

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

L. inw. ~~20~~

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

Elektrochemie

I

Theoretische Elektrochemie
und ihre physikalisch-chemischen
Grundlagen

von

Dr. Heinrich Danneel

Mit 18 Figuren

Sammlung Götschen Je in elegantem 80 Pf.
Leinwandband

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

Verzeichnis der erschienenen Bände.

Ackerbau- u. Pflanzenbaulehre von Dr. Paul Rippert in Berlin u. Ernst Langenbeck in Bochum. Nr. 232.

Akustik. Theoret. Physik I. Teil: Mechanik u. Akustik. Von Dr. Gust. Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 19 Abbildungen. Nr. 76.

— **Musikalische**, v. Dr. Karl E. Schäfer, Dozent an der Universität Berlin. Mit 35 Abbild. Nr. 21.

Algebra. Arithmetik u. Algebra v. Dr. H. Schubert, Prof. a. d. Gelehrtenschule d. Johanneums in Hamburg. Nr. 47.

Alpen, Die, von Dr. Rob. Sieger, Professor an der Universität und an der Exportakademie des k. k. Handelsmuseums in Wien. Mit 19 Abbild. u. 1 Karte. Nr. 129.

Altentümer, Die deutschen, v. Dr. Franz Fuhs, Dir. d. städt. Museums i. Braunschweig. Mit 70 Abb. Nr. 124.

Altentümekunde, Griechische, von Prof. Dr. Rich. Maisch, neubearbeitet von Rektor Dr. Franz Pohlhammer. Mit 9 Vollbildern. Nr. 16.

— **Römische**, von Dr. Leo Bloch, Dozent an der Universität Zürich. 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 z. 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 in Stuttgart. Nr. 88.

— — — Repetitorium und Aufgabensammlung zur Integralrechnung v. Dr. Friedr. Junfer, Prof. am Karls-gymnasium in Stuttgart. Nr. 147.

Analysis, Niedere, von Prof. Dr. Benedikt Sporer in Ehingen. Mit 5 Fig. Nr. 53.

Arbeiterfrage, Die gewerbliche, von Werner Sombart, Professor an der Universität Breslau. Nr. 209.

Arithmetik und Algebra von Dr. Herm. Schubert, Professor an der Gelehrtenschule des Johanneums in Hamburg. Nr. 47.

— — — Beispielsammlung zur Arithmetik u. Algebra v. Dr. Hermann Schubert, Prof. an der Gelehrtenschule des Johanneums in Hamburg. Nr. 48.

Astronomie. Größe, Bewegung und Entfernung der Himmelskörper von A. F. Möbius, neu bearb. v. Dr. W. F. Wislicenus, Prof. a. d. Univ.-Strassburg. Mit 36 Abb. u. 1 Sternf. Nr. 11.

Atrophysik. Die Beschaffenheit der Himmelskörper von Dr. Walter F. Wislicenus, Prof. an der Universität Strassburg. Mit 11 Abbild. Nr. 91.

Aufgabensammlg. z. Analyt. Geometrie d. Ebene v. O. Th. Bürklen, Prof. am Realgymnasium in Schw.-Gmünd. Mit 32 Figuren. Nr. 256.

— **Physikalische**, v. G. Mahler, Prof. der Mathem. u. Physik am Gymnas. in Ulm. Mit d. Resultaten. Nr. 243.

Aufsahentwürfe von Oberstudienrat Dr. E. W. Straub, Rektor des Eberhard-Ludwigs-Gymnasiums in Stuttgart. Nr. 17.

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. I. Teil: Die mit Motoren nebst Anschaffungskosten. Mit 14 Abbild.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000297990

ene Motoren
ber ihre An-
bskosten. Mit
225.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband

80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Bewegungsspiele** von Dr. E. Kohlrausch, Professor am Kgl. Kaiser-Wilhelms-Gymnasium zu Hannover. Mit 14 Abbild. Nr. 96.
- Biologie der Pflanzen** von Dr. W. Migula, Prof. a. d. Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Abbild. Nr. 127.
- Biologie der Tiere I: Entstehung u. Weiterbild. d. Tierwelt, Beziehungen zur organischen Natur** v. Dr. Heinr. Simroth, Professor a. d. Universität Leipzig. Mit 33 Abbild. Nr. 131.
- II: Beziehungen der Tiere zur organ. Natur v. Dr. Heinr. Simroth, Prof. an der Universität Leipzig. Mit 35 Abbild. Nr. 132.
- 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.
- Buchführung.** Lehrgang der einfachen u. dopp. Buchhaltung von Rob. Stern, Oberlehrer der Öff. Handelslehranst. u. Doz. d. Handelshochschule 3. Leipzig. Mit vielen Formularen. Nr. 115.
- Buddha** von Professor 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, Doz. a. d. Techn. Hochschule in Darmstadt. Mit 22 Figuren. Nr. 71.
- **Anorganische,** von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 37.
- — siehe auch: Metalle. — Metalloide.
- **Organische,** von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 38.
- **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.
- Chemie, Physiologische** v. Dr. med. A. Legahn in Berlin. I: Assimilation. Mit 2 Tafeln. Nr. 240.
- — II: Dissimilation. Mit 2 Tafeln Nr. 241.
- Chemisch-Technische Analyse** von Dr. G. Lunge, Professor an der Eidgenöss. Polytechn. Schule in Zürich. Mit 16 Abbild. Nr. 195.
- Cid, Der.** Geschichte des Don Ruy Diaz, Grafen von Bivar. Von J. G. Herder. Hrsg. und erläutert von Prof. Dr. E. Naumann in Berlin. Nr. 36.
- Dampfkessel, Die.** Kurzgefaßtes Lehrbuch mit Beispielen für das Selbststudium u. d. praktischen Gebrauch von Friedrich Barth, Oberingenieur in Nürnberg. Mit 67 Figuren. Nr. 9.
- Dampfmaschine, Die.** Kurzgefaßtes Lehrbuch m. Beispielen für das Selbststudium und den pract. Gebrauch von Friedrich Barth, Oberingenieur in Nürnberg. Mit 48 Figuren. Nr. 8.
- Didtungen a. mittelhochdeutscher Frühzeit.** In Auswahl m. Einltg. u. Wörterb. herausgegeben v. Dr. Herm. Janzen in Breslau. Nr. 137.
- Dietscheyen.** Kudrun u. Dietrichen. Mit Einleitung und Wörterbuch von Dr. O. L. Fricke, Professor an der Universität Münster. Nr. 10.
- Differentialrechnung** von Dr. Frdr. Junker, Prof. a. Karls-Gymnasium in Stuttgart. Mit 68 Fig. Nr. 87.
- Repetitorium u. Aufgabensammlung 3. Differentialrechnung von Dr. Frdr. Junker, Professor am Karls-Gymnasium in Stuttgart. Mit 46 Fig. Nr. 146.
- Eddalieder** mit Grammatik, Übersetzung und Erläuterungen von Dr. Wilhelm Ranisch, Gymnasial-Oberlehrer in Osnabrück. Nr. 171.
- Eisenhüttenkunde** von A. Krauß, dipl. Hütteningen. I. Teil: Das Roheisen. Mit 17 Fig. u. 4 Tafeln. Nr. 152.
- II. Teil: Das Schmiedeeisen. Mit 25 Figuren und 5 Tafeln. Nr. 153.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband

80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Elektrizität.** Theoret. Physik III. Teil: Elektrizität u. Magnetismus. Von Dr. Gust. Jäger, Professor a. d. Univers. Wien. Mit 33 Abbildgn. Nr. 78.
- Elektrochemie I:** Theoretische Elektrochemie und ihre physikalisch-chem. Grundlagen v. Dr. Heinrich Danneel, Privatdozent an der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen. Mit 18 Fig. Nr. 252.
- Elektrotechnik.** Einführung in die moderne Gleich- und Wechselstromtechnik von J. Herrmann, Professor der Elektrotechnik an der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. I: Die physikalischen Grundlagen. Mit 47 Fig. Nr. 196.
- II: Die Gleichstromtechnik. Mit 74 Figuren. Nr. 197.
- III: Die Wechselstromtechnik. Mit 109 Figuren. Nr. 198.
- Erdmagnetismus, Erdstrom, Polarlicht** von Dr. A. Nippoldt jr., Mitgl. d. Kgl. Preuß. Meteorol. Inst. 3. Potsdam. M 14 Abb. u. 3 Taf. Nr. 175.
- Ethik** von Professor Dr. Thomas Achelis in Bremen. Nr. 90.
- Färberei.** Textil-Industrie III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei u. ihre Hilfsstoffe v. Dr. Wilh. Maffot, Lehrer a. d. Preuß. höh. Fachschule f. Textilindustrie i. Krefeld. M. 28 Fig. Nr. 186.
- Fernsprechwesen, Das,** von Dr. Ludwig Kellstab in Berlin. Mit 47 Figuren und 1 Tafel. Nr. 155.
- 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. Geh. Reg.-Rat** Dr. R. van der Borcht, Präsident des Statistischen Amtes in Berlin. Nr. 148.
- Fischerei und Fischzucht** 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. Bürlen, Prof. am Kgl. Realgymn. in Schw.-Gmünd. Mit 18 Fig. Nr. 51.
- **Physikalische,** von G. Mahler, Prof. am Gymnasium in Ulm. 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. Rudolf Kleinpaul in Leipzig. Nr. 55.
- 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 Figuren. Nr. 185.
- Geodäste** von Dr. C. Reinherz, Professor an der Technischen Hochschule Hannover. Mit 66 Abbild. Nr. 102.
- Geographie, Astronomische,** von Dr. Siegm. Günther, Professor a. d. Technischen Hochschule in München. Mit 52 Abbildungen. Nr. 92.
- **Physische,** von Dr. Siegm. Günther, Professor an der Königl. Technischen Hochschule in München. Mit 32 Abbildungen. Nr. 26.
- **f. auch:** Landeskunde. — Länderkunde.
- Geologie** v. Professor Dr. Eberh. Fraas in Stuttgart. Mit 16 Abbild. und 4 Tafeln mit über 50 Figuren. Nr. 13.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband

80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Geometrie, Analytische, der Ebene** v. Professor Dr. M. Simon in Straßburg. Mit 57 Figuren. Nr. 65.
- — **Aufgabensammlung zur Analyt. Geometrie der Ebene** von O. Th. Bürklen, Professor am Realgymnas. in Schw.-Gmünd. Mit 32 Figuren. Nr. 256.
- **Analytische, des Raumes** von Prof. Dr. M. Simon in Straßburg. Mit 28 Abbildungen. Nr. 89.
- **Darstellende**, v. Dr. Rob. Haufner, Prof. a. d. Techn. Hochschule Karlsruhe. I. Mit 110 Figuren. Nr. 142.
- **Ebene**, von G. Mahler, Professor am Gymnasium in Ulm. Mit 111 zweifarb. Fig. Nr. 41.
- **Projektive**, in Synthet. Behandlung von Dr. Karl Doehlemann, Prof. an der Universität München. Mit 85 zum Teil zweifarb. Figuren. 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.
- **Bayerische**, von Dr. Hans Odel in Augsburg. Nr. 160.
- **des Byzantinischen Reiches** von Dr. K. Roth in Kempten. Nr. 190.
- **Deutsche, im Mittelalter** (bis 1500) von Dr. F. Kurze, Oberl. am Kgl. Luisengymn. in Berlin. Nr. 33.
- **im Zeitalter der Reformation u. der Religionskriege** von Dr. F. Kurze, Oberlehrer am Kgl. Luisengymnasium in Berlin. Nr. 34.
- **Französische**, von Dr. R. Sternfeld, Prof. a. d. Univerf. Berlin. Nr. 85.
- **Griechische**, von Dr. Heinrich Swoboda, Professor an der deutschen Universität Prag. Nr. 49.
- **des 19. Jahrhunderts** v. Oskar Jäger, o. Honorarprofessor an der Univerf. Bonn. 1. Bdchn.: 1800—1852. Nr. 216.
- Geschichte des 19. Jahrhunderts** von Oskar Jäger, o. Honorarprof. an der Universität Bonn. 2. Bdchn.: 1853 bis Ende d. Jahrh. Nr. 217.
- **Israels** bis auf die griech. Zeit von Lic. Dr. J. Benzinger. Nr. 231.
- **Lothringens**, von Dr. Herm. Derichsweiler, Geh. Regierungsrat in Straßburg. Nr. 6.
- **des alten Morgenlandes** von Dr. Fr. Hommel, Prof. a. d. Univerf. München. M. 6 Bild. u. 1 Kart. Nr. 43.
- **Österreichische, I:** Von der Urzeit bis 1526 von Hofrat Dr. Franz von Krones, Prof. a. d. Univ. Graz. Nr. 104.
- **II:** Von 1526 bis zur Gegenwart von Hofrat Dr. Franz von Krones, Prof. an der Univ. Graz. Nr. 105.
- **Römische**, neubearb. von Realgymnasial-Dir. Dr. Jul. Koch. Nr. 19.
- **Russische**, v. Dr. Wilh. Reeb, Oberl. am Ostergymnasium in Mainz. Nr. 4.
- **Sächsische**, von Prof. Otto Kaemmel, Rektor des Nikolaigymnasiums zu Leipzig. Nr. 100.
- **Schweizerische**, von Dr. K. Dändliker, Prof. a. d. Univ. Zürich. Nr. 188.
- **der Malerei** siehe: Malerei.
- **der Mathematik** s.: Mathematik.
- **der Musik** siehe: Musik.
- **der Pädagogik** siehe: Pädagogik.
- **des deutschen Romans** s.: Roman.
- **der deutschen Sprache** siehe: Grammatik, Deutsche.
- Gesundheitslehre.** Der menschliche Körper, sein Bau und seine Tätigkeiten, von E. Rebmann, Oberrealschuldirektor in Freiburg i. B. Mit Gesundheitslehre von Dr. med. H. Seiler. Mit 47 Abb. u. 1 Taf. Nr. 18.
- Gewerbewesen** von Werner Sombart, Professor an d. Universität Breslau. I. II. Nr. 203. 204.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband

80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

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

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

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

— **Griechische, I:** Formenlehre von Dr. Hans Melzer, Professor an der Klosterschule zu Maulbronn. Nr. 117.

— — **II:** Bedeutungslehre und Syntax von Dr. Hans Melzer, Professor an der Klosterschule zu Maulbronn. Nr. 118.

— **Lateinische.** Grundriß der lateinischen Sprachlehre von Professor Dr. W. Votisch in Magdeburg. Nr. 82.

— **Mittelhochdeutsche.** Der Absehung Noth in Auswahl und mittelhochdeutsche Grammatik mit kurzem Wörterbuch von Dr. W. Golther, Prof. a. d. Universität Rostock. Nr. 1.

— **Russische,** von Dr. Erich Berneker, Professor an der Universität Prag. Nr. 66.

— — siehe auch: Russisches Gesprächsbuch. — Lesebuch.

Handelskorrespondenz, Deutsche, von Prof. Th. de Beaur, Oberlehrer an der Öffentlichen Handelslehranstalt und Lektor an der Handelshochschule zu Leipzig. Nr. 182.

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

Handelskorrespondenz, Französische, von Professor Th. de Beaur, Oberlehrer a. d. Öffentlichen Handelslehranstalt u. Lektor an der Handelshochschule zu Leipzig. Nr. 183.

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

Handelspolitik, Auswärtige, von Dr. Heinr. Sieveking, Prof. an der Universität Marburg. Nr. 245.

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, Professor am Königlichen Friedrichskollegium zu Königsberg i. Pr. Nr. 22.

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

Geldensage, Die deutsche, von Dr. Otto Eitpold Jiriczek, Prof. an der Universität Münster. Nr. 32.

— siehe auch: Mythologie.

Herder, Der Eid. Geschichte des Don Ruy Diaz, Grafen von Bivar. Herausgegeben u. erläutert von Prof. Dr. Ernst Naumann in Berlin. Nr. 36.

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

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

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

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

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

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Integralrechnung** von Dr. Friedr. Junfer, Professor am Karlsghmn. in Stuttgart. Mit 89 Fig. Nr. 88.
- **Repetitorium und Aufgabensammlung zur Integralrechnung** von Dr. Friedrich Junfer, Professor am Karlsghmnasium in Stuttgart. Mit 50 Figuren. Nr. 147.
- Kartenkunde**, geschichtlich dargestellt von E. Gelcich, Direktor der k. k. Nautischen Schule in Eussinpiccolo und F. Sauter, Professor am Realsghmnasium in Ulm, neu bearbeitet von Dr. Paul Dinse, Assistent der Gesellschaft für Erdkunde in Berlin. Mit 70 Abbildungen. Nr. 30.
- Kirchenlied.** Martin Luther, Thom. Murner, und das Kirchenlied des 16. Jahrhunderts. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Professor G. Berlit, Oberlehrer am Nikolaisghmnasium zu Leipzig. Nr. 7.
- Klimalehre** von Professor Dr. W. Köppen, Meteorologe der Seewarte Hamburg. Mit 7 Tafeln und 2 Figuren. Nr. 114.
- Kolonialgeschichte** von Dr. Dietrich Schäfer, Professor der Geschichte an der Universität Berlin. Nr. 156.
- Kompositionslehre.** Musikalische Formenlehre von Stephan Krehl. I. II. Mit vielen Notenbeispielen. Nr. 149. 150.
- Körper, der menschliche, sein Bau und seine Tätigkeiten**, von E. Rebmann, Oberrealschuldirektor in Freiburg i. B. Mit Gesundheitslehre von Dr. med. H. Seiler. Mit 47 Abbildungen und 1 Tafel. Nr. 18.
- Kristallographie** von Dr. W. Brühns, Professor an der Universität Straßburg. Mit 190 Abbild. Nr. 210.
- Kudrun und Dietrichheven.** Mit Einleitung und Wörterbuch von Dr. O. L. Jiriczek, Professor an der Universität Münster. Nr. 10.
- — siehe auch: **Leben, Deutsches**, im 12. Jahrhundert.
- Kultur, Die, der Renaissance.** Geltung, Forschung, Dichtung von Dr. Robert F. Arnold, Privatdozent an der Universität 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 Abbildungen und Beilagen. Nr. 75.
- Kurzschrift** siehe: Stenographie.
- Länderkunde von Europa** von Dr. Franz Heiderich, Professor am Francisco-Josephinum in Mödling. Mit 14 Textkärtchen und Diagrammen und einer Karte der Alpeneinteilung. Nr. 62.
- **der außereuropäischen Erdteile** von Dr. Franz Heiderich, Prof. a. Francisco-Josephinum in Mödling. Mit 11 Textkärtchen u. Profil. Nr. 63.
- Landeskunde von Baden** von Prof. Dr. O. Kienitz in Karlsruhe. M. Profil. Abbildungen und 1 Karte. Nr. 199.
- **des Königreichs Bayern** von Dr. W. Götz, Professor an der kgl. Techn. Hochschule München. Mit Profilen, Abbild. u. 1 Karte. Nr. 176.
- **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, Professor an der Universität Würzburg. Mit 8 Kärtchen und 8 Abbildung. im Text und 1 Karte, in Farbendruck. Nr. 235.
- **von Osterreich-Ungarn** von Dr. Alfred Grund, Privatdozent an der Universität Wien. Mit 10 Textillustration. und 1 Karte. Nr. 214.
- **des Königreichs Sachsen** v. Dr. J. Zemmrich, Oberlehrer am Realsghmnas. in Plauen. Mit 12 Abbildungen u. 1 Karte. Nr. 258.
- **von Skandinavien** (Schweden, Norwegen u. Dänemark) von Heinr. Kerp, Lehrer am Gymnasium und Lehrer der Erdkunde am Comenius-Seminar zu Bonn. Mit 11 Abbild. und 1 Karte. Nr. 202.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Landeskunde des Königreichs Württemberg** v. Dr. Kurt Hassert, Professor d. Geographie an der Handelshochschule in Köln. Mit 16 Vollbildern und 1 Karte. Nr. 157.
- Landwirtschaftliche Betriebslehre** von Ernst Langenbeck in Bochum. Nr. 227.
- Leben, Deutsches, im 12. Jahrhundert.** Kulturhistorische Erläuterungen zum Nibelungenlied und zur Kudrun. Von Professor Dr. Jul. Dieffenbacher in Freiburg i. B. Mit 1 Tafel und 30 Abbildungen. Nr. 93.
- Lessings Emilia Galotti.** Mit Einleitung und Anmerkungen von Prof. Dr. W. Vofsch. Nr. 2.
- **Minna v. Barnhelm.** Mit Anm. von Dr. Tomaszek. Nr. 5.
- Licht.** Theoretische Physik II. Teil: Licht und Wärme. Von Dr. Gust. Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 47 Abbildungen. Nr. 77.
- Literatur, Althochdeutsche,** mit Grammatik, Übersetzung und Erläuterungen von Th. Schauffler, Professor am Realgymnasium in Ulm. Nr. 28.
- Literaturdenkmäler des 14. u. 15. Jahrhunderts.** Ausgewählt und erläutert von Dr. Hermann Janßen in Breslau. 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, Oberlehrer a. D. am Kgl. Kadettenkorps zu Dresden. Nr. 24.
- Literaturen, Die, des Orients.**
I. Teil: Die Literaturen Ostasiens und Indiens v. Dr. M. Haberlandt, Privatdozent an der Universität Wien. Nr. 162.
- II. Teil: Die Literaturen der Perser, Semiten und Türken, von Dr. M. Haberlandt, Privatdozent an der Universität Wien. Nr. 163.
- Literaturgeschichte, Deutsche,** von Dr. Max Koch, Professor an der Universität Breslau. Nr. 31.
- **Deutsche, der Klassikerzeit** von Carl Weitbrecht, Professor an der Technischen Hochschule Stuttgart. Nr. 161.
- **Deutsche, des 19. Jahrhunderts** von Carl Weitbrecht, Professor an der Technischen Hochschule Stuttgart. I. II. Nr. 134. 135.
- **Englische,** von Dr. Karl Weiser in Wien. Nr. 69.
- **Griechische,** mit Berücksichtigung der Geschichte der Wissenschaften von Dr. Alfred Gerke, Professor an der Universität Greifswald. Nr. 70.
- **Italienische,** von Dr. Karl Vohler, Professor a. d. Universität Heidelberg. Nr. 125.
- **Portugiesische,** von Dr. Karl von Reinhardtstoettner, Professor an der Kgl. Technischen Hochschule in München. Nr. 213.
- **Römische,** von Dr. Hermann Joachim in Hamburg. Nr. 52.
- **Russische,** von Dr. Georg Polonskij in München. Nr. 166.
- **Spanische,** von Dr. Rudolf Beer in Wien. I. II. Nr. 167. 168.

fortsetzung auf der 8. Voratzseite!

Sammlung Göschen

Elektrochemie

I.

Theoretische Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen

Von

Dr. Heinrich Danneel

Privatdozent der physikalischen Chemie und Elektrochemie
der kgl. technischen Hochschule zu Aachen

Mit 18 Figuren



Leipzig

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung

1905



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

Spamersche Buchdruckerei in Leipzig.

Akc. Nr. _____

~~3973~~ / 51

3PU-3-568/2010

Inhaltsverzeichnis.

Seite:

Einleitung	5
I. Kapitel. Begriffe der Arbeit, der Stromstärke und Spannung	7
Arten der Energie und Umrechnung ineinander 8. Arbeitsleistung der Naturvorgänge: Hauptsätze der Wärmetheorie 13; maximale Arbeit und freie Ener- gie 15; ihre Ermittlung 19; Reversibilität 19. Reak- tionsgeschwindigkeit und chemische Kraft: Ohmsches Gesetz 21; Katalyse 23. Gasgesetze und Arbeitsleistung bei der Ausdehnung von Gasen 24. Osmotischer Druck und osmotische Arbeit 29: halbdurchlässige Wände 31; Pflanzenzellen 31; quantitative Messungen 34; Arbeit durch osmotischen Druck 38. Berechnung der chemischen Arbeit aus dem osmotischen Druck und Gleichung von van't Hoff 39.	
II. Kapitel. Chemisches Gleichgewicht, Statik und Kinetik	41
Vollständige und unvollständige Reaktionen 41; Gleich- gewicht 42; Massenwirkungsgesetz 44; Gesetze der che- mischen Kinetik und Statik 44; aktive Masse 45; Disso- ziation von Gasen 47; $\text{CO} + \text{O}_2$ 48; homogene und in- homogene Systeme 49; Auflösung von Salzen und Dampfdruck 51. Änderung des Gleichgewichtes mit der Temperatur 51; $\text{CO} + \text{O}_2$ 52; van't Hoff'sche Formel 54.	
III. Kapitel. Dissoziationstheorie	55
Gefrierpunkt, Siedepunkt, osmotischer Druck von Lö- sungen, Dissoziation, Vergleichstabelle 59. Geschichte der Elektrochemie, sowie die Dissoziations- theorie und ihre Grundlagen 60: Faraday, Grotthus, Clausius, Hittorf, van't Hoff, Arrhenius 61–68; Disso- ziationsgrad mit Tabelle 69; Massenwirkungsgesetz 71. Anwendung der Dissoziationstheorie in der Chemie 72: Fällung, stufenweise Dissoziation 75; Ionen und Dissoziationskonstante des Wassers 76; Neutralisa- tion 78; Hydrolyse 79; Verseifung 82; Tabelle der Wasser- dissoziation 85; Additivität der Ioneneigenschaften 86; physiologische Anwendungen 87.	

IV. Kapitel. Leitfähigkeit	88
Ohmsches Gesetz 89; spezifische Leitfähigkeit 90; Temperaturkoeffizient 92; metallische und elektrolytische Leitfähigkeit 92. Leitfähigkeit von Lösungen 93: Ionenladung 94; Wanderungsgeschwindigkeit 96; Äquivalentleitfähigkeit 96; Leitfähigkeit der Ionen und unabhängige Wanderung 98; Wasser 104; Schwefelsäure 105; Dissoziationskraft 106; Tabelle von Dissoziationsgraden. Stärke von Säuren und Basen: Verteilung 111; Rohrzuckerinversion 112; Esterzerfall 113; Dissoziationskonstante und Verdünnungsgesetz 114; Isohydrie 117; Zurückdrängung der Dissoziation und Löslichkeitsprodukt 117; stufenweise Dissoziation 120. Leitfähigkeit und Temperatur 121. Überführungsmessungen 122. Absolute Ionengeschwindigkeit 126. Dielektrizitätskonstante 128.	
V. Kapitel. Elektromotorische Kraft und elektrochemische Stromerzeugung	129
Potentialdifferenz 131. Berührungselektrizität 133. Galvanismus 135. (Galvani, Volta, Daniell.) Berechnung der EMK 139: Reversibilität 139; Gibbs-Helmholtzsche und van't Hoff'sche Formel 140. Nernst'sche Formel 143; Fugazität, Lösungstension 143; elektrolytisches Potential 147; Daniellelemente 130. Gas-elektroden 152. Potential von Legierungen 155. Potential von Verbindungen 156: Elektroden II. Art 157; Oxydations- und Reduktionspotentiale 159. Konzentrationsketten 160; Diffusionsketten 161. Anwendungen der Nernst'schen Formel: Löslichkeit 162; Neutralisationskette 163. Sekundärelemente und Akkumulator 163.	
VI. Kapitel. Polarisation und Elektrolyse	166
Polarisation 167: Polarisationskapazität 169; Wasser-elektrolyse 170; Reststrom 170; Zersetzungs- und Abscheidungsspannung 171; Überspannung 174; Elektrolyse von Gemischen 175. Faradaysches Gesetz 179: Atom- und Äquivalentgewichtstabelle 180. Elektrolyse 182: sekundäre Reaktionen 185.	
VII. Kapitel. Elektronentheorie	186
Literatur	191
Sachregister	193

Einleitung.

Die Elektrochemie hat in der Naturwissenschaft jetzt lange aufgehört, nur das zu sein, was ihr Name besagt, nämlich die Anwendung des elektrischen Stromes für die Erzwingung chemischer Reaktionen oder die Verwendung der chemischen Affinität zur Erzeugung von Elektrizität. Sie ist vielmehr ein wichtiges Hilfsmittel für ein tieferes Eindringen in die fundamentalsten Fragen der allgemeinen Chemie geworden. Die Messung von elektromotorischen Kräften ist das sicherste, in vielen Fällen das einzige Mittel zur Ermittlung der chemischen Kraft, mit der Reaktionen vor sich gehen; die Leitfähigkeitsmessungen haben uns ein Bild von dem Zustand und dem chemischen Verhalten der Lösungen geliefert; durch die Elektrochemie ist eine der fruchtbarsten chemischen Theorien der Neuzeit entstanden, die Dissoziationstheorie. — Nicht minder eingreifend als für die theoretische Chemie ist die Elektrochemie für die chemische Praxis geworden. Abgesehen davon, daß viele Stoffe, die auf chemischem Wege gar nicht oder nur mit vielen Schwierigkeiten, d. h. mit viel Zeit- und Energieverlust herzustellen waren, mit Hilfe der Elektrizität mit Leichtigkeit erzeugt werden, wie die Alkalimetalle, Aluminium,

Magnesium, Calciumkarbid usw., so liefert uns die Elektrochemie auch ein fast vollkommenes Mittel zur Ausnutzung der ungeheuren Kräfte unserer Wasserfälle für chemische Zwecke, zur Aufstapelung und Verschickung dieser uns von der Sonne gelieferten Energiemengen; schließlich liefert die Elektrochemie manche chemische Verbindungen auf reinlicherem, kürzerem und daher billigerem Wege als die alten rein chemischen Methoden.

„Theoretische oder allgemeine Chemie“ und „Elektrochemie“ lassen sich nicht trennen, das Verständnis der einen setzt Kenntnis der anderen voraus. Wir werden uns deshalb, bevor wir uns mit der eigentlichen Elektrochemie beschäftigen, die Bedeutung einer Reihe von physikalischen Begriffen ins Gedächtnis zurückrufen sowie diejenigen physikalisch-chemischen Gesetze, die das Fundament der heutigen theoretischen Anschauungen auf dem Gebiete der Elektrochemie bilden. Dann werden wir in diesem Bande die Theorien der Elektrochemie beschreiben und Beispiele bringen, nur soweit sie zu ihrer Beleuchtung nötig sind. Die experimentellen Resultate und ihre Erörterung und Zusammenfassung sowie ihre Anwendungen, ferner Meßmethoden, Beschreibung elektrischer Vorgänge usw. wird der zweite Band enthalten. Der dritte soll der Anwendung in der Technik gewidmet sein.

I. Kapitel.

Begriffe der Arbeit, der Stromstärke und Spannung.

Die Frage nach der Arbeit, die uns eine chemische Reaktion zu liefern vermag, ist entschieden die für den wissenschaftlichen und technischen Fortschritt bedeutungsvollste, und somit auch für den Haushalt der Natur und die Lebensführung der Menschen. Sie nimmt gegenüber der Frage, welche Reaktionen stattfinden, wenn zwei Stoffe gemischt werden, eine gleichberechtigte, wohl sogar überlegene Stellung ein. Kennen wir von einer möglichen Reaktion, z. B. der Reaktion $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$, die Arbeit, die sie zu liefern vermag, und den Temperaturkoeffizienten dieser Arbeitsfähigkeit, so wissen wir auch, ob und unter welchen Bedingungen diese Reaktion eintritt. Wir sehen aus dem Wert der Energie, daß diese Reaktion der Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur mit gewaltiger Vehemenz, und zwar explosionsartig verläuft, daß sie um so unvollständiger verläuft, je höher die Temperatur ist, und daß bei sehr hohen Temperaturen die Reaktion sogar umgekehrt verläuft, d. h. nicht nur Kohlenoxyd nicht verbrennt, sondern die Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfällt.

Wir können 6 Hauptarten von Energie unterscheiden, nämlich: 1. mechanische Energie; 2. Volumenenergie; 3. chemische Energie; 4. elektrische Energie; 5. Wärmeenergie; 6. Strahlungsenergie. Diese verschiedenen Energiearten lassen sich ineinander umwandeln, und zwar quantitativ, d. h. ohne Verlust, eine passende Um-

wandlungsvorrichtung vorausgesetzt. Die Wärmeenergie bildet hiervon eine Ausnahme, denn die verlustlose Umwandlung von Wärme in mechanische oder elektrische Energie ist theoretisch und praktisch unmöglich, wiewohl sich mechanische, elektrische und Volumenenergie quantitativ in Wärme umwandeln lassen.

Die wissenschaftliche Einheit der mechanischen Arbeit ist das Erg ($= \text{Dyne} \times \text{cm}$); es ist dies die Einheit des sog. cm-g-sec-Systems. In der Praxis mißt man sie gewöhnlich in Kilogramm-meter, d. h. die Arbeit, die nötig ist, um 1000 g um 100 cm zu heben, oder die ein um 1 Meter fallendes Kilogramm zu leisten vermag. Kilogramm-gewicht (nicht zu verwechseln mit der Masse eines Kilogramms) ist die Kraft, mit der die Masse eines Kilogramms (1 Liter Wasser von 4°C.) von der Erde angezogen wird. Ein fallender Körper erhält durch die Erdanziehung eine Beschleunigung von 980,6 cm in der Sekunde, so daß ein Gramm-gewicht die Kraft von 980,6 Dynen repräsentiert. Einheit der Kraft = 1 Dyne ist diejenige, die der Masse von 1 g die Beschleunigung von 1 cm in der Sekunde erteilt; Beschleunigung ist die Geschwindigkeitszunahme pro cm, Geschwindigkeit = Weg/cm. Ein Kilogramm-meter ist 100 000 mal so groß als ein Gramm-zentimeter, also = 98 060 000 Erg.

Die Einheit der Volumenergie ist die Liter-atmosphäre. Wenn irgend ein Stoff, z. B. ein Gas, welches ja stets auf die das Gas einschließenden Wände einen Druck ausübt (vgl. S. 24 ff.), sich ausdehnt, so wird dadurch die darüber stehende Atmosphäre um ebensoviel Liter zurückgedrängt, wie die Ausdehnung des Gases beträgt. Das sich ausdehnende Gas verrichtet also gegen den Atmosphärendruck eine Arbeit. (Überhaupt ist jede

gegen einen Druck erfolgende Volumzunahme oder jede durch einen Druck hervorgebrachte Kontraktion [Volumverringern] mit einer Arbeitsleistung oder einem Arbeitsverlust verbunden.) Der Druck der Atmosphäre hält bekanntlich im Barometer einer Quecksilbersäule von 1 qcm Querschnitt und 76 cm Höhe das Gleichgewicht. Eine solche Quecksilbersäule wiegt 1,0333 kg, da das spez. Gewicht des $Hg = 13,596$ ist. Der Druck einer Atmosphäre pro Quadratcentimeter beträgt also 1,0333 kg, pro qdcm 103,33 kg. Hebt man diese 103,33 kg um 1 dm, d. h. dehnt sich ein Körper um 1 Liter aus, so ist die damit geleistete Arbeit so groß, wie wenn 1 g um 1033300 cm gehoben wird. Unter Berücksichtigung der oben erwähnten Erdanziehung ergibt sich: 1 lit.-atm. = $980,6 \times 1033300 = 1013200000$ Erg.

Das gebräuchliche Maß für elektrische Arbeit ist die Wattsekunde. Watt ist die „Leistung“ eines elektrischen Stromes von 1 Ampere unter dem Einfluß einer Spannung von 1 Volt. Leistung nennt man die in der Zeiteinheit (1 Sek.) geleistete Arbeit, sie ist also = Arbeit/Zeit. Ampere ist die in der Zeiteinheit (1 Sek.) durch einen Leiter fließende Strommenge, gezählt in Coulombs. Coulomb ist die Einheit der Strommenge oder Elektrizitätsmenge. Ein Coulomb scheidet im Silbervoltmeter 0,001118 g Silber aus; ein Coulomb ist ferner die elektrische Ladung (s. S. 69) von 0,01036 mg-Äquivalenten eines jeden Ions und scheidet ebensoviel mg-Äquivalente (s. S. 95) eines jeden Stoffes an den Elektroden ab. Fließt die Elektrizitätsmenge von 1 Coulomb durch einen Leiter während einer Sekunde, so bedeutet das, daß die Stromstärke 1 Ampere herrscht. 1 Ampere ist

der zehnte Teil einer Stromeinheit, gezählt im cm-g-sec-System. — Die elektrische Spannung oder Potentialdifferenz mißt man gewöhnlich in Volt. Ein Volt ist diejenige Spannung, die durch einen Leiter von 1 Ohm Widerstand 1 Ampere hindurchzutreiben vermag (gesetzliche Definition). Ein Volt ist gleich 10^8 cm-g-sec-Einheiten. Ein Daniellelement hat 1,1 Volt, ein Akkumulator 2,0 Volt. Watt ist = Volt \times Ampere (eine „Leistung“) und Wattsekunde diejenige „Arbeit“, die ein Strom von 1 Ampere in einem Leiter von 1 Ohm zu leisten vermag. Eine Wattsekunde ist = 1 Amp. \times 1 Volt = $10^8 \cdot 10^{-1}$ Erg = 10^7 Erg.

Die Wärmeenergie mißt man in Kalorien. Eine Kalorie ist diejenige Wärmemenge, die einem g Wasser von 15^0 zugeführt werden muß, um es auf 16^0 zu erwärmen. Da die spezifische Wärme des Wassers nicht unabhängig von der Temperatur ist, so ist die Wärme, die zur Erwärmung von 1 g Wasser um 1^0 nötig ist, verschieden, je nach der Temperatur, bei der die Erwärmung vorgenommen wird¹⁾.

Das mechanische Wärmeäquivalent ist von mehreren Seiten gemessen worden; wir schließen uns dem von Nernst²⁾ vorgeschlagenen Mittelwert 42 600 an. Die Bedeutung dieser Zahl ist die, daß man 1 g 42 600 cm oder 1 kg 42,6 cm hoch fallen läßt, und die gesamte so gewonnene „lebendige Kraft“ durch

¹⁾ Es gibt außer der obigen, wohl gebräuchlichsten Kalorie noch die „mittlere Kalorie“ = $\frac{1}{100}$ der Wärmemenge, die man zur Erwärmung von 1 g Wasser von 0 auf 100^0 nötig hat; die „Nullpunktskalorie“, die zur Erwärmung von 0^0 auf 1^0 nötig ist. Mit Kilogrammkalorie bezeichnet man das 1000fache der 15^0 -Kalorie.

²⁾ Theoretische Chemie, S. 12, Verlag von Enke-Stuttgart, 1903.

$W = \frac{1}{2} \cdot v^2$

Aufschlagen auf eine Unterlage sich in Wärme umsetzen läßt; diese reicht dann gerade aus, um die Temperatur eines Gramm Wassers von 15° um 1° zu erhöhen, ist also eine Kalorie. Die lebendige Kraft unseres Grammgewichtes ist dann:

$$42\,600 \cdot 980,6 = 41\,777\,000 \text{ Erg}$$

(980,6 = Erdbeschleunigung, S. 8) oder 41,78 Millionen Erg.

Für die chemische Energie hat man keine Einheit festgesetzt, man mißt sie gewöhnlich in Volt-coulombs. Auch die strahlende Energie ist bisher ohne gebräuchliche Einheit.

Folgende Übersichtstabelle¹⁾ gestattet leicht die Umrechnung der verschiedenen Arbeitsgrößen ineinander. Ihre Benutzung ist ohne weiteres verständlich (über die Bedeutung der Gaskonstanten R s. S. 26).

	absol. Maß Erg	Elektr. Maß Wattsek.	Kalor. Maß g-Kalor.	Liter- Atmosph.	Kilo- gramm- meter	Pferdekr.- Sek.
1 Erg =	1	$1 \cdot 10^{-7}$	$2,387 \cdot 10^{-8}$	$9,869 \cdot 10^{-10}$	$1,0198 \cdot 10^{-8}$	$1,3597 \cdot 10^{-10}$
1 Wattsek. =	10^7	1	0,2387	0,009869	0,10198	0,0013597
1 g-Kalorie =	$4,189 \cdot 10^7$	4,189	1	0,041342	0,4272	0,005696
1 Lit.-Atm. =	$1,013 \cdot 10^9$	0,01013	24,19	1	10,333	0,13778
1 kg-met. =	$9,806 \cdot 10^7$	9,806	2,3410	0,09678	1	0,013333
1 Pf.-St.-Sek. =	$7,355 \cdot 10^9$	735,5	175,58	7,2585	75,00	1
Gaskonst. R	$8,3155 \cdot 10^7$	8,3155	1,985	0,0821	0,848	0,011308

¹⁾ Tabelle von H. von Steinwehr, umgerechnet nach Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie, 10, 629 (1904).

Wie wir an den vorhergehenden Entwicklungen sehen, ist die Arbeitsgröße stets aus zwei Faktoren zusammengesetzt. Eine Zusammenstellung derselben wird dem Verständnis der hier vorliegenden Verhältnisse und dem Gedächtnis gute Dienste leisten:

$$\text{Mechanische Arbeit: Geschwindigkeit} = \frac{\text{Weg}}{\text{Zeit}},$$

$$\text{Beschleunigung} = \frac{\text{Geschwindigkeitszunahme}}{\text{Zeit}},$$

$$\text{Kraft} = \text{Beschleunigung} \times \text{Masse},$$

$$\text{Arbeit} = \text{Kraft} \times \text{Weg},$$

$$\text{Leistung} = \frac{\text{Arbeit}}{\text{Zeit}},$$

$$\text{Arbeit} = \text{Masse} \times \text{Fallhöhe} \times \text{Erdbeschleunigung},$$

$$\text{Gewicht} = \text{Masse} \times \text{Erdbeschleunigung};$$

$$\text{Ausdehnungsarbeit} = \text{Volumenzunahme} \times \text{Druck},$$

$$\text{Druck} = \frac{\text{Gewicht}}{\text{Fläche}};$$

$$\text{Elektrische Arbeit} = \text{Spannung} \times \text{Strommenge},$$

$$\text{Stromstärke} = \frac{\text{Strommenge}}{\text{Zeit}},$$

$$\text{Elektrische Leistung} = \text{Spannung} \times \text{Stromstärke};$$

$$\text{Chemische Arbeit} = \text{chemisches Potential} \times \text{Stoffmenge}.$$

Mit den Begriffen des chemischen und elektrischen Potentials sowie den übrigen elektrischen Begriffen werden wir uns oft zu befassen haben und werden sie an passender Stelle genauer erörtern. Vgl. auch Sammlung Göschen, Band über Elektrizität.

Arbeitsleistung der Naturvorgänge.

Fundamentalsatz: Alle von selbst verlaufenden Naturvorgänge vermögen Arbeit zu liefern, und nur solche Vorgänge verlaufen von selbst, d. h. ohne unser Zutun, welche, eine geeignete Vorrichtung vorausgesetzt, Arbeit zu liefern vermögen. Zu solchen Vorgängen sind alle von selbst eintretenden Geschehnisse zu rechnen, z. B. Ausgleich von elektrischen Ladungen, Bewegungen von Flüssigkeiten von höherem auf niederes Niveau (überhaupt alle von selbst stattfindenden Bewegungen von Massen), ferner chemische Reaktionen, Ausgleich verschiedener Temperaturen usw.

Uns interessiert nun natürlich, welche Arbeit wir im besten Falle aus den Naturvorgängen bekommen können, die sogenannte „maximale Arbeit“ des Vorganges. Um diesen Begriff zu verstehen, müssen wir uns zunächst zwei Gesetze über die Beziehung zwischen Wärme und Arbeit ins Gedächtnis zurückrufen, nämlich die beiden sog. „Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie“.

Erster Hauptsatz oder das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Energie: Ebenso wie kein Stoff aus nichts entstehen oder in nichts verschwinden kann (Gesetz von der Unzerstörbarkeit des Stoffes), so kann auch Arbeit nicht aus nichts entstehen oder in nichts verschwinden. Das sog. „perpetuum mobile“, d. h. eine Maschine, die fortwährend Arbeit liefert, ohne daß ihr auf irgend einem Wege Energie oder energiehaltige Stoffe zugeführt würden, ist ein naturwissenschaftliches Absurdum; die vielen dahinzielenden Anstrengungen der Erfindervelt jagten also einem unmöglichen Problem nach.

Einige Beispiele werden uns die Bedeutung dieses I. Hauptsatzes schnell klarmachen.

Wir heben ein Gewicht von 10 Kilo vom Boden aus einen Meter hoch, wofür wir die Muskelarbeit 10 Kilogrammsterk leisten müssen. In dem Gewicht steckt nunmehr eine ebenso große Arbeitsfähigkeit (potentielle Energie), abgesehen von der etwa schon vorher in ihm enthaltenen. Lassen wir das Gewicht nun wieder fallen, so erhält es durch die Erdanziehung eine gewisse lebendige Kraft (die potentielle Energie wandelt sich in Bewegungsenergie oder kinetische Energie um), und wenn es auf den Boden schlägt, verwandelt sich die lebendige Kraft in Wärme. Messen wir die Wärme, so finden wir 23,5 Kalorien, welche nach der Tabelle S. 11 gerade so groß sind wie unsere aufgewandten 10 Kilogrammsterk. Nennen wir U die beim Fallvorgang eingetretene Energieänderung (in diesem Falle 10 Kilogrammsterk), und W die durch das Aufschlagen auf den Boden entwickelte Wärme, so ist stets:

$$U = W.$$

Wir binden nun an das fallende Gewicht einen Bindfaden, der über eine Rolle läuft und an seinem anderen Ende ein Gewicht von 9 Kilo trägt, so daß letzteres durch den Fall des ersteren einen Meter gehoben wird; die hierzu nötige Arbeit sei A (in diesem Falle 9 Kilogrammsterk). Wir werden dann finden, daß die durch das Aufschlagen des ersten Gewichtes auf den Boden entwickelte Wärme 2,35 Kalorien beträgt; nennen wir diese Wärmemenge W , so ergibt sich:

$$U = A + W.$$

Fügen wir dem Vorgang Arbeit zu, indem wir entweder das 10- oder das 9-Kilogrammgewicht durch einen Stoß beschleunigen, so muß auch diese Arbeit (A') in der erhaltenen Wärme wiedererscheinen:

$$W = U - A + A'.$$

Stets bleibt Änderung der Gesamtenergie plus aufgewandter Wärme und aufgewandter Arbeit gleich gewonnener Arbeit und gewonnener Wärme.

Lassen wir z. B. eine chemische Reaktion so vor sich gehen, daß wir dabei keine Arbeit gewinnen, so erhalten wir die Änderung der Gesamtenergie als Wärme, die man in diesem Fall Reaktionswärme oder Wärmetönung der Reaktion nennt. Bei der Verbrennung der Kohle nutzen wir mit Vermittlung der Dampfkessel nur etwa 20 % der Reaktionswärme als mechanische Energie aus, die übrigen 80 % gehen in Wärme über, die zum Schornstein hinausfliegt. Gewinnen wir aus der Reaktion mehr Arbeit, als der Wärmetönung entspricht, was in gewissen Fällen möglich ist, so muß die Umgebung des Reaktionsortes die übrige Wärme $W = A - U$ liefern, d. h. das Reaktionsgemisch kühlt sich ab.

