerkunde** von Dr. Michael Haberlandt, f. u. f. Kustos der ethnogr. Sammlung des naturhistor. Hofmuseums u. Privatdoz. an d. Univers. Wien. Mit 56 Abbild. Nr. 73.
- Volksbibliotheken** (Bücher- u. Lesehallen), ihre Einrichtung und Verwaltung von Emil Jaeschke, Stadtbibliothekar in Elberfeld. Nr. 332.
- Volkslied, Das deutsche, ausgewählt und erläutert** von Prof. Dr. Jul. Sahr. Nr. 25.
- Volkswirtschaftslehre v. Dr. Carl Johs. Sucks, Prof. an der Univers. Freiburg i. B.** Nr. 133.
- Volkswirtschaftspolitik** von Präsident Dr. R. van der Borcht in Berlin. Nr. 177.
- Waltherlied, Das, im Versmaße der Urschrift übersetzt und erläutert** von Prof. Dr. H. Althof, Oberlehrer a. Realgymnasium i. Weimar. Nr. 46.
- Walther von der Vogelweide** mit Auswahl aus Minnesang u. Spruchdichtung. Mit Anmerkungen und einem Wörterbuch von Otto Günther, Prof. a. d. Oberrealschule und a. d. Techn. Hochschule in Stuttgart. Nr. 23.
- Warenkunde, von Dr. Karl Hassack, Professor u. Leiter der k. k. Handelsakademie in Graz.** I. Teil: Unorganische Waren. Mit 40 Abbild. Nr. 222.
- II. Teil: Organische Waren. Mit 36 Abbild. Nr. 223.
- Warenzeichenrecht, Das, nach dem Gesetz zum Schutz der Warenbezeichnungen vom 12. Mai 1894.** Von Regierungsrat J. Neuberg, Mitglied des Kaiserl. Patentamts zu Berlin. Nr. 360.
- Wärme, Theoretische Physik II. Teil: Licht und Wärme.** Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Univers. Wien. Mit 47 Abbild. Nr. 77.
- Wärmelehre, Technische, (Thermodynamik)** von K. Walther u. M. Röttinger, Dipl.-Ingenieure. Mit 54 Fig. Nr. 242.
- Wäscherei, Textil-Industrie III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe** von Dr. Wilh. Massot, Lehrer an der Preuß. höh. Fachschule für Textilindustrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.
- Wasser, Das, und seine Verwendung in Industrie und Gewerbe** von Dr. Ernst Leher, Dipl.-Ingen. in Saalfeld. Mit 15 Abbild. Nr. 261.

**Wettbewerb, Der unlaute, von**  
Rechtsanwalt Dr. Martin Wasser-  
mann in Hamburg. Nr. 339.

**Wolfram von Eschenbach, Hart-**  
mann v. Aue, Wolfram v. Eschen-  
bach und Gottfried von Strazburg.  
Auswahl aus dem höf. Epos mit  
Anmerkungen u. Wörterbuch v. Dr.  
K. Marold, Prof. am Kgl. Friedrichs-  
kolleg. 3. Königsberg i. Pr. Nr. 22.

**Wörterbuch nach der neuen deutschen**  
Rechtschreibung von Dr. Heinrich  
Klenz. Nr. 200.

— **Deutsches**, von Dr. Ferd. Detter,  
Prof. an d. Universität Prag. Nr. 64.

**Zeichenschule** von Prof. K. Kimmich  
in Ulm. Mit 18 Taf. in Cons.,  
Farben- und Golddruck u. 200 Voll-  
und Textbildern. Nr. 39.

**Zeichnen, Geometrisches**, von H.  
Becker, Architekt und Lehrer an der  
Baugewerkschule in Magdeburg,  
neu bearbeitet von Professor  
J. Vonderlinn, Direktor der königl.  
Baugewerkschule zu Münster. Mit  
290 Fig. und 23 Tafeln im Text.  
Nr. 58.

**Zeitungswesen, Das moderne**,  
(Syst. d. Zeitungslehre) v. Dr. Robert  
Brunhuber in Köln a. Rh. Nr. 320.

— **Allgemeine Geschichte des**,  
von Dr. Ludwig Salomon in Jena.  
Nr. 351.

**Zoologie, Geschichte der**, von Prof.  
Dr. Rud. Burdhardt. Nr. 357.

Weitere Bände erscheinen in rascher Folge.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



I-301348



Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000297991