Zweiter Hauptsatz (Gesetz von der Verwandelbarkeit der Energie): Uns interessiert es natürlich nur, zu erfahren, eine wie große Arbeit wir im allerbesten Falle aus einem Vorgange gewinnen können, d. h. wie groß die „maximale Arbeit“ des Vorganges ist. Thomson und nach ihm Berthelot haben den Satz aufgestellt (Thomsonsche Regel, Berthelotsches Gesetz, principe du travail maximum), daß man aus der Wärmetönung eines Vorganges die maximale Arbeit berechnen könne, und daß beide gleich seien.

Das ist aber durch Helmholtz¹⁾ als falsch erwiesen worden.

Der Entwicklung des letzteren zugrunde liegt der Erfahrungssatz, daß die Wärme keine Arbeit leisten kann, wenn sie sich in Ruhe befindet. Ebenso wie Wasser keine Arbeit leisten kann, wenn es ruht, sondern nur wenn es von höherem auf niederes Niveau herabfließt, wie Elektrizität nur zu arbeiten vermag, wenn es von höherem auf niederes Potential sinkt, so kann auch Wärme nur dann Arbeit leisten, wenn sie von höherem auf niederes Niveau, d. h. von höherer auf niedere Temperatur sinkt. Wenn Wärme zur Arbeit ausgenutzt werden soll, so müssen Temperaturunterschiede vorhanden sein. Deshalb kann man auch nicht, wie Nernst sehr treffend als Beispiel anführt, mit Hilfe der kolossalen im Meere vorhandenen Wärmemengen die Schrauben der Dampfer treiben. Man könnte sich ja denken, daß die Schiffsmaschine fortwährend dem Wasser Wärme entzieht, diese zur Arbeitsleistung, d. i. zur Fortbewegung benutzt und sie dann dankend dem Wasser in Form von Reibung zurückerstattet. Die Erfahrung lehrt, daß eine solche Maschine, die dem Satz von der Erhaltung der Energie nicht widersprechen würde, leider unmöglich ist; sie hat aber doch einen Namen erhalten, nämlich „perpetuum mobile II. Art“.

Nun ergibt ein einfacher Kreisprozeß²⁾, daß, wenn

¹⁾ Thomson hat die Richtigkeit der Entwicklungen von Helmholtz anerkannt, Berthelot und mit ihm leider viele französische Forscher halten an dem principe du travail maximum fest, wiewohl seine Unrichtigkeit zur Evidenz erwiesen ist.

²⁾ Vgl. Nernst, Theor. Chemie, IV. Aufl. (1903), S. 22.

man die Wärmemenge Q von der absoluten Temperatur¹⁾ T auf die Temperatur $T - dT$, also um den unendlich kleinen²⁾ Temperaturbetrag dT sinken läßt, man im besten Falle nur die Arbeit dA gewinnen kann, die sich aus folgender Gleichung berechnet:

$$dA = Q \frac{dT}{T}.$$

Durch eine Kombination dieser Gleichung mit der Gleichung $U = A + W$ (S. 14) ergibt sich³⁾:

$$A - U = T \frac{dA}{dT}.$$

dA/dT ist aber, wie der Mathematiker weiß, nichts anderes als der Temperaturkoeffizient der Arbeitsfähigkeit A , d. h. der Betrag, um den sich A ändert, wenn die Temperatur um einen Grad geändert wird. Bezeichnen wir den Temperaturkoeffizienten mit α , so ist:

$$A - \alpha T = U.$$

Die vorletzte Gleichung ist die exakte Formulierung

¹⁾ Die Gasgesetze (S. 25) machen wahrscheinlich, daß es eine tiefere Temperatur als -273° überhaupt nicht gibt. -273° nennt man den absoluten Nullpunkt der Temperatur. Die von da ab gezählte Temperatur bezeichnet man stets mit dem Buchstaben T ; ist t die Temperatur in Celsiusgraden, die man bekanntlich vom Gefrierpunkt des Wassers ab zählt, so ist $T = 273 + t$.

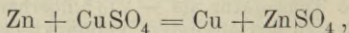
²⁾ Eine unendlich kleine Größe, die nicht Null ist, aber sich der Null nähert, bezeichnet der Mathematiker mit dem vorgeschriebenen d . dQ ist also eine unendlich kleine Wärmemenge, dU eine unendlich kleine Änderung der Gesamtenergie, usw.

³⁾ Nernst, Theor. Chemie, 1903, S. 22.

der in eine Gleichung zusammengefaßten beiden Hauptsätze.

Aus dieser Gleichung ziehen wir einige folgenschwere Schlüsse: 1. Die Änderung der Gesamtenergie U , die bei chemischen Reaktionen nichts anderes ist als die Wärmetönung, ist nur dann gleich der Arbeitsfähigkeit A , die man auch die „freie Energie“ der Reaktion nennt, wenn sich die freie Energie nicht mit der Temperatur ändert, d. h. wenn $\alpha = 0$ ist. 2. Beim absoluten Nullpunkt (-273°) ist stets $A = U$. 3. Ist α positiv, d. h., wächst die freie Energie mit zunehmender Temperatur, so können wir der Reaktion mehr Arbeit entziehen, als ihrer Wärmetönung entspricht; das Mehr muß uns die Umgebung liefern, d. h. das Reaktionsgemisch kühlt sich ab, natürlich nur, wenn wir der Reaktion auch wirklich die maximale Arbeit A entziehen. 4. Ist α negativ, nimmt also die Arbeitsfähigkeit mit wachsender Temperatur ab, so entsteht überschüssige Wärme, und das System erwärmt sich, selbst bei Entziehung der größtmöglichen Arbeit. Mit Ausnahme von 2 kommen alle diese Fälle in der Natur vor.

Als Beispiel sei die Reaktion des Daniellelementes angeführt. Dasselbe liefert Elektrizität infolge der Reaktion:



d. h. Kupfer wird in ihm aus seiner Sulfatlösung durch Zink ausgefällt. Ein Daniellelement liefert bei Verbrauch von 32,7 g Zn bei 0° elektrische Energie im Betrage von 25 263 Kalorien; die elektrische Messung ergibt uns außer diesem Resultat, daß die Arbeitsfähigkeit pro Grad Temperaturerhöhung um 7,86 cal wächst, folglich ist $\alpha T = 7,86 \cdot 273 = 213$ cal. Daraus findet man für die Wärmetönung U den Wert:

$$U = 25263 - 213 = 25050 ,$$

während man durch kalorimetrische Messungen 25055 fand, also in brillantester Übereinstimmung.

Nun fragt sich, wie ermitteln wir die maximale Arbeit? oder wie müssen wir es anfangen, um die Reaktion zu zwingen, daß sie ihr Bestes hergibt?

Hierfür müssen wir uns zunächst eine Vorrichtung verschaffen, um die chemische Energie in mechanische oder elektrische Energie umzuwandeln (eine solche Vorrichtung liefern uns die galvanischen Elemente), die so vollkommen ist, daß wir durch unerwünschte Nebenreaktionen keinerlei Verluste erleiden (als da sind: Isolationsfehler, Reibung, Wärmestrahlung usw.). Ferner muß die Reaktion so verlaufen, daß wir in jedem Augenblick imstande sind, dieselbe aufzuhalten, und durch genau dieselbe Arbeit, die wir aus ihr erhalten haben, den Vorgang wieder rückgängig zu machen. Einen solchen Vorgang nennt man „reversibel“. Absolute Reversibilität wäre nur experimentell zu erreichen, wenn wir selbst vollkommene Wesen wären; da das zwar vielen Menschen, selbst Naturforschern, in ihrer Einbildung verliehen ist, aber niemandem in Wirklichkeit, so müssen wir uns begnügen, wenn wir obigen Anforderungen der Reversibilität möglichst uns nähern. Das galvanische Element ist eine sehr geeignete Maschine, in ihm verlaufen die Reaktionen oft fast vollkommen reversibel, worin ein Teil der eminenten Wichtigkeit liegt, die der wissenschaftliche Chemiker der Elektrochemie beimessen sollte. —

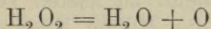
Die Arbeitsleistung einer chemischen Reaktion ist dasjenige, was uns für die Elektrochemie besonders interessiert. Die Elektrochemie beschäftigt sich damit, entweder aus chemischen Reaktionen Arbeit zu ge-

winnen, z. B. aus der Verbrennung der Kohle, oder dem Umsatz zwischen Kupfersulfat und Zink, oder der Reaktion zwischen Blei, Bleisuperoxyd und Schwefelsäure. Andererseits beschäftigt sie sich mit der Erzwingung chemischer Vorgänge durch Anwendung elektrischer Arbeit, z. B. der Gewinnung von Aluminium aus Aluminiumoxyd, oder der Darstellung von Bleichlauge aus dem in der Natur gefundenen Kochsalz. Im ersteren Falle genügt uns die Kenntnis derjenigen maximalen Arbeit, die die fragliche Reaktion zu liefern vermag, im zweiten Falle müssen wir von der umgekehrten Reaktion diejenige Arbeit kennen zu lernen suchen, die diese im Maximum zu liefern vermag.

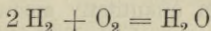
Haben wir ferner eine Lösung, in der zwei Vorgänge stattfinden können, z. B. eine Lösung von CuSO_4 und FeSO_4 , so müssen wir, wenn wir das Cu elektrochemisch gewinnen wollen, wissen, welcher von beiden Vorgängen am leichtesten vor sich geht; dazu müssen wir diejenige Arbeit kennen, die genügt, um das Cu auf der Kathode abzuscheiden, die aber nicht für die Fällung des Fe genügt, wir müssen also zu unserem Zweck die zu beiden Vorgängen nötige Arbeit kennen lernen.

Kennen wir die maximale Arbeit einer Reaktion, so können wir, wie oben gesagt, sofort ersehen, ob die Reaktion von selber verläuft oder nicht. Wenn wir z. B. wissen, daß die Ausfällung von Kupfer durch Zink nach der Gleichung $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ Arbeit zu leisten vermag, so wissen wir auch, daß die Reaktion von selber verläuft, daß also die umgekehrte Reaktion, zu der wir Arbeit aufwenden müßten, nicht von selber verlaufen kann, d. h. daß Zink durch Kupfer aus einer Zinksalzlösung nicht ausgefällt werden kann.

Ein anderes Beispiel ist folgendes: Wenn wir Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) in Wasser lösen, so sehen wir keine Reaktion, der Zerfall nach der Gleichung:



findet also anscheinend nicht freiwillig statt. Danach erscheint es zunächst wahrscheinlich, daß die umgekehrte Reaktion von selber stattfindet. Wenn wir Sauerstoff in Wasser einleiten, so bekommen wir aber nicht in merkbarer Menge H_2O_2 ; infolgedessen kann die Entscheidung, welche von beiden Reaktionen freiwillig verläuft, Bildung oder Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd, nur durch Messung der Arbeit gefunden werden. Es ergab sich, daß man zur Bildung des H_2O_2 Arbeit aufwenden muß, daß also der Zerfall Arbeit leistet, d. h. von selber verläuft. Ähnlich verhält es sich mit dem Knallgase. Wasserstoff und Sauerstoff können zusammen viele Jahre stehen, ohne daß eine Reaktion



stattfindet. Auch hier ist es nur die Messung der Arbeit, die uns über die Richtung der freiwillig verlaufenden Reaktion Auskunft zu geben vermag. Daß wir weder im vorigen noch in diesem Falle eine Zerfallsreaktion des H_2O_2 oder eine Bildungsreaktion des H_2O bemerkt haben, liegt an der „Langsamkeit“ des Prozesses.

Reaktionsgeschwindigkeit und chemische Kraft.

Wir sind am Schluß des vorigen Paragraphen auf einen neuen Begriff gestoßen, auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wir wollen sehen, wie dieselbe mit der Arbeit zusammenhängt. Die Reaktionsgeschwin-

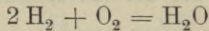
digkeit ist für die Heranziehung chemischer Reaktionen zur Arbeitsleistung von eminenter Wichtigkeit, denn es kann uns nichts nützen, wenn eine Reaktion, die eine Million Kilogrammmeter zu leisten vermag, so langsam verläuft, daß wir die Million Kilogrammmeter erst in einigen Milliarden Jahren bekommen. Auch kann dieselbe Reaktion uns nichts nützen, wenn sie vollständig in Bruchteilen einer Sekunde erledigt ist; denn unsere Maschinen sind zu unvollständig, um eine solche Leistung (= Arbeit/Zeit) zu bewältigen, und es würde der größte Teil der Arbeit der Reaktion in Wärme umgewandelt werden und uns als solche verloren gehen. Zu langsam geht die Reaktion $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ bei gewöhnlicher Temperatur, zu schnell geht dieselbe Reaktion bei erhöhter Temperatur (nämlich explosionsartig). Eine elektrochemische Vorrichtung, das galvanische Element, gestattet aber, die Geschwindigkeit der Reaktion in gewissen Grenzen zu regulieren, so daß wir die Arbeit der Reaktion quantitativ ausnutzen können.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt ein dem Ohmschen Gesetz analoges Gesetz:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{treibende Kraft}}{\text{chemischer Widerstand}}$$

Die treibende Kraft der Reaktion können wir in jedem Falle aus der Arbeitsfähigkeit berechnen, über den chemischen Widerstand aber wissen wir ziemlich wenig. Nach den bisherigen Erfahrungen nimmt der chemische Widerstand bei den meisten Reaktionen, vielleicht bei allen, mit abnehmender Temperatur zu und scheint beim absoluten Nullpunkt (= -273°C ; Anm. S. 17) unendlich groß zu werden. Danach würde jede Reaktion beim absoluten Nullpunkt aufhören. Oft

können wir den chemischen Widerstand durch eine geeignete Anordnung verkleinern, so z. B. bei der Reaktion:



dadurch, daß wir ein galvanisches Element daraus bauen. Der chemische Widerstand derselben Reaktion wird aber auch verringert, wenn wir die Temperatur erhöhen, und ferner wenn wir z. B. fein verteiltes Platin mit dem Reaktionsgemisch in Berührung bringen. Das Platin beteiligt sich an der Reaktion selber scheinbar nicht, denn es ist vor der Reaktion dasselbe wie nachher. Trotzdem können wir bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit durch Anwesenheit von Platin bis zur Explosion steigern. Solche Stoffe, die den chemischen Widerstand einer Reaktion wegräumen, nennt man katalytisch wirksame Stoffe oder „Katalysatoren“. Ihre Anwesenheit ändert weder etwas an der treibenden Kraft noch an der Natur der Reaktion. Aus der Technik sind eine große Reihe von Reaktionen bekannt, die ohne Anwesenheit von Katalysatoren so langsam verlaufen würden, daß sie technisch nicht verwertbar wären. Wir erinnern an die Schwefelsäurefabrikation, bei welcher verschiedene Katalysatoren für die Vereinigung von schwefliger Säure mit Sauerstoff zu Schwefelsäure technische Verwendung finden¹⁾.

¹⁾ Eine Zusammenstellung der wichtigsten technischen Reaktionen, bei denen die Katalyse eine wesentliche Rolle spielt, findet man in einem vorzüglichen Vortrage von Bodländer vor dem Berliner internationalen Chemikerkongreß (mit einigen anderen zusammenfassenden Vorträgen in einem Heft erschienen im „Deutschen Verlage“). Über die Katalyse in wissenschaftlicher und technischer Beziehung vergleiche die ebenfalls musterhafte Zusammenstellung von Ostwald, Zeitschr. f. Elektroch., 7, 995 (1901).

Gasgesetze;**Arbeitsleistung bei der Ausdehnung von Gasen.**

Wie wir später sehen werden, ist dieselbe Berechnungsweise, mit der man zu der durch sich ausdehnende Gase gelieferten Arbeit gelangt, auch anwendbar auf die Berechnung der Arbeit bei Konzentrationsänderungen in Lösungen. Wir wollen deshalb die Gasgesetze kurz in einer Form rekapitulieren, wie wir sie am besten für die Berechnung der Arbeit gebrauchen können.

1. Das Boyle-Mariottesche Gesetz. Bei konstant gehaltener Temperatur ändert sich bei künstlicher Änderung des Volumens der Druck diesem umgekehrt proportional, d. h. es ist

$$p \cdot v = \text{Konstanz.}$$

Bringt man in den Raum eines Liters nach und nach ein, zwei, drei usw. Gramm Sauerstoff, so erhält man den ein-, zwei-, drei- usw. fachen Druck, d. h. jedes Gramm Sauerstoff drückt auf die Wände des umgebenden Gefäßes genau so, als wenn es ganz allein da wäre.

2. Gesetz von Gay-Lussac. Steigert man die Temperatur eines Gases und hält den Druck konstant, so dehnt sich das Gas pro 1°C . um $0,003663$ seines eigenen Volumens aus. Ist v_0 das Volumen bei 0° , so ist das Volumen bei t°

$$V = v_0 \cdot (1 + 0,003663 \cdot t).$$

Hält man dagegen das Volumen konstant und erwärmt, so vermehrt sich der Druck P , und zwar, wie aus der für jede Temperatur gültigen Boyle-Mariotteschen und der vorigen Gleichung hervorgeht, ist

$$P = p_0 \cdot (1 + 0,003663 \cdot t).$$

Variiert man beides, so erhalten wir für Druck und Volumen bei der Temperatur t :

$$p \cdot v = p_0 \cdot v_0 \cdot (1 + 0,003663 \cdot t).$$

Diese Gleichung dient unter der Annahme, daß beim absoluten Nullpunkt die Gase keinen Druck mehr ausüben, zur Berechnung des Nullpunktes. Man findet -273° . Nennt man $T = 273 + t$ die absolute Temperatur (gezählt vom absoluten Nullpunkt, vergl. S. 17, Anm.), so erhält man die Gleichung:

$$p v = \frac{p_0 v_0}{273} T.$$

3. Ebenso wie jedes Gramm eines Gases auf die Wände des einschließenden Gefäßes so drückt, als wenn es allein vorhanden wäre (siehe 1), so tun es auch verschiedene Gase, und der Druck eines Gasgemisches ist demnach gleich der Summe der von den einzelnen Gasen ausgeübten Drucke, die man zum Unterschied vom Gesamtdruck Partialdruck nennt.

Beispiel: Steht die uns umgebende Luft unter dem Druck einer Atmosphäre (= 760 mm Quecksilber), wie es beim Meeresniveau unter normalen Bedingungen der Fall ist, so setzt dieser Druck sich zusammen aus dem Druck des Stickstoffes, des Sauerstoffes, der Kohlensäure, des Wasserdampfes und der seltenen Gase. Die Luft enthält etwa 20,8 % Sauerstoff, etwa 79,2 % Stickstoff und etwa 0,04 % Kohlensäure. Es ist also der Partialdruck des Stickstoffes = $760 \cdot \frac{100}{79,2}$ und der des Sauerstoffes = $760 \cdot \frac{100}{20,8}$ mm Hg.

4. Wenn verschiedene Gase eine chemische Verbindung eingehen, so treten gleiche oder im einfachen

rationellen Zahlenverhältnis stehende Volumina der einzelnen Gase in Reaktion, und das Volumen der entstehenden Verbindung steht, wenn sie gasförmig ist, in einem einfachen Zahlenverhältnis zu dem ihrer Komponenten. Diese Tatsachen lassen sich zusammenfassen in der Hypothese von Avogadro (1811), nach welcher sämtliche Gase unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes in der Volumeneinheit die gleiche Anzahl Mol¹⁾ enthalten.

Beispiel: 2 g Wasserstoff (H_2), 32 g Sauerstoff (O_2), 44 g Kohlensäure (CO_2), 28 g Stickstoff (N_2) füllen stets, wenn sie unter demselben Druck stehen, dasselbe Volumen aus, und zwar bei Atmosphärendruck und bei 0° das Volumen 22,42 Liter. Oder wenn man 1 Mol eines Gases in einen Liter einsperrt, so übt es auf die Wände einen Druck von 22,42 Atm. Obige Gleichung wird demnach, wenn wieder p_0 und v_0 Druck und Volumen bei 0° bedeuten:

$$p v = \frac{p_0 v_0}{273} T = \frac{22,42}{273} T = 0,0821 T \text{ Literatmosphären.}$$

Dieser Zahlenfaktor 0,0821 ist eine wichtige, für alle Gase geltende Größe. Man nennt sie die „Gaskonstante“, und bezeichnet sie mit dem Buchstaben R. Hat man nicht 1 Mol, sondern z. B. n-Mol, so lautet die Gleichung natürlich:

$$p v = n R T.$$

¹⁾ Ein Mol (oder auch Grammmolekül) eines Stoffes ist diejenige Anzahl Gramm desselben, die gleich ist dem Atomgewicht (bei Elementen) resp. dem Molekulargewicht (bei Verbindungen). So ist 1 Mol Zn = 65,4 g Zn, 1 Mol Cl_2 = 35,45 + 35,45 g = 70,9 g Chlor, 1 Mol $CuSO_4$ = 63,6 + 32 + 64 g = 158,6 g Kupfersulfat usw.

Beispiel: Eine Reihe von Messungen zeigten für verschiedene Gase im Mittel 22,42 Atmosphären Druck pro Mol im Liter. Eine Ausnahme bildete atmosphärischer Stickstoff, bei welchem sich die Zahl 22,34 fand. Dieser Unterschied hat dazu geführt, den atmosphärischen Stickstoff auf seine Reinheit zu untersuchen, und die Untersuchung gab Anlaß zur Entdeckung des Argon und der übrigen seltenen Gase.

Für die Berechnung der bei der Ausdehnung eines Gases zu erhaltenden Arbeit erinnern wir uns, daß die Arbeit = dem Druck \times Volumenzunahme ist, falls während der Volumenzunahme der Druck konstant gehalten wird. Wird der Druck geändert und das Volumen konstant gehalten, so ist die Arbeit = Volumen \times Druckzunahme.

Lassen wir nun einen Stoff, z. B. ein Gas von dem Volumen v_1 auf das Volumen v_2 bei konstantem Druck und konstanter Temperatur sich ausdehnen, so ist die Arbeit:

$$A = p (v_2 - v_1) .$$

Oder erhöht eine Gasmasse seinen Druck von p_1 auf p_2 bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen, so ist:

$$A = v (p_2 - p_1) .$$

Beispiel 1: Wir denken uns in einem aufrecht stehenden Zylinder von 1 qdm Querschnitt und ca. 3 m Höhe auf dem Boden 1 Mol Wasser = 18 g. Wir lassen das Wasser sich bei Atmosphärendruck und konstanter Temperatur von 0^0 in Wasserdampf umwandeln. Vernachlässigen wir das Volumen (= 0,018 Liter), welches das flüssige Wasser einnimmt, und erinnern wir uns, daß 1 Mol eines Gases bei Atmosphärendruck 22,42 Liter

einnimmt, so finden wir, daß die über dem Zylinder stehende Atmosphäre um 22,42 cm gehoben wird. Da die Arbeit, die nötig ist, um die Atmosphäre um 1 Liter zurückzudrängen, 1 Liter-Atmosphäre genannt wird, so erhalten wir die Arbeit bei der Vergasung:

$$A = 22,42 \text{ Liter-Atmosphären.}$$

Lassen wir n -Mol verdampfen, so ist die Arbeit natürlich $= n \cdot 22,42$ Liter-Atmosphären $= n \cdot 232,667$ kg-m $= n \cdot 543,54$ Kalorien (s. Tabelle S. 11).

Beispiel 2: Wenn wir durch Elektrolyse 1 g-Molekül Wasser in Knallgas zerlegen, so erhalten wir daraus 2 g Wasserstoff und 16 g Sauerstoff $= 1$ Mol Wasserstoff $+ \frac{1}{2}$ Mol Sauerstoff. Dieselben nehmen bei Atmosphärendruck und 0° einen Raum von 33,63 Liter ein, d. h. wir haben eine Arbeit von 33,63 Liter-Atmosphären geleistet, nur indem wir infolge der Gasentwicklung die Atmosphäre zurückgedrängt haben. Abgesehen ist hierbei natürlich von der chemischen Arbeit, die zur Zersetzung von 1 Mol Wasser nötig ist. Man gebraucht diese Überlegung sehr häufig bei der Berechnung der Arbeit, die zu solchen Reaktionen nötig ist, bei denen sich Gas entwickelt oder Gas absorbiert wird. Lassen wir das Knallgas sich wieder vereinigen zu Wasser, so nimmt das Volumen um 33,43 Liter ab, d. h. die Atmosphäre leistet hierbei eine Arbeit von 33,63 Liter-Atmosphären, die wir z. B. im Falle der Elektrizitäts-erzeugung aus den beiden Gasen als elektrische Arbeit wiedergewinnen.

Im allgemeinen wird es nicht vorkommen, daß sich nur das Volumen oder nur der Druck ändert. Hat man eine bestimmte Gasmasse und läßt bei konstanter Temperatur das Volumen zunehmen, so nimmt gleichzeitig

der Druck ab, entsprechend der Gleichung $p \cdot v = \text{Konstanz}$. Zur Berechnung der Arbeit müssen wir jetzt also zur Differentialrechnung greifen und wir erhalten, wenn sich ein Mol eines Gases vom Volumen v_1 auf das Volumen v_2 ausdehnt, die Arbeit ¹⁾):

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Osmotischer Druck und osmotische Arbeit.

Die oben entwickelten Gasgesetze lassen sich, wie van't Hoff gefunden hat, auch auf die verdünnten

¹⁾ \ln bedeutet hier „natürlicher Logarithmus“. Um ihn in den Briggschen Logarithmus mit der Basis 10 umzuwandeln, muß man ihn mit 0,4343 multiplizieren. Für den mathematisch gebildeten Leser sei die Ableitung der Gleichung kurz gegeben. Wenn sich das Gas von dem Volumen v auf das Volumen $v + dv$ ausdehnt, so nimmt der Druck von p auf $p - dp$ ab, die dabei gewonnene Arbeit dA liegt also zwischen den Werten $p \cdot dv$ und $(p - dp) \cdot dv$. dp ist gegen p als additives Glied zu vernachlässigen, folglich ist:

$$dA = p dv.$$

Setzt man p aus der Gleichung $p \cdot v = R \cdot T$ ein, so erhält man:

$$dA = RT \frac{dv}{v}$$

oder von v_1 nach v_2 integriert:

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Da sich $v_2 : v_1 = p_1 : p_2$ verhält, so lautet die Gleichung auch:

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Ist nicht 1 Mol Gas, sondern sind n -Mol Gas beteiligt, so ist die Arbeit:

$$A = nRT \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Lösungen anwenden, welche dadurch für die theoretische Elektrochemie die wichtigsten Systeme geworden sind. Der Druck eines Gases ist aufzufassen als ein Ausdehnungsbestreben desselben. Die Gase dehnen sich bekanntlich so weit wie möglich aus, d. h. verteilen sich durch den ganzen ihnen zu Gebote stehenden Raum, wenn sie ein Medium zur Verfügung haben, welches sie durchdringen können. Ein solches Medium ist z. B. der leere Raum und jeder mit anderen Gasen erfüllte Raum. Werden sie jedoch durch ein Medium, welches sie nicht durchdringen können, an der weiteren Ausbreitung gehindert, z. B. durch luftdichte Wände, so üben sie auf diese den Druck aus, von dem im vorhergehenden die Rede war.

Genau so wie die Gase verhalten sich alle anderen Stoffe. Alle haben das Bestreben, sich möglichst zu verteilen, können aber diesem Bestreben nur in einem geeigneten Medium nachgeben. Für Rohrzucker ist ein solches Medium z. B. das Wasser. Der Rohrzucker sucht dieses Medium möglichst auszufüllen, d. h. er löst sich in dem Wasser.

Schichtet man über eine Rohrzuckerlösung reines Wasser, so folgt der Zucker dem Ausdehnungsbestreben, d. h. er diffundiert entgegen seiner Schwere nach oben, bis überall dieselbe Zuckerkonzentration herrscht. Trennt man die beiden Schichten durch eine Wand, durch die das Wasser, aber nicht die Zuckermoleküle hindurchdiffundieren können, so kehrt sich natürlich der Vorgang um, der Zucker diffundiert nicht mehr nach oben, sondern zieht das Wasser durch die Wand hindurch zu sich. Ist das Gefäß mit Zuckerlösung allseitig geschlossen, so kann nur sehr wenig Wasser hineingesaugt werden, denn alsbald entsteht drinnen ein hydrostatischer

Druck, der den weiteren Wassereintritt verhindert. Das Ausdehnungsbestreben ist also eine Druckgröße, und man nennt diese den osmotischen Druck der Rohrzuckerlösung. Der Vergleich zwischen dem osmotischen und dem Gasdruck wird deutlich, wenn man das Gas dem gelösten Zucker, das Lösungsmittel (Wasser) dem leeren Raum gegenüberstellt.

Vermeiden wir die Entstehung des hydrostatischen Gegendruckes in der Zuckerlösung, indem wir der Lösung an einer Stelle des Gefäßes Gelegenheit zum Ausweichen geben, so saugt die Lösung tatsächlich große Mengen Wasser in sich hinein.

Wir brauchen, um diese Folgerung experimentell zu prüfen, ein Material, das durchlässig ist für Wasser, aber undurchlässig für Rohrzuckermoleküle. Eine Wand aus solchem Material nennt man eine „halbdurchlässige“ oder „semipermeable“ Wand. Wir wollen zunächst die Geschichte unserer Kenntnisse über den osmotischen Druck kennen lernen, und uns bei dieser Gelegenheit mit einigen oft wiederkehrenden Ausdrücken und den Gesetzen des osmotischen Druckes bekannt machen.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Pflanzenzellen, welche trocken sind und Wasser nötig haben, dieses Wasser aufnehmen, wenn sie hineingelegt werden, ohne daß von dem Zellinhalt etwas nach außen austritt. Die Wände der Pflanzenzellen sind also solche halbdurchlässigen Membrane. Die ersten Untersuchungen über den in den Pflanzenzellen wirkenden osmotischen Druck sind von Physiologen angestellt worden. Man legte die Zellen in Salzlösungen und fand, daß Lösungen von gewisser Konzentration mit den Zellen im Gleichgewicht waren, d. h. die Zellen dehnten sich weder

aus, noch zogen sie sich zusammen. Legte man sie in verdünnte Lösungen, so saugen sie Wasser auf und dehnten sich aus; legte man sie in konzentriertere, so gaben sie Wasser ab und zogen sich zusammen. Lösungen, mit denen die Zellen im Gleichgewicht waren, nannte man isotonische oder isosmotische Lösungen. Es ergab sich die Regel, daß bei ähnlichen Salzen diejenigen Lösungen isotonisch sind, welche dieselbe Molekularkonzentration¹⁾ haben, daß also z. B. normale Lö-

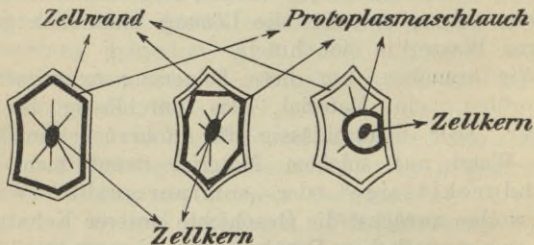


Fig. 1.

sungen von KNO_3 , NaNO_3 , KCl , NaCl untereinander annähernd isotonisch sind. Wie Fig. 1 zeigt, sind die Zellen umgeben von einer „Zellwand“, die für alles durchlässig ist; darin liegt „Protoplasmaschlauch“, der nur für Wasser, nicht aber für die in der Zellflüssigkeit gelösten Salze durchlässig ist. Diese Zellflüssigkeit heißt „Protoplast“ und der ganze zusammenziehende und ausdehnende Vorgang „Plasmolyse“. Man fand weiter die Tatsache, die sich erst später durch die elektrolytische Dissoziation erklärte, daß verdünnte Lösungen der oben genannten

¹⁾ Gemessen in Mol pro Liter. Vgl. Anmerkung S. 26.

anorganischen Salze eine doppelt so starke wasserziehende Kraft haben wie Lösungen organischer Stoffe, z. B. Zucker, Harnstoff usw., beide in gleicher molekularer Konzentration gedacht. Hier sei gleich bemerkt, daß man später den Druck in Atmosphären gemessen hat, und daß gewöhnliche Pflanzenzellen, die in ihrer Flüssigkeit Glukose, apfelsaures Calcium, apfelsaures Kalium, Kochsalz etc. enthalten, einen osmotischen Druck von 4—5 Atmosphären haben. Gewisse Zellen, die in den Pflanzen als Vorratskammern dienen, z. B. die Zellen in den roten Rüben, haben einen Druck von 15—20 Atmosphären; noch höher ist der Druck in jungen Pflanzen. Besonders stark ist er in den Zellen der Bakterien, und daraus erklärt sich wahrscheinlich die außerordentlich starke physiologische Wirkung derselben.

Mit den Zellen konnte man nur vergleichende Versuche machen; um wirklich den Druck in Atmosphären zu messen, war es nötig, einen künstlichen Protoplasmaschlauch herzustellen, d. h. eine künstliche halbdurchlässige Membran. Eine Membran, die für Rohrzucker und auch für die meisten Salze undurchlässig, für Wasser aber durchlässig ist, ist das Ferrocyanokupfer. Traube konstruierte eine solche Membran, indem er in eine sorgfältig gereinigte poröse Tonzelle gelbes Blutlaugensalz goß und die Zelle in eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat tauchte. Die beiden Substanzen diffundieren sich in der Zellwand entgegen und bilden in derselben einen Niederschlag von Ferrocyanokupfer, eine ziemlich haltbare, halbdurchlässige Wand. Die Messungen des osmotischen Druckes mit Hilfe derselben gestaltete sich folgendermaßen (Fig. 2).

In die mit der Ferrocyanokupfermembran versehene Tonzelle wurde eine Lösung von Rohrzucker gegossen,

in den dichtschießenden Korkverschluß eine Glasröhre gesteckt und das Ganze in Wasser hineingestellt. Der Rohrzucker saugt infolge seines osmotischen Druckes so lange Wasser ein, bis der hydrostatische Druck der Wassersäule in der Röhre ebenso groß ist, wie die saugende Kraft, d. h. ebenso groß wie der osmotische Druck. Der hydrostatische Druck der Säule läßt sich aus dem spezifischen Gewicht der Lösung und der Steighöhe berechnen.

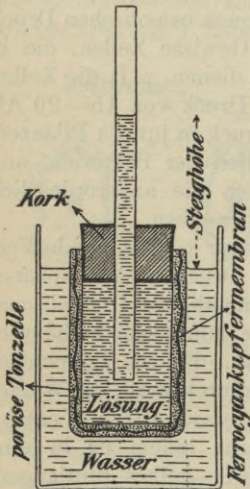


Fig. 2.

Einen sehr hübschen Vergleich mit der Wirkung der Gase gibt ein Versuch von Ramsay, den er auf Vorschlag von Arrhenius gemacht hat. Er brachte in eine dichtschießende Zelle, welche unten mit einem dünnen Platinblech verschlossen wurde, Stickstoff, befestigte daran ein Manometer und stellte das Ganze in Wasserstoff. Das Platin ist für Stickstoff undurchlässig, für Wasserstoff aber durchlässig, und infolgedessen wird durch das Platin hindurch, ebenso wie

das Wasser durch die Ferrocyankupfermembran, der Wasserstoff hindurchgesaugt, was sich an dem Manometer beobachten läßt.

Die ersten quantitativen osmotischen Messungen stammen von dem Physiologen Pfeffer. Er bestimmte zunächst den osmotischen Druck von Rohrzuckerlösungen

in verschiedenen Konzentrationen und erhielt folgende Tabelle:

Rohrzuckerkonzentration in g pro 100 ccm	1	2	2,74	4	6
Druck in Atmosphären . . .	0,704	1,34	1,97	2,75	4,06
Druck pro Gramm Zucker . .	0,704	0,67	0,72	0,69	0,68

Daraus geht hervor, daß der Druck proportional ist dem Prozentgehalt, also umgekehrt proportional dem Volumen, in welchem ein Gramm Zucker vorhanden ist.

$$p = \frac{\text{Konstanz}}{v}; \quad p \cdot v = \text{Konstanz}$$

(Boyle-Marriottesches Gesetz).

Pfeffer fand ferner, daß der osmotische Druck mit der Temperatur steigt, und zwar ergaben sich die Zahlen:

t	Druck.		Differenz
	beob.	ber.	
6,8	0,664 Atm.	0,665 Atm.	+ 0,001
13,7	0,691 „	0,681 „	- 0,010
14,2	0,671 „	0,682 „	+ 0,011
15,5	0,684 „	0,686 „	+ 0,002
22,0	0,721 „	0,701 „	- 0,020
32,0	0,716 „	0,725 „	+ 0,009
36,0	0,746 „	0,735 „	- 0,011

Die in der vorletzten Reihe berechneten Drucke sind gewonnen nach der für eine 1%ige Lösung geltenden Gleichung

$$p = 0,649 \cdot (1 + 0,00367 t) \text{ Atm.}$$

Für eine n%ige Lösung ergibt sich

$$p = n \cdot 0,649 \cdot (1 + 0,00367 t).$$

So betrug bei $13,7^{\circ}$ der Druck einer 4%igen Lösung 2,74 Atmosphären, während die Formel 2,73 ergibt. Rechnet man diese Zahl um für 1 Gramm-Molekül = 342 g Zucker im Liter (s. S. 26 Anmerkung), so erhält man die Gleichung

$$p \cdot v = 0,0823 \cdot T,$$

(Gay-Lussacsches Gesetz),

worin p der osmotische Druck, v das Volumen und T die absolute Temperatur ist. Es gilt also das Gay-Lussacsche Gesetz auch für den osmotischen Druck des Rohrzuckers, d. h. der Rohrzucker übt denselben Druck als osmotischen Druck aus, den er als Gas ausüben würde, wenn man sich das Lösungsmittel fort dächte.

Es seien noch einige Versuche mitgeteilt, die die Wirkung des osmotischen Druckes sehr hübsch illustrieren, gleichzeitig aber den Übergang zu den Betrachtungen über die Beziehung zwischen osmotischem Druck und Gefriertemperatur der Lösungen, sowie zwischen osmotischem Druck und Siedetemperatur zeigen.

1. Wirft man Kristalle von FeCl_3 in eine verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalz, so bildet sich eine Niederschlagsmembran von Berlinerblau. In derselben ist die Konzentration sehr groß, es wird also von außen Lösungsmittel in die Membran hineingesaugt, und dieselbe dehnt sich aus, bis sie dem Druck nicht mehr widerstehen kann. Sie platzt auf einer Stelle und heraus strömt mit starkem Druck konzentrierte Lösung. Um diese herum bildet sich sofort wieder eine Membran usw., so daß von den Kristallen aus ein System von Schläuchen und farrenartigen Gewächsen nach oben wächst.

2. Bringt man in ein viereckiges Gefäß, wie Fig. 3 zeigt, eine Wand von Eis, auf deren einer Seite sich Wasser, auf deren anderer sich Lösung befindet, so wandert die Eiswand nach der ersten Seite zu, indem auf der konzentrierten Seite Eis schmilzt, auf der verdünnten ankrystallisiert. Diese Eiswand ist also sozusagen eine halbdurchlässige Wand, welche Wasser hindurchläßt. (Wichtig für die Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung.)

3. Auch die Atmosphäre kann als halbdurchlässige Wand betrachtet werden. Setzt man in ein geschlossenes Gefäß zwei Becher, einen mit Rohrzuckerlösung, den anderen mit Wasser,

so destilliert das Wasser vom zweiten in das erste Gefäß hinüber. Man kann hier die Atmosphäre als Wand auffassen, die für den Wasserdampf durchlässig ist, für die Rohrzuckermoleküle aber nicht.

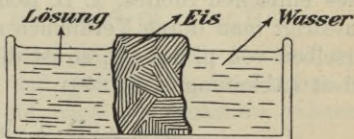


Fig. 3.

für die Rohrzuckermoleküle aber nicht. (Wichtig für die Dampfspannungserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen.)

4. Der sogenannte Schlierenapparat von Tammann besteht darin, daß man die an einer halbdurchlässigen Wand auftretenden Schlieren beobachtet. Bringt man einen kleinen Tropfen konzentrierte Blutlaugensalzlösung in verdünnte Kupfersulfatlösung, so bildet sich um den Tropfen sofort eine Membran von Ferrocyan-kupfer, die bei vorsichtiger Handhabung wie ein kleines Schiff schwimmt; in die Membran hinein wird osmotisch Wasser gesaugt und infolgedessen wird die Kupfersulfatlösung in unmittelbarer Nähe der Mem-

bran konzentrierter; man sieht diese schwerere Lösung in Form von Schlieren zu Boden fallen. Ist keine Schlierenbildung vorhanden, so sind die beiden Lösungen isotonisch¹⁾.

Wir haben also S. 35 gesehen, daß für die verdünnten Lösungen die Gasgesetze gelten. Ebenso wie die Gase bei der Ausdehnung Arbeit zu liefern vermögen, so vermögen dies auch die verdünnten Lösungen bei der Verdünnung, da ja die Verdünnung nichts anderes ist, als die Verteilung des Gelösten auf einen größeren Raum, d. h. eine Ausdehnung. Ist v das Volumen, in welchem sich eine Lösung von n Mol eines einfachen Stoffes, z. B. Rohrzucker, befindet, und erniedrigt man durch Verdünnen den osmotischen Druck derselben von p_1 auf p_2 , so ist die dabei zu gewinnende Arbeit (Ableitung s. S. 29):

$$A = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2},$$

oder, da Druck und Konzentration proportional sind:

$$A = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{c_1}{c_2},$$

oder da der osmotische Druck umgekehrt proportional der Verdünnung ist

$$\left(\text{Verdünnung} = \text{Volumen pro Mol} = \frac{1}{\text{Konzentration}} \right),$$

so erhält man

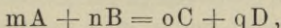
$$A = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

¹⁾ Eine Anzahl weiterer Methoden zur Messung des osmotischen Druckes, über Gefrierpunktmethode und Siedepunktmethode vgl. Heft 71 der Sammlung Göschen, sowie Nernst, Theor. Chemie, 1903, S, 132 ff.

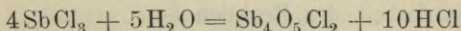
Mit Hilfe dieser Gleichung lassen sich die aus chemischen Reaktionen gewinnbaren Arbeiten in den meisten Fällen berechnen.

Berechnung der chemischen Arbeit aus dem osmotischen Druck. Gleichung von van't Hoff.

Wir berechnen eine Reaktion der Form



d. h. eine Reaktion, in der sich mMol des Stoffes A mit n Mol des Stoffes B vereinigen unter Bildung von o Mol des Stoffes C und q Mol des Stoffes D. In der Reaktion:



ist z. B. $m = 4$, $n = 5$, $o = 1$ und $q = 10$. Ferner mögen die kleinen römischen und griechischen Buchstaben die Konzentrationen vor und nach der Reaktion bedeuten, so daß das folgende Schema entsteht:

	Verschwindende Substanzen		Entstehende Substanzen	
	A	B	C	D
Konzentration vor der Reaktion	a	b	c	d
Konzentration nach der Reaktion	α	β	γ	δ
Anzahl der beteiligten Mole	m	n	o	q

Durch die Reaktion sinkt die Konzentration der beiden Stoffe A und B. Sinken einer Konzentration oder eines Druckes erzeugt Arbeit. Für den Stoff A ist diese Arbeit

$$A_A = mRT \ln \frac{a}{\alpha}.$$

Der Stoff B liefert uns in gleicher Weise die Arbeit

$$A_B = nRT \ln \frac{b}{\beta}.$$

Bei den Stoffen C und D vergrößert sich durch die Reaktion die Konzentration; die dabei zu gewinnende Arbeit ist negativ, d. h. die Konzentrationserhöhung erfordert Arbeit. Wir erhalten so

$$A_C = -oRT \ln \frac{c}{\gamma} = oRT \ln \frac{\gamma}{c}$$

$$A_D = -qRT \ln \frac{d}{\delta} = qRT \ln \frac{\delta}{d}.$$

Die Gesamtarbeit der Reaktion ist

$$A = A_A + A_B + A_C + A_D = RT \ln \frac{a^m b^n \gamma^o \delta^q}{c^o d^q \alpha^m \beta^n}.$$

Dies ist die sog. Energiegleichung von van't Hoff. Durch Einführung der Gleichgewichtsgesetze läßt sie sich noch vereinfachen. Wenn die Reaktion zu Ende, d. h. bis zu ihrem Gleichgewicht (s. folgenden Paragraphen) verläuft, und $K = \frac{\gamma^o \delta^q}{\alpha^m \beta^n}$ die Gleichgewichtskonstante ist, so ergibt sich ¹⁾

$$A = RT \ln K + RT \ln \frac{\text{Prod. d. akt. Massen d. verschwind. Stoffe}}{\text{Prod. d. akt. Massen d. entsteh. Stoffe}},$$

oder wenn alle Stoffe zu Beginn der Reaktion dieselbe Konzentration haben

$$A = RT \ln K.$$

¹⁾ Aktive Masse eines Stoffes soll in folgender Gleichung die Konzentration desselben bedeuten, potenziert mit der Zahl, die gleich ist der Anzahl der in die Reaktion eintretenden Moleküle desselben Stoffes.

II. Kapitel.

Chemisches Gleichgewicht, Statik und Kinetik.

Die vierte Gleichung auf S. 40 gibt die Arbeit einer Reaktion, wenn dieselbe bei irgend einem beliebigen Punkt wo die Konzentrationen α , β , γ und δ sind, unterbrochen wird. Wir wollen jetzt das ungleich wichtigere Thema behandeln, wie groß die Arbeit einer Reaktion ist, wenn wir sie so lange verlaufen lassen, wie sie will, d. h. bis sie von selber aufhört. Man hat hier eine fundamentale Einteilung zu machen zwischen sogenannten vollständigen und unvollständigen Reaktionen.

Ein Beispiel für eine vollständige Reaktion ist die Umwandlung von Wasser in Dampf bei Temperaturen oberhalb 100° und bei Atmosphärendruck, wo die wässerige „Phase“ vollkommen verschwindet. Ebenfalls vollständig ist das Gefrieren des Wassers unter 0° . Das Wasser verwandelt sich ohne Rest in Eis.

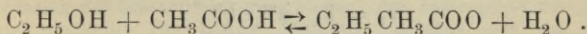
Ein Beispiel für eine unvollständige Reaktion ist die Verdampfung des Wassers bei Temperaturen unter 100° und Atmosphärendruck. Hier verdampft das Wasser nur so lange, bis der Partialdruck (s. S. 25) des Wasserdampfes ebenso groß ist, als der Verdampfungsdruck bei der gerade herrschenden Temperatur. Ist eine solche Konzentration des Wasserdampfes erreicht, so verdampft in der Zeiteinheit ebensoviel Wasser, wie durch Kondensation des Dampfes gebildet wird, d. h. die Verdampfung hat tatsächlich aufgehört. Man sagt, das flüssige Wasser stehe mit dem Wasserdampf von entsprechendem Druck im Gleich-

gewicht. Ist zu wenig Wasser vorhanden, so verdampft es natürlich vollständig.

Ein klassisches Beispiel für eine unvollständige Reaktion ist die Esterbildung. Bringt man Alkohol und Essigsäure, je ein Mol, zusammen, so vereinigen sie sich zu Äthylacetat und Wasser, aber nicht vollständig, sondern nur so weit, bis sich in der Flüssigkeit $\frac{1}{3}$ Mol Alkohol, $\frac{1}{3}$ Mol Essigsäure, $\frac{2}{3}$ Mol Ester (= Äthylacetat) und $\frac{2}{3}$ Mol Wasser befinden. Die Reaktion hat bei diesen Konzentrationen ihr Gleichgewicht erreicht.

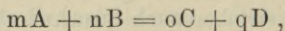
Uns werden hier hauptsächlich die unvollständigen Reaktionen beschäftigen. Früher glaubte man, daß dieselben zu den Ausnahmen gehörten, weil man bei vielen Reaktionen die Endkonzentrationen chemisch nicht mehr nachweisen konnte. So glaubte man vor Davy z. B., daß es absolut unlösliche Substanzen gebe, daß also, wenn man z. B. Baryumchlorid mit Schwefelsäure zusammengießt, das Baryumsulfat vollständig aus der Lösung ausfiele. Danach wäre dies eine vollständig verlaufende Reaktion. In Wirklichkeit gibt es aber keine absolut unlöslichen Substanzen, nur ist bei vielen die Löslichkeit so klein, daß man sie mit gewöhnlichen chemischen Mitteln nicht nachweisen kann. Die Ausfällung von Substanzen ist also in Wirklichkeit eine unvollständig verlaufende Reaktion. Ferner glaubte man z. B., daß, wenn man Zink im Überschuß mit einer Kupfersulfatlösung zusammenbrachte, dann das Kupfer aus der Lösung bis auf den letzten Rest ausgefällt würde. Auch dies ist nicht der Fall, sondern die Reaktion verläuft so lange, bis das Kupfer eine Konzentration von 10^{-40} hat. Natürlich sind solche Konzentrationen chemisch nicht mehr nachweisbar, wohl aber sind wir imstande,

dieselben noch elektrochemisch annähernd zu bestimmen. Alle solche Fällungsreaktionen von einem Metall durch ein anderes sind unvollständig verlaufende Reaktionen. Gleichzeitig sind sie aber auch „umkehrbar“. Wie wir oben sahen, vereinigen sich Alkohol und Essigsäure zu Äthylacetat und Wasser. Wenn wir ein Mol des Äthylacetats in Wasser lösen, so geht die Reaktion in der anderen Richtung vor sich, d. h. es bildet sich Alkohol und Essigsäure. Aber natürlich ist auch diese Reaktion nicht vollständig, sondern sie verläuft zu genau demselben Gleichgewicht wie die umgekehrte, d. h. bis $\frac{1}{3}$ Mol des Äthylacetats sich in Alkohol und Essigsäure umgewandelt hat. Man schreibt solche Reaktion, die von beiden Seiten verläuft, mit 2 Pfeilen, also:



Wir haben oben definiert, daß unvollständige Reaktionen solche sind, die beim Gleichgewicht von selber aufhören. Wir müssen diesen Ausdruck etwas modifizieren und sagen, daß in Wirklichkeit die Reaktionen beim Gleichgewicht nicht aufhören, sondern daß nur die Reaktion von links nach rechts beim Gleichgewicht ebenso schnell geht, wie die Reaktion von rechts nach links, so daß also eine fortwährende Reaktion zwar stattfindet, aber durch diese die Zusammensetzung nicht mehr geändert wird. Dasselbe müssen wir dann offenbar auch annehmen, wenn die Reaktion das Gleichgewicht noch nicht erreicht hat. Die Reaktion geht sowohl von rechts nach links, wie von links nach rechts, nur in der einen Richtung sehr viel schneller, so daß das meßbare Resultat die Reaktion von dieser einen Richtung her ist.

Mit Hilfe dieser Anschauung gelangen wir zu dem wichtigen Massenwirkungsgesetz. Denken wir uns wieder wie S. 39 die Reaktion:



wenn die Konzentrationen der Stoffe A, B, C und D

$$a, b, c, d$$

sind. Wie man aus kinetischen Überlegungen ableiten kann¹⁾ (die kinetische Betrachtungsweise denkt sich die Stoffe aus lauter kleinen Molekülchen bestehend, die sich in fortwährender Bewegung befinden; eine Reaktion kann nur eintreten, wenn zwei Moleküle aufeinander stoßen), und wie im übrigen auch die Erfahrung lehrt, ist die Geschwindigkeit der Reaktion von links nach rechts:

$$v_1 = k_1 \cdot a^m \cdot b^n,$$

d. h. proportional dem Produkt der aktiven Massen der reagierenden Stoffe. Die Geschwindigkeit der umgekehrten Reaktion von rechts nach links ist:

$$v_2 = k_2 \cdot c^o \cdot d^q.$$

Die meßbare Geschwindigkeit ist aber die Differenz dieser beiden Einzelgeschwindigkeiten, also:

$$V = v_1 - v_2 = k_1 a^m b^n - k_2 c^o d^q.$$

Dies ist das sog. Gesetz der chemischen Kinetik.

Ist das Gleichgewicht erreicht, so ist $v_1 = v_2$, also die Gesamtgeschwindigkeit $V = 0$, folglich, wenn wir die Konzentrationen am Ende der Reaktion wieder α , β , γ und δ nennen:

$$k_1 \cdot \alpha^m \cdot \beta^n = k_2 \cdot \gamma^o \cdot \delta^q.$$

¹⁾ Nernst, Theor. Chemie, 1903, S. 427.

Nennen wir $k_2/k_1 = K$ die „Gleichgewichtskonstante“ der Reaktion, so erhalten wir:

$$K = \frac{\alpha^m \beta^n}{\gamma^o \delta^q}.$$

Dies ist das Gesetz der chemischen Statik. Es sagt aus, daß für jede unvollständig verlaufende Reaktion ein Gleichgewichtszustand existiert, bei dem die Reaktion von selber aufhört, und der gegeben ist durch das Verhältnis der aktiven Massen¹⁾ der entstehenden

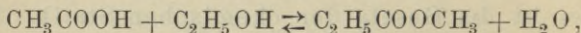
¹⁾ Wir müssen den Begriff der „aktiven Masse“ etwas eingehender erläutern. Aktive Masse nennt man die räumliche Konzentration der betreffenden Stoffe, in Lösungen ist sie die Molekularkonzentration. Bei der Berechnung des Massenwirkungsgesetzes, der Energiegleichungen usw. erscheint für jedes Molekül, welches sich an der Reaktion beteiligt, seine aktive Masse; also die Konzentration α des Stoffes A tritt z. B. m-mal auf, weil sich m Moleküle von A an der Reaktion beteiligen.

Beteiligt sich das Lösungsmittel an der Reaktion, wie z. B. das Wasser bei der Esterbildung (S. 43), so ist auch seine aktive Masse eigentlich mit einzuführen. Die aktive Masse des Wassers ist die Anzahl Mol Wasser pro ccm. In verdünnten wässrigen Lösungen ist die Änderung der aktiven Masse des Wassers (es kommt bei der Berechnung nur auf die Änderung, nicht auf den Absolutwert an) so klein, daß man sie rechnerisch vernachlässigen kann, d. h. die aktive Masse des Lösungsmittels ist konstant. In sehr konzentrierten Lösungen ist die Änderung der Konzentration des Wassers natürlich nicht mehr zu vernachlässigen, was allerdings bei den für die Elektrochemie wichtigen Reaktionen selten vorkommt. Man kann die aktive Masse des Lösungsmittels als Konstante meist in die Massenwirkungskonstante einbeziehen.

Die aktive Masse von festen Stoffen, die mit der Lösung in Berührung sind, und die sich an der Reaktion beteiligen, ist konstant, z. B. diejenige der Metalle in gal-

und der verschwindenden Stoffe. Die Gleichgewichtskonstante bleibt dieselbe, welches auch die Mengen der reagierenden Stoffe sind, von denen wir ursprünglich ausgegangen sind.

Beispiel: Bei der Reaktion



bei der wir zunächst von normalen Konzentrationen ausgehen wollen, so daß die Konzentration jedes Stoffes gleich 1 ist, ist Gleichgewicht erreicht, wenn von den beiden links stehenden Stoffen noch $\frac{1}{3}$ Mol übrig geblieben ist, und von den rechtsstehenden Stoffen $\frac{2}{3}$ Mol entstanden sind. Es ist also:

$$K = \frac{\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3}}{\frac{2}{3} \cdot \frac{2}{3}} = \frac{1}{4}.$$

Nehmen wir von diesen Stoffen nicht gerade die Konzentration 1, sondern beliebige Konzentrationen, so verläuft nach unserem Gesetz die Reaktion stets so lange, bis das Verhältnis der Konzentrationen nach der Reaktion $\frac{1}{4}$ ist. Wenn wir z. B. 2 Mol Essigsäure mit 1 Mol Alkohol zusammenbringen, so bleibt natürlich mehr Essigsäure als $\frac{1}{3}$ übrig. Nennen wir die Menge Essigsäure und Alkohol, die verschwunden ist, wenn das Gleichgewicht sich eingestellt hat, x , so ist die entstandene Menge Wasser und Ester ebenfalls x . Wir haben also nach Erreichung des Gleichgewichts $2 - x$ Mol Essig-

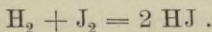
vanischen Elementen, oder die aktive Masse von Stoffen, an denen die Lösung gesättigt ist und die gleichzeitig als „Bodenkörper“ zugegen sind; denn sobald etwas von diesen Stoffen neu gebildet oder verbraucht wird, sofort stellt sich durch Abscheidung oder Nachlösung die Sättigungskonzentration wieder her, d. h. die aktive Masse wird nicht geändert.

säure, $1 - x$ Mol Alkohol und x Mol Ester und Wasser, und es ist:

$$\frac{(2 - x) \cdot (1 - x)}{(x)^2} = K = 1/4 .$$

Aus dieser quadratischen Gleichung kann man x berechnen und weiß so, dank der Massenwirkungsrechnung, wie weit unsere Reaktion verläuft.

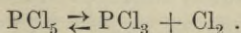
Ein klassisches Beispiel ist ferner die Bildung des Jodwasserstoffs aus Joddampf und Wasserstoff nach der Reaktion:



Hier können wir statt der Konzentrationen die Gasdrucke einsetzen, die den Konzentrationen proportional sind. Nennen wir dieselben P mit den betreffenden Indices, so erhalten wir:

$$\frac{P_{\text{H}} \cdot P_{\text{J}}}{(P_{\text{HJ}})^2} = K .$$

Ein weiteres Beispiel ist die Reaktion:



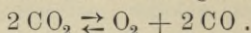
Hier haben wir:

$$K = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} .$$

Die beiden letzten Gleichungen betreffen den Zerfall, d. h. die „Dissoziation“ von Gasen. Auf ähnliche Weise berechnen sich alle Dissoziationsgleichgewichte, sowohl in Gasen wie in Lösungen.

Ein wichtiges Beispiel ist der Zerfall der Kohlensäure. Auch die Verbrennung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff zu Kohlensäure ist eine un-

vollständig verlaufende Reaktion gemäß der Gleichung:



Die Gleichgewichtsgleichung lautet:

$$K \cdot (P_1)^2 = P_2 \cdot (P_3)^2 ,$$

wo P_1 , P_2 , P_3 die Partialdrucke der obigen Molekül-gattungen sind. Wenn man für einen beliebigen Druck der Kohlensäure die Gleichgewichtskonstante K bestimmt hat, so kann man ihn für sämtliche anderen Drucke bei derselben Temperatur aus obiger Formel berechnen. Es ergibt sich dann folgende, für die Verbrennungstechnik äußerst wichtige Tabelle¹⁾, in welcher die Zahlen den Prozentgehalt bedeuten, bis zu welchem die Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfallen ist, und zwar sowohl für verschiedene Drucke zwischen 0,001 und 100 Atmosphären, wie auch für verschiedene Temperaturen zwischen 1000^o und 4000^o.

Tem- pera- turen	Druck-Atmosphären					
	0,001	0,01	0,1	1	10	100
1000	0,7	0,3	0,13	0,06	0,03	0,015
1500	7	3,5	1,7	0,8	0,4	0,2
2000	40	12,5	8	4	3	2,5
2500	81	60	40	19	9	4,0
3000	94	80	60	40	21	10
3500	96	85	70	53	32	15
4000	97	90	80	63	45	25

Die Tabelle sagt aus, daß es nicht möglich ist, bei hohen Temperaturen das Kohlenoxyd zu Kohlensäure

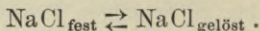
¹⁾ Nach Nernst, Theoret. Chemie, 1903, S. 443; vgl. auch Fig. 4, S. 52.

zu verbrennen, daß wir also nicht imstande sind, die Brennkraft der Kohle bei hohen Temperaturen vollständig auszunützen, und man kann aus der Tabelle ungefähr sehen, bis zu welchem Prozentgehalt die Verbrennung bei den verschiedenen Verfahren stattfindet. So ergibt sich z. B., daß im Eisenschmelzofen, wo die Temperatur nur etwa 2000° erreicht und der Druck der Kohlensäure etwa 0,2 Atmosphären beträgt, diese zu etwa 5% gespalten ist, wodurch die Leistungsfähigkeit des Ofens zwar nicht unmerkbar, aber immerhin nicht sehr stark herabgesetzt wird. In Lichtflammen, die auch wohl 2000° warm sind, beträgt wegen ihrer großen Mengen Wasserstoff der Partialdruck der Kohlensäure nur etwa 0,1 Atmosphäre. Der Grad des Zerfalls kann somit 10% übersteigen, die Flammentemperatur sinkt um ebensoviel, und die Leuchtkraft, die sehr viel schneller als die Temperatur ansteigt, wird noch viel stärker heruntergedrückt. Bei Explosivstoffen dürfte die Temperatur zwischen 2500° und 3000° betragen. Hier ist aber der Kohlensäuredruck nach Tausenden von Atmosphären zu zählen, so daß da die Dissoziation äußerst klein, die Verbrennung also so gut wie vollständig ist.

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung, welches wir oben abgeleitet haben, ist an einer sehr großen Reihe von Reaktionen bestätigt worden; wir verweisen deswegen auf die Lehrbücher der theoretischen oder physikalischen Chemie von Nernst, Ostwald usw.

Wir haben bisher nur die Gleichgewichte betrachtet zwischen Stoffen, die sich in demselben Zustand befanden, also in „homogenen Systemen“, d. h. zwischen Stoffen, die entweder alle flüssig oder gasförmig waren. Wir wollen jetzt noch die „inhomogenen Systeme“ in unsere Überlegung hineinziehen.

Als 1. Beispiel diene die Auflösung eines Salzes. Bringen wir festes Kochsalz mit Wasser in Berührung, so löst sich ersteres auf nach der Gleichung:

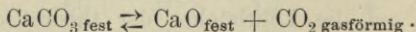


Die Gleichgewichtsgleichung lautet:

$$K \cdot C_{\text{fest}} = C_{\text{gelöst}} .$$

Nun aber ändert das feste Kochsalz bei dem Vorgang seine Konzentration C_{fest} nicht, sondern nur seine Menge; das übrig bleibende feste Kochsalz behält immer dieselbe Dichte und also dieselbe Konzentration. Es ist also auch C_{fest} eine Konstante, und wir erhalten somit $K_1 = C_{\text{gelöst}}$. Diese Gleichung sagt aber nichts anderes aus, als daß die Konzentration beim Gleichgewicht eine Konstante ist, d. h., daß jedes Salz seine konstante Löslichkeit hat. Das für das feste Kochsalz Bemerkte gilt für alle festen Stoffe. Sie ändern ihre Konzentration nicht, wenn sie auch einen Teil von sich abgeben. Man drückt das so aus, daß man sagt, die aktive Masse der festen Stoffe ist konstant. (Vgl. Anm. S. 45.)

2. Beispiel: Wir führen noch ein klassisches Beispiel an: die Dissoziation des kohlensauren Kalks nach der Gleichung:



Wir können auch hier wieder die aktive Masse der festen Stoffe in die Konstante einbeziehen und erhalten also:

$$K = p_{\text{CO}_2} ,$$

wo p_{CO_2} der Gasdruck der Kohlensäure ist, welcher ihrer Konzentration proportional ist. Es sagt dies nichts

anderes, als daß der Dissoziationsdruck des Marmors, d. h. der Druck, mit dem er Kohlensäure aussendet, bei konstanter Temperatur konstant ist.

Dasselbe gilt auch für den Gasdruck von Flüssigkeiten. Wenn Wasser verdampft, so wird nur ein Teil von ihm hinweggenommen, aber die Dichte des Wassers, d. h. seine Konzentration (= Mol pro Liter) wird dabei nicht geändert. Wir erhalten also auch hierfür die Gleichung:

$$K = p_{\text{H}_2\text{O}},$$

d. h. der Dampfdruck des Wassers (d. i. der Wasserdampfgehalt der Luft) ist bei konstanter Temperatur eine konstante Größe.

Änderung des Gleichgewichtes mit der Temperatur.

Die vorigen Überlegungen galten immer für konstante Temperaturen. Betrachten wir dagegen eine Reaktion bei verschiedenen Temperaturen, so ist, wie bereits durch die Tabelle über die Kohlensäurebildung (S. 48) angedeutet, die Gleichgewichtskonstante verschieden. Die Verhältnisse, die hier vorliegen, können wir am besten an umstehender Zeichnung Fig. 4 sehen. Wir tragen auf der Abszisse die Temperatur ab, auf der Ordinate dagegen die Gleichgewichtskonstanten, z. B. den Prozentgehalt, bis zu welchem Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfällt. Bei niedriger Temperatur ist die Verbrennung so gut wie vollständig, d. h. das Gasgemisch enthält fast 100% CO_2 . Je höher die Temperatur ist, desto unvollständiger wird die Verbrennung. Bei der Temperatur 3000° beträgt sie, falls der Kohlensäuredruck 1 Atmosphäre ist, 60%; je höher die Temperatur steigt, desto größer wird auch der Prozent-

gehalt, und schließlich verbrennt bei sehr hoher Temperatur das Kohlenoxydknallgas nur noch zu einem äußerst geringen Prozentsatz. Da diese Reaktion sowohl bei sehr tiefer Temperatur wie bei sehr hoher Temperatur nach keiner Seite hin vollständig verläuft, so kann die Kurve, die die Beziehung zwischen Temperatur und Verbrennungsgrad darstellt, auch niemals die beiden wagrechten Linien 0% und 100% erreichen,

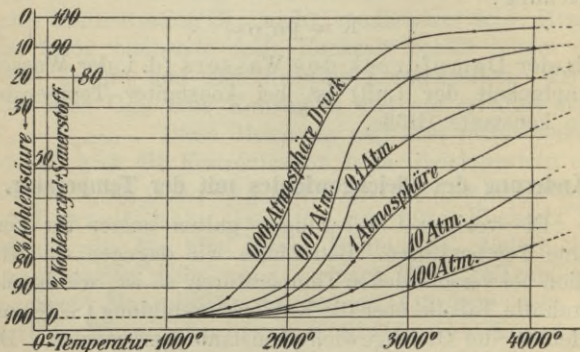
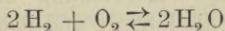


Fig. 4.

sondern sie nähert sich ihnen asymptotisch, d. h. immer mehr und mehr, ohne sie jedoch vollständig zu erreichen. Man sieht das am deutlichsten an der Kurve für 0,001 Atmosphären. Was für diese Reaktion gilt, gilt für alle unvollständig verlaufenden Reaktionen; der Verlauf der Kurven ist für alle ein ähnlicher.

Man sieht daraus, daß unsere Chemie insofern zufällig ist, als sie von den Bedingungen der Temperatur und des Druckes abhängt, die zufällig auf unserer Erde herrschen. Wir sind gewöhnt zu sagen, daß Kohle

mit Sauerstoff zu Kohlensäure verbrennt, was ja auch bei den verhältnismäßig niedrigen Temperaturen unserer Haus- und Industrieöfen der Fall ist. Würden wir aber auf einem Weltkörper leben, dessen Temperatur wie diejenige der Sonne nahe an 10000° ist, so würden unsere chemischen Lehrbücher behaupten, daß Kohle und Sauerstoff nicht miteinander reagieren; den Sonnenmenschen würde die Kohlensäure ein unbekannter Körper sein, weil sie bei dieser Temperatur so gut wie vollständig in ihre Bestandteile zerfallen ist. Selbst das Wasser ist auf der Sonne ein unbekannter Körper, denn die Reaktion



hat bei so hohen Temperaturen eine solche Gleichgewichtslage, daß unmeßbar wenig Wasser entsteht; während wir das Knallgas (Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff) als einen äußerst reaktionsfähigen Körper ansehen, würden die Sonnenwesen das Wasser für einen höchst instabilen Körper erklären, wenn sie ihn überhaupt kennen.

Unsere Experimentalchemie ist eine Chemie der Erde; eine „Chemie der Welt“ würden wir erst schreiben können, wenn wir die Gleichgewichtskonstanten aller Reaktionen bei allen Temperaturen kennen. Denn weil alle Reaktionen zum Gleichgewicht hin verlaufen, so würden wir damit auch gleichzeitig die Richtung der Reaktionen bei allen Temperaturen kennen.

Einen Weg, um dieses wichtige Problem zu lösen, verdanken wir dem Meister der physikalisch-chemischen Wissenschaft, J. H. van't Hoff; eine von ihm aufgestellte und nach ihm benannte Gleichung gibt die Beziehung an zwischen der Gleichgewichtskonstanten, der Temperatur und der Wärmetönung (vgl. S. 15) der

Reaktion. Die durch Integration einer Differentialgleichung gewonnene¹⁾ Gleichung lautet:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

In dieser Gleichung sind T_1 und T_2 zwei Temperaturen, gezählt von -273° , K_1 und K_2 sind die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion bei diesen Temperaturen, \ln bedeutet wie üblich den natürlichen Logarithmus (S. 29, Anm.). R ist die Gaskonstante = 1,991 Kalorien (S. 26 und 11) und q die Wärmetönung der Reaktion (vgl. S. 15). Kennen wir die letztere und haben wir das Gleichgewicht bei einer beliebigen Temperatur bestimmt, so können wir daraus die Gleichgewichte bei den anderen Temperaturen berechnen. Auf diese Weise ist die Tabelle für Kohlensäure auf S. 48 gewonnen worden, da ja natürlich die Messung der Gleichgewichtskonstanten bei 4000° bisher nicht möglich war.

Beispiel: Umgekehrt kann man, wenn man die Gleichgewichtskonstanten einer Reaktion bei zwei verschiedenen Temperaturen kennt, daraus die Wärmetönung derselben berechnen. Die Gleichgewichtskonstante der Auflösungsreaktion eines festen Körpers in Wasser ist nach S. 50 gleich der Sättigungskonzentration. Nennt man c_1 und c_2 die Löslichkeiten (= Sättigungskonzentrationen) von Bernsteinsäure (= 2,88 resp. 4,22) in Wasser

¹⁾ Die Gleichung ist gewonnen aus dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie (vgl. S. 17) und der van't Hoff'schen Energiegleichung (vgl. S. 40). Man gelangt durch Vereinigung dieser beiden zu der Differentialgleichung $q = -RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$.

bei 0° und $8,5^{\circ}$ ($T = 273$ resp. $273 + 8,5$), so ist:

$$\ln c_1 - \ln c_2 = \frac{q}{2} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Daraus berechnet sich die Lösungswärme $q = -6900$ (die Reaktionsmasse kühlt sich ab, da q negativ ist), während Berthelot experimentell den damit gut übereinstimmenden Wert -6700 Kalorien fand.

III. Kapitel.

Dissoziationstheorie.

Eine Reihe von experimentellen Erfahrungen, von denen wir weiter unten eine Auswahl geben, haben zu der Annahme geführt, daß in der wässerigen Lösung eines Salzes (ebenso in anderen Lösungsmitteln, doch sind hier die Einzelheiten noch nicht genauer durchforscht) nur ein gewisser, von der Natur des Salzes, der Temperatur, der Verdünnung (und von der Natur des Lösungsmittels) abhängiger Bruchteil des Salzes bei elektrochemischen Vorgängen in Wirkung tritt oder sich elektrochemisch betätigt. Der Rest verhält sich elektrisch neutral, d. h. er verhält sich dem elektrischen Strom gegenüber so, als wenn er in festem Zustande und nicht in gelöstem vorhanden wäre. Mißt man z. B. die Leitfähigkeit einer NaCl-Lösung, so findet man, daß sich an dem Stromtransport nicht das gesamte Salz beteiligt, sondern nur ein Teil, und zwar z. B. in einer n.-NaCl-Lösung (d. h. eine Lösung, die 58,5 g NaCl im Liter enthält) nur $\frac{2}{3}$ des vorhandenen Salzes, in einer normalen AgNO_3 -Lösung nur 58%. Auch in bezug auf die elektromotorische Wirksamkeit beteiligt sich derselbe Bruchteil des vorhandenen Salzes, also in obiger

AgNO₃-Lösung ebenfalls nur 58%. Es befinden sich also von je 100 Molekülen in der NaCl-Lösung 67, in der AgNO₃-Lösung 58 in einem besonderen Zustande. Diesen Bruchteil des Salzes findet man sowohl durch Leitfähigkeitsmessungen und Messungen der EMK (elektromotorischen Kraft), wie auch durch Siedepunkts-, Gefrierpunktsmessungen und osmotische Methoden, und zwar findet man nach sämtlichen Methoden nahezu dieselben Zahlen. Wie oben bemerkt, ist der Prozentsatz abhängig von der Konzentration.

Das chemische Verhalten der gelösten Salze weist darauf hin, daß es gerade diese 67, resp. 58 Moleküle sind, welche chemische Reaktionen eingehen, denn wo keine für die Leitfähigkeit tauglichen Moleküle vorhanden sind, oder wo sie in einer äußerst kleinen Zahl sind, d. h. also wo die Lösung den Strom nicht oder fast nicht leitet, da bleiben allemal die Reaktionen aus, oder sie treten nur äußerst langsam auf. Es muß also eine Änderung des Salzes stattgefunden haben, und diese muß, wie das physikalische Verhalten der Lösungen zeigt, eine sehr tiefgreifende sein.

Ein in Wasser gelöstes Salz wirkt, wie alle gelösten Stoffe, auf den Gefrierpunkt des Wassers erniedrigend und auf seinen Siedepunkt erhöhend. Solche Stoffe, die den Strom nicht leiten, wie Harnstoff, Borsäure, Rohrzucker usw., erniedrigen, gleiche Konzentration vorausgesetzt, den Gefrierpunkt des Wassers um dieselbe Anzahl Grade, und zwar gefriert eine normale Lösung dieser Stoffe (die also in einem Liter 1 Gramm-Molekül enthält) bei einer Temperatur von $-1,86^{\circ}$. 1,86 nennt man „die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers“. Hat man aber die Lösung eines Salzes, die den Strom leitet, so findet man

eine größere Gefrierpunktserniedrigung als $1,86^{\circ}$ pro Gramm-Molekül. Die Erniedrigung ist so groß, als ob der Teil des Salzes, der sich nicht an der Leitung beteiligt, normal wirkt, d. h. wiederum $1,86^{\circ}$ pro Gramm-Molekül, während der andere, den elektrischen Stromtransport bei der Stromleitung übernehmende Teil auf eine Weise wirkt, als ob die die Verbindung bildenden Radikale sich nicht als Verbindung, sondern losgelöst voneinander in der Lösung befinden. NaCl in normaler Lösung wirkt also mit seinen 33% wie Rohrzucker und erniedrigt den Gefrierpunkt um $0,33 \cdot 1,86 = 0,614^{\circ}$. Mit den übrigen 67% wirkt es doppelt so stark, also $= 2 \cdot 0,67 \cdot 1,86 = 2,49^{\circ}$, also so, als wenn die 67% in Natrium- und Chloratome zerfallen sind. Die Gefrierpunktserniedrigung ist also $3,1^{\circ}$ statt $1,86^{\circ}$. Von der normalen AgNO_3 -Lösung wirken nur 42% normal, die anderen doppelt; diese also so, als wenn das AgNO_3 in Ag-Atome und NO_3 -Radikale zerfallen sei. Eine 0,1 n.-Schwefelsäure-Lösung beteiligt sich an der Stromleitung mit etwa 75%. Die übrigen 25% wirken in bezug auf den Gefrierpunkt normal, die 75% dagegen dreifach, so, als wenn sie in die drei Teile $\text{H} + \text{H} + \text{SO}_4$ zerfallen seien. Die $\frac{1}{10}$ n.-Säure verhält sich also in bezug auf die Stromleitung so, als wenn sie nur 0,075, in bezug auf den Gefrierpunkt so, als wenn sie 0,25 normal sei.

Was für die Gefrierpunktserniedrigung gilt, gilt auch für die Siedepunktserhöhungen oder Dampfdruckerniedrigungen. Ein Gramm-Molekül eines nichtleitenden Stoffes, gelöst in einem Liter, erhöht den Siedepunkt des Wassers, unabhängig von der Natur des Stoffes, um denselben Betrag. Ein $\frac{1}{10}$ n.-Schwefelsäure dagegen erhöht ihn so, als wenn wiederum die 75% in

drei Stoffe zerfallen seien, also ebenso wie eine 0,25 n.-Lösung.

Genau so verhält es sich mit dem osmotischen Druck. Wie wir auf Seite 35 sahen, übt eine normale Rohrzuckerlösung einen osmotischen Druck von 22,42 Atmosphären aus, ebenso groß ist auch der osmotische Druck von normalen Lösungen anderer nicht leitender Stoffe; aber er ist größer bei den leitenden Lösungen, und zwar wieder prozentual genau um so viel größer, als die Gefrierpunktserniedrigungen größer gefunden wurden. Auch hier wirken die leitenden Moleküle osmotisch so, als wenn sie in ihre Bestandteile zerfallen seien.

Durch diese Tatsachen und viele andere chemische und physikalische Erfahrungen wird man zu der Annahme veranlaßt, daß ein solcher Zerfall, den man die „elektrolytische Dissoziation“ nennt, wirklich eingetreten ist, und daß es nur die zerfallenen Atome und Radikale sind (welche man „Ionen“ nennt), die sich an der Stromleitung beteiligen und elektromotorisch wirksam sind. Den Prozentsatz des Zerfalls nennt man den „Dissoziationsgrad“. Abgesehen von vielen chemischen Tatsachen, die sich nur mit Hilfe dieser Annahme erklären lassen, wird diese Auffassung vor allem durch die Tatsache gestützt, daß die auf den verschiedensten oben skizzierten Wegen gefundenen Dissoziationsgrade miteinander übereinstimmen. In der Elektrochemie wird man, wie der Leser in diesem Buch erkennen wird, zur Zeit überhaupt nicht ohne diese Annahme fertig.

Als Beispiel führen wir folgende Messungen an (die Zahlen geben an, wie viel Mol aus einem Mol des gelösten Salzes durch den Zerfall entstanden sind):

Vergleich der osmotisch und elektrisch gemessenen Dissoziationsgrade (van't Hoff und Reicher 1889).

Salze	Konzentration	Dissoziationsgrad		
		(osmot.)	(Gefrier.)	(elekt.)
KCl	0,14	1,81	—	1,86
NH ₄ Cl	0,148	1,82	—	1,89
Ca(NO ₃) ₂	0,18	2,48	2,47	2,46
K ₄ Fe(CN) ₆	0,356	3,09	—	3,07
MgSO ₄	0,38	1,25	1,20	1,35
LiCl	0,13	1,92	1,94	1,84
SrCl ₂	0,18	2,69	2,52	2,51
MgCl ₂	0,19	2,79	2,68	2,48
CaCl ₂	0,184	2,78	2,67	2,42
CuCl ₂	0,188	—	2,56	2,41
Na ₆ C ₁₂ O ₁₂	0,0018	—	5,92	—

Nun tritt die Frage auf, von welcher Natur diese Trennung ist. Eine gewöhnliche Scheidung kann es nicht sein, denn die Vereinigung der Atome zu Verbindungen ist meist mit einer sehr großen Energieerzeugung verbunden. Beim Zerfall müßte diese Arbeitsmenge also wieder zum Vorschein kommen, und das ist nicht der Fall. Es muß also die chemische Affinität, die die Vereinigung der Atome zu Salz verursacht hat, und deren Mechanismus zur Zeit noch vollständig dunkel ist, bei dem Zerfall durch irgend etwas anderes ersetzt werden, welches den Atomen erlaubt, sich voneinander zu trennen. Wegen der elektromotorischen Wirksamkeit und der Leitfähigkeit nimmt man aus Zweckmäßigkeitsgründen an, daß die Affinität sich in eine entgegengesetzte elektrische Ladung der Atome umgewandelt hat, daß also aus der Verbindung elek-

trisch geladene Atome, denen man den Namen „Ionen“ gegeben hat, entstanden sind.

Wir wollen im folgenden kurz über die Geschichte der Entstehung dieser unserer Theorie berichten, wobei wir dann gleichzeitig die in die Dissoziationstheorie eingeführten Begriffe erläutern werden.

Geschichte der Elektrochemie, sowie die Dissoziationstheorie und deren Grundlagen.

Um die Dissoziationstheorie, ohne die, wie oben bereits bemerkt, die theoretische Chemie zur Zeit nicht auszukommen vermag, in ihrer Begründung und in ihren Vorteilen kennen zu lernen, wollen wir historisch vorgehen und ihre Entwicklung skizzieren. Wir wollen uns aber in diesem Kapitel nicht bloß auf die Geschichte der Dissoziationstheorie beschränken, sondern auch diejenige der Elektrochemie im allgemeinen hinzunehmen. Bei dieser Gelegenheit müssen wir auch die wichtigsten Gesetze der Elektrochemie berühren.

Die Dissoziationstheorie hat mehr Widerstand gefunden als die meisten anderen Theorien rein hypothetischen Charakters, wohl weil sie beim ersten Anblick mehr gegen das „chemische Gefühl“ zu verstoßen scheint, als jene. Aber verstößt die Atomtheorie, d. h. die Annahme, daß sich die Atome nur bis zu einem gewissen Grade zerteilen lassen und dann unzertheilbare Ganze sind, nicht noch viel mehr gegen das chemische Gefühl? In die noch sehr viel mehr hypothetische Atomtheorie aber haben wir uns gänzlich hineingefunden. Vielleicht liegt die Ursache darin, daß zu letzterer nicht die physikalischen und mathematischen Vorkenntnisse erforderlich waren, die man zum Verständnis der Dis-

soziationstheorie voraussetzen muß. Man wird wohl das Richtige treffen, wenn man behauptet, daß der größte Teil der Gegner der Dissoziationstheorie aus Konservatismus — die Naturwissenschaft bezeichnet denselben mit dem Ausdruck „Trägheit“ — sich von ihr abwenden, während nur ein Teil sie deshalb bekämpft, weil sie nichts gelten lassen wollen, was sie nicht mit ihren Augen gesehen oder mit ihren experimentellen Sonden gefühlt haben, genau wie bei der Atomtheorie.

Die Anfänge der Dissoziationstheorie liegen sehr weit zurück. Nicholson und Carlisle¹⁾ fanden, und Davy²⁾ bestätigte exakt, daß elektrisch leitende Flüssigkeiten nicht wie die elektrisch leitenden Metalle beim Durchgang des Stromes unverändert bleiben, sondern daß sie zersetzt werden, daß also die chemische Verwandtschaft, die die Vereinigung der Elemente zu den Salzen verursacht hat, durch Elektrizitätszufuhr glatt aufgehoben wird.

Die Tatsache, daß die Zersetzungsprodukte an die Elektroden herangezogen werden, wo sie abgeschieden werden, beweist, daß sie schon vor der Abscheidung elektrisch geladen waren, denn anders kann man eine solche Anziehung nicht erklären; und zwar müssen die zur negativen Elektrode gehenden Stoffe positiv, die zur positiven Elektrode wandernden negativ geladen sein.

Fig. 5³⁾ ist das Faksimile einer Zeichnung von Faraday, in die er die von ihm vorgeschlagenen und jetzt allgemein üblichen Ausdrücke eingeschrieben hat;

¹⁾ Nicholson, Journ. of Nat. Phil. 4, 179 (1800).

²⁾ Gilberts Ann., 7, 114, 28, 1 und 161 (1808).

³⁾ Aus „Faradays Leben und Wirken“, Verlag von Knapp-Halle, Fig. 12, Seite 113.

die Worte sind auf seine Veranlassung von dem Philologen Whewell gebildet worden. Er nannte „Kathode“ die negative, d. h. diejenige „Elektrode“, zu welcher die „Kationen“, d. h. der metallische Teil des „Elektrolyten“ wandert, „Anode“ diejenige Elektrode, zu welcher die „Anionen“ wandern. Den ganzen Vorgang nannte er „Elektrolyse“¹⁾.

Um das Jahr 1833 entdeckte Faraday sein berühmtes, später nach ihm benanntes „Faradaysches Gesetz“,

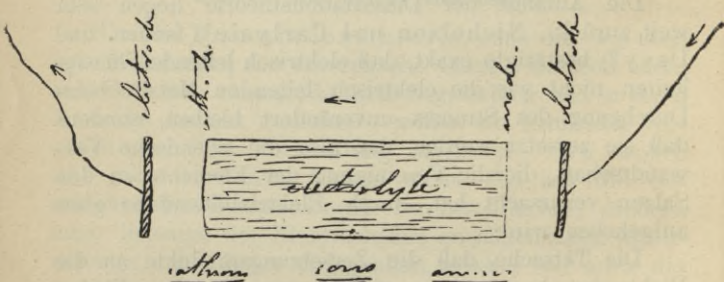


Fig. 5.

das Gesetz von der äquivalenten Abscheidung; er zeigte, daß die zersetzte Menge des Elektrolyten stets der durchgegangenen Strommenge proportional ist, daß ferner, wenn man verschiedene Elektrolyte be-

¹⁾ Die Schreibweise Faradays „Kathion“ beruht auf einem Versehen. Das Wort Anode entstammt den griechischen Wörtern *aná* = aufwärts, und *ódos* = Weg; Kathode kommt von *κατά* = abwärts, und *ódos*, sein th rührt also von dem Spiritus asper in *ódos* her; das Wort Ion ist von *ίέναι* = gehen abgeleitet, ebenso Kation, das „Abwärtsgehende“, und Anion, das „Aufwärtsgehende“. Kation darf also kein h haben.

trachtet, bei gleichem Strom die Zersetzung stets in chemisch äquivalenten Verhältnissen erfolgt.

Beispiel: Man kann dieses Gesetz so ausdrücken, daß man sagt, gleiche Strommengen scheiden von allen Stoffen gleiche Mengen bei der Elektrolyse ab, wenn man, wie es in diesem Buche ja durchgängig geschieht, als Einheit der Menge nicht das Gramm, sondern das Gramm-Äquivalent betrachtet, und zwar scheidet 1 Ampere pro Sekunde 0,01036 Milligramm-Äquivalent eines jeden Stoffes aus; also z. B. (Tabelle s. Kap. Elektrolyse):

$$107,93 \cdot 0,01036 = 1,118 \text{ mg Silber;}$$

oder:

$$35,45 \cdot 0,01036 = 0,368 \text{ mg Chlor;}$$

oder:

$$127 \cdot 0,01036 = 1,316 \text{ mg Jod;}$$

oder:

$$(14,04 + 3 \cdot 16) \cdot 0,01036 = 0,643 \text{ mg NO}_3.$$

Bei mehrwertigen Stoffen muß man, um das Äquivalentgewicht zu erhalten, das Atomgewicht durch die Wertigkeit dividieren, also scheidet 1 Ampere-Sekunde aus:

$$\frac{63,6}{2} \cdot 0,01036 = 0,3294 \text{ mg Kupfer;}$$

oder:

$$\frac{(32,06 + 4 \cdot 16)}{2} \cdot 0,010356 = 0,5 \text{ g SO}_4;$$

oder:

$$\frac{27,1}{3} \cdot 0,01036 = 0,0935 \text{ mg Aluminium.}$$

Aber nicht nur die Abscheidung findet äquivalent statt, sondern infolgedessen auch die Zersetzung; so wird

von 1 Ampere pro Sekunde zersetzt:

$$\frac{(2 \cdot 1 + 16)}{2} \cdot 0,01036 = 0,0933 \text{ mg Wasser;}$$

oder:

$$\frac{(23 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4)}{2} \cdot 0,01036 = 0,736 \text{ Natriumsulfat usw.}$$

Wenn nun 1 Amp pro Sekunde 0,01036 Milligramm-äquivalente = 0,00001036 Grammäquivalente abscheidet, so ist umgekehrt zur Abscheidung von 1 Gramm-äquivalent die Anzahl von 96540 Ampere-Sekunden oder, da 1 Ampere-Sekunde = 1 Coulomb ist, 96540 Coulombs nötig. Dies beweist aber, daß jedes Ion bei seiner Wanderung pro Valenzeinheit von derselben Anzahl Coulomb behaftet ist. Dieses Faradaysche Gesetz gilt nicht nur für wässrige Lösungen, sondern auch für andere Lösungen und für geschmolzene Salze, und zwar, wie vorauszusehen war und in neuester Zeit durch sehr exakte Versuche bewiesen ist, bei allen Temperaturen.

Das meiste Kopfzerbrechen machte die Tatsache, daß die Zersetzungsprodukte des Elektrolyten, also z. B. in der verdünnten Schwefelsäure, die Zersetzungsprodukte des Wassers, H_2 und O_2 , an voneinander so entfernten Orten auftreten. Daraus war zu schließen, daß die beiden Produkte nicht ein und demselben Molekül des Wassers oder des gelösten Salzes entstammen, sondern verschiedenen Molekülen. Man hat in der ersten Zeit zur Erklärung dieser Tatsache verschiedene Theorien aufgestellt, z. B. die Theorie, daß die beiden Stoffe Sauerstoff und Wasserstoff überhaupt nicht dem Wasser entstammen, ja sogar die Theorie, daß die Elektrizität selber nichts anderes sei als eine Säure.

Diese hier vorliegende Schwierigkeit suchte zuerst von Grotthus zu überwinden¹⁾. Er nahm an, daß das sich abscheidende Anion von dem der Anode zunächst liegenden Molekül, das an der Kathode sich abscheidende Kation von dem der Kathode zunächst liegenden Molekül stammt, und daß in dem Augenblick, wo diese Moleküle zerteilt werden, ihre Reste sich das verloren gegangene Radikal von den ihnen nahe liegenden Molekülen holen. Diese Theorie scheint auch Faraday angenommen zu haben.

Der erste, der auf die Unrichtigkeit dieser Anschauung hinwies, war Grove²⁾. Er folgerte aus Versuchen mit dem nach ihm benannten galvanischen Element, bestehend aus einer Wasserstoff- und Sauerstoffelektrode, dessen Wirkungsweise in der Vereinigung dieser beiden Stoffe zu Wasser besteht, daß zur Abscheidung von O_2 und H_2 eine Zersetzung der Wassermoleküle nicht nötig sei, sondern daß dieselben schon vorher zersetzt seien.

Diesen Gedanken griff dann Clausius³⁾ auf: Wäre zur Zerreißung der Moleküle eine Kraft nötig, so müßte man mit geringen Spannungen überhaupt keine Elektrolyse erzwingen können. Nun aber findet die Elektrolyse z. B. von Silbernitrat zwischen Silberelektroden schon mit den kleinsten Spannungen, die weit unterhalb der Bildungsenergie des Silbernitrates liegen, statt, d. h. man zerlegt mit Anwendung einer sehr kleinen Arbeit ein Salz, das bei seiner Bildung eine sehr große Arbeit geliefert hat, was ein Widerspruch gegen das Gesetz

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Physik, **58**, 64 (1806), **63**, 20 (1808).

²⁾ Philos. Mag. **27**, 348 (1845).

³⁾ Poggendorfs Ann., **101**, 338 (1857).

von der Erhaltung der Energie wäre. Clausius schließt deshalb, daß „die Annahme, daß die Teil-Moleküle eines Elektrolyten in fester Weise zu Gesamtmolekülen verbunden sind und diese eine bestimmte regelmäßige Anordnung haben, unrichtig sei“. Übrigens hatte eine ähnliche Ansicht schon vorher Williamson¹⁾ ausgesprochen, der die Hypothese aufstellte, daß z. B. in der Salzsäure „nicht jedes Atom Wasserstoff in ruhiger Gegeneinanderlagerung neben seinem Atom Chlor bleibt, mit dem es zuerst verbunden war, sondern daß ein fortwährender Wechsel des Platzes mit anderen Wasserstoffatomen stattfindet“. Ist das aber der Fall, so müssen während des Austausches die beiden Radikale eine gewisse Zeit lang, und zwar um so länger, je verdünnter die Lösung ist, je weiter also die Moleküle voneinander entfernt sind, unverbunden in der Flüssigkeit vorhanden sein. Dieser Auffassung hat sich Clausius vollständig angeschlossen, nur konnten damals beide wegen des Mangels an experimentellen Daten sich keinen Begriff davon machen, wie viel von dem Elektrolyten dissoziiert sei, oder zeitlich ausgedrückt, wie groß das Verhältnis der Zeit, in welcher das Molekül zerfallen ist, zu derjenigen ist, während welcher die Atome verbunden bleiben.

In dieser Zeit erschienen die wichtigen Arbeiten von Hittorf²⁾. Hittorf fand, daß bei der Elektrolyse Konzentrationsänderungen an Anode und Kathode eintreten, und schloß daraus, daß diese Konzentrationsänderungen nur von einer verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit, d. h. einer verschiedenen Reibung der wandernden

¹⁾ Liebigs Ann., **77**, 37 (1851).

²⁾ Ostwalds Klassiker Nr. 21 und 23.

Ionen gegen das Wasser erklärt werden können. Gleichzeitig hatte Kohlrausch das berühmte Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen gefunden¹⁾. Er hatte gefunden, daß in verdünnten Lösungen die Leitfähigkeit sich additiv aus zwei, den beiden Ionen zugehörigen Beweglichkeitswerten berechnen läßt, daß also z. B. das Kalium-Ion den Strom ebensogut leitet, ob es in der Lösung gleichzeitig mit Chlorionen oder gleichzeitig mit NO_3 -Ionen usw. vorhanden ist, ob also die Lösung Chlorkalium oder Kaliumnitrat enthält. Addiert man zu dieser Leitfähigkeit des Kaliumions diejenige des Chlorions, die ebenfalls unabhängig von der Natur des mit ihm verbundenen Metalles ist, so erhält man die Leitfähigkeit des Chlorkaliums. Auch dieser Befund schien darauf hinzuweisen, daß die Ionen ganz unbekümmert um die Natur des anderen vorhandenen Ions in der Lösung existieren.

So stand die elektrochemische Theorie, als van't Hoff in seiner klassischen Arbeit die Gasgesetze auf die Lösungen anwandte. Wir haben darüber schon auf S. 29 berichtet und S. 56 ff. erwähnt, daß die Gasgesetze aufhören richtig zu sein, sowie man die Lösung eines solchen Stoffes betrachtet, der die Elektrizität leitende Ionen enthält. Ist p der osmotische Druck einer Lösung und v die Verdünnung, d. h. das Volumen, in dem sich 1 Gramm-Molekül befindet, so ist:

$$p \cdot v = R \cdot T$$

für nichtleitende Flüssigkeiten (vgl. S. 36). Für leitende Flüssigkeiten dagegen mußte van't Hoff dem

¹⁾ Das Genauere vgl. im Kapitel Leitfähigkeit.

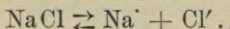
R · T einen Faktor zusetzen, so daß seine Gleichung lautet:

$$p \cdot v = i \cdot R \cdot T.$$

Nun berechnete Arrhenius aus den von Kohlrausch auf das sorgfältigste angestellten Leitfähigkeitsmessungen, daß sich an der Leitfähigkeit einer Lösung nicht sämtliche vorhandenen Moleküle, sondern nur ein Teil beteiligt, und daß der sich beteiligende Teil genau so groß ist wie $i - 1$, daß also, wenn der Faktor i bei einem Salz 1,7 beträgt, sich nur 70 % der gelösten Moleküle an der Leitfähigkeit beteiligen. Arrhenius zog daraus folgerichtig den Schluß: Wenn wir doch annehmen müssen, daß in der Lösung freie Ionen vorhanden sind, wie Clausius und Williamson gezeigt haben, und wenn ferner die osmotischen Gefrierpunkts- und andere Messungen darauf hinweisen, daß sehr viel mehr Moleküle in der Lösung sind, wie wir hineingetan haben, so können wir annehmen, daß nicht, wie Clausius dachte, nur ein äußerst kleiner Teil der Moleküle in seine Ionen zerfallen ist, sondern eine solche Menge, wie den Abweichungen von den van't Hoff'schen Gasgesetzen entspricht. Da sich nun nicht alles Salz, sondern nur ein Teil an der Leitung einer Lösung beteiligt, und zwar genau so viel, als nach der Gleichung von van't Hoff zu viel Moleküle vorhanden sind, so zog Arrhenius weiter den Schluß, daß der Elektrolyt zu einem bestimmten, von seiner Konzentration und seiner Natur abhängigen Prozentsatz in Ionen, und zwar in elektrisch geladene Ionen zerfallen ist, und daß es nur diese Ionen sind, die den elektrischen Strom leiten. Diese Theorie hat sich später in elektrochemischer Beziehung unentbehrlich gemacht und ist in chemischer

Beziehung, wie wir gleich sehen werden, von ganz außerordentlichem Nutzen geworden.

Wenn wir z. B. Kochsalz mit Wasser in Berührung bringen, so löst sich dasselbe auf, aber gleichzeitig findet eine Reaktion statt, entsprechend der Gleichung¹⁾:



Diese Gleichung ist nun aber die Gleichung einer einfachen Reaktion und muß wie alle Reaktionen bis zu einem bestimmten Gleichgewicht verlaufen, und zwar verläuft sie in einer normalen NaCl-Lösung so lange, bis 67% zerfallen sind (d. h. der „Dissoziationsgrad“ ist 67%). Eine solche Reaktion muß aber auch dem Massenwirkungsgesetz (S. 44) folgen. Nennt man x den Bruchteil, zu dem 1 Gramm-Molekül in der Lösung vom Volumen v zerfallen ist, im obigen Falle also 0,67, so ist beim Gleichgewicht die Konzentration der unzerfallenen Moleküle $\frac{1-x}{v}$, die Konzentration der

Ionen aber je $=x/v$ und das Massenwirkungsgesetz lautet:

$$K \frac{1-x}{v} = \frac{x^2}{v^2}$$

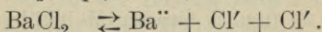
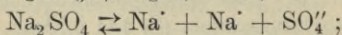
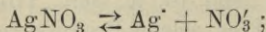
¹⁾ Man bezeichnete ursprünglich die Ionen mit den Zeichen $\overset{+}{\text{Na}}$ und $\overset{-}{\text{Cl}}$; dies bedeutet, daß man es mit einem einfach positiv geladenen Natrium-Ion und einem einfach negativ geladenen Chlor-Ion zu tun hat; bei mehrwertigen Substanzen schrieb man $\overset{++}{\text{Cu}}$ oder $\overset{--}{\text{SO}_4}$, bedeutend ein doppelt positiv geladenes Cu-Ion (pro 63,5 g Cu also 2×96540 Coulomb) resp. ein doppelt negativ geladenes SO_4 -Ion. Aus Zweckmäßigkeitsgründen (bequemerer Druck) ersetzt man neuerdings die Kreuze durch Punkte und die wagrechten Striche durch senkrechte Striche, beide oben neben das chemische Symbol gesetzt.

oder allgemein gesprochen: ist C_i die Konzentration der Ionen und C_s die Konzentration der nichtzerfallenen Moleküle, so ist:

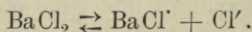
$$K = \frac{C_i^n}{C_s}$$

n ist die Anzahl der Ionen, die aus einem Molekül entstanden sind. K nennt man die „Dissoziationskonstante“ des Salzes.

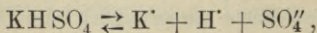
Wie der Zerfall stattfindet, möge an einigen Beispielen erläutert werden:



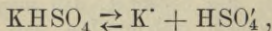
Außer dieser Dissoziation kann natürlich noch eine andere, „stufenweise Dissoziation“ eintreten, z. B.:



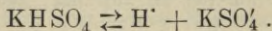
In vielen Fällen ist es nicht ohne weiteres aus der Formel des Salzes ersichtlich, in welche Ionen es zerfällt, z. B. bei dem sauren Sulfat KHSO_4 . Hier können folgende Dissoziationen gedacht werden:



oder:

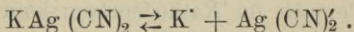


oder:

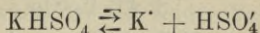


Mit Hilfe von Überführungsmessungen können wir im allgemeinen erkennen und hat Hittorf bei einer sehr großen Reihe zweifelhafter Salze erkannt, welches die Ionen sind. Wenn wir z. B. auf den Boden eines U-Rohres eine Silbercyanalilösung $\text{KAg}(\text{CN})_2$ bringen

und schichten in die beiden Schenkel des U-Rohres darüber Wasser, so wandert, wenn wir Strom hindurchschicken, das Kation zur Kathode, das Anion zur Anode. Untersuchen wir nach einiger Zeit die in den Schenkeln stehende Flüssigkeit, so werden wir finden, daß zur Kathode kein Silber gewandert ist, wohl aber zur Anode. Daraus sehen wir, daß das Silber sich im Anion befindet, daß also die Dissoziation die Form hat:



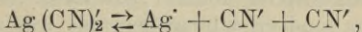
Auf ähnliche Weise ist erwiesen worden, daß z. B. in den Chromaten das Chrom ebenso wie in den Sulfaten der Schwefel zum Anion gehört, daß ferner in den sauren Salzen — vorausgesetzt, daß sie nicht sehr verdünnt sind — der Wasserstoff mit zur Anode wandert, daß also beim sauren Kaliumsulfat die Dissoziation:



zu schreiben ist. Damit ist aber nicht gesagt, daß eine weitere Dissoziation gar nicht stattfinden würde. Nur ist z. B. beim $\text{AgK}(\text{CN})_2$ die Dissoziationskonstante der obigen Dissoziation:

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \cdot [\text{K}^+]}{[\text{KAg}(\text{CN})_2]}$$

sehr groß, d. h. die Dissoziation ist ziemlich vollständig vor sich gegangen. Bei der weiteren Dissoziation dagegen:

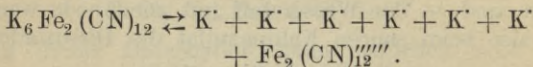
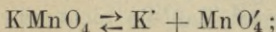
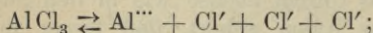


bei welcher die Dissoziationskonstante ist:

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]},$$

haben wir einen sehr kleinen Wert von K_1 , d. h. die

Dissoziation ist nur zu einem äußerst kleinen Bruchteil verlaufen. Wir haben also in unserer Lösung sehr viel Kaliumionen und komplexe Silbercyanionen, aber nur äußerst wenige Silberionen und freie Cyanionen. Infolgedessen wird auch der Stromtransport hauptsächlich durch die Kaliumionen und die Komplexionen besorgt, während die anderen wegen ihrer geringen Anzahl sich so gut wie gar nicht beteiligen. Folglich finden wir auch im obigen Versuch im Kathodenraum kein Silber. Wir geben noch einige weitere Gleichungen an, die für die Form der Dissoziation typisch sind:



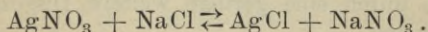
Beim Blutlaugensalz $\text{K}_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$ sind also aus einem Molekül deren sieben entstanden, der dissoziierte Anteil wirkt also in bezug auf die Gefrierpunktserniedrigung und den osmotischen Druck siebenmal so stark wie die einfachen Moleküle. Einige weitere typische Formeln werden wir noch in den späteren Kapiteln kennen lernen.

Anwendung der Dissoziationstheorie in der Chemie.

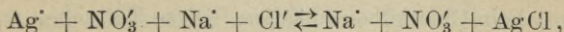
In diesem Kapitel können wir natürlich nicht vollständig sein, sondern wir wollen nur die markantesten Beispiele heraussuchen, die die Nützlichkeit der Dissoziationstheorie zeigen, und die uns zu gleicher Zeit vorzügliche Beispiele geben, wie man mit Hilfe der Dissoziationstheorie zu arbeiten und zu rechnen hat. Wir werden bei dieser Gelegenheit gleich eine Reihe von

physikalisch-chemischen Fragen erörtern, deren Kenntnis für gewisse Teile der Elektrochemie von Wichtigkeit ist.

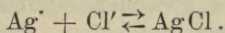
Die Anhänger der Dissoziationstheorie machen die Annahme, daß die meisten anorganischen Reaktionen, die bekanntlich im Gegensatz zu den meisten organischen Reaktionen sehr schnell verlaufen, Ionenreaktionen sind. Früher beschrieb man z. B. die Ausfällung von Chlorsilber aus einer Silbernitratlösung durch Kochsalz mit der Gleichung:



Nimmt man dagegen an, daß die Salze außer dem festen AgCl in ihre Ionen zerfallen sind, so wird die Gleichung lauten:

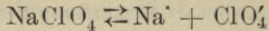


oder nach Subtraktion der auf beiden Seiten gleichzeitig stehenden Ionen:

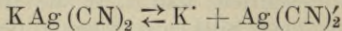


Die eigentliche Reaktion besteht also in der Vereinigung von Silberion und Chlorion zu unlöslichem Chlorsilber. Die früher gebräuchliche Ausdrucksweise: „Chlor und Silber reagieren in Lösung unter Entstehung von Chlorsilber“ trifft demnach nicht exakt das Richtige, sondern es heißt: „Chlorion und Silberion sind in wässriger Lösung nebeneinander nur in sehr kleinen Konzentrationen beständig, und zwar höchstens so viel, daß das Produkt ihrer Konzentrationen, gemessen in Mol/Liter, $1,2 \cdot 10^{-10}$ beträgt; was darüber ist, fällt als festes Chlorsilber aus“. Z. B. enthält das Chloroform (CHCl_3) keine Chlorionen, da es den elektrischen Strom überhaupt nicht leitet, also auch nicht dissoziiert ist; folglich fällt es auch nicht das Silberion aus Lösungen

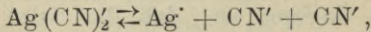
aus. Dasselbe gilt vom Natriumchlorat (NaClO_4), welches nach der Formel



dissoziiert ist, also ebenfalls keine Chlorionen, sondern Chlorationen enthält. In der Lösung von Silbercyankali, welches nach der Formel



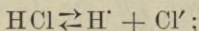
dissoziiert ist, sind nur so wenig Ag^+ -ionen vorhanden, entstanden durch eine geringe weitere Dissoziation der $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ -ionen



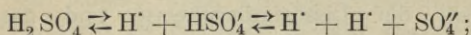
daß sie auch neben einer größeren Menge Cl^- -ionen beständig sind; deshalb kann NaCl aus einer Silbercyankalilösung kein Chlorsilber ausfällen. Diese Tatsachen waren vor Entstehung der Dissoziationstheorie unerklärbar.

Die Dissoziationstheorie erklärt ferner die Tatsache, daß die Reaktionen zwischen organischen Stoffen verhältnismäßig langsam verlaufen, weil die meisten organischen Stoffe so gut wie gar nicht dissoziiert sind. Aus demselben Grunde sind Reaktionen zwischen festen Stoffen äußerst träge. Ein Gemisch von festem NaCl und festem AgNO_3 , dem das Wasser sorgfältig ferngehalten ist, reagiert nicht; bringt man jedoch Wasser hinzu, so lösen sich beide Salze unter Bildung von Ionen, und die Gelegenheit zur Reaktion ist damit gegeben. Geschmolzene Salze sind auch ohne Gegenwart von Lösungsmitteln dissoziiert, so daß auch zwischen ihnen Reaktionen verhältnismäßig leicht eintreten. Der alte Grundsatz: „*corpora non agunt nisi fluida*“ ist also tatsächlich nahezu richtig, aber nicht absolut, denn es finden auch in nichtflüssigen Stoffen Reaktionen statt, aber nur außerordentlich langsam.

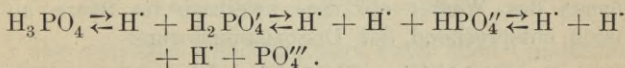
Zu den Salzen gehören auch die Salze des Metalls Wasserstoff, die man bekanntlich Säuren nennt. Auch diese sind in wässriger Lösung meist stark dissoziiert. Ebenso wie die einfachen Kaliumsalze die gemeinsame Eigentümlichkeit haben, Kaliumionen abzuspalten, so haben die Säuren die gemeinsame Eigentümlichkeit, Wasserstoffionen zu bilden nach den Formeln:



oder



oder

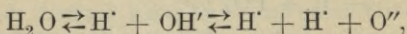


Diejenigen Säuren, die wie die Schwefelsäure zwei Wasserstoffionen abzuspalten vermögen, nennt man bekanntlich zweibasische Säuren, diejenigen, die 3 Wasserstoffionen abspalten, dreibasische usw. Wie aus obigen Formeln zu ersehen ist, braucht die Dissoziation nicht vollständig zu sein, sondern ist eine „stufenweise“.

Ebenfalls zu den stark dissoziierten Salzen gehören die Basen, d. h. die Verbindungen zwischen Metallen und dem Säureradikal OH. Wie die Chloride das gemeinsame Charakteristikum der abspaltbaren Chlorionen haben, so haben die Basen das gemeinsame Charakteristikum, daß sie OH-Ionen bilden. Säuren und Basen sind also von Salzen nicht zu unterscheiden; ihre exzeptionelle Stellung in der Chemie rührt nur davon her, daß ihre charakteristischen Ionen gleichzeitig die Ionen des fast ausschließlich gebrauchten Lösungsmittels, nämlich des Wassers, sind. Eine chemische Wissenschaft, die sich mit einem Lösungsmittel befaßt, welches weder H⁺- noch OH⁻-Ionen enthält, würde also

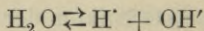
die Säuren und Basen von Salzen überhaupt nicht zu unterscheiden vermögen. Wir haben hiermit gleichzeitig eine absolut exakte Definition von Säure und Base gewonnen, die nach der alten Chemie gewisse Schwierigkeiten aufwies. Säuren sind solche Salze, die in Lösung H' -Ionen abspalten, Basen solche, die OH' -Ionen abspalten.

Hiermit sind wir auf die Ionen des Wassers gekommen und dessen Dissoziation, eine der wichtigsten Ergebnisse der Dissoziationstheorie und das überzeugendste Beispiel für ihren großen Nutzen. Wir können das Wasser als eine zweibasische Säure auffassen entsprechend der Dissoziationsformel



aber gleichzeitig auch als einsäurige Base, denn es spaltet auch OH' -Ionen ab. Die zweite Säuredissoziation, die O'' -Ionen ergibt, ist sehr gering, d. h. die O'' -Konzentration ist äußerst klein.

Erheblich größer, aber auch noch gering genug ist die einfache Dissoziation des Wassers in H' und OH' und ist von großer chemischer Bedeutung. Wie jede Reaktion, so gehorcht auch die Reaktion



dem Massenwirkungsgesetz (die eingeklammerten Symbole bezeichnen die Konzentrationen der betreffenden Stoffe):

$$K [H_2O] = [H'] \cdot [OH'].$$

Die Gleichgewichtskonstante K dieser Reaktion nennt man die „Dissoziationskonstante des Wassers.“

Nun ist die Dissoziation sehr gering. Es wird also die Menge des vorhandenen H_2O nur ganz un-

wesentlich geändert, so daß wir, ohne einen merkbaren Fehler zu machen, dieselbe als konstant ansehen und mit in die Konstante einziehen können. Wir haben demnach:

$$k = [H'] \cdot [OH'].$$

k ist also das Produkt der beiden Ionenkonzentrationen. In neutralem Wasser ist weder H' noch OH' im Überschuß. Die beiden Konzentrationen sind sich gleich, so daß wir haben, wenn wir die Konzentration eines der beiden Ionen im neutralen Wasser c_0 nennen:

$$c_0 = [H'] = [OH'] = \sqrt{k}.$$

Die vorletzte Gleichung muß unter allen Umständen gewahrt bleiben, ganz gleichgültig, wie groß die Konzentrationen von H' und OH' sind, d. h. ob eine Lösung neutral, basisch oder sauer ist. Auf verschiedenen Wegen, die wir gleich besprechen werden, hat sich ergeben:

$$c_0 = 10^{-7} \text{ bei ca. } 22^\circ,$$

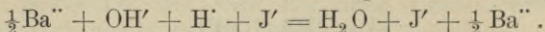
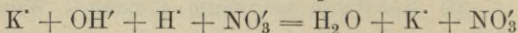
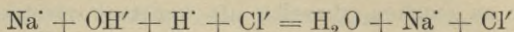
folglich:

$$[H'] \cdot [OH'] = 10^{-14}.$$

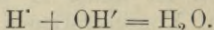
In einer normal-basischen Lösung, die 1 Mol = 17 g OH' im Liter enthält, ist $[OH'] = 1$, folglich $[H'] = 10^{-14}$; in einer normalen Alkalilauge haben wir also die äußerst kleine Wasserstoffionenkonzentration von 1 g auf 100 Billionen Liter. In einer 0,001 normalen Säurelösung ist $[H'] = 0,001$ und $[OH'] = 10^{-11}$ usw.

Einige Anwendungen dieser Formel sind folgende: Bringen wir 1 Mol HCl und 1 Mol $NaOH$ in einen Liter Wasser, so würde zunächst $[H'] [OH'] = 1$ sein, also viel zu groß, H' und OH' müssen sich so lange vereinigen, bis der Wert 10^{-14} erreicht ist. Diese und

andere Neutralisationsreaktionen lauten:



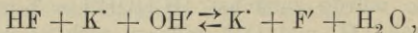
Nach Abzug der auf beiden Seiten stehenden Ionen bleibt für alle Reaktionen nur übrig:



Die Neutralisation beruht also stets auf demselben Vorgang, vorausgesetzt, daß wir die beiden Substanzen in Ionenform haben, also in einer so verdünnten Lösung, daß sie vollständig dissoziiert sind. Folglich muß auch die Wärmetönung aller Neutralisationen, unabhängig von der Natur der Base und der Säure, dieselbe sein. Daß dies der Fall ist, ist lange bekannt, es fehlte für die so auffällige Erscheinung aber früher jede Erklärung. Folgende Tabelle gibt einige Daten:

Säure und Base	Neutralisationswärme
Chlorwasserstoff und Natron	13700
Bromwasserstoff „ „	13700
Salpetersäure „ „	13700
Jodsäure „ „	13800
Chlorwasserstoff und Lithion	13700
„ „ Kali	13700
„ „ Baryt	13800
„ „ Kalk	13900

Bei der Reaktion:



jedoch muß, bevor die Neutralisation eintreten kann,

eine Dissoziation von HF vorausgehen, die gemäß der Massenwirkungsformel:

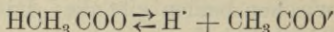
$$K_1 [\text{HF}] = [\text{H}'] [\text{F}']$$

durch das Verschwinden der H'-Ionen erzwungen wird; die durch diese Dissoziation bedingte Wärmetönung addiert sich dann zu der Neutralisationswärme, und man findet bei der Neutralisation von Flußsäure mit Alkali statt obiger Zahl 13700 die Zahl 16270. Der Unterschied zwischen beiden gibt die „Dissoziationswärme“ zu 2570 Kalorien.

Wie verläuft nun die Neutralisation, wenn die Dissoziationskonstante eines der beiden reagierenden Stoffe äußerst klein ist? Jedenfalls ist die Neutralisationsreaktion wie alle Reaktionen eine nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht verlaufende. Wenn wir NaOH und HCl zusammengießen, so vereinigt sich nicht alles zu NaCl, sondern es bleibt noch NaOH und HCl übrig, nur in diesem Falle so wenig, daß man es nicht mehr nachweisen kann. Nachweisbar wird aber die Unvollständigkeit der Reaktion z. B. bei der Neutralisation der Essigsäure. Durch Leitfähigkeitsmessungen oder noch besser durch die Beschleunigung, die das Natriumacetat der Verseifung von Methylacetat erteilt — die Geschwindigkeit ist proportional der Konzentration der vorhandenen OH'-Ionen, die die Verseifungsreaktion katalytisch (vgl. S. 23) beschleunigen —, findet man, daß eine Mischung von 0,1 NaOH mit 0,1 Essigsäure nur zu 99,992 % reagiert, also 0,008 % NaOH und CH₃COOH unverbunden bleiben. Es fragt sich, können wir aus der Dissoziationskonstanten der Essigsäure diesen Prozentsatz ermitteln? Genau bis zu demselben Prozentsatz, 0,008 %, muß eine 0,1 normale wässrige

Natriumacetatlösung in NaOH und Essigsäure zerfallen, ein Vorgang, den man „Hydrolyse“ des Salzes nennt¹⁾. Die Berechnung der Dissoziationskonstanten von organischen Säuren aus derjenigen des Wassers und dem Grad der Hydrolyse oder umgekehrt ist neuerdings für die organische Chemie so wichtig geworden, daß wir dies Beispiel genauer durchrechnen wollen.

Beispiel: Hydrolyse von 0,1 NaCH₃COO: Für die Dissoziation der Essigsäure gilt die Gleichung:



und

$$K_1 [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{H}^{\cdot}] [\text{CH}_3\text{COO}'].$$

Die Dissoziationskonstante der Essigsäure K_1 ist aus Leitfähigkeitsmessungen zu 0,000018 gefunden worden. Die Beziehung zwischen $[\text{H}^{\cdot}]$ und $[\text{OH}']$ ist durch die Dissoziationskonstante des Wassers bei 25⁰ gegeben (S. 85):

$$K_2 = 1,21 \cdot 10^{-14} = [\text{H}^{\cdot}] [\text{OH}'].$$

Ferner sind offenbar ebensoviel positive wie negative Ionen vorhanden, also:

$$[\text{H}^{\cdot}] + [\text{Na}^{\cdot}] = [\text{CH}_3\text{COO}'] + [\text{OH}'].$$

Die beiden vorhandenen Natriumverbindungen, NaOH und NaCH₃COO, sind bei dieser Verdünnung so gut wie vollständig dissoziiert, also sämtliches Na ist in Form von Na-Ionen vorhanden. Das ist aber 0,1, denn so viel Na hatten wir in Form von Natriumacetat genommen. Schließlich beachten wir, daß ebensoviel unverbundene Natronlauge wie Essigsäure aus der Neutralisationsreaktion übrig geblieben resp. durch die

¹⁾ Hydrolyse ist also der negative Ausdruck für Neutralisation.

Hydrolyse entstanden sein muß. Da die Natronlauge gänzlich, die Essigsäure nur zu einem so kleinen Bruchteil dissoziiert ist, daß dadurch ihre Konzentration nicht merklich verringert wird, so ist:

$$[\text{OH}'] = [\text{CH}_3\text{COOH}].$$

Wir haben also die vier Gleichungen:

$$1) 0,000018 [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}'] \cdot [\text{H}']$$

$$2) [\text{H}'] \cdot [\text{OH}'] = 1,2 \cdot 10^{-14}$$

$$3) [\text{H}'] + [\text{Na}'] = [\text{H}'] + 0,1 = [\text{CH}_3\text{COO}'] + [\text{OH}']$$

$$4) [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}'].$$

Substitution von $[\text{CH}_3\text{COO}']$ aus 3) in 1) liefert:

$$0,000018 [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{H}'] ([\text{H}'] + 0,1 - [\text{OH}']).$$

Nun reagiert eine CH_3COONa -Lösung alkalisch, folglich ist sicher mehr OH' als H' vorhanden, so daß $[\text{H}']$ sicher kleiner ist als 10^{-7} . Vernachlässigen wir diese Zahl gegen 0,1, wobei wir nur etwa 0,0001% Fehler machen, so lautet unsere Gleichung, wenn wir erst $[\text{H}']$ aus Gleichung 2 und dann $[\text{OH}']$ aus Gleichung 4 substituieren:

$$0,000018 [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1,2 \times 10^{-14}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} (0,1 - [\text{CH}_3\text{COOH}]).$$

Die Auflösung dieser quadratischen Gleichung ergibt:

$$[\text{CH}_2\text{COOH}] = 0,0000081,$$

d. h. von 0,1 NaCH_3COO sind 0,0000081, also 0,0081% in Essigsäure und Natronlauge zerfallen; die Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen Zahl 0,008 (S. 79) ist verblüffend gut.

Umgekehrt können wir natürlich aus der experimentellen Zahl 0,008% die Dissoziationskonstante des

Wassers berechnen. Man findet:

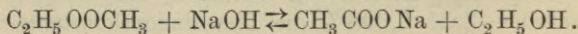
$$c_0 = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ bei } 25^{\circ}.$$

In folgender Tabelle geben wir einige Zahlen. Es ergab sich z. B. der hydrolytische Dissoziationsgrad in $\frac{1}{10}$ n.-Lösungen bei 25° :

bei Natriumkarbonat zu	3,17 %
„ Kaliumphenolat „	3,05 „
„ Kaliumcyanid „	1,12 „
„ Borax „	0,5 „
„ Natriumacetat „	0,008 „

Man sieht, daß die Hydrolyse ganz erhebliche Werte annehmen kann. Im übrigen ist man auch aus der Chemie mit ihr in gewissen Fällen vertraut; so z. B. ist bekannt, daß eine Cyankalilösung nach Blausäure riecht, was nicht möglich wäre, wenn nicht durch die hydrolytische Dissoziation freie Blausäure abgespalten wäre. Ferner riecht Ammoniumkarbonatlösung stark nach Ammoniak; auch hier ist der Geruch dem hydrolytisch abgespaltenen NH_3 zu verdanken. Ferner entweicht aus einer Natriumkarbonatlösung Kohlensäure, was ebenfalls darauf zurückzuführen ist. Schließlich erinnern wir an die Eigenschaft gewisser Wismutsalze, bei der Verdünnung Wismutoxyd auszuschcheiden; in diesem Falle ist die Hydrolyse sogar so groß, daß durch sie die Löslichkeit des Oxyds überschritten wird.

Wir kehren wieder zurück zu der Berechnung der Dissoziationskonstanten des Wassers. Der erste Weg war die Hydrolyse des essigsauren Natrons, eine zweite Methode ist die Verseifung. Bringt man Äthylacetat und Natronlauge zusammen, so bildet sich daraus Natriumacetat und Äthylalkohol nach der Formel:



Diese Reaktion nennt man die Verseifung des Esters $C_2H_5OOC_2H_3$ durch die Base Natron. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist abhängig von den Konzentrationen der reagierenden Stoffe, und wird andererseits katalytisch (vgl. S. 23) durch Anwesenheit von H^+ -Ionen beschleunigt. Andererseits ist aber auch die Anzahl der vorhandenen OH' -Ionen, nämlich die Stärke der Base maßgebend, und zwar fand man, daß die OH' -Ionen 1400 Mal so stark verseifen als die H^+ -Ionen. Eine einfache Überlegung ergibt, daß wir, wenn wir bei successiver Verringerung der OH' -Ionen die Verseifungsgeschwindigkeit messen, ein Minimum der Geschwindigkeit dann bekommen, wenn die Konzentration der Wasserstoffionen 1400 mal so groß ist als diejenige der Hydroxyl-Ionen. Sucht man experimentell dieses Minimum auf, und bestimmt man daselbst den Säuretitert, so hat man:

$$C_{H^+} = 1400 \cdot C_{HO'}$$

und hieraus berechnete van't Hoff die Dissoziationskonstante des Wassers und erhielt für c_0 den Wert:

$$c_0 = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ bei } 25^{\circ}.$$

Eine dritte Berechnungsweise für diesen Dissoziationsgrad erhalten wir aus der EMK der Säure-Alkalikette, d. h. eines Elementes, bei welchem von zwei mit Wasserstoff beladenen Platinelektroden die eine in Säure, die andere in Alkali steht. Wie wir später sehen werden, hängt die elektromotorische Wirksamkeit eines Metalles, welches in eine Salzlösung desselben Metalles taucht, nicht nur von der Natur des Metalles, sondern auch logarithmisch von der Konzentration der Metallionen in der Lösung ab, und zwar

ist bei gleichem Metall die elektromotorische Wirksamkeit umgekehrt proportional dem Logarithmus der Metallionenmenge. Nun können wir eine Platinelektrode, die mit Wasserstoff bespült wird, als eine Elektrode aus dem Metall Wasserstoff betrachten, und ihre elektromotorische Wirksamkeit hängt demnach von der Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung ab. Messen wir nun die Säure-Alkalikette und kennen durch Titration die H^+ -Ionenkonzentration auf der einen und die OH^- -Ionenkonzentration auf der anderen Seite, so können wir daraus die H^+ -Ionenkonzentration auf der zweiten Seite berechnen. In einer normalen Natronlauge, wo also die Konzentration der OH^- -Ionen etwa = 1 ist, ergab sich die H^+ -Ionenkonzentration zu $1,44 \cdot 10^{-14}$. Es ist also in dieser Lösung:

$$[H] \cdot [OH] = 1,44 \cdot 10^{-14},$$

folglich:

$$c_0 = 1,2 \cdot 10^{-7}.$$

Die vierte Methode zur Berechnung der Dissoziationskonstanten des Wassers liefert uns die Leitfähigkeit des reinen Wassers. Die von Kohlrausch ausgeführten Messungen an reinstem Wasser ergeben auf einem Rechnungswege, den wir im Kapitel Leitfähigkeit genauer kennen lernen werden, die Werte:

$$c_0 = 0,78 \cdot 10^{-7} \text{ für } 18^0 \text{ und } c_0 = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ für } 25^0.$$

Wir haben also nach den 4 Methoden gefunden die Werte:

$$1,2 \cdot 10^{-7}, \quad 1,1 \cdot 10^{-7}, \quad 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ und } 1,05 \cdot 10^{-7}.$$

Wenn wir die Konstante für $25^0 = 1,2 \cdot 10^{-14}$ setzen, so erhalten wir nach der Gleichung von van't Hoff (S. 54) aus der Wärmetönung der Reaktion

$\text{OH}' + \text{H}' = \text{H}_2\text{O} + 13700$ Kalorien auch die Konstanten für andere Temperaturen. Es ergibt sich daraus, daß die Leitfähigkeit des reinsten Wassers pro Grad Temperaturerhöhung um 5,81 % zunimmt (von Kohlrausch wurde in guter Übereinstimmung der Wert 5,32 % gefunden). Folgende Tabelle gibt die Dissoziation des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur =	0	2	10	18	26	34	42	50	100
$c_0 \cdot 10^7 =$	0,35	0,39	0,56	0,80	1,1	1,47	1,93	2,48	8,5

Eine Reihe von chemischen Fragen, deren Beantwortung früher schwierig oder unmöglich war, deren Lösung aber mit Hilfe des Dissoziationsgleichgewichtes sehr leicht gelingt, werden wir im Kapitel „Leitfähigkeit“ behandeln, nachdem wir die Einzelheiten der Messung der Dissoziationskonstanten kennen gelernt haben. Hierher gehören: Einfluß der Stärke von Säuren und Basen auf die Verseifung von Estern, auf die hydrolytische Dissoziation von Salzen, auf die Rohrzuckerinversion; ferner Verteilung einer Säure zwischen zwei Basen oder einer Base zwischen zwei Säuren, Geschwindigkeit der Auflösung von Metallen, Karbonaten und Oxalaten durch Säuren, gegenseitige Beeinflussung gemeinsam gelöster Stoffe u. a. m.

Die Dissoziation erklärt ferner z. B. sehr einfach die viel ventilirte Frage, ob eine Reaktion eintritt, wenn man verdünnte Lösungen von Salzen zusammengießt, die keine gemeinsamen Ionen haben, z. B. ob und wieviel KCl und NaBr entsteht, wenn man KBr und NaCl zusammenbringt; die fehlende Wärmetönung weist darauf hin, daß keine Reaktion stattfindet. Die Dissoziations-

theorie zeigt, daß die Frage gegenstandslos ist. Die Lösungen enthalten vorher die Ionen K' , Na' , Br' und Cl' , und die gemischte Lösung nichts anderes. Es kann also keine Reaktion stattgefunden haben.

Daß in solchen gemischten Lösungen die Eigenschaften sich additiv aus den Eigenschaften der ursprünglichen Lösungen zusammensetzen, ist nach der Dissoziationstheorie eine selbstverständliche Forderung. Folgende Beispiele mögen dies erläutern: Das spezifische Gewicht der Mischung läßt sich aus dem spezifischen Gewicht der ursprünglichen Lösungen einfach durch Addition berechnen. Wir können sogar noch weiter gehen, denn das spezifische Gewicht der einfachen Lösung setzt sich wiederum additiv zusammen aus dem spezifischen Gewicht der Ionen. Kennen wir also die dem einzelnen Ion zukommende Zahl, mit welcher es das spezifische Gewicht ihrer Lösung beeinflusst, so können wir durch Addition das spezifische Gewicht einer Mischung dieser Ionen, also von Lösungen beliebiger Salze berechnen. Ebenso sind die Kompressibilität, die Kapillarität, die innere Reibung, der Brechungs-exponent, die magnetische Drehung, die Licht-absorption von Lösungen additive Eigenschaften.

Wir wollen uns an dieser Stelle mit den bisher skizzierten Anwendungen der Dissoziationstheorie auf die Chemie begnügen und nur noch erwähnen, daß z. B. das Verhalten der Indikatoren bei der Titration erst durch die Dissoziationstheorie eine Erklärung hat finden können. Ebenso lassen sich sehr viele analytische Tatsachen, z. B. das verschiedene Verhalten der Metalle bei der Fällung durch Schwefelwasserstoff aus ihren Löslichkeitsprodukten und Dissoziationsverhältnissen ohne weiteres voraussagen (vgl. Kap. Leitfähigkeit, S. 118).

Zum Schluß noch einige wenige Worte über die Anwendung der Dissoziationstheorie auf physiologische Fragen. Besonders in bezug auf die Giftigkeit der Substanzen hat die Ionentheorie unsere Kenntnisse ganz wesentlich bereichert. Die Säuren sind um so giftiger und wirken auch sonst physiologisch um so heftiger, je größer ihre Dissoziationskonstante ist. Quecksilberion ist ein sehr giftiger Stoff. Wenn wir also ein Salz in den Magen einführen, welches Quecksilber enthält, so ist die Giftwirkung um so intensiver, je stärker dieses Salz dissoziiert ist. Bekanntlich ist das schwachlösliche Sublimat äußerst giftig; das Kalomel, welches wenig Quecksilberionen in Lösung sendet, ist weniger giftig, wenn auch physiologisch bekanntlich ziemlich wirksam; Quecksilbercyanid dagegen, welches sich aus den beiden an sich äußerst giftigen Stoffen Quecksilber und Blausäure zusammensetzt, ist so gut wie ungiftig; es kommt das daher, daß das Quecksilbercyanid, wie Leitfähigkeitsmessungen beweisen, fast vollkommen undissoziiert ist. — Ein im täglichen Leben vorkommendes lehrreiches Beispiel für die Bedeutung der osmotischen Theorie auf die Physiologie ist folgendes: Die Zellen des menschlichen Körpers enthalten gelöste Stoffe und haben infolgedessen einen merklichen osmotischen Druck. Waschen wir eine Wunde mit reinem Wasser aus, so saugen die Zellen, deren Wände halbdurchlässig sind, d. h. durchlässig für Wasser aber nicht für Salze, Wasser auf, dadurch platzen sie und es entstehen neue Blutungen. Um diese zu vermeiden, muß man also mit Lösungen von demselben osmotischen Druck wie die Zellflüssigkeit auswaschen. Eine solche Lösung ist die 2 %ige Borsäurelösung. Würde man jedoch mit 2 %iger Kochsalz-

lösung auswaschen, deren osmotischer Druck doppelt so groß ist als der der Borsäure (denn die Borsäure ist fast nicht dissoziiert, das Kochsalz aber ist fast vollständig dissoziiert), so würde das Waschwasser Schmerzen verursachen. Man benützt also zum Auswaschen eine etwa 1%ige, die sogenannte „physiologische Kochsalzlösung“. Das Ausspülen der Nase mit reinem Wasser verursacht bekanntlich Schmerzen, die aber nicht auftreten, wenn man eine Kochsalzlösung von demselben osmotischen Druck wählt, wie der Zellinhalt, also auch wieder eine 1%ige. Schwimmern wird die Tatsache bekannt sein, daß es unangenehm ist, in gewöhnlichem Flußwasser die Augenlider zu öffnen, man schließt sie infolge des verschiedenen osmotischen Druckes in und außer dem Auge unwillkürlich; im Meer dagegen ist das unangenehme Gefühl an den Augen weniger stark, weil der osmotische Druck der Zellflüssigkeit und derjenige des Meerwassers weniger verschieden sind, und man hält sie bei Meerbädern meist unwillkürlich offen.

IV. Kapitel.

Leitfähigkeit.

So wie das Wasser das Bestreben hat, vom höheren auf niederes Niveau zu fallen infolge der Erdanziehung, oder wie die Wärme das Bestreben hat, von höherer auf niedere Temperatur zu sinken, so hat auch die Elektrizität das Bestreben, vom höheren auf niederes „Potential“ zu sinken. Das Übergangsbestreben ist in allen drei Fällen um so stärker, je größer der Niveau- resp. der Potentialunterschied (die „Potentialdiffe-

renz“) ist, und infolgedessen ist auch die Menge um so größer, die in der Zeiteinheit übergeführt wird. Beim Wasser messen wir die Menge in Litern, bei der Wärme messen wir sie in Kalorien und bei der Elektrizität in Coulombs. Außer dem Niveauunterschiede ist für die in der Zeiteinheit überfließende Wassermenge aber auch die Größe der Röhren maßgebend, durch die das Wasser abfließen kann, und zwar fließt das Wasser um so schneller, d. h. die Wassermenge pro Zeiteinheit ist um so größer, je größer der Querschnitt, und um so kleiner, je größer die Länge der Röhre ist. Die überfließenden Wassermengen messen wir, indem wir die Anzahl Liter bestimmen, die in der Zeiteinheit oben ab-, unten zufließen. Dieselbe Menge muß auch durch einen beliebigen Querschnitt des Leiters in der Zeiteinheit hindurchfließen. Außerdem ist die Wassermenge auch abhängig von der Reibung, die das Wasser gegen das Röhrenmaterial erleidet, oder dem reziproken Wert dieser Reibung, den man mit der Leitfähigkeit des Röhrenmaterials für Wasser bezeichnen könnte. Genau so verhält es sich mit der Wärme und genau so mit der Elektrizität. Verbinden wir zwei Elektrizitätsmengen, die auf verschiedenem Potential sind, durch einen Leiter, so fließt in der Zeiteinheit um so mehr Elektrizität, d. i. die Stromstärke ist um so größer, je größer der Querschnitt des Leiters ist und je kleiner die Länge des Leiters und je kleiner die Reibung des Leitungsmaterials gegenüber der Elektrizität ist. Wir haben also das „Ohmsche Gesetz“:

$$\text{Stromstärke} = \frac{\text{Elektrizitätsmenge in Coulomb}}{\text{Zeit}} = i = \frac{E q}{l w}.$$

Hierin ist E die treibende elektromotorische Kraft, ge-

geben durch den Potentialunterschied der Elektrizität, q der Querschnitt des Leiters, l die Länge desselben und w eine jedem Leiter eigentümliche Größe, die der Reibung der Elektrizität gegenüber dem Material Rechnung trägt. Die Stromstärke ist also proportional der EMK und dem Querschnitt, umgekehrt proportional der Länge und dem spezifischen Widerstand. w nennt man den spezifischen Widerstand, d. h. den reziproken Wert der Leitfähigkeit für die Einheit von Querschnitt und Länge, also den Widerstand, den ein Würfel von 1 qcm Seitenflächen dem Elektrizitätsdurchgange bietet. Setzen wir an den Würfel eine EMK von 1 Volt und erhalten damit 1 Ampere, so finden wir aus obiger Gleichung den spezifischen Widerstand des Leiters $w = 1$. Der reziproke Wert $1/w$ ist die spezifische Leitfähigkeit. Die spezifische Leitfähigkeit eines Materials ist $= 1$, wenn durch einen Würfel von 1 qcm Seitenfläche 1 Ampere geht bei der an zwei Seitenflächen angelegten EMK von 1 Volt. Der Widerstand ist dann 1 Ohm.

Man unterschied früher zwischen guten, schlechten und Mittelleitern. Ein solcher Unterschied aber ist in der Tat nicht durchführbar, weil es Leiter von allen Größenordnungen gibt. Folgende Tabelle zeigt die spezifischen Leitfähigkeiten einer Reihe von Stoffen:

Spezifische Leitfähigkeiten in reziproken Ohm
pro Zentimeterwürfel bei 18°.

In dieser Tabelle bedeutet κ_{18} die spezifische Leitfähigkeit, $\sigma_{18} = \frac{1}{\kappa}$ den spezifischen Widerstand, $\sigma'_{18} = 10000 \sigma_{18}$ den Widerstand von einem Draht von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt, α den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes,

d. h. die relative Zunahme von σ bei 1 Grad Temperaturerhöhung. Ist t die Temperatur, so ist:

$$\sigma_t = \sigma_{18} [1 + \alpha(t - 18)].$$

Die Zahlen gelten für reine, weiche Metalle.

	κ_{18}	σ_{18}	σ'_{18}	α
Silber	624 000	0,0000016	0,016	+ 0,0037
Kupfer	587 000	0,0000017	0,017	+ 0,0040
Aluminium	312 000	0,0000032	0,032	+ 0,0036
Zink	164 000	0,0000061	0,061	+ 0,0037
Eisen	76 800	0,000013	0,13	+ 0,0060
Quecksilber	10 420	0,0000958	0,958	+ 0,00092
Konstantan	20 400	0,000049	0,49	+ 0,00000
Manganin	23 800	0,000042	0,42	+ 0,00003
Nickelin	23 800	0,000042	0,42	+ 0,00023
Gaskohle (ca.)	200	0,0050	50	- 0,00003 bis - 0,0008
H ₂ SO ₄ , 30%	1,35	0,74		
Schiefer (ca.)	0,000014	70 000		
Holzkohle (ca.)	0,00004	26 000		
Benzol (ca.)	$7,5 \times 10^{-10}$	1300 000 000		
Hartgummi (ca.)	$2,5 \times 10^{-16}$	4×10^{15}		

Man sieht, daß von sämtlichen uns bekannten Stoffen das Silber den Strom am besten leitet, fast so gut Kupfer, welches ja auch am meisten zu Leitungen benützt wird. Das neuerdings vielfach aufkommende Widerstandsmaterial Aluminium leitet zwar ungefähr nur halb so gut, hat aber den Vorteil großer spezifischer Leichtigkeit. Verunreinigungen der Metalle erniedrigen die Leitfähigkeit derselben stets, so daß alle Legierungen eine kleinere Leitfähigkeit als die Metalle selber haben. Schwefelsäure von 30 % hat bei 18° ungefähr die Leitfähigkeit $\frac{3}{4}$, bei 40° etwa die Leitfähigkeit 1, d. h. 1 cm-Würfel von solcher Schwefel-

säure hat 1 Ohm Widerstand. Man könnte zwischen Nickelin und Hartgummi noch eine vollständige Tabelle aufstellen, die aber für unsere Zwecke weniger Wert hat, jedoch zeigen würde, daß es Widerstandsmaterial von jeder Größenordnung gibt. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes der Metalle und der meisten Legierungen ist positiv, d. h. mit wachsender Temperatur nimmt der Widerstand zu. Bei fast sämtlichen flüssigen Leitern, über die wir später eingehend sprechen werden, ist der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit positiv, und hat bei wässrigen Lösungen eine solche Größe, daß bei etwa -30° die Leitfähigkeit Null wird.

Es ist also kein abgegrenzter Unterschied zwischen schlechten und guten Leitern zu machen, aber wichtig ist ein anderer Unterschied. Man kann die Leiter in 2 Abteilungen einteilen: Erstens solche, die durch den Stromdurchgang nicht verändert werden; hierzu gehören die Metalle und fast alle festen Körper, sowie auch einige flüssige. Eine andere Art von Leitern sind diejenigen, in denen der Stromdurchgang eine Veränderung hervorruft, das sind die sogenannten „Elektrolyte“, zu denen die Lösungen und die geschmolzenen Salze gehören. Man nennt diese beiden Leitfähigkeiten „metallische und elektrolytische Leitfähigkeit“. Man hat wohl den Satz aufgestellt, daß stets metallische Leitfähigkeit vorhanden ist, wenn der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit negativ ist, elektrolytische, wenn er positiv ist. Das ist aber nicht durchgängig zutreffend, denn wie man in der Tabelle S. 91 sieht, hat z. B. die metallisch leitende Gaskohle einen positiven Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit (einen negativen Temperaturkoeffizienten des Wider-

standes). Auch gibt es einige Lösungen, die einen negativen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit haben. Selbst unter den Metallen, z. B. unter den Konstantansorten¹⁾ gibt es solche, die einen positiven Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit haben.

Man kann sich den Unterschied vielleicht dadurch klarmachen, daß man annimmt, daß in Metallen die Atome sich berühren, d. h. zwischen den einzelnen Teilchen überall Brücken vorhanden sind, über die die Elektrizität ohne weiteres passieren kann. Bei den Elektrolyten sind die den Strom leitenden, gelösten Stoffe mehr oder weniger räumlich getrennt, so daß, wenn die Elektrizität von einem Atom zum anderen überspringen will, sich diese Atome erst begegnen müssen, und infolgedessen erst einen mehr oder weniger großen Weg zurücklegen müssen. Durch die Temperaturerhöhung werden die Metalle ausgedehnt, die Atome berühren sich weniger innig, die Brücken für den direkten Elektrizitätsübergang werden schwächer und der Widerstand steigt somit. Bei Leitern zweiter Klasse (Elektrolyten) dagegen wird durch die Temperaturerhöhung die Reibung verringert, die die Atome auf ihrer Wanderung zum nächstliegenden erleiden, die Leitfähigkeit also größer.

Leitfähigkeit von Lösungen.

In der Elektrochemie sind es vorzugsweise die Lösungen von Salzen in Wasser, die uns interessieren, und wir wollen daher den Mechanismus des Strom-

¹⁾ Die Legierung „Konstantan“ ist ein Widerstandsmaterial, welches eben wegen seines kleinen Temperaturkoeffizienten viel zu Präzisionswiderständen verarbeitet wird.

durchganges durch dieselben etwas genauer betrachten.

Wie wir auf Seite 70 sahen, sind die in Wasser gelösten Salze in elektrisch geladene Ionen zerfallen. Taucht man in eine Salzlösung zwei Elektroden und verbindet sie mit den Polen eines Elementes, so daß die eine durch dieses Element positiv, die andere negativ geladen wird, so übt erstere auf die negativen Ionen einen anziehenden, auf die positiven einen abstoßenden Druck aus, die letztere umgekehrt, so daß also die negativen Ionen dem positiven Pol zuwandern (die Anionen wandern zur Anode), und die positiven Ionen zum negativen Pol (die Kationen wandern zur Kathode). An den Elektroden werden die Ionen entladen, d. h. sie neutralisieren einen Teil der Elektrizität, mit welcher die Elektroden geladen sind (die Ladung wird aber durch das Element sofort wieder ersetzt), und bleiben entweder an der Elektrode als neutrale Substanz haften oder gehen weitere Reaktionen ein. (Über die Vorgänge an den Elektroden vergleiche das Kapitel „Elektrolyse“.)

Infolge des von den Elektroden auf sie ausgeübten Zuges wandern die Ionen durch den Elektrolyten und transportieren, da sie elektrisch geladen sind, auf diese Weise Strom durch denselben. Wie wir auf Seite 63 sahen, ist mit einem Mol resp. Grammäquivalent¹⁾ eines Ions stets die Elektrizitätsmenge von 96 540 Coulombs verbunden, d. h. die Anionen tragen 96 540 Coulombs negativer Elektrizität pro Mol (z. B. 35,45 g Cl', $96/2 = 48$ g SO₄'', $96/3 = 31,67$ g PO₄''' usw.), die Kationen ebensoviel positive Elektrizität pro Mol (z. B. 39,15 g K',

¹⁾ Vgl. die Anmerkung auf S. 26 und 95.

$40/2 = 20$ g Ca^{++} , $\frac{197,2}{3} = 66$ g Au^{+++} usw.). Wandert durch eine zwischen den Elektroden senkrecht zur Stromrichtung liegende Ebene in der Zeiteinheit (eine Sekunde) ein Mol Cl' und ein Mol K' , so sind damit in der Sekunde $2 \cdot 96540$ Coulombs, also 193080 Ampere hindurchgegangen; denn ob negative Elektrizität in einer Richtung, oder positive Elektrizität in entgegengesetzter Richtung fließt, ist gleichbedeutend. Wandert nicht ein Mol durch unsere Ebene, sondern z. B. nur $\frac{1}{100000}$ Mol eines jeden Ions, so ist natürlich die Stromstärke nur 1,931 Ampere.

Nun die Kapitalfrage: Wie hängt die Leitfähigkeit eines Elektrolyten mit der Anzahl und der Natur der in ihm vorhandenen Ionen zusammen?

Wir denken uns zwei als Elektroden funktionierende Metallplatten parallel zueinander und in einer Entfernung von 1 cm voneinander, und zwischen sie gießen wir den fraglichen Elektrolyten. Da alle Ionen von den Elektroden entweder abgestoßen oder angezogen werden, da sich also alle Ionen an der Stromleitung beteiligen, so wird die Leitfähigkeit der zwischen den Elektroden befindlichen Lösung um so größer sein, d. h. es wird um so mehr Strom unter dem Einfluß von einem Volt in der Zeiteinheit von einer Elektrode zur anderen übergehen, je mehr Ionen sich zwischen den Elektroden befinden; zwei Äquivalente¹⁾ der Ionen werden eine doppelt so große Leitfähigkeit erzeugen, als eines.

¹⁾ „Grammäquivalent“ oder auch kurz Äquivalent eines Ions nennt man die Anzahl g desselben, die gleich ist dem durch die Wertigkeit des Ions dividierten Atom- resp. Molekulargewicht desselben (also = Mol: Wertigkeit). Es

Außer von der Anzahl der Ionen wird die Leitfähigkeit aber auch abhängig sein von der Transportfähigkeit der Ionen; diese ist nun bei allen Ionen gleich, denn sie tragen ja alle pro Äquivalentgewicht 96 540 Coulombs. Schließlich ist die Leitfähigkeit auch abhängig von der „Wanderungsgeschwindigkeit“ der Ionen, d. h. von der mehr oder weniger starken Reibung, die sie auf ihrem Wege von Seiten der Flüssigkeit zu überwinden haben. Nennen wir die Leitfähigkeit unserer Lösung L , die Reibung r und die Anzahl der vorhandenen Äquivalente der Ionen m , so ist:

$$L = m \cdot 96\,540/r.$$

Bezeichnen wir ferner den reziproken Wert von r , multipliziert mit 96 540, mit dem Buchstaben A , so wird, wenn nur ein Äquivalent vorhanden ist, d. h. für $m = 1$, $L = A$. A nennt man die „Äquivalentleitfähigkeit“. Die Äquivalentleitfähigkeit eines Salzes ist also gleich eins, wenn eine EMK von 1 Volt einen Strom von 1 Ampere zwischen zwei Elektroden zu erzeugen vermag, die 1 cm voneinander entfernt stehen und zwischen denen sich eine Lösung befindet, die von jedem Ion des betr. Salzes ein Grammäquivalent gelöst enthält¹⁾.

Gleichgültig ist hierbei zunächst, wie groß das

ist also diejenige Menge in g, die eine elektrische Ladung von 96 540 Coulombs trägt. Da z. B. das Atomgewicht des $Zn = 65,4$ ist, so ist ein Grammäquivalent Zn^{2+} -Ion = 32,7 g.

¹⁾ Abgesehen ist hier natürlich von etwaigen durch den Stromdurchgang an den Elektroden entstehenden Gegenkräften, der „Polarisation“, über die wir weiter unten berichten. Diese wird bei den Leitfähigkeitsmessungen durch geeignete Meßmethoden vermieden. Vgl. darüber Band II.

Volumen der Flüssigkeit zwischen beiden Elektroden ist, wenn sie nur 1 cm voneinander entfernt stehen, denn ob das Grammäquivalent Ionen sich in einem kleinen oder in einem großen Raum befindet, stets wird durch die EMK der gleiche Zug auf die Ionen ausgeübt und sie haben immer dieselbe Beweglichkeit und „Kapazität“. (Kapazität ist Aufnahmefähigkeit für Elektrizität.)

Dieselbe Betrachtung, wie für das Salz, können wir für jede einzelne Ionenart anstellen. Die Leitfähigkeit einer Ionenart wird um so größer sein, je größer die Konzentration dieser Ionenart in der Lösung ist, und je kleiner die Reibung, die diese auf ihrem Wege gegen das Wasser zu erleiden hat. Nennen wir die Leitfähigkeit des Kations k' , seine Äquivalentmenge m' und seine Beweglichkeit (reziproker Wert der Reibung) U , und setzen $U \cdot 96540 = l'_0$, und bezeichnen wir mit k' , m' , V und l'_0 dieselben Größen für das Anion, so ist:

$$\text{Leitfähigkeit des Kations: } k' = m' U 96540 = m' l'_0,$$

$$\text{Leitfähigkeit des Anions: } k' = m' V 96540 = m' l'_0,$$

$$\text{Leitfähigkeit der Lösung: } k = m' l'_0 + m' l'_0.$$

In der Lösung eines Salzes ist nun stets $m' = m'$, da stets ebensoviel Äquivalente Kationen wie Anionen vorhanden sind, so daß, wenn $m = m' = m'$ ist, folgt:

$$k_0 = m (l'_0 + l'_0),$$

oder für $m = 1$ (1 Äquivalent in der Lösung):

$$A_0 = l'_0 + l'_0.$$

Es gibt also konstante, jedem einzelnen Ion eigentümliche Größen l_0 , die man die „Molekularleitfähigkeiten der Ionen“ nennt, deren Summe die Leitfähigkeit der Lösung des betr. Salzes ergibt.

Da nun die Ionen getrennt voneinander sind und auch getrennt wandern, so kümmert sich das eine Ion nicht darum, was das andere treibt, folglich behält l_0 in allen Lösungen denselben Wert.

So ist die Beweglichkeit des K^+ -Ions = 65,3, die molekulare Leitfähigkeit des KCl = 131,2, folglich die Beweglichkeit des Cl^- -Ions = $131,2 - 65,3 = 65,9$. Da nun die Leitfähigkeit des $NaCl$ 110,3 ist, so erhalten wir für die Beweglichkeit des Na^+ -Ions $110,3 - 65,9 = 44,4$; da weiter die Leitfähigkeit des $NaNO_3$ = 105,2 ist, und folglich die Beweglichkeit des NO_3^- -Ions = 60,8, so ergibt sich die Leitfähigkeit des KNO_3 zu $65,3 + 60,8 = 126,1$. Dieses Gesetz, daß die Beweglichkeit der Ionen unabhängig ist von der Natur des gleichzeitig vorhandenen entgegengesetzt geladenen Ions, nannte Kohlrausch, der es entdeckte, das „Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen“. Eine Tabelle mit Werten von l_0 für verschiedene Ionen teilen wir im II. Bande mit. Durch Addition dieser l_0 -Werte erhalten wir die Λ_0 -Werte sämtlicher Salze¹⁾.

Wir haben bisher nur Lösungen in Betracht gezogen, deren Ionengehalt wir kannten. Im allgemeinen aber kennen wir von unseren Lösungen nicht den Ionengehalt, sondern ermitteln durch Analyse nur den gesamten Gehalt des vorhandenen Salzes. Wie wir Seite 58 sahen, sind aber die Salze nicht vollständig, sondern nur zu einem mehr oder weniger großen Bruchteile in ihre Ionen zerfallen. Diesen Bruchteil können wir aus den osmotischen Messungen, ferner aus Gefrierpunkts- und

¹⁾ Wie wir zu diesen Zahlen gelangt sind, werden wir weiter unten auf S. 101 sehen.

Siedepunktmessungen berechnen. Nennen wir α den Dissoziationsgrad bei der Konzentration η Mol/ccm, d. h. von jedem vorhandenen Mol sind α Mol in ihre Ionen zerfallen und das Salz ist zu 100α % dissoziiert, (so daß also nur von jedem Mol ein $1 - \alpha$ Mol undissoziiertes Salz übrig bleiben), so finden wir als Leitfähigkeit unserer Flüssigkeit nicht $k_0 = m(l'_0 + l''_0)$, sondern nur $k = m \alpha (l'_0 + l''_0)$.

Wir hatten bisher ein beliebiges Volumen bei der Elektrodenentfernung $l = 1$ cm vorausgesetzt. Die „spezifische“ Leitfähigkeit unserer Lösung ist dann nach

S. 90 $\kappa = \frac{kl}{q}$ (q sei der Querschnitt). Da $l = 1$ ist,

so ist das Volumen der Lösung $v = q$, also $k = \kappa v$. Ferner ist die Konzentration in Mol/ccm $\eta = m/v$, also:

$$\kappa v = \eta v \alpha (l'_0 + l''_0) \quad \text{und} \quad \kappa = \eta \alpha (l'_0 + l''_0),$$

oder für die Konzentration $\eta = 1$ Mol/ccm:

$$A_\eta = \alpha (l'_0 + l''_0).$$

A_η nennt man die Äquivalentleitfähigkeit des Salzes bei der Konzentration η . Diese Gleichung dient sehr häufig zur Ermittlung des Dissoziationsgrades α . Wir messen die spezifische Leitfähigkeit κ der Lösung, dividieren den erhaltenen Wert durch die Äquivalentkonzentration η der Lösung, also $\kappa/\eta = A_\eta$, wodurch wir die Äquivalentleitfähigkeit der Lösung erhalten, und setzen die aus der S. 98 erwähnten Tabelle entnommenen Werte von l'_0 und l''_0 ein. Wir erhalten so:

$$\alpha = \frac{A_\eta}{l'_0 + l''_0} = \frac{A_\eta}{A_0}.$$

A_0 ist die Äquivalentleitfähigkeit für den Fall, daß sämtliche Moleküle in ihre Ionen zerfallen sind, die Konzentration der beiden Ionen also gleich 1 ist.

Wir erhalten nach all dem Gesagten die Werte für $A_0 = l'_0 + l''_0$ erst dann, wenn $\alpha = 1$ ist, d. h. wenn sämtliche in der Lösung vorhandenen Moleküle in ihre Ionen zerfallen sind. Solche Lösungen gibt es in Wirklichkeit nicht, da ja die Dissoziationsreaktion unvollständig, also nur bis zu einem Gleichgewicht verläuft.

Trotzdem bleibt aber das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen auch für nicht vollkommen dissoziierte Lösungen in Kraft; denn auch die Dissoziation ist eine annähernd additive Größe, d. h. es existiert ein Gesetz von der unabhängigen Dissoziation der Ionen, welches zwar nicht so exakt und allgemein ist, wie jenes, aber für unsere Rechnungen von allergrößtem Nutzen. Es sagt aus, daß auch der Dissoziationsgrad einer Lösung sich oft additiv berechnen läßt aus Zahlen, die den einzelnen Ionen eigentümlich sind. Aus beiden Gesetzen gemeinsam folgt, daß die Werte von $\alpha l'_0$ und $\alpha l''_0$ für jedes Ion für bestimmte Konzentrationen bestimmt sind. Wir setzen $\alpha l'_0 = l'_c$ und $\alpha l''_0 = l''_c$. l'_c und l''_c sind die Leitfähigkeit der Ionen bei der Konzentration c und wir erhalten so für die Äquivalentleitfähigkeit bei der Konzentration c :

$$A_c = l'_c + l''_c,$$

d. h. die Äquivalentleitfähigkeit bei der Konzentration c ist gleich der Summe der Leitfähigkeiten der Ionen. Man muß sich stets dessen bewußt bleiben, daß in den Werten von l'_c und l''_c die Dissoziationsgrade enthalten sind, was bei den Werten von l'_0 und l''_0 nicht der Fall ist. Eine eingehende Tabelle über die l -Werte sämtlicher Ionen bei sämtlichen Konzentrationen gibt das Seite 122 erwähnte Buch von Kohlrausch und Holborn. Dieselbe Tabelle ist auch im II. Bande unserer Mitteilungen enthalten.

Wir kommen jetzt zu der Frage, auf welche Weise die Werte von l und l_0 experimentell ermittelt werden. Wir finden durch Messung die Äquivalentleitfähigkeit einer n KCl-Lösung¹⁾ = 98,2 und erhalten somit:

$$A_{\text{KCl}} = l_{\text{K}} + l_{\text{Cl}} = 98,2.$$

Aus der Messung einer n NaCl-Lösung bekommen wir:

$$A_{\text{NaCl}} = l_{\text{Na}} + l_{\text{Cl}} = 74,4,$$

ferner:

$$A_{\text{NaNO}_3} = l_{\text{Na}} + l_{\text{NO}_3} = 66,0$$

$$A_{\text{AgNO}_3} = l_{\text{Ag}} + l_{\text{NO}_3} = 67,8.$$

Wir haben in diesen 4 Gleichungen die 5 Unbekannten l_{K} , l_{Cl} , l_{Na} , l_{NO_3} und l_{Ag} , also eine mehr als Gleichungen. Zur Berechnung der l -Werte sind 5 Gleichungen nötig. Die fünfte liefern uns die Überführungsmessungen (S. 122), die einen Wert:

$$n = \frac{l'}{l' + l'}$$

experimentell ergeben. Man findet für die Überführungszahl des KCl:

$$n_{\text{KCl}} = \frac{l_{\text{Cl}}}{l_{\text{K}} + l_{\text{Cl}}}$$

den Wert 0,503.

Hieraus und aus der Leitfähigkeit einer normalen KCl-Lösung:

$$A_{\text{KCl}} = l_{\text{K}} + l_{\text{Cl}} = 98,2$$

ergibt sich für l_{Cl} der Wert 49,4.

¹⁾ n bezeichnet „normal“, $0,1 n$ $1/10$ normal, $3 n$ dreifach normal usw.

Mit Hilfe dieses Wertes erhalten wir nun die 5 obigen Unbekannten

l_K	l_{Cl}	l_{Na}	l_{NO_3}	l_{Ag}
48,8	49,4	25,0	41,0	26,8

als Leitfähigkeiten der im Index genannten Ionen in normalen Lösungen ihrer Salze. Auf ähnliche Weise findet man die l -Werte für andere Konzentrationen, z. B. für 0,01 n

61,3	62,0	40,5	56,8	51,9.
------	------	------	------	-------

Nicht zu vergessen ist, daß diese Zahlen nicht die Beweglichkeiten der Ionen, sondern die Beweglichkeiten, multipliziert mit dem Dissoziationsgrad, sind.

Um auf gleichem Wege die Beweglichkeiten l'_0 und l''_0 zu erhalten, müßten wir die Werte von A_0 kennen, die wir, da vollkommene Dissoziation ($\alpha = 1$) nur bei unendlicher Verdünnung eintritt, nicht messen können. Verfolgen wir die Werte von A , wie sie sich mit der Konzentration ändern, so erhalten wir eine Kurve der Form Fig. 6. In ihr haben wir auf der Abszisse die Konzentrationen c , auf der Ordinate die zu diesen Konzentrationen c gehörigen Äquivalentleitfähigkeiten A_c aufgetragen. Wie man sieht, nähert sich die Kurve bei wachsender Verdünnung asymptotisch einem Maximum, das wir experimentell nicht erreichen, aber durch Extrapolation rechnerisch oder zeichnerisch finden können. So kommen wir zu dem Wert von

$$A_0 = l'_0 + l''_0.$$

Da die Überführungszahl n sich mit der Konzentration nicht sehr ändert, so daß wir die bei endlichen Konzentrationen gemessenen n -Werte auch hier verwenden

können, so erhalten wir aus der Gleichung

$$l'_0 = n \cdot A_0$$

den Wert l'_0 und aus

$$A_0 - l'_0 = l_0$$

den Wert l_0 .

Wir haben durch die Darstellung dieses Rechnungsweges etwas vorgegriffen, und müssen einige experimentelle Erfahrungen, sowie die Erläuterung einiger Begriffe nachholen.

Reine Substanzen leiten wenig; so beträgt die spezifische Leitfähigkeit des gewöhnlichen destillierten Wassers bei 18° ungefähr 10^{-6} .

Das ist aber auch noch nicht die Eigenleitfähigkeit des Wassers, sondern sie ist zumeist durch die in ihm gelösten Stoffe verursacht. Wenn auch die Menge derselben äußerst klein ist, so daß man sie chemisch fast nicht mehr nachweisen kann, so üben diese Stoffe doch einen merklichen Einfluß auf die Leitfähigkeit aus. Diese gelösten Stoffe sind auch die Ursache, weshalb bei der Elektrolyse des Wassers an der Anode eine Säure, an der Kathode eine alkalische Lösung entsteht. So wird das Glas vom Wasser spurenweise gelöst, ferner löst es die Kohlensäure der Luft, die dann in ihre Ionen zerlegt wird und den Strom erheblich leitet usw.

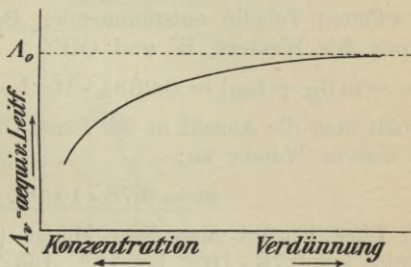


Fig. 6.

Kohlrausch gelang es, durch sehr sorgfältige Destillation und andere Reinigungsmethoden das Wasser zu reinigen, bis seine spezifische Leitfähigkeit $0,0384 \cdot 10^{-6}$ betrug. Vielleicht ist dies auch noch zum Teil gelösten Stoffen zu verdanken, aber jedenfalls nur zum sehr kleinen Teil, wie folgende Rechnung ergibt.

Aus der spezifischen Leitfähigkeit κ (spez. Leitf. = reziproker Wert des Widerstandes eines Würfels Wasser von 1 cm Seitenlänge) und den aus der S. 98 erwähnten Tabelle entstammenden Beweglichkeiten der Ionen des Wassers, H' und OH' :

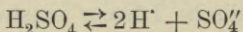
$$\kappa = m(l_H + l_{OH}) = 0,0384 \cdot 10^{-6} = m(318 + 174)$$

erhält man die Anzahl m der Ionen OH' und H' pro ccm in diesem Wasser zu:

$$m = 0,78 \cdot 10^{-10}.$$

Im Liter beträgt also diese Menge (d. h. die Konzentration ist) $0,78 \cdot 10^{-7}$ bei 18° . Die Tatsache, daß man nach mehreren anderen Methoden, über die wir auf S. 84 berichteten, die Ionenkonzentration im Mittel ebenfalls zu $0,78 \cdot 10^{-7}$ findet, beweist, daß $0,0384 \cdot 10^{-6}$ der wirklichen Eigenleitfähigkeit des reinen Wassers sehr nahe kommen dürfte.

Ähnlich wie reines Wasser verhalten sich die meisten anderen reinen Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur, sie haben eine sehr kleine Eigenleitfähigkeit, und demgemäß enthalten sie wenig Ionen, so z. B. die reine wasserfreie Schwefelsäure, die sehr schwach nach der Formel:



dissoziiert ist. Mischt man aber die beiden reinen Stoffe H_2O und H_2SO_4 , d. h. löst man letztere in Wasser,

so entstehen mehr oder weniger gut leitende Lösungen. Nach unsern bisher entwickelten Anschauungen rührt das daher, daß in den reinen Substanzen eben sehr wenig Ionen vorhanden sind, während das Mischen oder Auflösen der Substanzen ineinander Anlaß zur Bildung von Ionen gibt.

Ein sehr brauchbares und lehrreiches Beispiel hierfür ist die Leitfähigkeit der Schwefelsäure. Mißt

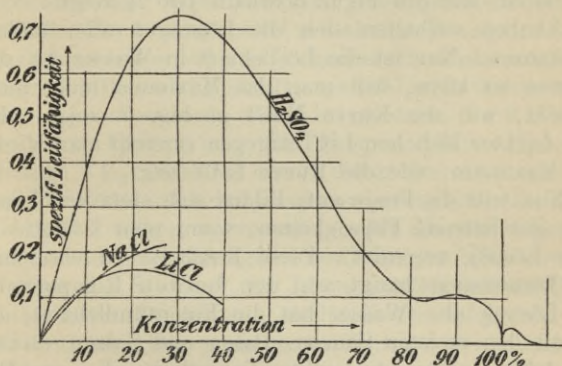


Fig. 7.

man dieselbe bei verschiedenen H_2SO_4 -Konzentrationen und trägt die Konzentrationen auf der Abszisse eines Koordinatensystems, die dazu gehörigen spezifischen Leitfähigkeiten auf der Ordinate ab, so erhält man die Kurve H_2SO_4 in Fig. 7. Bei der Konzentration Null, das heißt in reinem Wasser, ist die Leitfähigkeit sehr nahe an Null, steigt verzögert, durchläuft bei 30% H_2SO_4 ein Maximum und fällt dann, um bei der Zusammensetzung $H_2SO_4H_2O$ (82%) ein Minimum zu erreichen. Dieses

Monohydrat ist wieder als ein verhältnismäßig schlecht leitender reiner Körper aufzufassen. Durch weiteren Zusatz von H_2SO_4 steigt die Kurve wieder, (man kann die nun folgenden Konzentrationen als eine Lösung von H_2SO_4 in dem Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$ auffassen), erreicht bei etwa 92% ein Maximum, um dann nach fast 0 wieder zu fallen. Mischt man zu der reinen H_2SO_4 wasserfreies SO_3 , so erhält man wieder eine neue Kurve mit Maximum, wie die Figur oberhalb 100% zeigt.

Ähnlich verhalten sich die Lösungen aller andern Substanzen. Nur ist die Löslichkeit in Wasser bei den meisten so klein, daß man das Maximum nicht mehr erreicht, wie die Kurve NaCl in Fig. 7 zeigt. Bei dem leichter löslichen LiCl dagegen erreicht man wieder das Maximum, wie die Kurve LiCl zeigt.

Nun tritt die Frage auf: Bilden sich stets viel Ionen, d. h. gut leitende Flüssigkeiten, wenn man 2 Stoffe zu einer Lösung vereinigt? Diese Frage ist zu verneinen. Die Dissoziation hängt von den beiden Komponenten der Lösung ab. Wasser hat die Eigentümlichkeit, daß es mit den meisten Säuren, Basen und Salzen vorzüglich leitende Lösungen gibt, diese Salze also zur Dissoziation zwingt. Man sagt, Wasser habe eine große „Dissoziationskraft“; aber nicht alle in ihm gelösten Stoffe sind dissoziiert. So z. B. leiten Rohrzuckerlösung, Harnstofflösung, Borsäurelösung und viele organische Stoffe in Wasser fast gar nicht, es sind also in diesen Lösungen wenig Ionen vorhanden.

Bei weitem nicht so gut als Wasser, aber doch ziemlich gute Lösungsmittel sind die Alkohole und zwar in der Reihenfolge ihres Molekulargewichts, d. h. Methylalkohol am meisten, dann abnehmend in der Reihenfolge Äthylalkohol, Propylalkohol usw. Ein fast

ebenso gutes Lösungsmittel wie Wasser ist das flüssige Ammoniak, es löst viele Stoffe leicht und gibt mit ihnen gut leitende Lösungen.

Um die Lösungsmittel in bezug auf ihre dissoziierende Kraft zu vergleichen, müssen wir 2 Faktoren unterscheiden. Durch unsere Leitfähigkeitsmessungen erhalten wir nicht ein reines Bild der Dissoziation, sondern auch die Beweglichkeiten der Ionen, d. h. ihre Reibung gegenüber den Molekülen des Lösungsmittels ist von Einfluß. Ein Lösungsmittel mit kleiner Dissoziationskraft kann besser leitende Lösungen geben, als ein solches mit großer Dissoziationskraft, wiewohl in letzterem mehr Ionen vorhanden sind, wenn in ersterem die Reibung der Ionen kleiner ist. Ein Beispiel bilden H_2O und flüssiges NH_3 . Ersteres besitzt die größere Dissoziationskraft, letzteres setzt der Ionenwanderung einen kleineren Widerstand entgegen, worauf ja auch die starke Beweglichkeit und Leichtflüssigkeit des flüssigen NH_3 hinweist.

Über die Fähigkeit der Lösungsmittel, gelöste Stoffe in die Ionen zu spalten, stellte Nernst folgende Betrachtung an. Die elektrostatische Anziehung der geladenen Ionen untereinander sucht offenbar die Dissoziation zu verhindern, und wirkt der Dissoziations-tendenz, deren Natur noch unbekannt ist, entgegen. Die Konkurrenz beider Kräfte ergibt das wirkliche Dissoziationsgleichgewicht. Die Dissoziation nimmt infolgedessen zu, wenn die elektrostatische Anziehung verringert wird. Nun ist aus der Elektrostatik bekannt, daß zwei entgegengesetzt geladene Punkte sich um so mehr anziehen, je kleiner die Dielektrizitätskonstante des Mediums ist (S. 128), in der sie sich befinden. Darnach müßten diejenigen Lösungsmittel die größte Dissoziationskraft haben, welche die

größte Dielektrizitätskonstante haben. Diese gleichzeitig von Thomson und Nernst aufgestellte Regel trifft im allgemeinen zu, wie folgende von Nernst zusammengestellte Tabelle¹⁾ zeigt:

Medium	Dielektrizitätskonstante	Elektrolytische Dissoziation
Gasraum	1,0	Nicht nachweisbar bei gewöhnlicher Temperatur
Benzol	2,3	Äußerst geringes, aber sicher nachweisbares Leitungsvermögen; läßt auf spurenweise Dissoziation schließen.
Äther	4,1	Merkliches Leitungsvermögen gelöster Elektrolyte
Alkohol	25	Ziemlich starke Dissoziation
Ameisensäure	62	Starke Dissoziation gelöster Salze
Wasser	80	Sehr starke Dissoziation

Anscheinend hängen die meisten physikalischen Eigenschaften, wie Assoziation der Lösungsmittel, dissoziierende Kraft usw., miteinander zusammen. So haben Dutoit und Aston gefunden, daß die Lösungsmittel mit starker dissoziierender Kraft gleichzeitig solche sind, die zur Polymerisation in flüssigem Zustande neigen. Polymerisation findet man aber vorzugsweise bei solchen Stoffen, in denen Elemente mit wechselnder Wertigkeit enthalten sind, z. B. NH_3 mit dem 3- oder 5-

¹⁾ Zahlenwerte der Dielektrizitätskonstanten und eine Tabelle über den Zusammenhang zwischen der dissoziierenden Kraft und anderen physikalischen Eigenschaften s. Band II.

wertigen N, H₂O mit dem 2- oder 4-wertigen O, so daß auch das Vorhandensein solcher Elemente mit der Dissoziationskraft zusammenhängt.

Außer der Dissoziationskraft und der Beweglichkeit müssen noch andere, bisher ihrer Natur nach vollkommen unbekannte Einflüsse vorhanden sein, so z. B. leitet HCl in Ameisensäure, welche letztere die hohe Dielektrizitätskonstante 62 hat und somit ein Lösungsmittel von starker Dissoziationskraft ist, so gut wie gar nicht, in Wasser dagegen sehr gut, wohingegen Salze wie NaCl, KBr usw. auch in Ameisensäure vorzüglich leitende Lösungen geben. Wahrscheinlich wird hier die Salzsäure durch Addition an die Ameisensäure der Dissoziation und also der Leitung entzogen. Überhaupt ist auch die Dissoziation nicht allein abhängig vom Lösungsmittel, sondern auch von der Natur der gelösten Substanz. Die Neigung der verschiedenen Radikale oder Elemente zur Aufnahme elektrischer Ladungen, die z. B. in der elektromotorischen Wirksamkeit der Elemente oder der Schwierigkeit resp. Leichtigkeit, elektrolytisch an den Elektroden abgeschieden zu werden, zur Geltung gelangt, spielt auch hier eine bedeutsame Rolle. Diese Neigung zur Ionenbildung steht in enger Beziehung zu dem sonstigen chemischen Verhalten der Stoffe und dadurch wird der Dissoziationsgrad von Verbindungen von entscheidendem Einfluß für ihre chemische Wirksamkeit in wässriger Lösung. Wir müssen uns deshalb etwas eingehender mit den Dissoziationsverhältnissen bekannt machen.

Wie wir auf S. 99 gesehen haben, wird der Dissoziationsgrad nach der Gleichung

$$\alpha = \frac{A_c}{A_o}$$

berechnet. Folgende Tabelle zeigt uns den Verlauf des so berechneten Dissoziationsgrades bei wachsender Konzentration bei einigen typischen Elektrolyten in Wasser.

$c = 1/v$	HCl	KOH	KCl	$KC_2H_3O_2$	$\frac{1}{2} BaCl_2$	$\frac{1}{2} K_2SO_4$	$\frac{1}{2} ZnSO_4$	CH_3COOH	NH_4OH
0,0001	—	—	0,992	0,990	0,992	0,992	0,989	0,308	0,28
0,001	0,992	0,998	0,979	0,973	0,962	0,959	0,890	0,118	0,119
0,01	0,974	0,973	0,941	0,931	0,886	0,873	0,664	0,041	0,041
0,1	0,924	0,860	0,861	0,830	0,759	0,713	0,418	0,013	0,014
1	0,792	0,786	0,755	0,628	0,579	0,534	0,241	—	—

Die erste senkrechte Reihe enthält die Konzentrationen c (reziproke Werte der Verdünnung v), die anderen die Dissoziationsgrade der darüber stehenden Stoffe bei den linksstehenden Konzentrationen. — Wie man sieht, ist HCl am stärksten dissoziiert; ähnlich verhalten sich die übrigen einwertigen starken Säuren, wie HNO_3 , $HClO_3$, HBr , HI , usw.; ebenso stark sind die starken Basen wie KOH , $NaOH$, $LiOH$, $TiOH$ dissoziiert. Etwas weniger die 1×1 -wertigen Salze¹⁾, erheblich weniger die 1×2 -wertigen und bei weitem

¹⁾ Mit 1×1 -wertig bezeichnen wir die Salze aus einer einwertigen Base und einer einwertigen Säure; 1×2 -wertig sind Elektrolyte aus einer einwertigen Base und einer zweiwertigen Säure resp. umgekehrt, wie z. B. Na_2SO_4 , H_2S resp. $BaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$ usw.; 2×2 -wertig sind $ZnSO_4$, $MgCO_3$ usw., also Elektrolyte mit zweiwertigem Kation und zweiwertigem Anion.

am wenigsten die 2×2 -wertigen Salze, für die ZnSO_4 den Typus bildet.

Hierbei kommt es nun aber auch erheblich auf die Stärke der Säuren und Basen an, aus denen die Salze gebildet sind. Man sieht, daß das K-Salz der schwachen Essigsäure weniger dissoziiert ist, als dasjenige der starken Salzsäure; noch mehr tritt dies zutage, wenn man die Säuren und Basen selbst vergleicht, z. B. Essigsäure mit Salzsäure, Ammoniak und Kalilauge usw. Da allen Säuren das H-Ion gemeinsam ist, und dieses natürlich stets dieselbe Neigung zur Aufnahme elektrischer Ladung, d. h. zur Ionenbildung hat, so kann dieser verschiedene Dissoziationsgrad nur daher rühren, daß das Chlor eine erheblich größere Neigung zur Ionenbildung, „Elektroaffinität“, hat als das Essigsäureradikal.

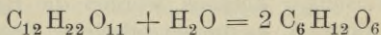
Stärke von Säuren und Basen.

Für die Säuren und Basen ist der Dissoziationsgrad von ganz besonderer chemischer Bedeutung. Das Gemeinsame der Säuren ist die Abspaltung von H'-Ionen in wässriger Lösung, und infolgedessen ist für alle Reaktionen, die sämtlichen Säuren gemeinsam sind und die also von dem Vorhandensein der H-Ionen abhängen, die Konzentration der H'-Ionen von entscheidendem Einfluß. Ebenso verhält es sich mit den OH'-Ionen bei den Basen. Das entscheidende Charakteristikum der Basen ist eben die Abspaltung der OH'-Ionen in wässriger Lösung. Folglich werden die Basen um so basischer wirken, d. h. um so stärkere Basen sein, je größer ihr Dissoziationsgrad ist.

Die Stärke von Basen und Säuren dokumentiert sich zunächst bei der Verteilung. Mischen wir zu der

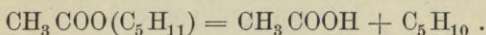
gemeinschaftlichen Lösung zweier Basen, z. B. von NH_3 und KOH , eine Säure in ungenügender Menge, so verteilt sich diese zwischen beiden Basen, und es bildet sich sowohl Kalisalz wie Ammoniumsalz, aber mehr von demjenigen Salz, dessen Base die stärkste ist. Ebenso verteilt sich eine Base zwischen zwei Säuren so, daß der größte Teil der Base der stärkeren von beiden Säuren zufällt. Fügt man ferner zu dem Salz einer schwachen Base, z. B. zum NH_4Cl die starke Base KOH , so tritt eine neue Verteilung der Salzsäure ein, das KOH entreißt sie dem Ammonium, letzteres wird frei und kann durch Kochen aus der Lösung ausgetrieben und so analytisch bestimmt werden. Wenn wir ferner zum Natriumacetat Salzsäure hinzufügen, so treibt diese die Essigsäure aus, aber dieses Austreiben geschieht in allen diesen Fällen nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht, für welches die Dissoziationskonstante von maßgebendem Einfluß ist¹⁾. Es ergibt sich, daß das Teilungsverhältnis gleich dem Verhältnis der Dissoziationsgrade bei der entsprechenden Verdünnung ist.

In ähnlicher Weise tritt die Stärke von Säuren zutage bei einigen Reaktionen, die durch die Wasserstoff-Ionen „katalytisch“ beschleunigt werden. Eine solche Reaktion ist der Zerfall von Rohrzucker in Lävulose und Dextrose, ein Vorgang, der für die Zuckerfabrikation von äußerst störendem Einfluß ist, da die zwei entstehenden Zuckerarten sehr schwer kristallisieren. Die Reaktion:



¹⁾ Über den Zusammenhang zwischen der Dissoziationskonstante und Verteilung vergleiche Nernst, Theoretische Chemie, 1903, S. 506.

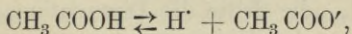
verläuft in neutraler Lösung sehr langsam, wird aber erheblich durch Gegenwart von Säuren beschleunigt. Diese „katalytische Beschleunigung“ ist um so größer, je größer der H⁺-Ionengehalt der Säure, je größer also ihre Dissoziation, je stärker die Säure ist. In derselben Reihenfolge wie in bezug auf diese katalysierende Wirkung, stehen die Säuren auch in bezug auf ihre Leitfähigkeit. Ähnlich liegt die Sache beim Esterzerfall nach der Formel:



Auch diese Reaktion wird durch Wasserstoff-Ionen beschleunigt, folglich durch Säure um so mehr, je größer ihre Dissoziation ist.

Die Stärke der Basen tritt z. B. bei der Verseifung in Erscheinung. Je größer die Dissoziation der Base ist, desto schneller werden die Fettsäuren durch sie verseift.

Wir haben bisher den Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad und Stärke von Säuren und Basen nur qualitativ betrachtet; wie gelangen wir zu Zahlen? Auf die Dissoziationsreaktion läßt sich wie auf jede Reaktion das Massenwirkungsgesetz anwenden. Schreiben wir die Gleichung für die Dissoziation der Essigsäure:



so ergibt die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes die Gleichung:

$$c_s = K c_i^2.$$

Hierin ist c_s die Konzentration der undissoziierten Moleküle, c_i diejenige der Ionen. (In jeder Lösung müssen ja die Konzentrationen der beiden Ionenarten gleich sein.) K ist die „Dissoziationskonstante“. Kennt

man für eine Säure oder Base den Wert von K , so kann man die Dissoziation und somit auch, wenn man die Ionenbeweglichkeiten l'_0 und l''_0 kennt, die Leitfähigkeit für alle Verdünnungen berechnen. Für Essigsäure fanden van't Hoff und Reiche z. B. folgende Tabelle:

Molekulares Leitungsvermögen der Essigsäure bei $14,1^\circ$.

v	A_v	100 α beob.	100 α ber.	
0,994	1,27	0,402	0,42	
2,02	1,94	0,614	0,60	
15,9	5,26	1,66	1,67	
18,9	5,63	1,78	1,78	$K = 0,0000178$
1500	46,6	14,7	15,0	$\log K = 5,25 - 10$
3010	64,8	20,5	20,2	$A_0 = 316$
7480	95,1	30,1	30,5	
15000	129	40,8	40,1	
$[\infty]$	316	100	100]	

Die erste Reihe enthält die Verdünnung in Liter pro Mol, die zweite die beobachteten molekularen Leitfähigkeiten A_v , die dritte die Dissoziationsgrade α , berechnet aus den Leitfähigkeitsmessungen nach der Formel $\alpha = \frac{A_v}{A_0}$. In der vierten Reihe stehen die α -Werte, berechnet aus der Dissoziationskonstanten $K = 0,0000178$ nach der Gleichung:

$$K \cdot v(1 - \alpha) = \alpha^2,$$

die mit obiger Gleichung $c_s = Kc_i^2$ identisch ist, weil:

$$c_s = \frac{1 - \alpha}{\nu} \quad \text{und} \quad c_i = \frac{\alpha}{\nu}$$

ist. Die physikalische Bedeutung der Dissoziationskonstanten K ist die, daß K bei binären Elektrolyten (solche, die in zwei Ionen zerfallen) gleich ist der Hälfte derjenigen Konzentration, bei welcher der Elektrolyt zu 50 % dissoziiert ist.

Merkwürdigerweise gilt dieses von Ostwald zuerst abgeleitete Gesetz (das sogenannte „Ostwaldsche Verdünnungsgesetz“) nur für schwache Elektrolyte, während es für starke versagt. Die Ursache dürfte in Folgendem liegen. Bei der Berechnung des Dissoziationsgrades setzen wir stillschweigend voraus, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen l_+ und l_0 (vergl. S. 97 ff.) unabhängig sind von der Konzentration, daß also ihre Reibung gegenüber dem Lösungsmittel durch die Anwesenheit undissoziierter Salzmoleküle und vieler Ionen nicht beeinflußt wird. Da in schwachen Elektrolyten die Ostwaldsche Gleichung stimmt, wiewohl dort viel undissoziierte Moleküle vorhanden sind, so ist auch die Wirkungslosigkeit der letzteren geschlossen worden. In den starken Elektrolyten, welche viele Ionen enthalten, ist der Einfluß groß, es scheint also, als wenn durch die Gegenwart der anderen Ionen sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ändert. Es ist aber auch möglich, daß es doch die undissoziierten Moleküle sind, die einen fördernden Einfluß auf die Ionenbeweglichkeit haben, daß aber ihr Einfluß bei schwachen Elektrolyten, wo ihre Anzahl mit wachsender Konzentration nur schwach ansteigt, auf die Konstanz von K gering, bei starken Elektrolyten aber stark ist. Die Sachlage bedarf der Klärung.

Obiges Massenwirkungsgesetz ergibt den Satz, daß die Ionen-Konzentration, also auch das Leitvermögen eines binären Elektrolyten der Quadratwurzel aus der Gesamtkonzentration proportional ist, solange der Elektrolyt wenig dissoziiert ist.

Für starke Elektrolyte fand van't Hoff empirisch die Gleichung:

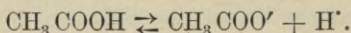
$$\frac{c_i^3}{c_s^2} = \text{Konstanz},$$

aus der sich die Leitfähigkeit berechnen läßt. Darnach ist die dritte Potenz der Ionenkonzentration proportional dem Quadrat der nichtdissoziierten Moleküle.

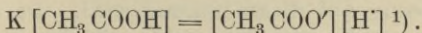
Die Dissoziationskonstanten der Säuren können sehr verschieden sein, wie folgende Reihe von Säuren und Basen mit ihren „Affinitäten“ zeigt:

	K
Essigsäure CH_3COOH	0,0000180
Chloressigsäure CH_2ClCOOH	0,00155
Trichloressigsäure CCl_3COOH	1,21
Ammoniak NH_4OH	0,000023
Methylamin $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{OH}$	0,00050
Anilin $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Kohlensäure HCO_3H	$3040 \cdot 10^{-10}$
Schwefelwasserstoff HSH	$570 \cdot 10^{-10}$
Borsäure H_3BO_3	$17 \cdot 10^{-10}$
Blausäure CNH	$13 \cdot 10^{-10}$
Phenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$

Aus dem Massenwirkungsgesetz müssen wir noch eine andere chemisch sehr wichtige Folgerung ziehen. Die Dissoziation der Essigsäure erfolgt nach der Formel:



Die Massenwirkungsgleichung lautet für diese Reaktion:



Fügt man nun zu der reinen Essigsäurelösung einen Überschuß eines ihrer Ionen hinzu, z. B. Acetat-Ionen durch Zusatz von CH_3COONa oder H' -Ionen durch Zusatz von Säuren, so wird das Gleichgewicht gestört. Die rechte Seite obiger Gleichung wird zu groß, und damit K konstant bleiben kann, muß die Dissoziation zurückgehen. Vermischt man aber zwei Lösungen, in denen Salze mit einem gemeinsamen Ion gelöst sind, die aber in bezug auf dieses gemeinsame Ion gleich konzentriert sind, so beeinflussen sie sich gegenseitig nicht; solche Lösungen nennt man „isohydrisch“. Zwei zusammengegoßene Säurelösungen, die beide dem Massenwirkungsgesetz gehorchen, z. B. Essigsäure und Propionsäure, beeinflussen ihre Dissoziation gegenseitig nicht, d. h. sie sind isohydrisch, wenn ihre Konzentrationen umgekehrt proportional ihren Dissoziationskonstanten sind, wie eine einfache Rechnung ergibt.

Die Zurückdrängung der Dissoziation durch Hinzufügung gleichioniger Lösungen ist für viele chemische Fragen, besonders zur Begründung vieler analytischer Manipulationen sehr wichtig; erst durch die Dissoziationstheorie hat man die Notwendigkeit mancher chemischer Rezepte erklären können. So z. B. wird die Dissoziation der Essigsäure, die in normaler Lösung 0,4% beträgt, auf 0,0018% zurückgedrängt, wenn

¹⁾ Durch die in eckige Klammern gesetzten chemischen Symbole bezeichnet man vielfach die Konzentrationswerte, um das drucktechnisch unbequeme c mit einem längeren Index zu vermeiden.

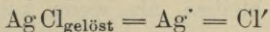
man so viel essigsäures Natron zusetzt, daß die Lösung auch in bezug auf dieses normal wird. Da die Stärke der Säure, d. h. die Intensität, mit der sie sich an chemischen Reaktionen beteiligt oder mit der sie andere Reaktionen katalytisch beschleunigt (z. B. Zuckerinversion Seite 112), bedingt ist durch die Konzentrationen der H⁺-Ionen, so wird die Essigsäure durch den Zusatz von NaCH₃COO schwächer. Ähnlich verhält es sich mit anderen Säuren und Basen, so wird z. B. die Fällung von ZnS durch H₂S verhindert, wenn man Säure zusetzt, weil durch den Überschuß von H⁺-Ionen die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs zurückgedrängt wird und somit S²⁻-Ionen verschwinden. Ähnlich wird die Fällung von Mg(OH)₂ mittels NH₃ verhindert, wenn man ein Ammoniaksalz hinzusetzt¹⁾. Ganz besonders wichtig ist die Zurückdrängung der Dissoziation bei Fällungsreaktionen. Wenn man Ag⁺ mit Cl⁻ fällt und genau so viel Cl⁻ hinzufügt, wie Ag⁺ vorhanden ist, so bleibt so viel Ag⁺ in der Lösung, wie der Löslichkeit des AgCl entspricht. Diese beträgt 0,000011 Mol, d. h. im Liter der gesättigten Lösung befinden sich 0,000011 · 108 = 1,2 mgr Ag. Man kann also durch Auswaschen des Niederschlages bei der Silberanalyse infolge der Löslichkeit des AgCl einen erheblichen Fehler verursachen. Für die Auflösungsreaktion des AgCl lautet die Massenwirkungsgleichung:

$$K [\text{AgCl}_{\text{fest}}] = [\text{AgCl}_{\text{gelöst}}] = 0,000011.$$

In dieser verdünnten Lösung kann man das AgCl als praktisch vollkommen dissoziiert ansehen, so daß man

¹⁾ Eine Reihe weiterer Beispiele werden wir in Band II kennen lernen.

unter Berücksichtigung der Dissoziation bekommt:

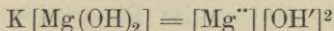


$$L = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1,1 \cdot 10^{-5})^2 = 1,21 \cdot 10^{-10}.$$

L nennt man das „Löslichkeitsprodukt“ des AgCl. Fügt man so viel KCl hinzu, daß die Lösung in bezug auf Cl⁻-Ionen normal wird, also [Cl⁻] = 1, so wird, da L konstant bleibt, die Konzentration der Ag-Ionen nur noch $1,2 \cdot 10^{-10}$ betragen, ein für die Analyse zu vernachlässigender Betrag. Aus diesem Grunde gibt man bei der Fällung KCl in Überschuß zu und wäscht mit Cl⁻-haltiger Lösung (verdünnter HCl) aus. Ein ähnlicher Grund veranlaßt den Analytiker bei Fällung von Sulfiden in vielen Fällen mit H₂S-Wasser auszuwaschen.

Mit PbCl₂ kann man diesen Vorgang leicht demonstrieren. Fügt man zu der gesättigten Lösung von PbCl₂ einige Tropfen konzentrierter NaCl-Lösung, so entsteht ein starker weißer Niederschlag von Bleichlorid, denn die Dissoziation wird zurückgedrängt, es entsteht mehr undissoziiertes PbCl₂, als der Löslichkeit desselben entspricht, welches somit ausfallen muß.

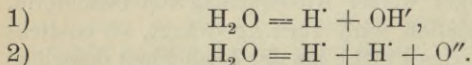
Unsere oben (S. 118) erwähnten Beispiele, Mg-Fällung mit NH₃ und Zn-Fällung mit H₂S, beruhen auf dem umgekehrten Vorgang. Durch Hinzufügung von einem Ammoniumsalz (NH₄⁺-Ionen) zu der NH₃-haltigen Mg⁺⁺-Lösung wird dem NH₃ ein Teil seiner Basennatur durch Zurückdrängung der Dissoziation geraubt, denn OH⁻-Ionen können mit NH₄⁺-Ionen nur in einer der Dissoziationskonstanten des NH₄OH entsprechenden Menge gleichzeitig vorhanden sein. Durch die Zufügung von NH₄⁺ verschwinden also OH⁻-Ionen, und dadurch wird in der Massenwirkungs-Gleichung:



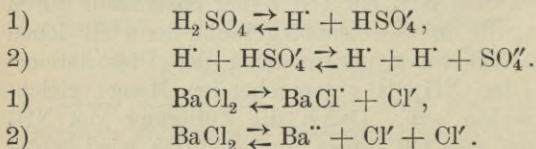
die rechte Seite zu klein, d. h. es muß sehr viel mehr Mg'' in Lösung bleiben, als wenn kein NH_4 -Salz zu- gegen ist.

Die quantitativen Verhältnisse erhält man, wenn man die Sachlage vom Standpunkte der Verteilung (S. 111) betrachtet. Fügt man zu einem Mg-Salz eine starke Base, z. B. NaOH, so verteilt sich das Anion des Mg-Salzes zwischen dem Na und dem schwächern Mg. Es wird also viel Magnesiumhydroxyd frei, welches dementsprechend ausfallen muß. Die in ihrer Stärke durch Ammoniumsalz geschwächte Base NH_4OH ist aber nicht imstande, das Mg aus seinem Salze auszutreiben.

Wir haben bisher nur die Dissoziationen betrachtet, die nur nach einer Gleichung stattfinden können. Es sind aber bei manchen Salzen zwei Dissoziationen möglich. Das wichtigste Beispiel ist das Wasser, welches nach den beiden Gleichungen dissoziiert:

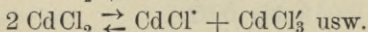
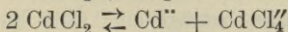
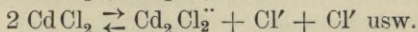
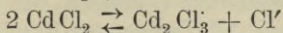
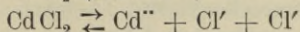
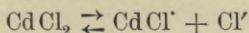


Die letztere Dissoziation ist aber viel kleiner oder, wie man das auch ausdrücken kann, die Dissoziationskonstante des zweiten H ist sehr viel kleiner als die des ersten. Ähnlich verhält es sich mit andern Stoffen, zum Beispiel:



Oft kommt es vor, daß zwei Moleküle sich addieren und dann eine stufenweise Dissoziation eintritt. So

sind beim CdCl_2 folgende Dissoziationen möglich:



Diese Polymerisation der Moleküle neben der Dissoziation ist die Ursache vieler Unregelmäßigkeiten gegenüber den Gesetzen der Lösungen, z. B. dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz.

Leitfähigkeit und Temperatur.

Die Temperatur hat einen großen Einfluß auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte und zwar ist der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit positiv, d. h. die Leitfähigkeit wächst mit wachsender Temperatur. Man muß zwei Einflüsse unterscheiden. Die Dissoziation geht bei den meisten Salzen durch Temperaturerhöhung zurück, wenn auch nur wenig, was eine Verkleinerung der Leitfähigkeit verursachen würde. Dagegen wird die Beweglichkeit der Ionen sehr erheblich erhöht, was einen vergrößernden Einfluß ausübt.

Bei den meisten Salzen in Wasser hat der Temperaturkoeffizient einen solchen Wert, daß es scheint, als ob die Leitfähigkeiten aller Lösungen bei -30°C . gleich Null werden. Da auch die Fluidität des Wassers (reziproker Wert der inneren Reibung) einer Temperaturformel gehorcht, so daß sie für -30° Null wird, so scheint der Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit von dem-

jenigen auf die innere Reibung des Wassers herzuführen.

Der Temperaturkoeffizient beträgt bei Zimmertemperatur bei verdünnten Lösungen von Salzen 0,02 bis 0,023, d. h. bei 1° Temperatur-Erhöhung wächst die Leitfähigkeit um 2 bis 2,3 %. Bei Säuren und einigen sauren Salzen beträgt er 0,009 bis 0,016, bei Ätzalkalien 0,019 bis 0,02.

Von der Konzentration ist der Temperaturkoeffizient wenig abhängig. Bei wachsender Konzentration nimmt er fast in allen Fällen zuerst ein wenig ab, um bei höheren Konzentrationen wieder zu wachsen. Bei einigen Salzen, z. B. den Chloriden und Nitraten von K und NH_4 , setzt sich die Abnahme bis zu konzentrierter Lösung fort¹⁾.

Dieser große Temperaturkoeffizient elektrolytisch leitender Stoffe erhält eine große Bedeutung bei festen Salzen. Dieselben leiten bei gewöhnlicher Temperatur äußerst wenig, bei höheren Temperaturen wächst die Leitfähigkeit und die geschmolzenen, flüssigen Salze gehören zu den besten Elektrolyten. Aber auch schon feste Stoffe, die hoch erhitzt sind, können erhebliche Leitfähigkeit aufweisen. Ein Beispiel dafür sind die Glühkörper der bekannten Nernst-Lampe.

Überführungsmessungen.

Wir betrachten zunächst einen binären Elektrolyten, z. B. NaCl . Lassen wir durch diesen die Elektrizitäts-

¹⁾ Ein klassisches Buch über das Leitvermögen von Elektrolyten ist dasjenige von Kohlrausch und Holborn, Verlag von Teubner, Leipzig; es enthält die Theorie der Leitfähigkeits- und Meßmethoden und ausgedehnte Tabellen.

menge Eins hindurchgehen, so teilen sich in den Elektrizitätstransport die beiden Ionen, und zwar, da die EMK, also der von den Elektroden auf sie ausgeübte Zug für beide derselbe ist ebenso wie ihre Konzentrationen, werden sie sich im Verhältnis ihrer Beweglichkeit in den Transport teilen. Nennen wir E' die vom Anion, und E die vom Kation transportierte Elektrizitätsmenge, so ist:

$$E' + E = E \quad \text{und} \quad E' : E = V : U,$$

worin U und V die Beweglichkeiten von Kationen und Anionen sind. Man erhält daraus:

$$E' : E = V : U + V \quad \text{und} \quad E' : E = U : U + V.$$

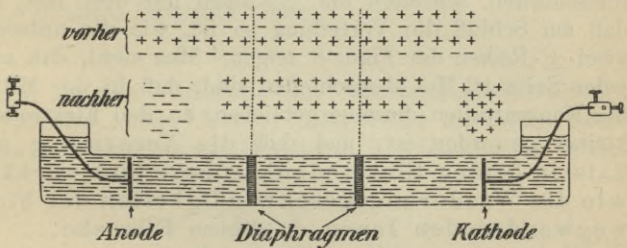


Fig. 8.

Die bei der Elektrolyse stattfindenden Erscheinungen werden leicht durch die Figur 8 verständlich. Ein Rohr, welches durch zwei Diaphragmen (Tonzelle oder Membran) in drei Teile geteilt ist, enthält rechts die Kathode, links die Anode. Überall befindet sich der Elektrolyt in der gleichen Konzentration, wie wir durch die obersten \pm -Zeichen angedeutet haben. Jedes \pm -Zeichen möge ein Gramm-Molekül Salz bedeuten, und

zwar die $+$ -Zeichen die Kationen, die $-$ -Zeichen die Anionen. Die Geschwindigkeiten mögen sich verhalten wie 3:5, und zwar möge das Kation das beweglichere Ion sein. Wir lassen 16 F ¹⁾ durch die Flüssigkeit gehen, wodurch an der Kathode 16 Mol Kation, an der Anode 16 Mol Anion abgeschieden werden. In den Elektrizitätstransport teilen sich nun die Ionen in dem Verhältnis ihrer Wanderungsgeschwindigkeit, also:

$$E' : E'' = 10 F : 6 F$$

$$E' : E = 10 F : 16 F$$

$$E' : E = 6 F : 16 F.$$

Während die $+$ -Ionen sämtlich um fünf Wegeinheiten fortschreiten, schreiten die $-$ -Ionen um drei fort, so daß am Schluß die Verteilung so ist, wie die unteren zwei \pm -Reihen der Figur 8 zeigen. Man sieht, daß auf jeder Seite 16 Mol abgeschieden sind, daß in der Mitte die Konzentration dieselbe geblieben, an den Elektroden kleiner geworden ist, und daß die Verarmung an Salz in beiden Elektrodenkammern sich verhält wie die Wanderungsgeschwindigkeiten der hinwegwandernden Ionen, in diesem Falle also:

Verarmung an der Kathode: Verarmung an der Anode = Wanderungsgeschwindigkeit des Anions: Wanderungsgeschwindigkeit des Kations = 3:5.

Den Wert $U:V$ erhält man also, wenn man eine bekannte Strommenge durch einen geeigneten Apparat schickt, und vor- und nachher die Konzentration in den Elektrodenkammern bestimmt. Die Konstanz der

¹⁾ Mit F bezeichnet man zu Ehren Faradays die Zahl 96 540 Coulombs, d. h. die Ladung eines Grammäquivalentes.

Lösung in der Mitte ist ein Beweis, daß die Messung nicht durch Diffusion gestört ist¹⁾).

Obige Berechnung trifft nur dann zu, wenn die Ionen abgeschieden werden und nicht in der Flüssigkeit verbleiben. Werden jedoch nicht die die Stromleitung besorgenden, sondern andere Ionen abgeschieden, so ist die Stoffmenge, die hätte abgeschieden werden müssen, nach dem Faradayschen Gesetz (S. 63 und 179) zu berechnen und von der gefundenen Konzentration abzuziehen, um die eigentliche, durch die Wanderung der Ionen hervorgerufene Verarmung zu ermitteln.

Ist die ursprüngliche Konzentration c , die Konzentration nach der Elektrolyse an der Kathode c' und an der Anode c'' , so daß die Verarmungen $c - c'$ und $c - c''$ sind, so ergibt sich:

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

$U : V$ ist das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen. Hittorf, der 1856 die ersten Überführungsversuche veröffentlichte, bezeichnete den Wert:

$$\frac{V}{U + V} = n$$

mit dem Namen „Überführungszahl des Anions“.

Da sich $\frac{V}{U + V}$ und $\frac{U}{U + V}$ zu eins ergänzen, so ist

$\frac{U}{U + V} = 1 - n$ die Überführungszahl des Kations.

Mit Hilfe dieses neuen Begriffes erhalten wir auf folgende Weise die wichtigsten Formeln der Leitfähig-

¹⁾ Genaueres über die Meßmethoden und über die Berechnung der Resultate s. Band II.

keit. Nennen wir η die Konzentration des Elektrolyten in Mol/ccm, α den Dissoziationsgrad, so daß $\alpha \eta$ die Konzentration der Ionen ist, so ist die spezifische Leitfähigkeit κ :

$$\kappa = \alpha \eta F (U + V).$$

Setzen wir wie auf S. 97:

$$l'_0 = FU \quad \text{und} \quad l''_0 = FV,$$

so wird:

$$\kappa = \alpha \eta (l'_0 + l''_0).$$

Nun ist die molekulare Leitfähigkeit $A = \frac{\kappa}{\eta}$, so daß wir erhalten:

$$A = \alpha (l'_0 + l''_0).$$

Bei äußerst großer Verdünnung ist $\alpha = 1$, folglich wird, wenn wir die für große Verdünnung geltende Molekularleitfähigkeit mit A_0 bezeichnen:

$$\begin{aligned} A_0 &= l'_0 + l''_0 & l'_0 &= n A_0 \\ & & l''_0 &= (1 - n) A_0. \end{aligned}$$

Dies ist wiederum der mathematische Ausdruck von Kohlrausch' Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen (S. 67 und 98).

Absolute Ionengeschwindigkeit.

Die Beweglichkeiten l' und l'' sind auf die Widerstandseinheit Ohm (S. 90) zurückgeführt worden. Um nun die im gewöhnlichen Geschwindigkeitsmaß (cm pro Sek.) ausgedrückten Beweglichkeiten U und V zu erhalten, die den Ionen in einem elektrischen Felde oder Potentialgefälle von der Intensität 1 Volt/cm zukommen¹⁾,

¹⁾ Wenn wir an zwei 1 cm voneinander entfernt stehenden Elektroden die Spannung 1 Volt legen, oder an Elek-

berücksichtigen wir, daß mit 1 g-Ion¹⁾ die Elektrizitätsmenge 96 540 wandert, da l_0 und l'_0 die Leitfähigkeiten bedeuten, d. h. Geschwindigkeit mal Ladung; dann ist:

$$96\,540 (U + V) = l_0 + l'_0.$$

Demnach erhalten wir aus den Beweglichkeiten l_0 und l'_0

die in $\frac{\text{cm}}{\text{Sekunde}}$ ausgedrückten Ionengeschwindigkeiten

U und V durch Multiplikation mit $\frac{1}{96\,540} = 0,00001036$.

Man fand für unendliche Verdünnung folgende absolute Wanderungsgeschwindigkeiten U und V bei 18°:

U	von K'	= 0,000669	cm
U	„ NH ₄ '	= 0,000667	„
U	„ Na'	= 0,000450	„
U	„ Li'	= 0,000346	„
U	„ Ag'	= 0,000559	„
U	„ H'	= 0,003415	„
V	„ Cl'	= 0,000677	„
V	„ NO ₃ '	= 0,000640	„
V	„ ClO ₃ '	= 0,000570	„
V	„ OH'	= 0,001802	„

Man kann die Kraft berechnen, die nötig ist, um einem Ion die Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde zu erteilen. Diese Kraft ist von der Größenordnung 10¹⁰, d. h. es sind 10 000 Millionen kg Kraft dazu nötig. Diese ungeheure Kraft ist verständlich, wenn man bedenkt, daß das Absetzen fein verteilter Nieder-

troden, die 2,2 cm voneinander entfernt stehen, zwei Daniell-Elemente von der Spannung 2,2 Volt, so haben wir das Potentialgefälle 1 Volt/cm.

¹⁾ Der Ausdruck „g-Ion“ wird häufig statt „Äquivalentgewicht des Ions“ gebraucht.

schläge oft. sehr lange Zeit in Anspruch nimmt, wegen der großen Reibung, die sie auf ihrer Wanderung zum Boden erleiden. Es ist also nicht wunderbar, daß die Reibung der sehr viel kleineren Ionen eine so kolossale ist. — Die Geschwindigkeiten der Ionen sind einer direkten experimentellen Messung zugänglich nach einem Verfahren, das von Wetham und Masson und später von Abegg und Steele ausgearbeitet ist. Die Messungen bestätigen obige Rechnungen glänzend ¹⁾.

Dielektrizitätskonstante.

Zwei entgegengesetzt elektrisch geladene Körper ziehen sich gegenseitig an, und zwar ist für die Größe der Anziehung die Natur des Mediums maßgebend, in welchem sich die beiden geladenen Körper befinden. Ist k die Anziehung im Vakuum und k' dieselbe in einem anderen Medium, so nennt man

$$DC = \frac{k}{k'}$$

die „Dielektrizitätskonstante“ dieses Mediums. Man bezeichnet sie allgemein mit DC . Für das Vakuum ist $DC = 1$, in Wasser ist die Anziehung 80 mal so klein, für Wasser ist also $DC = 80$. Die DC der Gase ist nur ganz wenig über 1.

Die Kapazität eines Kondensators, d. h. diejenige Elektrizitätsmenge, die nötig ist, um die beiden Metallplatten eines Kondensators auf die Potentialdifferenz 1 Volt zu laden, ist um so größer, je größer die Dielektrizitätskonstante des Mediums ist, in welchem der Kon-

¹⁾ Genaueres siehe darüber im nächsten Band.

densator sich befindet. Ist die Kapazität in Luft = c , so beträgt sie cDC in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante DC .

Aus der Theorie der elektrischen Schwingungen folgt, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen in Drähten der Quadratwurzel aus der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums umgekehrt proportional ist.

Aus diesen Gesetzen ergeben sich die Meßmethoden für die Dielektrizitätskonstante. Man mißt die Elektrizitätsmenge, die zur Ladung eines Kondensators nötig ist, und zwar am besten mit Hilfe der Wheatstoneschen Brücke; oder man bestimmt den Nadelausschlag eines Quadranten-Elektrometers, einmal in Luft und einmal in dem betreffenden Medium, und ermittelt so den Unterschied der anziehenden Kraft zwischen Nadel und Quadranten. Schließlich hat Drude eine Methode ausgearbeitet, die auf der Bestimmung der Wellenlänge in Drähten beruht. Eine Reihe von Zahlen solcher Stoffe, die als Lösungsmittel für Elektrolyte von Bedeutung sind, geben wir im nächsten Bande. Dort findet man auch Genaueres über die Meßmethoden.

V. Kapitel.

Elektromotorische Kraft und elektrochemische Stromerzeugung.

Einleitung.

Zur Erklärung der hier auftretenden Begriffe wollen wir uns eines Bildes bedienen, welches das Verständnis wesentlich erleichtert, wenn auch der darin liegende

Vergleich, wie alle Vergleiche, nicht ganz zutreffend ist. Wir denken uns eine luftdicht schließende, in sich geschlossene Röhre, die mit Luft gefüllt sein möge. An einem Punkte derselben, z. B. am Punkte A der Figur 9, möge sich eine pumpenartige Vorrichtung befinden, der auf seiner einen Seite

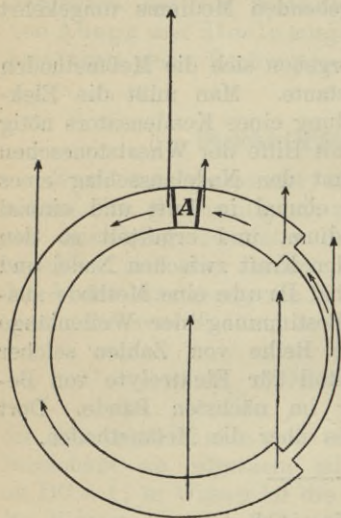


Fig. 9.

Luft einsaugt, an der andern ebensoviel Luft auswirft. Dadurch entsteht rechts ein luftverdünnter Raum und links erhöhter Luftdruck.

Diesen Druckunterschied sucht die Luft dadurch auszugleichen, daß sie in der Röhre von links nach rechts fließt. Der Ventilator sucht andererseits die seiner Kraft entsprechende Druckdifferenz aufrecht zu erhalten und so stellt sich ein stationärer Zustand ein, so daß ebensoviel Luft durch die Röhre von links nach

rechts fließt, wie durch den Ventilator von rechts nach links geschafft wird. Zwischen rechts und links, längs der Röhre, nimmt der Luftdruck allmählich ab, wie in der Figur 9 durch die Länge der aufrechtstehenden Pfeile angedeutet ist. An dem engen Teile der Röhre, wo die Luft einen größeren Widerstand findet, ist

auch die Abnahme des Luftdrucks eine größere. Schließt man die Röhre an irgend einer Stelle und unterbricht so den Luftstrom, so arbeitet der Ventilator noch eine kleine Weile und schafft dabei so viel Luft von links nach rechts hindurch, bis der Druckunterschied in beiden Enden der Röhre genau so groß ist, wie die treibende Kraft des Ventilators.

Wir nehmen nun statt der Röhre einen Draht, durch den die Elektrizität zu „fließen“ vermag, und ersetzen den Ventilator durch eine Elektrizitätspumpe, die auf der einen Seite positive Elektrizität einsaugt, auf der anderen auswirft (oder was dasselbe ist, auf der ersten Seite negative Elektrizität, auf der anderen positive auswirft). Als Pumpe kann uns hier ein galvanisches Element oder eine magnetelektrische Maschine dienen. Wie dort die Luftmenge und somit der Luftdruck links erhöht und rechts erniedrigt wurde, so wird hier links der Elektrizitätsdruck oder das „elektrische Potential“ erhöht und links erniedrigt. Die Elektrizität sucht die so entstandene „Potentialdifferenz“ auszugleichen, indem sie im Draht von links nach rechts hinüberfließt, während das Element andererseits an seinen Enden die seiner „elektromotorische Kraft“ entsprechende Potenzialdifferenz aufrecht zu erhalten sucht. Von dem linken Pol des Elementes längs des Drahtes bis zum rechten Pol nimmt das Potential allmählich ab (Fig. 10), und zwar da am schnellsten, wo die Elektrizität die größte Reibung zu überwinden hat, wo also der Widerstand des Stromkreises am größten ist. Schneiden wir den Draht an irgend einer Stelle durch, so daß keine Elektrizität mehr überfließen kann, so arbeitet das Element noch eine kleine Weile weiter, aber nur so lange, bis die Potentialdifferenz an den

beiden Drahtenden so groß ist wie die elektromotorische Kraft des Elementes. Die Elektrizitätsmenge, die dazu nötig ist, nennt man die „Kapazität“ der Drahtenden; die Kapazität ist gleich 1, wenn ein Coulomb nötig ist, um eine Potentialdifferenz von 1 Volt zu erzeugen. Die elektrische Kapazität der Drahtenden deckt sich bei oben benutztem Vergleich mit dem Fassungsvermögen, d. h. Volumen der Röhrenden.

Ist der Leitungsdraht geschlossen, so daß Elektri-

zität fließt, so herrscht für jedes Stück desselben das Ohmsche Gesetz (S. 89) $\varepsilon = iw$, wo ε den Potentialunterschied an den Enden des Stückes, i die in der Zeiteinheit hindurchfließende Elektrizitätsmenge, d. i. die Stromstärke, und w den Widerstand des Stückes bedeuten. Nennen wir in Fig. 10 P_ε das elektrische Potential links und $P_{-\varepsilon}$ rechts bei offenem „Stromkreis“, so daß

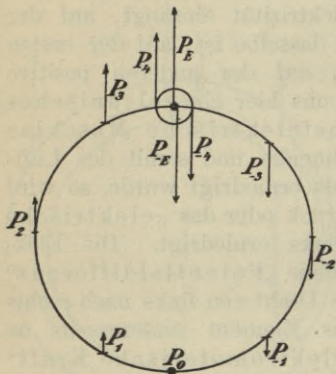


Fig. 10.

$P_\varepsilon - P_{-\varepsilon}$ die EMK (elektromotorische Kraft) des Elementes ist, so nimmt längs des Drahtes das Potential von P_ε bis $P_{-\varepsilon}$ ab, wenn wir Strom fließen lassen. Wir nennen ferner an den verschiedenen Stellen des Drahtes die Potentiale $P_\varepsilon P_4 P_3 P_2 P_1 P_0 P_{-1} P_{-2} P_{-3} P_{-4} P_{-\varepsilon}$ und deuten ihre Größe durch die Länge der Pfeile an. Mit P_0 bezeichnen wir das ursprünglich elektrische Potential des Drahtes, bevor das Element in Wirksamkeit trat,

und durch die Richtung der Pfeile deuten wir an, ob das Potential kleiner (\downarrow) oder größer (\uparrow) ist als P_0 .

Messen wir bei geschlossenem Stromkreise die Potentialdifferenz an den Polen des Elementes (in Fig. 10 bei P_4 und P_{-4}), so erhalten wir schon nicht mehr die eigentliche EMK des Elementes $P_\varepsilon - P_{-\varepsilon}$, da innerhalb des Elementes schon von derselben ein Teil aufgezehrt wird, und zwar ist der Spannungsverlust im Element, wie in allen anderen Teilen des Stromkreises, $\varepsilon_i = iw_i$, wo w_i der innere Widerstand ist. Messen wir jedoch bei geöffnetem Stromkreise, wo also $i = 0$ ist, da ist auch $\varepsilon_i = 0$, und wir erhalten die wirkliche EMK des Elementes $P_\varepsilon - P_{-\varepsilon}$. Das Element befördert denn so viel $+$ -Elektrizität in den linken und so viel $-$ -Elektrizität in den rechten Draht, bis die beiden Drahtenden die Potentialdifferenz $P_\varepsilon - P_{-\varepsilon}$ haben. Die dazu nötige Strommenge ist um so größer, je größer die Kapazität der Drahtenden ist. Wir erhalten bei der Messung der EMK eines Elementes dieselbe nur dann genau, wenn wir ohne Strom messen; ziemlich genau, wenn der Strom sehr klein ist, weshalb man den Widerstand der Spannungsmesser sehr groß macht; viel zu klein, wenn wir nennenswerten Strom dabei entnehmen, und zwar wird der Fehler um so größer, je größer der innere Widerstand des Elementes, oder richtiger der Widerstand zwischen den Punkten, wo wir unser Meßinstrument ansetzen, ist.

Berührungselektrizität.

Eine solche pumpenartige Vorrichtung, welche Elektrizität von einer Seite zur anderen schafft, ist stets dann vorhanden, wenn sich zwei verschiedene Sub-

stanzen berühren (Berührungselektrizität), und zwar bildet die Trennungsfläche diese Vorrichtung. Durch diese wird positive Elektrizität dem einen Material entzogen und auf dem andern abgelagert, oder was dasselbe ist, das eine Material wird positiv, das andere negativ elektrisch. Zweifellos sind es chemische Reaktionen, die diese Berührungselektrizität veranlassen, doch ist die Natur derselben noch nicht in allen Fällen festgestellt. Jedenfalls ist die dabei chemisch umgesetzte Stoffmenge so gering, daß auch die dabei in Bewegung geratenden Elektrizitätsmengen nur sehr klein sind.

Bekannt ist, daß dadurch, daß man einen Stoff mit einem andern reibt, beide elektrisch werden (Reibungselektrizität). Reibt man Siegellack mit Wolle, so wird die Wolle positiv, reibt man Glas mit Seide, so wird die Seide negativ elektrisch.

Ein einfaches, ausnahmslos gültiges Gesetz über Berührungselektrizität ist bisher nicht gefunden worden, man hat aber eine Spannungsreihe aufgestellt, in der immer ein in dieser Reihe voranstehender Körper, mit einem der folgenden gerieben, positiv elektrisch wird, und zwar ist die Elektrizitätserzeugung um so merklicher, je weiter die Stoffe voneinander stehen. Eine solche Reihe ist:

Glas, Wolle, Seide, Holz, Metall, Bernstein, Hartgummi, Schwefel, Schellack, Siegellack.

In bezug auf die Berührungselektrizität scheint ein von Coehn gefundenes Gesetz Gültigkeit zu haben, nach welchem bei zwei sich berührenden Stoffen derjenige positiv elektrisch wird, der die größere Dielektrizitätskonstante (S. 128) hat.

Da die Berührungs- und Reibungselektrizität wegen der kleinen dabei ins Spiel tretenden Elektrizitätsmengen

in der Chemie keine bedeutende Rolle spielt, so beschränken wir uns auf die Erwähnung eines hierher gehörigen Faktums, welches in neuester Zeit eine technische Rolle zu spielen beginnt. Wenn man fein verteilte Substanzen, z. B. Glaspulver oder Niederschläge, Farbstoffe, Torf und dergleichen, in Wasser suspensiert hat und setzt zwei mit einer Elektrizitätsquelle verbundene Elektroden hinein, so werden die sich negativ ladenden Stoffteilchen von der positiven Elektrode angezogen und setzen sich auf ihr ab. Man nennt die Wanderung der Stoffteilchen „Endosmose“ oder „Kataphorese“. Sendet man einen Strom durch Torfschlamm, so wandert das sich positiv ladende Wasser zum negativen Pol, eine Methode zur Entwässerung von Torf. Umgekehrt muß Wasser, welches durch ein poröses Diaphragma gepreßt wird, auf seinem Wege die angenommene positive Elektrizitätsmenge mitnehmen, wodurch ein elektrischer Strom erzeugt wird.

Galvanische Stromerzeugung.

Will man (abgesehen von den magnetelektrischen Maschinen) größere Elektrizitätsmengen gewinnen, so muß man eine Vorrichtung treffen, in der große Stoffmengen in einer Art zur chemischen Reaktion gelangen, daß die dabei frei werdende chemische Arbeit in elektrische umgewandelt wird. Dies leisten uns die galvanischen Elemente.

Die ersten Versuche von Galvani, der sich mit den Zuckungen eines präparierten Froschnervs unter dem Einfluß elektrischer Funkenentladungen beschäftigte, ergaben, daß auch ohne äußere Elektrizität Zuckungen auftraten, wenn zwei Metallstücke sich untereinander

und gleichzeitig den Froschnerv berührten. Galvani schrieb dies fälschlicherweise einer dem Nerv selbst inwohnenden elektrischen Kraft zu. Volta fand dann aber, daß die Zuckungen ausblieben, wenn dasselbe Metall den Froschnerv an zwei Stellen berührte, daß vielmehr zwei verschiedene Metalle nötig seien. Seine klassischen Versuche ergaben weiter, daß zur Erzeugung der Elektrizität zwei Metalle und eine einfache Salzlösung genügten. Er suchte die die Elektrizität erzeugende Kraft in der Berührung der beiden Metalle, fand aber, daß eine Reihe von aneinander geschalteten

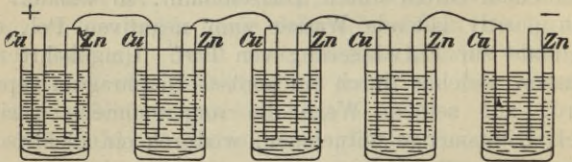
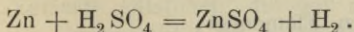


Fig. 11.

Metallen ohne Feuchtigkeit keinen Strom zu erzeugen vermögen, obgleich sie sich gegeneinander elektrisch laden. Er baute darauf die nach ihm benannte Volta'sche Säule, indem er je eine Cu- und Zn-Platte aufeinander legte und zwischen diese Metallpaare ein Stück mit Kochsalz angefeuchtetes Filz legte. Er erhielt so an dem einen Ende seiner Säule ein starkes positives, an dem andern Ende ein entsprechendes negatives Potential. Die Elektrizitätserzeugung geschieht durch Reaktion zwischen der Flüssigkeit und dem Zn, welches oxydiert wird. Diese Säulen verlieren sehr schnell bei Benutzung ihrer Kraft, ebenso wie das folgende, erste Element.

Volta setzte in eine Anzahl von Bechergläsern je eine Zink- und eine Kupferplatte, füllte die Gläser mit schwacher Schwefelsäure und verband durch Drähte je eine Zinkplatte mit je einer Kupferplatte, wie Figur 11 zeigt. Die Kraft dieser Batterie schwächt sich schnell ab, weil auf dem Cu Wasserstoff entwickelt wird. Die stromliefernde Reaktion in der Kette ist:



Um den Wasserstoff zu vermeiden, bildete Daniell eine Kombination von zwei Flüssigkeiten mit zwei Metallen, das berühmte Daniell-Element. In einem größeren Becherglase steht eine kleinere poröse Tonzelle, umgeben von einer Zinksulfatlösung, in die ein Zinkstab oder Zinkzylinder taucht. Innerhalb der Tonzelle befindet sich Kupfersulfatlösung und ein Kupferstab, ähnlich wie die Figur 12 zeigt¹⁾. Verbindet man die beiden Metalle durch einen Draht, so fließt positive Elektrizität im Draht vom Kupfer zum Zink. Die im

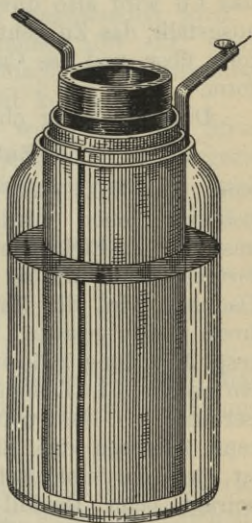
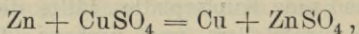


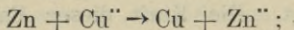
Fig. 12.

¹⁾ Fig. 12 zeigt ein dem Daniellelement ähnlich angeordnetes „Bunsenelement“, bei dem in der Tonzelle eine Kohleelektrode in HNO_3 steht. Über die Reaktion in demselben s. Bd. II, in welchem noch andere Elementenformen beschrieben werden.

Daniell-Element stattfindende Reaktion ist:

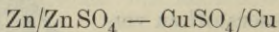


oder in Ionenform geschrieben:



das Cu wird also durch das Zn aus seiner Salzlösung ausgefällt, das Zn geht aus der Metallform in die Ionenform über, und das Cu aus der Ionenform in die Metallform.

Die Anordnung obigen Elementes:



zeigt, daß links positive Ionen in Lösung gehen, rechts positive Ionen niedergeschlagen werden, wodurch aus der Zn-Elektrode ebensoviel positive Elektrizität fortgenommen, wie an die Cu-Elektrode abgegeben wird. Dadurch wird die Zn-Elektrode negativ, die Cu-Elektrode positiv geladen, bis die elektrostatische Anziehung resp. Abstoßung zwischen den Elektroden und den Ionen ein weiteres in Lösung gehen und weitere Abscheidung verhindert. Das tritt ein, wenn die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden ebenso groß geworden ist, wie die motorische Kraft der Reaktion. Dieselbe beträgt beim Daniell-Element 1,1 Volt, folglich ist auch die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden 1,1 Volt.

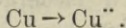
Sowie wir nun aber die beiden Elektroden durch einen Draht leitend verbinden, so gleichen sich die beiden Elektrizitätsarten durch den Draht hindurch aus, die Reaktion sucht ihrerseits wieder die Elektroden auf das Potential 1,1 Volt zu laden, und es entsteht so ein kontinuierlicher elektrischer Strom durch den Draht vom Kupfer zum Zink.

Berechnung der EMK.

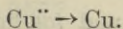
Eine Berechnung der elektromotorischen Kraft chemischer Reaktionen ist nur in solchen Fällen möglich, wo der Vorgang reversibel (siehe S. 19) vor sich geht, das heißt, wenn die chemische Energie vollständig und ohne Verlust in elektrische umgewandelt wird.

Die Richtigkeit der Berechnung hört auf, sowie durch Isolationsfehler oder chemische Nebenreaktionen Verluste entstehen, die wir nicht kennen.

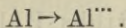
Reversibilität ist vorhanden, wenn man den Strom liefernden chemischen Vorgang jeder Zeit durch genau dieselbe elektrische Arbeit rückgängig machen kann, die er geliefert hat. Reversibel ist z. B. der Vorgang an der Kupfer-Elektrode in CuSO_4 -Lösung. Senden wir Strom in einer Richtung durch die Elektrode, so wird Cu aufgelöst nach der Gleichung:



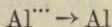
Senden wir dagegen den Strom in umgekehrter Richtung, so wird Cu niedergeschlagen nach der Gleichung:



Nicht reversibel ist zum Beispiel die Auflösung von Aluminium in wässriger Lösung nach der Gleichung:



Senden wir nämlich Strom in umgekehrter Richtung, so findet nicht die Reaktion



statt, denn Al läßt sich aus wässriger Lösung elektrolitisch nicht ausfällen, sondern statt seiner werden die H^+ -Ionen des Wassers entladen.

Wie wir auf Seite 17 sahen, läßt sich eine Beziehung aufstellen zwischen der EMK (elektromotorischen Kraft) einer Reaktion und ihrer Wärmetönung (vgl. Seite 15). Wenn die dort entwickelte Formel:

$$A = q + T \frac{dA}{dT}$$

sich bei einer Reaktion als richtig erweist, so ist das ein Zeichen, daß unsere Versuchsanordnung der Forderung der Reversibilität genügt. Um aus dieser Gleichung auf elektrisches Maß überzugehen, erinnern wir uns (S. 64), daß beim Umsatz von einem Äquivalent der Stoffe 96540 Coulombs entstehen. Sind die Stoffe, wie im Falle des Daniell-Elements das Cu und Zn, zweiwertig, so werden $2 \cdot 96540$ Coulombs überführt. Bei Durchgang von $2 \cdot 96540$ Coulombs werden 65,6 g Zn aufgelöst und 63,6 g Cu niedergeschlagen. Die dabei geleistete Arbeit ist aber nach Seite 12 gleich Strommenge mal Spannung E:

$$A = 96540 \cdot n \cdot E$$

(n ist die Wertigkeit) und folglich:

$$E = \frac{q}{96540 n} + T \frac{dE}{dT}.$$

Das ist die berühmte Gibbs-Helmholtzsche Formel; ein Beispiel haben wir schon auf Seite 18 gegeben.

Ein anderer Weg zur Berechnung der EMK chemischer Reaktionen ist die van't Hoff'sche Energiegleichung auf Seite 40. Das Cu wird aus der CuSO_4 -Lösung so lange ausgefällt, bis Gleichgewicht erreicht wird. Nennt man die Konzentration der Cu-Ionen im Element c_2 , die der Zn-Ionen c_1 , und sind nach

Erreichung des Gleichgewichts (wobei fast alles Cu ausgefällt wird) die Konzentrationen von Zn^{++} und Cu^{++} c_{o_1} und c_{o_2} , so lautet die van't Hoff'sche Arbeitsgleichung

$$A = RT \ln \frac{c_{o_1} c_2}{c_{o_2} c_1}.$$

Ist n die Wertigkeit unserer Reaktion (in diesem Falle $n = 2$), so erhalten wir

$$n \cdot 96540 E = RT \ln \frac{c_{o_1} c_2}{c_{o_2} c_1}.$$

Einsetzung des Zahlenwertes von R in Watt-Sek. = 8,3167 (s. S. 11) und Umwandlung des natürlichen (\ln) in den Briggschen Logarithmus (\log) durch Multiplikation mit 2,3026 ergibt:

$$n \cdot 96540 E = 8,3167 \cdot 2,3026 T \log \frac{c_{o_1} c_2}{c_{o_2} c_1}$$

$$E = \frac{0,0001983}{n} T \log \frac{c_{o_1} c_2}{c_{o_2} c_1},$$

oder für Zimmertemperatur ($T = 273 + 18^\circ$):

$$E = \frac{0,0577}{n} \log \frac{c_{o_1} c_2}{c_{o_2} c_1}.$$

In der Formel stehen ursprünglich die aktiven Massen der an der Reaktion beteiligten festen Metalle; da dieselben aber konstant (S. 45) sind, heben sie sich heraus.

Die Werte c_{o_1} und c_{o_2} nennt man die Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktion. Man kann sie chemisch ermitteln, indem man die Reaktion so lange verlaufen läßt, bis sie von selbst aufhört, und die Konzentration dann bestimmt. In den meisten Fällen sind aber unsere chemischen Bestimmungsmethoden nicht fein genug, da viele Reaktionen bis zum fast

völligen Verschwinden des einen Stoffes verlaufen. Man kann das Verhältnis der Konzentrationen, $\frac{c_{O_1}}{c_{O_2}}$, aber meist elektrisch bestimmen, indem man die EMK bei irgendwelchen bekannten Konzentrationen c_1 und c_2 mißt und durch Einsetzen derselben in die Formel das Verhältnis $\frac{c_{O_1}}{c_{O_2}}$ ermittelt.

Beispiel: Macht man die Konzentrationen von Cu^{++} und Zn^{++} im Daniell-Element = 1, oder überhaupt nur gleich, so daß $c_1 = c_2$ wird, so heben sich c_1 und c_2 aus unserer Gleichung heraus und wir erhalten:

$$E = \frac{0,0577}{n} \log \frac{c_{O_1}}{c_{O_2}}$$

Messungen ergeben: $E = 1,1$ Volt, so daß $\log \frac{c_{O_1}}{c_{O_2}} = 38$, also $\frac{c_{O_1}}{c_{O_2}} = 10^{38}$ wird. Das heißt, wenn wir Zn mit

$CuSO_4$ zusammenbringen, so verläuft die Reaktion der Cu-Fällung so lange, bis die Konzentration der entstandenen Zn^{++} -Ionen 10^{38} mal so groß ist, als die der übrig bleibenden Cu^{++} -Ionen. Für den Analytiker ist diese Ausfällung absolut quantitativ, theoretisch ist aber der Rest von größter Bedeutung, denn sonst würde die Energie dieser Reaktion unendlich groß werden.

Als zweites Beispiel berechnen wir die EMK eines Daniell-Elementes, in welchem:

$$c_1 = 1 \quad \text{und} \quad c_2 = 0,001$$

ist. Wir haben:

$$E = 0,029 \log 10^{38} \frac{c_2}{c_1}$$

$$E = 1,1 + 0,029 \log 0,001 = 1,013.$$

Auf ähnliche Weise können wir, wenn wir die EMK bei irgend einer Konzentration kennen, dieselbe für alle anderen Konzentrationen berechnen.

Den Werten c_{o_1} und c_{o_2} hat Nernst den Namen „elektrolytische Lösungstension“ gegeben, der aus einer anderen, elektrisch anschaulicheren Ableitung der van't Hoff'schen Formel entstanden ist.

Nernstsche Formel.

Jeder Stoff hat das Bestreben, aus dem Zustand, in welchem er sich gerade befindet, in einen anderen Zustand überzutreten. Dieses Bestreben, seinen augenblicklichen Verhältnissen zu entfliehen, nennt man „Fugazität“. So hat z. B. das flüssige Wasser das Bestreben, in Dampfform, und der Dampf umgekehrt das Bestreben, in den flüssigen Zustand überzugehen, d. h. sich zu kondensieren. Überwiegt das erste Bestreben, so findet tatsächlich eine Verdampfung statt. Die Fugazität ist abhängig von der Temperatur, aber bei konstanter Temperatur stets um so größer, je größer die Konzentration, oder beim Kondensieren des Dampfes, je größer die Dampfdichte ist. Bringt man ferner z. B. festes, lösliches Salz mit Wasser zusammen, so hat ersteres das Bestreben, in den gelösten Zustand überzugehen. Die Konzentration des festen Stoffes ist aber konstant (s. S. 45), folglich ist auch die Fugazität des Salzes aus dem festen Zustand konstant. Andererseits hat das schon gelöste Salz das Bestreben, aus der Lösung auszutreten, und zwar ein um so größeres, je größer die Konzentration der Lösung ist. Die treibende Kraft der Auflösung des Salzes ist nun gleich der Differenz beider Fugazitäten, also um so

kleiner, je größer die Konzentration in der Lösung schon ist. Schließlich wird die Konzentration der Lösung so groß, daß das Austrittsbestreben aus ihr gleich dem Auflösungsbestreben wird, die Reaktion hört auf, und man nennt bekanntlich eine solche Konzentration gesättigt („die Lösung ist an dem betreffenden Salz gesättigt“). Ist die Konzentration zu groß (die Lösung also „übersättigt“), so ist das Austrittsbestreben größer als das Auflösungsbestreben und die Reaktion geht umgekehrt vor sich.

Ganz ähnlich verhält es sich mit den Metallen. Sie haben das Bestreben, in die Ionenform überzugehen, und zwar ist dasselbe konstant, solange festes Metall vorhanden ist, weil die aktive Masse (oder Konzentration) des festen Metalls konstant ist. Andererseits haben die Ionen das Bestreben, in die feste Metallform überzugehen, und dieses ist um so größer, je größer die Ionenkonzentration ist. Wir bezeichnen das erstere mit dem Ausdruck „Lösungstension“, P_{Cu} , P_{Zn} , P_{Ag} usw., die Entionisierungstendenz (Bestreben aus der Ionenform auszutreten) soll im folgenden mit p bezeichnet werden. Sie ist aber nichts anderes als der osmotische Druck der Metallionen. Beide laufen darauf hinaus, die Lösung verdünnter zu machen.

Wie bei der Auflösung eines Salzes findet auch hier tatsächlich eine Ausfällung resp. Auflösung statt, je nachdem, ob p oder P größer ist, aber — und darin liegt der wesentliche Unterschied — die Metalle können nur als positiv geladene Ionen in Lösung gehen oder ausfallen, nehmen also positive Elektrizität mit sich. Infolgedessen wird durch den Übergang des Metalls von einem Zustand in den andern das zurückbleibende resp. entstehende Metall negativ resp. positiv geladen,

und die so entstehende elektrostatische Ladung verhindert infolge Anziehung resp. Abstoßung dann eine weitere Ausfällung oder Auflösung des Metalls.

Es sind folgende drei Fälle möglich, die durch die Figur 13 bis 15 dargestellt werden. Ist $P > p$, so gehen spurenweise Metallionen in Lösung, und das Metall bleibt negativ geladen zurück. Ist $P < p$, so werden spurenweise Ionen niedergeschlagen, sie geben ihre positive Ladung an das Metall ab, so daß das Metall positiv wird, und die Flüssigkeit negativ geladen zurückbleibt. Ist $P = p$, so geschieht nichts dergleichen.

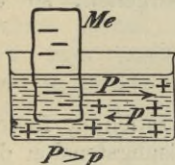


Fig. 13.

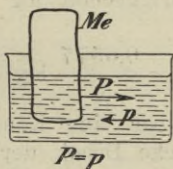


Fig. 14.

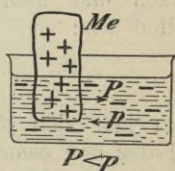


Fig. 15.

Erreichen wir durch einen Kunstgriff, den wir gleich kennen lernen, daß die Elektrizität aus dem Metall und aus der Flüssigkeit abgeleitet wird, so verschwindet der hindernde Einfluß der elektrostatischen Ladung und im Falle der Figur 13 kann das Metall in größerer Menge in Lösung gehen, im Falle der Figur 15 kann eine erhebliche Abscheidung stattfinden.

Diese beiden von selbst verlaufenden Vorgänge können nun ein bestimmtes Quantum Arbeit liefern. Wenn ein Stoff von dem Druck P auf den Druck p sinkt, so können wir daraus nach Seite 29 die Arbeit:

$$A = RT \ln \frac{P}{p}$$

gewinnen. Da die Auflösung oder Ausfällung von einem Äquivalent Metall nach Seite 64 mit 96540 Coulombs verbunden ist, und diejenige eines Mols Metall, dessen Wertigkeit n ist, mit $n \cdot 96540$ Coulombs, und da ferner die zu gewinnende Arbeit gleich ist dem Potentialgefälle E multipliziert mit der Elektrizitätsmenge, so erhalten wir:

$$n \cdot 96540 E = RT \ln \frac{P}{p}$$

Rechnen wir dies wieder wie auf Seite 141 für Zimmertemperatur um, indem wir für R seinen Wert einsetzen und zum Briggschen \log übergehen, so erhalten wir:

$$E = \frac{0,0577}{n} \log \frac{P}{p}$$

Nun läßt sich offenbar eine Konzentration c_0 finden, bei der der osmotische Druck der Lösungstension des betreffenden Metalls gerade die Wage hält, so daß der Fall der Figur 14 eintritt. c_0 gehört also zu dem Druck P und c sei diejenige Konzentration, bei welcher der osmotische Druck p ist. Dann wird $c_0 : c = P : p$, und

$$E = \frac{0,0577}{n} \log \frac{c_0}{c}$$

E ist die elektromotorische Kraft, mit welcher das Metall bei der Konzentration c in Lösung zu gehen strebt, und

$$E_1 = \frac{0,0577}{n} \log c_0$$

ist die elektromotorische Kraft in einer Lösung, in welcher die betreffenden Metallionen die Konzentration $c = 1$ haben (ein Mol/Liter). E_1 nennt man das „elektrolytische Potential“ des Metalls.

Ändern wir die Konzentration des Metallions um eine Potenz von 10, so ändert sich der Potential bei Zimmertemperatur um $0,058/n$ Volt.

Wir kombinieren nun zwei Systeme, jedes bestehend aus einem Metall in seiner Lösung, und trennen die beiden Flüssigkeiten durch eine poröse Tonzelle, die die einfache Diffusion erschwert, aber nicht die Stromleitung verhindert. Wir erhalten dann folgendes Bild (Figur 16): das Metall I läßt sich negativ, weil seine Lösungstension P_1 größer ist als der osmotische Druck p_1 der Metallionen

in der Lösung, das andere Metall II läßt sich positiv, weil p_2 größer ist als P_2 . Es entsteht dadurch zwischen den beiden Metall-

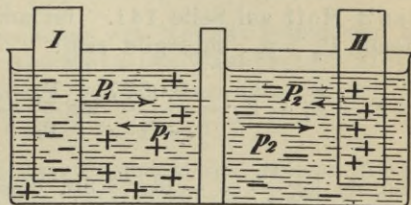


Fig. 16.

gewisse Potentialdifferenz. Wenn wir nun die Metalle einen Moment durch einen Metalldraht leitend verbinden, so gleichen sich die Ladungen aus. Die elektrostatisch hindernde Kraft fällt fort, und das Metall I kann wieder spurenweise in Lösung gehen, II ausfallen, bis die dadurch wieder entstehende elektrostatische Kraft wieder die weitere Reaktion hindert. Lassen wir die Metallverbindung bestehen, so fließt Strom durch den Draht, Metall I wird fortwährend aufgelöst, Metall II fortwährend niedergeschlagen. Eine solche Kombination ist z. B. das Daniell-Element (Seite 137).

Welche Arbeit kann nun ein solches Element leisten, und welches ist seine EMK = E ? Offenbar ist:

$$E = E_1 - E_2 = \frac{0,0577}{n_1} \log \frac{P_1}{p_1} + \frac{0,0577}{n_2} \log \frac{p_2}{P_2}.$$

Sind die Wertigkeiten gleich ($n_1 = n_2 = n$), wie im Falle des Daniell-Elementes, so ist, wenn wir wieder $c_o : c = P : p$ einsetzen:

$$E = \frac{0,0577}{n} \log \frac{c_{o_1} \cdot c_2}{c_{o_2} \cdot c_1};$$

die Gleichung ist identisch mit der Gleichung von van't Hoff auf Seite 141. Ist auch bei dem zweiten Metall $P_2 > p_2$, so ergibt sich:

$$E = E_1 - E_2 = \frac{0,0577}{n_1} \log \frac{P_1}{p_1} - \frac{0,0577}{n_2} \log \frac{P_2}{p_2},$$

also, da $\log \frac{P_2}{p_2} = -\log \frac{p_2}{P_2}$ ist, dieselbe Gleichung wie oben. Hier sind vor dem Kurzschließen die beiden Metalle negativ geladen, aber verschieden stark, und diese Verschiedenheit gleicht sich durch Stromfluß aus. Der positive Strom geht durch den Verbindungsdraht von dem Metall mit dem kleinsten $\frac{P}{p}$ zu dem anderen, letzteres löst sich auf, ersteres wird abgeschieden.

Machen wir nun in beiden Teilen des Elementes die Konzentrationen gleich, indem wir in beide $\frac{1}{11}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{50}$ usw. normale Lösungen des betr. Metallions nehmen, so ist $\frac{c_1}{c_2} = 1$, und wir erhalten:

$$E = \frac{0,0577}{n} \log \frac{P_1}{P_2}.$$

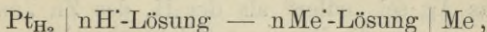
Durch Messung einer solchen Kette erhalten wir einen Wert E , der uns das Verhältnis $\frac{P_1}{P_2}$ liefert.

Um die Werte P_1 und P_2 jeden für sich zu erhalten, müßten wir eine Kombination Metall/Lösung kennen, bei welcher $P = p$ ist. Eine solche Kombination kennen wir aber leider nicht sicher, und schlagen deshalb dasselbe Verfahren ein wie bei der Festsetzung der Atomgewichte, von denen wir ja auch nur die Verhältniszahlen ermitteln können, d. h. wir setzen eine willkürliche Einheit fest.

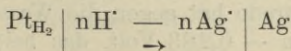
Nach dem Vorschlage von Nernst setzen wir die Lösungstension des Metalles Wasserstoff gleich Eins, sein elektrolytisches Potential also

$$0,0577 \log 1 = 0.$$

Um die elektrolytischen Potentiale der anderen Metalle zu erhalten, messen wir Elemente der Form:

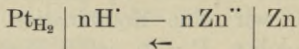


d. h. eine mit Wasserstoffgas bespülte Platinelektrode, die sich in einer Säurelösung von der Wasserstoffionenkonzentration 1 (normal) befindet, und der eine Elektrode von dem betr. Metall gegenübersteht, ihrerseits in einer Lösung stehend, die die betr. Metallionen ebenfalls in der Konzentration 1 (normal) enthält. Eine mit Wasserstoffgas bespülte Pt-Elektrode verhält sich elektrisch wie eine Elektrode aus dem Metalle Wasserstoff (S. 152). Haben wir z. B. für die Kombination:

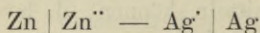


den Wert $-0,771$ Volt gefunden, so ist das elektrolytische Potential des Silbers $-0,771$. Das Minus-

zeichen rührt daher, daß der Wasserstoff eine größere Lösungstension hat als das Silber, der Strom also im Schließungsdraht vom Ag zum Pt geht. Bei der Kombination:

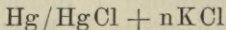


finden wir + 0,770 Volt, hier geht der Strom in der Lösung vom Zn zum Pt; aus beiden Werten erhalten wir für das Element:

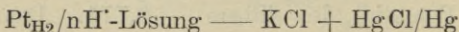


die EMK $0,770 - (-771) = 1,541$ Volt. Positiv nennt man das Potential derjenigen Metalle, die ein größeres P haben als Wasserstoff, weil sie positive Ladungen aufzunehmen ein größeres Bestreben haben; negativ die Metalle mit kleinerem P und die Elemente, die negative Ladungen aufzunehmen bestrebt sind; man bezeichnet auch die Negativität mit „Edelgrad“, und sagt, das Ag sei „edler“ als der H, das Zn „unedler“.

Nun ist aber die Wasserstoffelektrode nicht so genau reproduzierbar als andere Elektroden, die wir kennen, und die wir deshalb natürlich zur Feststellung der genaueren Werte der verschiedenen Potentiale vorziehen. Die am leichtesten genau zu reproduzierende Elektrode ist die „Kalomelnormalelektrode“:



(vgl. Seite 159 und über sie sowie über andere Normal-
elektroden das Kapitel „Meßmethoden“ im Band II).
Die Kalomelektrode hat gegen die Wasserstoffelektrode ein Potential von $-0,283$ Volt, das heißt, ein Element der Form:



hat die EMK $-0,283$, indem der positive Strom in der Flüssigkeit von der H-Elektrode zur Hg-Elektrode geht. Mit Hilfe solcher Normalelektroden sind die Werte folgender Tabelle erhalten worden. In Reihe 1 stehen die elektrolytischen Potentiale der linksstehenden Metalle; in der zweiten Reihe stehen dieselben Werte, aber um $0,277$ Volt verschoben, die sich auf eine andere von Ostwald empfohlene Einheit¹⁾ beziehen.

	Kalomelektrode $= -0,283$ Wasserstoffelektrode $= 0,0$	Kalomelektrode $= -0,56$ „Absolute“ Potentiale
Mn	+ 1,075	+ 0,798
Zn	+ 0,770	+ 0,493
Cd	+ 0,420	+ 0,143
Fe	+ 0,344	+ 0,067
Tl	+ 0,322	+ 0,045
Co	+ 0,232	- 0,045
Ni	+ 0,228	- 0,049
Pb	+ 0,151	- 0,132
H	$\pm 0,0$	- 0,277
Cu	- 0,329	- 0,606
Hg	- 0,753	- 1,030
Ag	- 0,771	- 1,048
Cl	- 1,353	- 1,636
Br	- 0,993	- 1,270
J	- 0,520	- 0,797

¹⁾ Nach einer Theorie von Helmholtz über die Oberflächenspannung von polarisiertem Hg hat nämlich das Hg

Die Tabelle gestattet, die EMK verschieden kombinierter Daniell-Elemente einfach zu berechnen. So hat ein Ni-Cu-Element, bei welchem jedes Metall in der Lösung seines Salzes von gleicher Konzentration steht, die EMK von $+0,228 - (-0,329) = 0,557$ Volt. Das Element Zn-Pb hat eine EMK von 0,619; Zn-Cu, also das Daniell-Element, 1,099; Zn-Ag 1,541; Cu-Ag 0,442 Volt usw.

Gaselektroden. Wenn man an einer Pt-Oberfläche, die durch elektrolytisch niedergeschlagenes Pt-Schwarz eine große Oberfläche erhalten hat, Wasserstoffgas in die Höhe perlen läßt, so löst sich letzteres im Pt auf und die Elektrode verhält sich elektrochemisch wie eine Elektrode aus dem Metall Wasserstoff. Bekannt ist dem Chemiker, daß Gase, besonders Wasserstoff, eine größere chemische Wirksamkeit zeigen, wenn Pt-Schwarz zugegen ist. Es liegt das sehr wahrscheinlich daran, daß der Wasserstoff im Pt nach der Formel $H_2 = H + H$ zerlegt ist und daß die H-Atome leichter chemisch reagieren als die H_2 -Moleküle. Die Menge des Wasserstoffs nun im Pt, also seine Konzentration und aktive Masse, ist abhängig von dem Druck, unter dem das über der Flüssigkeit befindliche Wasserstoffgas steht. Es ist dies eine Folgerung des Henryschen Absorptionsgesetzes, nach welchem die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit oder einem festen Stoff proportional ist der Konzentration des gasförmigen Gases,

dann das Maximum der Oberflächenspannung, wenn das Potential zwischen ihm und der umgebenden Lösung Null, d. h. $p = P$ ist. Die Theorie von Helmholtz ist aber nicht einwandfrei bewiesen worden und es scheint, daß die Oberflächenerscheinungen des polarisierten Hg doch komplizierter sind, als Helmholtz annahm.

und diese ist nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz dem Druck des Gases proportional.

Zur Berechnung von Gaselektroden wenden wir wieder die van't Hoff'sche Formel von Seite 141 an, erinnern uns aber, daß wir bei ihr die aktive Masse des Metalls konstant gesetzt haben, so daß diese sich in dem hinter dem log stehenden Bruch heraushob. In diesem Falle verschwindet jedoch die aktive Masse des Wasserstoffs in der Formel nicht, weil sie nicht konstant, sondern abhängig vom Druck ist. Denken wir uns zwei Wasserstoffelektroden von Atmosphärendruck in einer Lösung von der H^+ -Konzentration c_1 , so ist:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_A}{c_1} - \frac{RT}{2} \ln \frac{C_A}{c_1} = 0.$$

C_A nennen wir die aktive Masse des Wasserstoffs im Platin bei Atmosphärendruck P . Der Faktor 2 im Nenner rührt daher, daß H_2 zweiwertig ist. Stellen wir aber einer Elektrode von Atmosphärendruck eine andere vom Druck p gegenüber, bei welcher die aktive Masse des $H_2 = C_p$ sei, so erhalten wir:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_p}{c_1} - \frac{RT}{2} \ln \frac{C_A}{c_1},$$

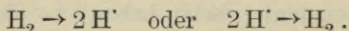
und da $C_p : C_A = p : P$ ist:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{p}{P}.$$

Ist $p > P$, so geht der Strom in der Lösung von der p -Elektrode zur P -Elektrode, ist $p < P$, so geht er umgekehrt, d. h. die an H_2 ärmere Elektrode reichert sich durch Stromfluß an H_2 so lange an, bis der Druck an beiden gleich geworden ist. Sorgt man für Konstanz

von p und P, so kann man der Kette

Pt mit H_2 vom Druck P/Flüssigkeit/Pt mit H_2 vom Druck p dauernd Strom entziehen, und die Reaktionen an den beiden Elektroden sind je nach Stromrichtung:

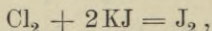


Dies ist eine Konzentrationskette in bezug auf die Elektroden. Eine Druckänderung um eine Potenz von 10 bedingt eine Potentialänderung von 0,058 Volt.

Ähnlich wie Wasserstoff verhalten sich andere in Pt lösliche Gase in bezug auf ihre elektromotorische Wirksamkeit. So verhält sich eine von Chlor umspülte Pt-Elektrode wie eine Chlorelektrode und das Potential derselben, welches bei Atmosphärendruck — 1,353 beträgt, ändert sich mit wechselndem Druck nach derselben Formel wie die Wasserstoffelektrode. Auch die Sauerstoffelektrode ändert ihr Potential mit dem Druck, doch muß man hier beachten, daß O_2 vierwertig ist (O zweiwertig).

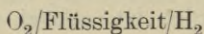
Aus dem in obiger (S. 151) Tabelle stehenden Potentialen der Metalloide lassen sich ebenso wie bei Metallelementen die elektromotorischen Kräfte zusammengesetzter Zellen berechnen. So hat das Element:

$Zn/ZnCl_2/Pt_{Cl}$ die $EMK = 0,77 + 1,35 = 2,12$ Volt; die elektromotorische Kraft, mit welcher das Chlor Jod aus Jodidlösungen austreibt nach der Formel:



beträgt, wenn sowohl Chlor- wie Jodionen in der Konzentration 1 vorhanden sind, $1,35 - 0,52 = 0,83$ Volt.

Die Grovesche Gaskette:



hat die elektromotorische Kraft 1,12 Volt. Dieser Potentialwert von O_2 bezieht sich auf eine Lösung von normaler H^+ -Konzentration. Das wahre elektrolytische Potential des Sauerstoffs in einer in bezug auf O'' -Ionen normalen Lösung zu berechnen ist zur Zeit unmöglich, weil wir die O'' -Ionenkonzentration nicht genügend genau kennen.

Potential von Legierungen. Die Abhängigkeit des Potentials elektromotorisch wirksamer Stoffe von der Konzentration derselben in den Elektroden kehrt übrigens bei allen Metallen, falls sie Legierungen bilden, wieder. Denken wir uns z. B. eine Kette, gebildet aus zwei Elektroden aus verdünntem Zinkamalgam, deren Zn-Konzentrationen verschieden sind, und einer Lösung, die $ZnSO_4$ enthält, so ergibt sich wieder wie oben die Formel:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

Hierin sind P_2 und P_1 die elektrolytischen Lösungstensionen des Zinks in den Amalgamen, und da wir hier Hg als Lösungsmittel und Zn als das Gelöste betrachten können, ähnlich wie bei Pt und H_2 , so ist $P_2 : P_1 = c_2 : c_1$, wo c_2 und c_1 die Zn-Konzentrationen der Amalgame vorstellen. Wir erhalten dementsprechend die Formel:

$$E = \frac{0,0577}{2} \log \frac{c_2}{c_1}.$$

Diese Formel ist gut bestätigt worden. Vorausgesetzt ist jedoch dabei, daß die Metalle in Hg einatomig sind; wären sie zweiatomig, so würde man wegen Vierwertigkeit der Zn_2 -Moleküle im Nenner vier statt zwei erhalten. Da aber die Formel, wie sie oben steht, mit dem Experiment in Übereinstimmung ist, sind diese

Versuche zugleich ein Beweis für die Einatomigkeit der im Hg gelösten Metalle.

Wir können bei den Amalgamen, wie überhaupt bei allen Legierungen, drei Fälle unterscheiden.

1. Die Metalle bilden ein mechanisches Gemenge. Solche Gemenge haben das Potential des unedleren Metalles, so z. B. hat ein Gemenge von Zn und Fe das Potential des reinen Zn.

2. Die Metalle bilden eine Lösung. (Amalgam oder Legierung.) Eine Metallösung ist stets edler, d. h. hat ein mehr nach der Sauerstoffseite neigendes Potential als der unedle Komponent, und zwar um so mehr, je größer die Arbeitsleistung ist, die die Darstellung der Legierung zu liefern vermag.

3. Die Metalle bilden eine chemische Verbindung; eine solche hat ihren ganz besonderen elektrolitischen Lösungsdruck, und die Elektrode bildet die Ionen in derselben Zusammensetzung, die sie selbst hat.

Die hier vorliegenden Verhältnisse kommen sehr in Betracht bei der elektrolitischen Auflösung von unreinen Metallen, z. B. bei der Raffination von Rohkupfer, Rohsilber und Rohgold. Einzelnes über die Auflösung von Legierungen und über die Raffination von Metallen s. im Band II und III.

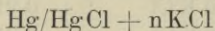
Potential von Verbindungen. Der Fall 3, den wir eben erwähnten, hat eine sehr allgemeine Gültigkeit. Ein jeder Stoff erhält bei seiner Aufnahme in eine Verbindung ein vollkommen anderes Potential. So z. B. hat Chlor ein sehr verschiedenes Potential, ob es als freies Cl_2 vorhanden ist, oder als Lösung in Pt oder als Verbindung, z. B. als Chlorid, und zwar wird das Potential des Chlors um so mehr geändert, je größer die bei der Bildung der Verbindung ent-

standene freie Arbeit war. So hat, wie man leicht aus der Tabelle S. 151 ersehen kann, AgCl ein kleineres Bildungspotential, und infolgedessen ein größeres Chlor-Potential als z. B. CuCl. Die Sache wird leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß, wie jede Reaktion, so auch die Reaktion $2\text{Ag} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{AgCl}$ nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht verläuft, d. h. es wird nicht alles Cl_2 gebunden sein, sondern es bleibt ein allerdings äußerst kleiner Rest von Ag und Cl_2 unverbunden. Dieser Rest kann nun natürlich als Chlor von ungemein kleiner Konzentration funktionieren, und AgCl hat demgemäß ein dieser kleinen Cl_2 -Konzentration entsprechendes Chlor-Potential, d. h. es wirkt elektromotorisch wie eine Chlorelektrode mit sehr kleinem Chlor-Druck. Je fester die Verbindung ist, d. h. je größer die EMK der Kette:

Metall/Metallchlorid-Lösung/Chlor

ist, um so vollständiger ist die Reaktion, um so kleiner also der Cl_2 -Druck des Chlorids und um so kleiner sein Chlor-Potential.

Eine Elektrode, bestehend aus Metall, überschichtet mit seinem festen Chlorid, hat also ein ganz bestimmtes Potential und ist reversibel in bezug auf Chlor; so z. B. hat die Elektrode:



das Potential — 0,283 Volt. Sendet man Strom in der Richtung von links nach rechts, so wird HgCl gebildet; sendet man ihn in umgekehrter Richtung, so geht Chlor in Lösung und HgCl verschwindet. Solche in bezug auf das Anion reversible Elektroden nennt man Elektroden zweiter Art, während man die in bezug auf Metall reversiblen Elektroden erster Art nennt. Wegen

ihrer Konstanz werden die Elektroden zweiter Art gern als Normalelektroden für Vergleichszwecke gebraucht, besonders gern die eben genannte Kalomel-Normalelektrode. Das Potential ändert sich mit der Konzentration der Chlorionen der umgebenden Lösung nach derselben Formel, wie das Potential von Metallen, nämlich:

$$E = \frac{0,058}{n} \log \frac{P}{c},$$

wo $\frac{0,058}{n} \log P$ das Potential der Elektrode ist, wenn

die Konzentration der Chlorionen c in der Lösung $= 1$ ist.

In ähnlicher Weise können wir reversible Elektroden für andere Metalloide oder negative Radikale herstellen, z. B. $\text{Ag}/\text{AgJ} + \text{KJ}$, oder $\text{Hg}/\text{HgSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ usw. Wir wählen zum Gebrauch als Normalelektroden natürlich am besten möglichst schwer lösliche Salze. Einige Potentialwerte solcher Elektroden sind:

	Wasserstoff- elektrode = 0	Kalomel- elektrode = - 0,56
$\text{Pb}/\text{PbSO}_4 + 1,04 n \text{H}_2\text{SO}_4$	0,284	0,007
$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 1,0 n \text{K}_2\text{SO}_4$	- 0,644	- 0,921
$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 1,0 n \text{KCl}$	- 0,283	- 0,560
$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 0,1 n \text{KCl}$	- 0,338	- 0,614
$\text{Ag}/\text{AgCl} + 1,0 n \text{KCl}$	- 0,209	- 0,483
$\text{Ag}/\text{AgCl} + 0,1 n \text{KCl}$	- 0,263	- 0,540

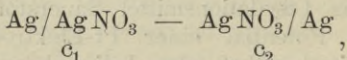
Für die Berechnung verwendet man diese Werte ebenso wie die der Tabelle S. 151, so daß also z. B. ein Element, bestehend aus Zn in ZnSO_4 gegenüber einer Hg-Sulfatelektrode, die EMK $0,77 + 0,644 = 1,414$ Volt hat.

Ganz ähnlich sind die sogenannten Reduktions- und Oxydations-Potentiale aufzufassen. Eine Pt-Elektrode, umgeben von Kaliumchlorat (KClO_4), hat ein ganz bestimmtes Potential; denn das Chlorat hat einen bestimmten Sauerstoffdruck, hervorgerufen durch die Unvollständigkeit derjenigen Reaktion, durch die das Chlorat entstanden ist. Entsprechend diesem Sauerstoffdruck belädt sich die Pt-Elektrode mit O_2 und wird somit zu einer O_2 -Elektrode, welche Oxydationsvorgänge hervorzurufen vermag. Das Potential einer solchen sekundären Sauerstoffelektrode entspricht dem Druck, mit dem das Oxydationsmittel Sauerstoff abzuspalten sucht. Das Potential einer Pt-Elektrode in einem Oxydationsmittel rührt also lediglich von einer Beladung des Platins mit gasförmigem Sauerstoff, geliefert von dem Oxydationsmittel, her, wie jüngst von Nernst übrigens exakt experimentell bewiesen worden ist.

Ebenso verhält es sich mit dem Reduktionspotential von Reduktionsmitteln, d. h. der Kraft, mit dem sie andere Stoffe zu reduzieren suchen. Sie geben an die Pt-Elektrode H_2 ab oder nehmen, was dasselbe ist, von der Pt-Elektrode Sauerstoff auf, bis die Gaskonzentration und somit das Potential der Pt-Elektrode ein der reduzierenden Kraft der Verbindung entsprechendes ist. Bringt man somit an die Pt-Elektrode ein Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat (KMnO_4) und gleichzeitig Ferrochlorid (FeCl_2), so gibt das Permanganat Sauerstoff an die Elektrode ab, das FeCl_2 nimmt denselben aus der Elektrode auf, d. h. letzteres wird durch ersteres oxydiert. Das Potential, mit dem dieser Vorgang vor sich geht, ist einfach zu berechnen aus der Differenz der Oxydationspotentiale dieser beiden Stoffe. Dieses ist aber nun wieder in

einer der Nernstschen Formel entsprechenden Weise abhängig von der Konzentration des Oxydations- resp. Reduktionsmittels. Eine Reihe von Zahlen und Anweisung über den Gebrauch solcher Oxydations- und Reduktionselektroden geben wir im zweiten Bande. Eine Grovesche Gaskette ist z. B. ein Reduktions-Oxydationselement, bestehend aus dem Oxydationsmittel Sauerstoff und dem Reduktionsmittel Wasserstoff.

Konzentrationsketten. Eine andere Art von Konzentrationsketten als die S. 154 genannten sind diejenigen der Form:



d. h. Elektroden von demselben Metall, beide umgeben von einer Lösung desselben Metallsalzes, aber von verschiedener Konzentration. Der Strom geht in der Lösung von der verdünnten zur konzentrierten Lösung, dort wird Silber aufgelöst, hier niedergeschlagen, bis die Konzentration an beiden Seiten dieselbe geworden ist. Wenn wir bei dieser Kette das Potential an der Berührungsfläche der beiden Lösungen vernachlässigen, wie wir es bisher bei der Berechnung von Ketten wegen der Geringfügigkeit desselben stets getan haben, so ergibt sich:

$$E = RT \ln \frac{c_1}{c_2} = 0,0577 \log \frac{c_1}{c_2} \text{ bei } 18^\circ.$$

Die auf beiden Seiten gleiche Lösungstension ist aus der Formel herausgefallen.

Wenn auch in vielen Fällen, so ist doch das Potentialgefälle an der Berührungsstelle der beiden Lösungen nicht immer zu vernachlässigen. Zur Berechnung dient folgende Überlegung. Zwei verschieden

konzentrierte Lösungen suchen sich stets durch Diffusion auszugleichen. Wenn ein Salz in Lösung diffundiert, so sucht das Ion mit der größeren Beweglichkeit dem anderen vorauszuwandern, bei Säuren z. B. das Wasserstoffion, weil dieses von allen Ionen die größte Wanderungsgeschwindigkeit hat. Die dadurch bedingte teilweise Scheidung der Ionen kann aber nur in unwägbar kleinen Mengen vor sich gehen, denn dadurch, daß die verdünntere Lösung einen Überschuß an H⁺-Ionen erhält, tritt infolge der elektrostatischen Anziehung der beiden Ionen eine der Scheidungstendenz entgegengesetzt gerichtete Kraft auf, die die beiden beieinander zu bleiben zwingt. Die Folge ist, daß bei der Diffusion das schneller wandernde Ion aufgehalten wird, und das andere zu schnellerem Wandern veranlaßt wird. Das Streben des einen Ions, voranzueilen, erzeugt eine elektromotorische Kraft, die aus den Wanderungsgeschwindigkeiten zu berechnen Nernst gelehrt hat. Nennt man u die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations und v diejenige des Anions, so erhält man die Formel:

$$e = RT \frac{u - v}{u + v} \ln \frac{c_1}{c_2};$$

e ist also die Potentialdifferenz an der Berührungsfläche zweier Lösungen von den Konzentrationen c_1 und c_2 , die dasselbe, aus zwei einwertigen Ionen bestehende und völlig dissoziierte Salz enthalten. Sie gilt nur für 1×1 -wertige Salze; die Formeln für andere sind komplizierter, und meist noch nicht abgeleitet¹⁾.

¹⁾ Über Einzelheiten siehe die am Schluß dieses Bandes genannten größeren Lehrbücher, z. B. Nernst, Theor. Chemie, IV. Aufl., S. 699.

Die Theorie der Diffusion von Elektrolyten ergibt ferner das Resultat, daß diese Potentialdifferenz verschwindet, wenn sich in beiden Lösungen noch ein Salz von überall gleicher, sehr viel größerer Konzentration befindet. Man wendet deshalb den Zusatz eines Salzes als Kunstgriff an, wenn man das Auftreten einer Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der Lösungen vermeiden möchte.

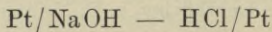
Anwendungen der Nernstschen Formel. Die experimentell in vielen Fällen gut bestätigte Formel auf S. 160 kann nun dazu dienen, die Löslichkeit schwer löslicher Salze zu bestimmen, bei denen die chemischen Methoden wegen der geringen Löslichkeit versagen. Wir finden z. B., daß die EMK einer Kette der Zusammensetzung:

$\text{Ag}/0,001 \text{ AgNO}_3 + 1,0 \text{ KNO}_3 \text{ — } 1,0 \text{ KNO}_3 + \text{AgJ}/\text{Ag}$
 0,22 Volt ist. Die Konzentration der Silberionen links ist 0,001, diejenige rechts c ; c ist die gesuchte Größe. Aus der Formel:

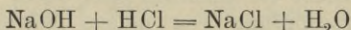
$$0,22 = 0,0577 \log \frac{0,001}{c}$$

ergibt sich, daß $c = 1,6 \cdot 10^{-8}$ ist, d. h. ein Liter gesättigte AgCl -Lösung enthält $1,6 \cdot 10^{-8}$ Mol = 0,0000035 g AgJ . Die Übereinstimmung mit der durch Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen Zahl $1,5 \cdot 10^{-8}$ läßt nichts zu wünschen übrig.

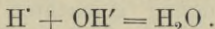
Eine weitere wichtige Anwendung der Messung von Konzentrationsketten ist die Berechnung der Dissoziation des Wassers, die wir schon S. 83 erwähnt haben; wir wollen hier die Rechnung durchführen. Das Element



nennt man eine „Neutralisationskette“, weil der stromliefernde Prozeß in ihr die Neutralisationsreaktion:



ist, oder, wie wir auf S. 78 sahen:



Die EMK dieser Kette bei 0,1 normalen Lösungen beträgt 0,6460 Volt bei 25°. Dazu ist 0,0468 zuzuzählen, weil an der Grenzfläche der Flüssigkeiten (S. 161) eine entgegengesetzte Kraft von dieser Größe besteht. Der Wert ohne diese würde also 0,6928 Volt sein. Die Konzentration der H'-Ionen in einer 0,1 normalen HCl-Lösung beträgt 0,0924, die der OH'-Ionen in 0,1 normaler NaOH ist 0,0847, wie aus Leitfähigkeitsmessungen folgt. Obige Kette ist nun als eine Konzentrationskette in bezug auf H'-Ionen aufzufassen, und gehorcht als solche der Formel auf S. 160. Setzen wir die Zahlen ein, so lautet sie:

$$0,6928 = 0,05898 \log \frac{0,0924}{c},$$

worin c die Konzentration der H'-Ionen in der NaOH-Lösung ist; das Produkt $[\text{H}'] \cdot [\text{OH}']$ in derselben ist also 0,0847 c . Die Ausrechnung der letzten Gleichung gibt für $c = [\text{H}'] = 1,66 \cdot 10^{-13}$:

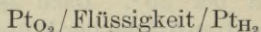
$$[\text{H}'] \cdot [\text{OH}'] = 1,406 \cdot 10^{-14}; \quad c_0 = 1,187 \cdot 10^{-7}$$

in brillanter Übereinstimmung mit den auf den anderen Wegen (S. 76; auch S. 104) erhaltenen Zahlen.

Sekundärelemente und Akkumulator.

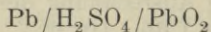
Die „Sekundärelemente“ unterscheiden sich prinzipiell und in bezug auf ihre Berechnung nicht von

den „Primärelementen“, die wir bisher besprochen haben. Man unterscheidet sie nominell aber doch, weil letztere nach der Erschöpfung von neuem wieder aufgebaut werden müssen, erstere dagegen innerhalb des einmal für die Stromerzeugung gemachten Aufbaues wieder durch Stromdurchgang regeneriert oder „geladen“ werden können. So ist z. B. das Knallgas-Element:



als sekundär aufzufassen, wenn man in einem elektrolytischen Apparat eine Säurelösung erst zerlegt und dann die an den Elektroden angesammelten Gase zur Stromerzeugung benutzt.

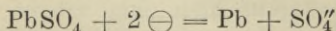
Das wichtigste der Sekundärelemente ist der Bleiakkumulator, über dessen Aufbau und Anwendung wir im zweiten und dritten Bande ausführlich berichten werden. Wenn man zwei Bleielektroden in Schwefelsäure taucht, so bildet sich zunächst durch chemische Auflösung PbSO_4 (Bleisulfat) in geringen Mengen an der Oberfläche. Schickt man Strom hindurch, so wird an der Kathode das PbSO_4 zu Pb (Blei) reduziert, an der Anode zu PbO_2 (Bleisuperoxyd) oxydiert, so daß man nun ein Polarisationselement (vgl. S. 167) der Form:



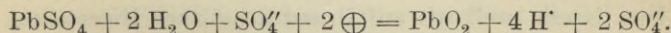
hat. Dasselbe kann Strom liefern und hat eine EMK von zwei Volt. Da die PbSO_4 -Bildung nur sehr gering war, bildet sich auch Pb und PbO_2 nur in sehr kleiner Menge und das Element kann uns nur sehr wenig Strom liefern. Um die „Kapazität“ des Elementes zu erhöhen, d. h. um Gelegenheit zu einer reichlicheren Bildung von PbO_2 zu geben, gibt man den Elektroden eine möglichst große Oberfläche. Man erreicht das nach Planté dadurch, daß man abwechselnd in der einen

und der andern Richtung elektrolysiert, wobei das Metall aufgelockert wird; oder man schmiert nach Faure in eine gitterförmige Platte eine Mischung von Bleioxyd und Mennige, elektrolysiert und erhält an der Kathode schwammiges Blei, an der Anode Bleisuperoxyd. Bei der Stromlieferung, der „Entladung“, eines so entstandenen Elementes entsteht an beiden Elektroden PbSO_4 .

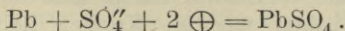
Bei der „Ladung“ wird an der Kathode (Bleiplatte, — Pol) das PbSO_4 zu Pb reduziert, dort findet also die Reduktion:



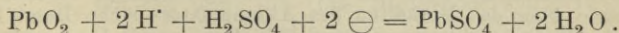
statt¹⁾. Sie ist eine Elektrode zweiter Art (vgl. S. 157), welche SO_4'' -Ionen in Lösung schickt. An der Anode (Bleisuperoxyd-Platte, + Pol) dagegen werden SO_4'' -Ionen abgeschieden, die unter Mitwirkung des Wassers das PbSO_4 unter Bildung von PbO_2 und H_2SO_4 zerstören nach der Formel:



Bei der „Entladung“ dagegen wird an der Anode (nunmehr der Bleipol) SO_4'' entladen:

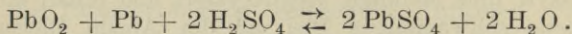


An der Kathode dagegen (nunmehr die PbO_2 -Elektrode) werden H' -Ionen entladen und unter Mitwirkung der H_2SO_4 das PbO_2 zu PbSO_4 umgewandelt nach der Formel:



¹⁾ Mit \oplus bezeichnet man in Gleichungen praktisch 96540 Coulombs positive, mit \ominus ebensoviel negative Elektrizität.

Faßt man diese Gleichungen zusammen, so erhält man für den Strom liefernden Prozeß im Akkumulator die Formel:



Die Gleichung ist bei der Ladung von rechts nach links, bei der Entladung von links nach rechts zu lesen. Bei der Ladung verschwinden also 2PbSO_4 und $2 \text{H}_2\text{O}$, entstehen PbO_2 , Pb und $2 \text{H}_2\text{SO}_4$, bei der Entladung umgekehrt¹⁾.

VI. Kapitel.

Polarisation und Elektrolyse.

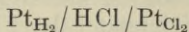
In diesem für die experimentelle und technische Elektrochemie höchst wichtigen Kapitel können wir uns kurz fassen, weil wir auf Grund des bisher Mitgeteilten die Vorgänge leicht verstehen werden. Die Frage, wie der Stromtransport durch den Elektrolyten geschieht, und auf welche Weise die Ionen sich im Elektrolyten verschieben, haben wir im Kapitel Leitfähigkeit erörtert.

¹⁾ Auf den Bleiakкумуляtor lassen sich sämtliche bisher entwickelten Theorien mit bestem Erfolg anwenden. Darüber, sowie über das Verhalten des Akkumulators siehe Band II; besonders sei auf das ganz vorzügliche Buch von F. Dolezalek, „Die Theorie des Bleiakкумуляtors“, Verlag von Knapp in Halle, 1901 hingewiesen; in demselben findet sich alles, was man über die Theorie des Akkumulators bisher gedacht und experimentiert hat.

An den Elektroden geben die Ionen ihre Ladungen ab, und zwar scheiden sie sich entweder ohne weitere Reaktion in neutraler Form ab, wo sie wie die Metalle haften bleiben, oder wie die Gase an die Atmosphäre entweichen, oder sich in der Flüssigkeit lösen. Oder aber sie reagieren, wenn sie abgeschieden sind, sofort mit der umgebenden Lösung, verursachen z. B. Reduktions- und Oxydationserscheinungen usw. Durch die Elektrolyse wird also entweder die Elektrode oder die Flüssigkeit um die Elektrode herum verändert, und es entstehen auf diese Weise elementartige Kombinationen, die für sich wieder eine dem ursprünglichen Strom entgegengerichtete EMK haben, d. h. die Elektroden „polarisieren“ sich.

Polarisation.

Elektrolysiert man eine Lösung von HCl, wobei auf der Kathode Wasserstoff, auf der Anode Chlor abgeschieden wird, mit einer Spannung von z. B. 0,7 Volt, so bildet sich durch die Elektrolyse auf der Kathode ein schwacher Wasserstoffüberzug, auf der Anode ein schwacher Chlorüberzug und zwar in solcher Konzentration, bis die EMK der so entstandenen Kette:



genau so groß ist, wie die EMK, mit der wir elektrolysieren, also 0,7 Volt. Eine Kette derselben Zusammensetzung, bei der aber die Gase atmosphärischen Druck haben, hat nach der Tabelle Seite 151 1,35 Volt. Wir haben bei 0,7 Volt also eine Chlor-Knallgaskette, bei der die Konzentration der Gase im Pt und somit ihre Lösungstension kleiner ist als bei Atmosphärendruck

(vergl. S. 153). Sie wird nur so groß, daß sie der von außen angesetzten EMK gerade die Wage hält.

Um eine solche H_2 - und Cl_2 -Bildung hervorzu- bringen, muß zuerst nach Ansetzen der Stromquelle Strom fließen, der aber alsbald wegen der Gegenkraft der neu entstandenen Kette aufhört. Erhöhen wir nun die EMK auf 1 Volt, so tritt ein neuer Strom auf, die Bleche beladen sich mit mehr Gas, so daß unsere Chlorknallgaskette nunmehr infolge der höheren Kon- zentration der Gase 1 Volt erhält. Das geht so fort, bis wir zu 1,35 Volt gelangen. Bei dieser Spannung beladen sich die Elektroden mit Gas von Atmosphären- druck.

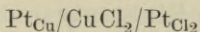
Diese elektrolytische Gegenkraft nennt man die „Polarisation“.

Erhöhen wir nun die Spannung auf 1,5 Volt, so ist die Polarisation nicht mehr groß genug, um den Strom auf 0 herabzubringen, d. h. erst oberhalb von 1,35 erhalten wir einen merkbaren dauernden Strom. 1,35 nennt man auch die „Zersetzungsspannung“ des HCl . Oberhalb 1,35 gehorchte der Strom i der Formel:

$$E - \varepsilon = iw,$$

wo E die äußere EMK, ε die Gegenkraft der Polari- sation und w der Widerstand der Flüssigkeit ist. Zwar erhöht sich die Polarisation mit wachsender EMK und Stromstärke oberhalb 1,35 Volt noch etwas, da die Gase dann unter einem höheren Druck als Atmosphärendruck entwickelt werden; aber da den letzteren Gelegenheit gegeben ist, in gasiger Form zu entweichen, so er- reicht die Polarisation nicht mehr die elektroly- sierende EMK.

Ähnliches findet übrigens statt, wenn nicht Gase, sondern feste Stoffe abgeschieden werden. Elektrolysieren wir z. B. eine Lösung von CuCl_2 mit Platinelektroden, so entsteht an der Anode Chlor von solchem Druck und an der Kathode ein Cu-Überzug von solcher Dichte, daß die so entstandene Kette



dieselbe EMK hat, wie die von außen angesetzte.

Die kleine Strommenge, die nötig ist, um die Elektrode in diesen neuen Zustand zu überführen, nennt man „Polarisationskapazität“ der Elektrode. Diese Kapazität ist natürlich um so größer, je größer die Oberfläche ist, und ist außerdem verschieden je nach der Natur des Elektrodenmetalls. So hat z. B. Palladium eine größere Polarisationskapazität, wenn Wasserstoff an ihm entladen wird, als Platin und dieses eine größere als Eisen, obwohl alle drei die gleiche Oberfläche haben mögen; denn die Löslichkeit des Wasserstoffs in Palladium ist am größten, und es gehört somit beim Pd eine größere Menge H_2 und eine größere Strommenge dazu, um den Druck des Wasserstoffs in der Elektrode auf den gleichen Wert zu bringen als bei Pt oder gar Fe.

Haben wir irgend eine Ursache, daß die die Polarisation hervorrufenden Stoffe verschwinden, z. B. indem sie sich in der Flüssigkeit lösen und hinwegdiffundieren oder chemisch vernichtet werden, so sagen wir, es findet „Depolarisation“ statt. Das ist z. B. der Fall bei der Elektrolyse solcher Stoffe, die lösliche Gase ergeben, ferner wenn wir an die Anode ein Reduktionsmittel bringen, z. B. FeCl_2 , welches die Sauerstoffpolarisation verhindert und den Sauerstoff unter

Bildung von Ferrisalz aufnimmt. Man nennt solche Stoffe „Depolarisatoren“. Analog ist FeCl_3 ein kathodischer Depolarisator, weil es die Wasserstoffentladung verhindert und statt dessen zu Ferrosalz reduziert wird.

Ein sehr gutes Beispiel für die hier vorliegenden Verhältnisse ist die Elektrolyse des Wassers. Setzt man eine EMK von 1 Volt an zwei in Wasser stehende Elektroden, so belädt sich die Kathode mit H , die Anode mit O , bis die EMK dieser neuen Knallgaskette ebenfalls 1 Volt wird, wodurch der Strom aufhören müßte. Nun aber sind beide Gase O_2 und H_2 löslich in Wasser, sie diffundieren infolgedessen fort und gehen durch die Flüssigkeit hindurch an die Luft oder werden innerhalb der Flüssigkeit, besonders an der katalysatorisch beschleunigenden (vgl. Seite 152) Pt-Elektrode, wieder zu Wasser vereinigt. Dadurch verlieren fortwährend die Elektroden an Gas, und um sie auf 1 Volt zu erhalten, muß fortwährend ein kleiner Strom nachfließen. Diesen Strom nennt man „Reststrom“. Einen sehr starken Reststrom aufrecht zu erhalten sind solche Stoffe geeignet, die leicht anodisch oxydiert, kathodisch reduziert werden. Hat man z. B. im Bleiakкумуляtor ein Eisensalz, so wird dieses an der Kathode zu Ferrosalz reduziert, diffundiert zur Anode, wird dort zu Ferrisalz oxydiert, diffundiert zurück zur Kathode, um dort wieder reduziert zu werden usw. Eisensalz im Akkumulator erhält also einen Reststrom aufrecht, der zu anderem als dem beabsichtigten Zweck der Ladung verbraucht wird, erzeugt also Stromverluste.

Leitet man in unserm obigen Beispiel bei der Elektrolyse des Wassers an die Kathode Sauerstoff oder Luft,

so verzehrt dieser den zur Polarisation nötigen Wasserstoff. Eine solche Elektrode nennt man eine „unpolarisierbare“. Unpolarisierbar sind z. B. auch solche Anoden, die sich bei der Elektrolyse auflösen, z. B. Cu. Die Unpolarisierbarkeit dokumentiert sich hier wie überall dadurch, daß auf oder an den Elektroden durch die Elektrolyse kein neuer Stoff entsteht.

Um die Zersetzungsspannung (S. 168) eines

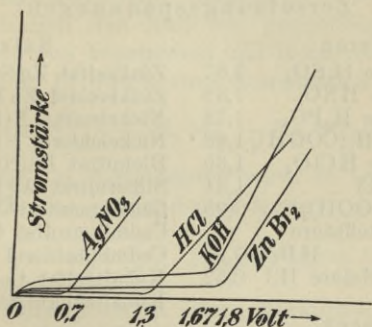


Fig. 17.

Salzes zu ermitteln, bringt man zwei Pt-Elektroden in seine Lösung, setzt an diese eine variable Stromquelle, und erhöht die EMK derselben allmählich, indem man dabei die Stromstärke beobachtet. Der Strom kehrt nach jeder Spannungserhöhung langsam auf fast Null zurück, solange die EMK sich unterhalb der Zersetzungsspannung ϵ befindet. Überschreitet man aber diese, so gehorcht von da ab der Strom dem Ohmschen Gesetz (S. 90):

$$E - \epsilon = iw.$$

Trägt man die EMK als Abszisse, die Stromstärke als Ordinate auf, so erhält man eine Kurve, wie sie Fig. 17 zeigt. Unterhalb 0,7 Volt bleibt die Kurve bei AgNO_3 nahe auf Null, oberhalb steigt sie kontinuierlich. 0,7 Volt ist also die Zersetzungsspannung des Silbernitrats.

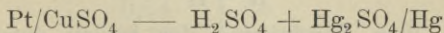
Die Werte folgender Tabelle entstammen zumeist den Messungen von Le Blanc und seinen Schülern.

Zersetzungsspannungen:

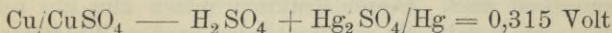
Säuren:		Salze:	
Schwefelsäure H_2SO_4	1,67	Zinksulfat ZnSO_4	2,35
Salpetersäure HNO_3	1,69	Zinkbromid ZnBr_2	1,80
Phosphorsäure H_3PO_4	1,72	Nickelsulfat NiSO_4	2,09
Malonsäure $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	1,69	Nickelchlorid NiCl_2	1,85
Perchlorsäure HClO_4	1,65	Bleinitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1,52
Salzsäure HCl	1,31	Silbernitrat AgNO_3	0,70
Oxalsäure $(\text{COOH})_2$	0,95	Cadmiumnitrat $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	1,98
Bromwasserstoffsäure		Cadmiumsulfat CdSO_4	2,03
HBr	0,94	Cadmiumchlorid CdCl_2	1,88
Jodwasserstoffsäure HJ	0,52	Kobaltsulfat CoSO_4	1,92
		Kobaltchlorid CoCl_2	1,78
Basen:			
Natronlauge NaOH	1,69		
Kalilauge KOH	1,67		
Ammoniak NH_4OH	1,74		

Da die Polarisationskette nichts anderes ist, als eine einfache durch die Elektrolyse entstandene galvanische Kette, so gehorcht sie auch denselben Regeln und Formeln, wie diese. Ebenso wie man diese in die beiden sich addierenden Potentiale zerlegen konnte (S. 148), so kann man die Zersetzungsspannung des Elektrolyten zerlegen in die beiden Abscheidungsspannungen der Ionen, und diese müssen genau dieselben sein, wie die Einzelpotentiale der durch die Abscheidung ent-

standenen Metalle. Außerdem müssen sie der Nernstschen Formel (Seite 148) gehorchen, d. h. die Abscheidungsspannung ist um so kleiner und die Abscheidung geschieht um so leichter, je größer die Konzentration der abzuscheidenden Ionen ist. So addiert sich die Zersetzungsspannung des Zinkchlorids = 2,1 Volt aus dem Potential des Zinks von 0,77 Volt und dem des Chlors von 1,35 Volt. (Tabelle S. 151.) Man kann die Abscheidungsspannung so messen, daß man der betreffenden Elektrode eine unpolarisierbare Elektrode, deren Polarisation also Null ist, gegenüberstellt, d. h. eine Elektrode von konstantem und bekanntem Potential. Schickt man z. B. durch eine Kombination:



Strom, so daß Cu abgeschieden wird, so berechnet sich aus der EMK der entstandenen Kette:



und dem Einzelpotential der Merkursulfatelektrode (S. 158) = $-0,644$ die Abscheidungsspannung des Cu zu $-0,329$ Volt, gleich dem Potential des Cu (S. 151).

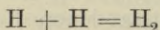
Außer der bisher erwähnten Art von Polarisation existiert noch eine andere, bei der die Elektroden nicht verändert werden. Hat man z. B. zwei Ag-Elektroden in einer AgNO_3 -Lösung, so findet infolge der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen (Überführungszahl, siehe Seite 122) eine Konzentrationsverschiebung statt. Es bildet sich somit eine Konzentrationskette (Seite 160) aus, die polarisierend wirkt. Auch diese Kette muß wie jede andere Konzentrationskette der Nernstschen Formel gehorchen.

Es ist nun aber ja nicht nötig, daß bei der Elektrolyse Auflösung und Abscheidung stattfinden. Auch andere Vorgänge gehorchen den eben entwickelten Regeln. So ist für jeden an der Elektrode möglichen Vorgang ein bestimmtes Potential des Geschehens vorhanden. Um z. B. FeCl_2 zu FeCl_3 zu reduzieren, gebrauchen wir ein ganz bestimmtes Potential.

Eine Ausnahme von der einfachen Berechnung durch die Nernstsche Formel bilden in gewissen Fällen die Gase. Bei der Abscheidung derselben sind zwei Vorgänge zu unterscheiden: die Entladung und die Gasbildung, welche letzterer, da die Entladung z. B. beim Wasserstoff nach der Formel:



geschieht, eine Vereinigung der beiden entstandenen H-Atome nach der Formel



vorangehen muß. Dieser Reaktion setzen nun die verschiedenen Metalle einen verschieden großen Widerstand entgegen oder richtiger, diese Reaktion hat einen großen chemischen Widerstand (vgl. S. 22), der durch die verschiedenen Metalle verschieden leicht katalytisch beseitigt wird. Am leichtesten beseitigt ihn das plattinierte Pt, bei diesem tritt die Gasentwicklung bei dem Potential des Wasserstoffs 0 Volt ein. Weniger stark katalytisch wirkt das Eisen und am wenigsten die Metalle Hg, Pb und Zn. Man nennt diese Erscheinung nach Nernst die „Überspannung“ des Wasserstoffs und sagt, am Zn entweicht der Wasserstoff mit einer Überspannung von 0,7 Volt. Folgendes sind die Zahlen, die die Entwicklungsspannung des Wasserstoffs und Sauerstoffs an verschiedenen Metallen zeigen:

Wasserstoffabscheidung		Sauerstoffabscheidung	
Metall	Potential	Metall	Potential
Pt platinirt	0,00	Au	1,75
Au	0,01	Pt blank	1,67
Fe in NaOH	0,08	Pd	1,65
Pt polirt	0,09	Cd	1,65
Ag	0,15	Ag	1,63
Ni	0,21	Pb	1,53
Cu	0,23	Cu	1,48
Pd	0,46	Fe	1,47
Sn	0,53	Pt platinirt	1,47
Pb	0,64	Co	1,36
Zn	0,70	Ni blank	1,35
Hg	0,78	Ni schwammig	1,28

Die Erkenntnis dieser Tatsache war für die theoretische Elektrochemie von großer Wichtigkeit, denn sie erklärte eine Reihe von experimentellen Befunden, die sich der Theorie nicht hatten fügen wollen. Wir werden im Laufe dieses Kapitels noch einigemal darauf kommen.

Nun haben wir in fast allen Lösungen nicht nur ein Ion, sondern deren mehrere, die sich abscheiden können, und es ist auch sonst an den Elektroden nicht nur ein Vorgang, sondern es sind deren mehrere möglich. Da gilt nun allgemein das Gesetz, daß derjenige Vorgang vorzugsweise eintritt, bei dem die kleinste Spannung nötig ist. Haben wir z. B. in einer Lösung eine Mischung von ZnCl_2 , CuCl_2 und HCl , so kann unterhalb eines Volt Elektrolyse überhaupt nicht stattfinden, denn die Zersetzungsspannung des CuCl_2 beträgt ein Volt. Zwischen 1 und 1,4 Volt

findet kathodisch nur Cu Abscheidung statt, denn die Zersetzungsspannung des HCl ist 1,4. Überschreiten wir 1,4, so können prinzipiell H und Cu abgeschieden werden, in Wirklichkeit aber geschieht der Vorgang, der am leichtesten geschieht, das heißt, es scheidet sich, solange Cu in genügender Menge vorhanden ist, nur Cu ab. Elektrolysieren wir aber mit starkem Strom, so wird alsbald die Lösung in der Nähe der Kathode an Cu verarmen, dadurch wird gemäß der Nernstschen Formel die Abscheidungsspannung des Cu erhöht und wir können schließlich zu einer Stromdichte gelangen, wo der Wasserstoff sich leichter abscheidet als das Cu. Kommen wir schließlich mit unserer EMK über 2,2 Volt, so kann sich auch das Zn mit abscheiden und tut dies faktisch, wenn wir eine so große Stromdichte nehmen, daß die Nähe der Elektrode an Cu arm wird, d. h. bei hoher Stromdichte wird aus dieser gemischten Lösung Messing abgeschieden.

Nun sind aber stets genug H⁺-Ionen vorhanden und die Frage, wie es kommt, daß man auch im Beisein von Wasserstoffionen Zn überhaupt abzuscheiden vermag, konnte erst durch die Tatsache der Überspannung erklärt werden. Wäre die Überspannung nicht, so würde man Zn ebensowenig aus einer wässrigen Lösung abscheiden können, wie z. B. Al und die anderen ganz unedlen Metalle. Aber auch so läßt sich das Zn nur aus neutraler oder alkalischer Lösung, nicht aus saurer abscheiden. Die Abscheidungsspannung des Zn beträgt 0,77 Volt, diejenige des Wasserstoffs in saurer Lösung wegen der Überspannung nicht 0,0, sondern, sowie auch die kleinste Spur Zn auf der Elektrode erschienen ist, 0,7 Volt. Wasserstoff scheidet sich also in saure Lösung vor dem Zn ab. In neutraler Lösung

dagegen, wo die Konzentration der H-Ionen etwa 10^{-7} ist, ist die Abscheidungsspannung des H um $0,0577 \log 10^{-7} = 0,404$ höher, als in saurer Lösung, und noch viel mehr in alkalischer Lösung, wo die Konzentration der H-Ionen noch kleiner ist; der Wasserstoff entläßt sich also in neutraler Lösung am Zink bei $0,4 + 0,7 = 1,1$ Volt, und das Zn scheidet sich hier leichter ab als er.

Ähnlich wie mit der Abscheidung der Ionen verhält es sich mit den anderen Vorgängen: derjenige findet zuerst statt, für den das kleinste Potential nötig ist. Haben wir z. B. eine Mischung von

Kaliumpermanganat und Chlorsäure, so wird derjenige dieser beiden Stoffe zuerst reduziert, welcher das größte Oxydationspotential hat, denn das Oxydationspotential ist nichts anderes als die Begierde zu oxydieren, d. h. reduziert zu werden. In Wirklichkeit sind auch solche

Vorgänge nichts anderes als Änderungen der Ionen-

ladungen. So besteht z. B. die Reduktion des FeCl_3 zu FeCl_2 in dem Vorgang $\text{Fe}^{+++} \rightarrow \text{Fe}^{++}$, die Reduktion des MnO_4 zu Mn-Salz in dem Vorgang $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{++}$. Unter Berücksichtigung dieser Ionenumladung läßt sich für jeden Vorgang eine der Nernstschen Formel analoge Formel auffinden.

Unter günstigen Bedingungen gelingt es, auf die Seite 171 beschriebene Weise in derselben Lösung die Abscheidungsspannung sämtlicher in ihr vorhandenen

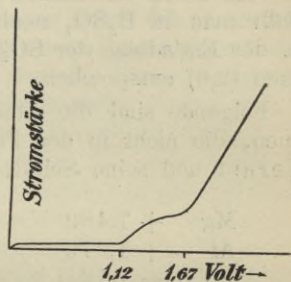


Fig. 18.

Ionen zu erhalten. So bekommt man bei der Zersetzungskurvenaufnahme der H_2SO_4 einen schwachen Knick der anodischen Zersetzungskurve bei 1,12 Volt, wo die Sauerstoffionen entladen werden. Die Steigung der Kurve ist, wie Fig. 18 zeigt, aber nur schwach, weil die O'' -Ionen in der Nähe der Elektrode wegen ihrer äußerst kleinen Konzentration schnell verbraucht werden und die Nachlieferung von seiten des Wassers nicht schnell genug erfolgt. Erhöhen wir die EMK weiter, so finden wir bei 1,67 Volt einen zweiten, stärkeren Knickpunkt, der wahrscheinlich der Entladung der OH' -Ionen entstammt. Bei passender Anordnung erhält man in H_2SO_4 noch zwei weitere Knickpunkte, die der Entladung der SO_4'' -Ionen (1,9) und der HSO_4' -Ionen (2,6) entsprechen.

Folgende sind die Abscheidungsspannungen einiger Ionen, die nicht in der Potentialtabelle S. 151 stehen (Nernst und seine Schüler):

Mg	+ 1,482	SO_4	— 1,9
Al	+ 1,276	HSO_4	— 2,6
O	— 1,12 ¹⁾	NO_3	— 1,88
OH	— 1,67 ¹⁾		

Um OH oder O aus Lösungen von normaler OH' -Konzentration abzuscheiden, gebrauchen wir um 0,8 Volt weniger, wie die Kurve Fig. 18 zeigt, um H aus derselben abzuscheiden, 0,8 mehr als aus normal saurer Lösung.

¹⁾ bezieht sich auf die H-Ionenkonzentration 1; 1,12 ist also die Abscheidungsspannung des O'' resp. OH' aus normal saurer Lösung (vgl. S. 177).

Faradaysches Gesetz.

Wie wir bereits an verschiedenen Stellen (S. 63, 94) auseinandergesetzt haben, sind mit gleichen äquivalenten Mengen verschiedenster Stoffe stets gleiche Ionenladungen verbunden, und zwar 96540 Coulombs pro Äquivalentgewicht (S. 95). Diese Elektrizitätsmenge ist z. B. mit 39,15 g des einfach positiv geladenen K-Ions oder 35,5 g des einfach negativ geladenen Chlorions verbunden; allgemein tragen ein- oder mehrwertige Elemente oder Radikale als Ionen 96540 Coulombs pro Wertigkeit.

Wandert bei der Stromleitung durch den Querschnitt der Elektrolysezelle ein Äquivalent irgend eines Stoffes hindurch, so wandert mit ihm die Elektrizitätsmenge 96540 Coulombs, und die Stromstärke beträgt 96540 Ampere-Sekunden. Scheidet sich auf der Kathode ein Äquivalent, z. B. 108 g Silber ab, so geht damit die Elektrizitätsmenge 96540 Coulombs auf die Elektrode über. Schickt man ein Coulomb, d. h. ein Ampere, während einer Sekunde hindurch, so scheiden sich 0,01036 mg Äquivalente Stoff ab. Zusammengefaßt lautet das Faradaysche Gesetz: Die Elektrizitätsmenge, die ein Grammäquivalent eines Elementes elektrochemisch zur Abscheidung bringt oder auflöst, oder allgemein, die Elektrizitätsmenge, die durch den chemischen Umsatz eines Grammäquivalents irgend welcher Stoffe erzeugt oder verbraucht wird, heißt das „elektrochemische Äquivalent des Stromes“ und beträgt 96540 Coulombs. Dividiert man also das Molekulargewicht einer durch Elektrolyse entstandenen oder zerstörten Verbindung (bei den Ele-

menten das Atomgewicht) durch ihre Wertigkeit, multipliziert mit der Anzahl durchgegangener Ampere-Sekunden und mit 0,00001036, so hat man die umgesetzte Menge in Gramm. Folgende Tabelle enthält in der 1. Reihe die Metalle, in der 2. Reihe die chemischen Symbole derselben mit Wertigkeit und Natur der Ionenladung, in der 3. das Atomgewicht, in der 4. mg pro Ampere-Sekunde und in der 5. g pro Ampere-Stunde. Außer für H⁺, Ag⁺ und Cu⁺⁺ sind die Zahlen abgerundet.

Metall	Symbol und Wertig- keit	Atom- gewicht	mg pro Ampere- Sekunde	g pro Ampere- Stunde
Aluminium	Al ⁺⁺⁺	27,1	0,0935	0,337
Antimon	Sb ⁺⁺⁺	120,2	0,415	1,494
„	Sb ⁺⁺⁺⁺	„	0,25	0,90
Baryum	Ba ⁺⁺	137,4	0,712	2,56
Blei (Plumbo)	Pb ⁺⁺	206,9	1,072	3,86
Brom	Br ⁺	78,96	0,8	2,94
Cadmium	Cd ⁺⁺	112,4	0,583	2,10
Calcium	Ca ⁺⁺	40,1	0,2075	0,75
Chlor	Cl ⁺	35,45	0,3677	1,322
Eisen (Ferro)	Fe ⁺⁺	55,9	0,290	1,04
„ (Ferri)	Fe ⁺⁺⁺	„	0,193	0,694
Gold (Auro)	Au ⁺	197,2	2,043	7,36
„ (Auri)	Au ⁺⁺⁺	„	0,68	2,45
Jod	J ⁺	126,85	1,314	4,725
Kalium	K ⁺	39,15	0,406	1,46
Kobalt (Cobalto)	Co ⁺⁺	59,0	0,306	1,10
„ (Cobalti)	Co ⁺⁺⁺	„	0,204	0,74
Kohlenstoff	C ⁺⁺⁺⁺	12,00	0,031	0,1115
Kupfer (Cupro)	Cu ⁺	63,6	0,66	0,237

Metall	Symbol und Wertig- keit	Atom- gewicht	mg pro Ampere- Sekunde	g pro Ampere- Stunde
Kupfer (Cupri)	Cu ^{..}	63,6	0,3294	1,186
Magnesium	Mg ^{..}	24,36	0,126	0,453
Mangan (Mangano)	Mn ^{..}	55,0	0,285	1,025
„ (Mangani)	Mn ^{...⁺}	„	0,19	0,88
„ (Permanganat)	Mn ^{.....⁺}	„	0,08	0,29
Natrium	Na [.]	23,05	0,24	0,86
Nickel (Niccelo)	Ni ^{..}	58,7	0,304	1,093
„ (Nicceli)	Ni ^{...⁺}	„	0,203	0,732
Platin	Pt	194,8	—	—
Quecksilber (Mercurio)	Hg [.]	200,0	2,072	7,45
„ (Mercuri)	Hg ^{..}	„	1,036	3,73
Sauerstoff	O ^{''}	16,00	0,083	0,2985
Schwefel	S ^{''}	32,06	0,166	0,598
„	S ^{....⁺}	„	0,083	0,298
Silber	Ag [.]	107,93	1,118	4,025
Strontium	Sr ^{..}	87,6	0,454	1,635
Wasserstoff	H [.]	1,008	0,0104	0,03762
Wismut	Bi ^{...⁺}	208,5	1,08	3,89
Zink	Zn ^{..}	65,4	0,34	1,222
Zinn (Stanno)	Sn ^{..}	119,0	0,62	2,23
„ (Stanni)	Sn ^{....⁺}	„	0,31	1,11

Die Menge entstehender oder verschwindender Verbindungen läßt sich hiernach leicht berechnen. Bei der Elektrolyse von Na_2SO_4 entsteht an der Anode H_2SO_4 und an der Kathode NaOH . Das Äquivalent der ersteren ist $\frac{1}{2}(1 + 1 + 32 + 64) = 49 = 0,507$ mg H_2SO_4 pro Ampere - Sekunde; das Äquivalent der NaOH ist $23 + 16 + 1 = 40$, so daß davon 0,414 mg entstehen.

Gleichzeitig bildet sich an der Anode $8 \cdot 0,01036 = 0,0834$ mg Sauerstoff, an der Kathode $1,01 \cdot 0,01036 = 0,0105$ mg Wasserstoff.

Elektrolyse.

Wir wollen kurz einige der wichtigsten Reaktionen an den Elektroden besprechen, indem wir wegen einer Zusammenstellung aller wichtigeren bekannten Vorgänge auf den zweiten Band verweisen.

Säuren, sowie die Salze solcher Metalle, welche sich schwerer entladen, als Wasserstoff, ergeben an der Kathode Wasserstoff, die Salze außerdem die Base des betreffenden Metalls. So wird z. B. in einer Kochsalzlösung der Strom durch die Na' - und Cl' -Ionen transportiert, weil dieselben in größerer Menge vorhanden sind, als die anderen, stets in Wasser zu findenden Ionen H' und OH' . Der Elektrizitätsübergang auf die Elektrode wird aber nicht durch Entladung der Na' -Ionen besorgt, sondern der H' -Ionen, weil diese die geringere Zersetzungsspannung haben. Es verschwinden also an der Kathodenseite durch Abscheidung von H_2 die H' -Ionen, zurückbleiben OH' -Ionen und durch Wanderung hinzukommen Na' -Ionen, so daß das Resultat der Elektrolyse an der Kathode das Entstehen von NaOH und H_2 ist.

Zu berücksichtigen ist hier, wie schon auf Seite 173 bemerkt, die Konzentration der Ionen. So ist in einer sauren Lösung von Nickelsalz keine Ni -Abscheidung möglich, weil sich dort H leichter entlädt als Ni . In einer neutralen oder gar alkalischen Lösung bekommt man dagegen metallisches Nickel.

Betreffs der Zn -Abscheidung sahen wir schon auf Seite 176, daß dieselbe nur durch die Überspannung des

Wasserstoffs ermöglicht ist. Ist aber die Zn-Salzlösung durch ein leicht abscheidbares Metall von geringer Überspannung verunreinigt, z. B. Eisen, und scheidet sich auch nur eine Spur davon auf der Kathode ab, so hat der Wasserstoff Gelegenheit, an dieser Spur leicht abgeschieden zu werden, und wir bekommen kein Zn mehr, im Gegenteil löst sich das etwa schon vorhandene Zn unter stürmischer Wasserstoffentwicklung auf.

Ein ähnlicher Grund bedingt die Schädlichkeit fremder Metalle im Bleiakкумуляtor. Die Reduktion von PbSO_4 an der Kathode wäre nicht möglich, wenn das Blei keine Überspannung hätte. Faktisch erhalten wir auch keine Reduktion des PbSO_4 , sondern Wasserstoffentwicklung, wenn wir PbSO_4 auf eine Pt-Elektrode bringen und es kathodisch zu reduzieren versuchen. Ähnliches ereignet sich, wenn ein im Akkumulator vorhandenes Fremdmittel, z. B. Cu, sich auf der Bleikathode abscheidet. Wir erhalten dann bei der Ladung des Akkumulators nicht mehr Reduktion von PbSO_4 , sondern Wasserstoffentwicklung an den Kupferspuren.

Die hier vorliegenden Verhältnisse erhalten eine besondere Wichtigkeit für die elektroanalytische Bestimmung von Metallen (vergl. II. Band). Wir können natürlich nur dann Metallabscheidung erwarten, wenn das Metall eine kleinere Zersetzungsspannung hat als Wasserstoff, und wir müssen infolgedessen die Lösung so zusammensetzen, daß dies der Fall ist. Man macht deshalb z. B. die Lösung für die Ni-Bestimmung alkalisch.

Ganz ebenso liegen die Dinge in bezug auf die Anodenvorgänge. Wir können nur dann eine Abscheidung des Anions erwarten, wenn dieses sich leichter entlädt, als das stets vorhandene O'' -Ion. Wir können

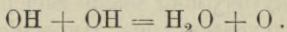
z. B. niemals eine Abscheidung von F, wohl aber eine solche von Br und J erhalten. Elektrolysieren wir z. B. eine Lösung von NaSO_4 , so werden nicht SO_4 -Ionen entladen, sondern Sauerstoff-Ionen und es entsteht O_2 . Da O-Ionen verschwinden, H-Ionen zurückbleiben und SO_4 -Ionen durch Wanderung hinzukommen, so ist das Resultat der Elektrolyse Schwefelsäure und Sauerstoff¹⁾.

Anders werden die Vorgänge, wenn die zur Anode hingeführten Ionen Gelegenheit haben zu einer Reaktion, für deren Erzeugung ein kleineres Potential nötig ist als zu ihrer Abscheidung. So kann in einer stark sauren Natronsulfatlösung, welche wenig O-Ionen enthält, eine Reaktion $\text{SO}_4 + \text{SO}_4 = \text{S}_2\text{O}_8$ leichter erzeugt werden, als die O_2 -Entwicklung. Infolgedessen werden hier keine O''-Ionen entladen, sondern es bildet sich Überschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Übrigens existieren in der sauren Na_2SO_4 -Lösung außer den genannten noch OH-Ionen und HSO_4 -Ionen, und es ist sehr wahrscheinlich, daß die Überschwefelsäurebildung durch Addition zweier entladener HSO_4 -Ionen geschieht.

Wir haben noch das Vorhandensein von OH'-Ionen zu berücksichtigen. Elektrolysiert man mit einer Spannung von etwas über 1,12 Volt, so werden zwar O''-Ionen entladen, aber dadurch verschwinden dieselben in der

¹⁾ Es sei bemerkt, daß in vielen Lehrbüchern die Reaktion anders geschrieben wird. Man nimmt dort an, daß SO_4 -Ionen entladen werden und diese mit dem Wasser nach der Gleichung $\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}$ reagieren. Es ist aber ganz offenbar unnötig, einen solchen Umweg anzunehmen, denn die Natur macht keine Umwege. Ähnlich findet man die Darstellung, daß an der Kathode Na-Ionen entladen werden und diese mit dem Wasser nach der Gleichung $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$ reagieren.

Nähe der Elektrode bis zu einem so kleinen Betrage, daß ihre Abscheidungsspannung über diejenige der OH-Ionen hinausgeschoben wird. So kommt es, daß wir bei der Elektrolyse einer NaOH-Lösung oberhalb 1,12 Volt nur einen äußerst kleinen Strom erhalten und erst von 1,67 Volt ab, der Entladungsspannung der OH-Ionen, ein starker Strom eintritt. Die dabei stattfindende Reaktion ist:

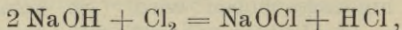


Eine solche Reaktion, bei welcher die entladenen Ionen zerstört werden, kann natürlich nicht reversibel sein (vgl. Seite 19 und 140), denn wir können nicht durch umgekehrten Strom die OH-Ionen wieder in Lösung bringen.

Leichter als die einfache Abscheidung ist jeder Vorgang elektrolytisch zu erreichen, wo die entladenen Ionen eine Verbindung oder Legierung eingehen. Wenn wir z. B. eine Kochsalzlösung mit Hg-Kathode elektrolysieren, so wird durch das Bildungspotential des Natriumamalgams die Zersetzungsspannung des Na-Ions so weit herabgedrückt, daß dieses sich leichter abscheidet als Wasserstoffion, zumal da die Abscheidung des letzteren durch die große Überspannung des Hg sehr erhöht wird. In solchem Falle also können wir die Na-Ionen vor den H-Ionen abscheiden und diese Möglichkeit bildet die Grundlage einer großen Industrie, der Gewinnung von Natrium-Amalgam und der Umsetzung desselben in reine Natronlauge (Band III).

Von diesen primären Abscheidungsreaktionen sind wohl zu unterscheiden die sekundären Reaktionen der primärbildeten Stoffe. Bei der Elektrolyse des Kochsalzes löst sich das abgeschiedene Chlor in der Flüssig-

keit, diffundiert dem kathodisch gebildeten NaOH entgegen und reagiert mit ihm nach der Formel:



d. h., die Elektrolyse bildet sekundär Hypochlorit. Auch diese Reaktion hat eine große technische Bedeutung, da die elektrolytisch gebildeten Hypochlorit-Lösungen zu Bleichzwecken eine große Anwendung finden. Elektrolysiert man solche Bleichlaugen, so findet eine weitere Oxydation des Hypochlorits zu Chlorat statt, ebenfalls eine in der Industrie höchst wichtige Reaktion ¹⁾.

VII. Kapitel.

Elektronentheorie.

Die Forschungen über die chemische Wirkung der dunklen elektrischen Entladungen, über Kathoden- und Röntgenstrahlen, und besonders die neuen Entdeckungen der Radioaktivität haben zur Folge gehabt, daß man in neuester Zeit auf eine alte, von vielen Forschern bereits definitiv ad acta gelegte Theorie über das Wesen der Elektrizität zurückgegriffen hat, nämlich auf die Auffassung der Elektrizität als eine chemisch wirksame Masse (früher „elektrisches Fluidum“ genannt). Wir beschränken uns hier auf eine kurze Darstellung der Entwicklung der „Elektronentheorie“ und ihrer Anwendung auf elektrochemische Fragen.

Die von Hittorf entdeckten Kathodenstrahlen, d. h. die Strahlen, die eine in einer evakuierten Röhre

¹⁾ Genaueres hierüber und über weitere primäre und sekundäre Reaktionen s. Band II und III.

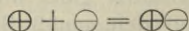
befindliche Kathode unter dem Einfluß hoher elektrischer Spannungen aussendet, bestehen aus negativer Elektrizität, die mit großer Geschwindigkeit von der Kathode fortgeschleudert wird. Die fortgeschleuderten Elektrizitätsteilchen müssen eine gewisse Masse besitzen, weil sie bei ihrer Bewegung eine lebendige Kraft (Trägheit) haben. Bei Entladungspotentialen von 3000—14000 Volt haben sie eine Geschwindigkeit von 0,3 bis $0,7 \cdot 10^{10}$ cm/Sek., d. h. 0,1 bis 0,25 der Lichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^{10}$). Wenn die Strahlen in ein magnetisches oder elektrostatisches Feld geraten, so werden sie von ihrer geraden Bahn abgelenkt. Aus der Geschwindigkeit und der Ablenkung hat man die Masse des elektrischen Atoms, des „Elektrons“, zu $\frac{1}{2000}$ von derjenigen des Wasserstoffatoms berechnet.

Die von Radium und anderen radioaktiven Substanzen ausgesandten „Becquerelstrahlen“ verhalten sich den Kathodenstrahlen ganz ähnlich, nur ist ihre Geschwindigkeit (und demgemäß ihre Durchdringungsfähigkeit) größer, nämlich 2,5 bis $2,8 \cdot 10^{10}$, also fast so groß wie die Lichtgeschwindigkeit. Wenn die Kathodenstrahlen aus fortgeschleuderten negativen Elektronen bestehen, so muß man annehmen, daß die Radiumstrahlen nichts anderes sind. Aus allem folgt dann, daß die negativen Elektronen für sich, ohne an Stoff gebunden zu sein, existieren können. Dasselbe ist für die positiven Elektronen anzunehmen, wenn man dieselben auch bisher nicht mit Sicherheit hat isolieren können.

Auf ihrem Wege durch Luft, die dadurch leitend wird, addieren die Elektronen Gasmoleküle und bilden dadurch sog. Luftionen. Die elektrische Beweglichkeit dieser Luftionen ist gemessen worden und ferner

fand man, daß sie den Diffusionsgesetzen gehorchen. Die Diffusionskoeffizienten der Luftionen lassen sich in Übereinstimmung mit dem Experiment unter der Annahme berechnen, daß sie elektrisch einwertig sind, d. h. nur ein einziges (positives oder negatives) Elektron enthalten. Diese durch die Elektronen erzeugte Leitfähigkeit der Luft, sowie auch die Kondensation von übersättigten Dämpfen, die durch die Luftionen ebenso wie durch Anwesenheit von Staubteilchen eingeleitet wird, ist ein wichtiges Reagenz auf das Vorhandensein von Elektronen.

Wenn ein mit großer lebendiger Kraft ausgestattetes Elektron auf ein „Neutron“ stößt, so vermag es dieses zu zertrümmern, wodurch es einen Teil seiner Geschwindigkeit einbüßt, und wodurch neue positive und negative Elektronen gebildet werden, die sich nach einiger Zeit aber wieder zu Neutronen nach der Reaktion:

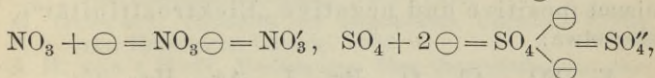
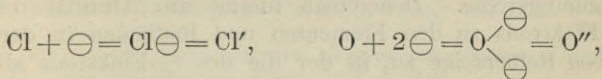


vereinigen. Daß solche Neutronen existieren, muß man annehmen, wenn man die vorgeschilderte Elektronentheorie konsequent durchführt. Neutronen müßten dann überall, ebenso wie der Lichtäther, vorhanden sein, und wie dieser gewichtlos, elektrisch nichtleitend, aber elektrisch polarisierbar sein¹⁾.

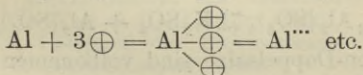
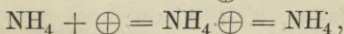
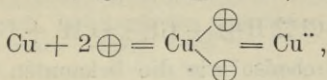
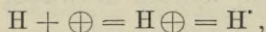
Aus dieser Theorie würden sich folgende elektrochemischen Definitionen ergeben. Das Elektron verhält sich chemisch wie ein chemisches Element. Wie dieses vereinigt es sich mit anderen Elementen unter

¹⁾ Einzelheiten s. Nernst, Theor. Chemie, 1903, S. 389 ff., dessen Darstellung der Elektronentheorie ich im wesentlichen gefolgt bin.

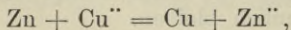
Bildung gesättigter Verbindungen, der Ionen. 96 540 Coulombs verhalten sich dann wie ein Mol eines einwertigen Elementes; das \ominus (S. 165) bildet mit negativen Elementen oder Radikalen gesättigte Verbindungen, z. B.:



kann also die positiven Elemente in den Verbindungen ersetzen, während das \oplus mit positiven Elementen reagiert und die negativen Elemente und Radikale zu ersetzen vermag, z. B.:



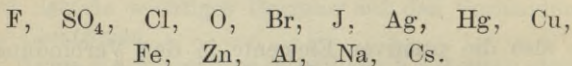
Wenn das Elektron von einem auf ein anderes Atom überspringen kann, wie z. B. bei der Reaktion:



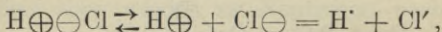
so muß es auch einige Zeit für sich existieren können, eine Folgerung, die wir auf S. 187 aus dem Verhalten der Kathodenstrahlen bereits gezogen hatten.

Die Elektronen haben zu den verschiedenen Elementen, ebenso wie die Elemente untereinander eine verschiedene Affinität, das \oplus -Elektron eine größere zu

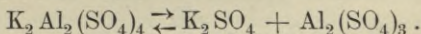
den Metallen, und zwar etwa in der Reihenfolge der auf S. 151 stehenden Spannungsreihe, das \ominus -Elektron eine größere zu den Metalloiden und den chemisch negativen Radikalen, ebenfalls in der Reihenfolge der Spannungsreihe. Demgemäß nimmt die Affinität des \oplus -Elektrons zu den Elementen und Radikalen in derselben Reihenfolge zu, in der die des \ominus -Elektrons abnimmt (positive und negative „Elektroaffinität“), also etwa:



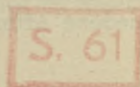
Verbinden sich zwei Ionen, z. B. $\text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{HCl}$, so ist das Molekül HCl als ein Doppelsalz der Form $\text{H}^+\ominus\text{Cl}$ aufzufassen, welches in Wasser in seine Bestandteile zerfällt:



d. h. dissoziiert, ebenso wie die bekannten Doppelsalze in Lösung zerfallen, z. B. Alaun:



Diese Neutron-Doppelsalze sind vollkommen verschieden von den Komponenten, während Verbindungen, die ohne das Neutron zu stande kommen, wie Legierungen und Verbindungen der Form PCl_3 , ClBr usw., ihren Komponenten ähnlich bleiben.



Literatur.

A. Bücher.

- W. Nernst, Theoretische Chemie. Verlag von Enke-Stuttgart, 1903.
- W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Verlag von Engelmann-Leipzig, 1890—1904.
- W. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie. Verlag von Engelmann-Leipzig, 1899.
- J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Verlag von Vieweg & Sohn-Braunschweig, 1901.
- J. Walker, Einführung in die physikalische Chemie. Verlag von Vieweg & Sohn-Braunschweig, 1904.
- W. Ramsay, Moderne Chemie. Verlag von Knapp-Halle, 1905.
- W. Nernst und A. Schönflies, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. Verlag von Oldenbourg-München-Berlin, 1904.
- F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik. Verlag von Teubner-Leipzig, 1905.
- A. A. Noyes, General Principles of Physical Science. Verlag von Holt & Co.-Neu York, 1902.
- W. Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre. Verlag von Veit & Co.-Leipzig, 1896.
- S. Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie: Verlag von Quandt & Händel-Leipzig, 1901.
- M. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie. Verlag von Leiner-Leipzig, 1903.
- F. Haber, Grundriß der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage. Verlag von Oldenbourg-München, 1898.
- R. Lübke, Grundzüge der Elektrochemie. Verlag von Springer-Berlin, 1903.
- P. Th. Muller, Lois fondamentales de l'Électrochimie. Verlag von Masson & Cie.-Paris, 1903.
- A. Hollard, La théorie des ions et l'électrolyse. Verlag von Carré & Co.-Paris, 1900.
- R. Abegg, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Verlag von Enke-Stuttgart, 1903.

- H. C. Jones, Theory of Electrolytic Dissociation. Verlag von Macmillan Co.-New York, 1900.
- F. B. Ahrens, Handbuch der Elektrochemie. Verlag von Ferdinand Enke-Stuttgart, 1903.
- W. Borchers, Handbuch der Elektrochemie. Verlag von Knapp-Halle (im Erscheinen begriffen).
- H. Danneel, Spezielle Elektrochemie. Verlag von Knapp-Halle (im Erscheinen begriffen).
- F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Verlag von Teubner-Leipzig, 1898.
- F. Dolezalek, Die Theorie des Bleiakкумуляtors. Verlag von Knapp-Halle, 1901.
- W. Borchers, Elektrometallurgie. Verl. v. Hirzel-Leipz., 1903.
- W. Ostwald und R. Luther, Hand- und Hilfsbuch physiko-chemischer Messungen. Verlag von Engelmann-Leipzig, 1902.
- F. M. Perkin, Practical Methods of Electrochemistry. Verlag von Longmans, Green & Co.-London u. New York, 1905.
- R. Lorenz, Elektrochemisches Praktikum. Verlag von Vandenhöck & Ruprecht-Göttingen, 1901.
- M. Roloff und P. Berkitz, Elektrotechnisches und elektrochemisches Seminar. Verlag von Enke-Stuttgart, 1904.
- W. Nernst und W. Borchers, Jahrbuch der Elektrochemie. Verlag von Knapp-Halle, 1894—1901.
- H. Danneel, Jahrbuch der Elektrochemie. Verlag von Knapp-Halle, 1902—1904.

B. Die wichtigsten Zeitschriften.

- Zeitschrift für Elektrochemie, Organ der Bunsengesellschaft, Knapp-Halle.
- Zeitschrift für physikalische Chemie, Engelmann-Leipzig.
- Zeitschrift für anorganische Chemie, Voß-Hamburg.
- Journal of physical Chemistry, Liebisch-Leipzig.
- Journal de chimie physique, Kündig-Genf und Gauthiers-Villard-Paris.
- Transactions of the American Electrochemical Society, Selbstverlag der Gesellschaft, Philadelphia.
- Electrochemical Industry, Electrochemical Publishing Co.-New York.
- Transactions of the Faraday Society, Selbstverlag der Gesellschaft, London.

Sachregister.

- Abscheidungsspannung** der Ionen 172, 177, 178.
Absolute Ionengeschwindigkeit 126.
 — **Potential** 151.
 — **Temperatur** 17.
Absorptionsgesetz 152.
Additive Ioneneigenschaften 86.
Affinitäten von Säuren 116.
Akkumulator 164.
Aktive Masse 45, 50.
Alkohole als Lösungsmittel 106.
Amalgame, Potential 155.
 —, **Bildung** 185.
Ammoniak als Lösungsmittel 107.
Ampere 9, 12.
Analyse, elektrolytische 183.
Analyse und Dissoziationstheorie 119.
Anion 62.
Äquivalent 95.
Äquivalent der Elektrizität 62, 179.
Äquivalentgewichtstabelle 180.
Äquivalentleitfähigkeit 96, 99, 103.
Arbeit, chemische, und osmotischer Druck, Formulierung 39.
 — **der Naturvorgänge** 7, 13.
 — **maximale** 13, 15.
 — **osmotische, Formulierung** 38.
 — **verschiedene Formen, s. Energie.**
- Arbeitsfähigkeit s. Energie.**
Arbeitsleistung bei Ausdehnung von Gasen 24, 27.
Arrhenius' Theorie 68.
Atmosphärendruck 9, 28.
Atomgewichtstabelle 180.
Auflösung eines Salzes 50.
Ausdehnungsarbeit 11.
Ausdehnungsbestreben 30.
Avogadro'sche Hypothese 26.
- Basen** 75.
Basen und Säuren, Stärke 111.
Becquerelstrahlen 187.
Bernsteinsäure, Löslichkeit 55.
Berthelot'sches Prinzip 15.
Berührungselektrizität 133.
Beschleunigung 8.
Beweglichkeit der Ionen 98.
Bewegungsenergie 14.
Bleiabscheidung 183.
Bleiakkumulator s. Akkumulator.
Bleichlaugen 186.
Bodenkörper 46, 50.
Boyle-Mariottesches Gesetz 25, 35.
Brechungsexponent 86.
Bunsenelement 137.
- Calciumkarbonat, Dissoziation** 51.
Chemie, Anwendung der Dissoziationstheorie 72.
- Chemische Arbeit und osmotischer Druck** 39.
Chemische Energie 11, 12.
Chemisches Gleichgewicht 41.
Chemische Kinetik und Statik 44, 45.
Chemische Kraft und Reaktionsgeschwindigkeit 21.
Chemischer Widerstand 22.
Chlorat 186.
Chlorelektrode 154.
Chlorknallgaskette 167.
Chlorpotential von Chloriden 156.
Clausius' Theorie 65.
Coulomb 9, 89.
Coulomb und Ion 63.
- Daniell-Element** 18, 137, 142.
Dampfdruck von Wasser 51.
Dampfdruckerniedrigung 37, 57.
Depolarisation 169.
Dielektrizitätskonstante 128.
Dielektrizitätskonstante und Dissoziationskraft 107, 108.
Diffusionspotential 161.
Dissoziation, elektrolytische 58.
 — **stufenweise** 75, 120.
 — **Zurückdrängung** 117.
 — **der Gase** 47.
 — **des Wassers, Tabelle** 85, 163.
Dissoziationsdruck 51.

- Dissoziationsformeln von Salzen 70.
 Dissoziationsgrad 58, 69, 99.
 — der Essigsäure 114.
 — von Salzen, Tabelle 110.
 Dissoziationskonstante 70, 113, Tabelle 116.
 — und Hydrolyse 82.
 Dissoziationskraft 106.
 Dissoziationstheorie 55, 60.
 — Anwendung in der Chemie 72.
 — und Physiologie 88.
 Dissoziationswärme 79.
 Drehung, magnetische 88.
 Druck 9.
 — osmotischer, und chemische Arbeit, Formulierung 39.
 Dyne 8.
Edelgrad 150.
 Elektrische Arbeit 9, 12.
 Elektrizität, eine chemisch wirksame Masse 186.
 Elektrizitätsmenge 9.
 Elektrochemie, Geschichte 60.
 Elektrochemie und Arbeitsleistung von Reaktionen 19.
 Elektroden 62.
 — I. und II. Art 157, Tabelle 157.
 Elektrolyse 182.
 Elektrolyt 62.
 Elektrolytische Lösungstension 143, 144.
 Elektrolytisches Potential 147.
 Elektromotorische Kraft, Berechnung 139.
 — — Definition 130.
 Elektron, Geschwindigkeit und Masse 187.
 Elektronentheorie 186.
 Element 135.
 Endosmose 135.
 Energie, chemische 11, 12.
 — elektrische 9, 12.
 — freie 18.
 Energie, kinetische 14.
 — mechanische 8, 11.
 — potentielle 14.
 — strahlende 11.
 — Volum- 8.
 — Wärme- 10.
 — Gesetz von der Erhaltung der 13.
 — Gesetz von der Verwandelbarkeit 15.
 — Temperaturkoeffizient 17. [11.
 — Umrechnungstabelle Energiearten 7, 12.
 Energiegleichung von van't Hoff 40, 140.
 — von Gibbs-Helmholtz 140.
 — von Nernst 143.
 Erhaltung der Energie 13.
 Essigsäure, Dissoziation 114.
 Esterbildung 41, 46.
 — und Dissoziationskonstante 113.
Fällungsreaktionen 118.
 Faradaysche Bezeichnungen 62.
 Faradaysches Gesetz 62, 179. [bran 33.
 Ferrocyanokupfermemfeste Stoffe, aktive Masse 45, 50.
 Fluidum, elektrisches 186.
 Flüssigkeiten, Berührungspotential 160.
 Freie Energie 18.
 Fugazität 143.
Galvanis Versuche 135.
 Galvanisches Element 135.
 Gasausdehnung 8.
 — Arbeitsleistung 24, 27.
 Gasdruck 24.
 Gase, Dissoziation 47.
 Gaselektroden 152.
 Gasentwicklung, Überspannung 174.
 Gasgesetze 24.
 Gaskonstante 26.
 — Zahlen in versch. Einheiten 11. [25, 35.
 Gay-Lussacsches Gesetz

- Gefrierpunktserniedrigung 37. [sers 56.
 — molekulare, des WasGemenge, mechanisches, Potential 156.
 Gemische, Elektrolyse 175.
 Gewicht 8.
 Gibbs-Helmholtzsche Formel 140.
 Giftigkeit der Ionen 87.
 Gleichgewicht, chemisches 41.
 — — und Temperatur 51.
 — — — Formulierung 54.
 Gleichgewichtskonstante 45.
 Gleichgewichtskonzentration 141.
 Grammäquivalent und -Molekül 26, 95.
 Grotthuss' Theorie 65.
 Grovesche Theorie 65.
 — Gaskette 154, 160.

- H**albdurchlässige Wände 21.
 — — Ferrocyanokupfer 33.
 — — Platin 34.
 — — Eis 37.
 — — Atmosphäre 37.
 Hauptsatz I der mechanischen Wärmetheorie 13.
 — II der mechanischen Wärmetheorie 15.
 — Formulierung der beiden 17.
 Helmholtzsche Energiegleichung 16, 140.
 Henrys Absorptionsgesetz 152.
 Hittorfs Überführungsversuche 66.
 van't Hoffs Energiegleichung 40, 140.
 — Lösungsgesetze 67.
 — Verdünnungsgesetze 116.
 Homogene Systeme 49.
 Hydrolyse 80.
 — und Dissoziationskonstante 82. [dung 185.
 Hydroxylionen, Abscheidung 186.

- i**, van't Hoff'scher Faktor, Tabelle 59, 63.
 Indikatoren 86.
 Inhomogene Systeme 49.
 Inversion des Rohrzuckers 112.
 Ionen 58, 62.
 — Abscheidungsspannung 172, 177, 178.
 — als Elektronverbindungen 189.
 — Bezeichnungweise 69.
 Ioneneigenschaften, additiv 86.
 Ionengeschwindigkeit 97.
 — absolute 126.
 Ionenladung 59, 63.
 Ionenreaktionen 73.
 Ionenreibung 107.
 Ionentheorie s. Dissoziations-
 theorie.
 Ionisierungsvermögen s.
 Dissoziationskraft.
 Isohydrie 117. [91.
 Isolatoren, Leitfähigkeit
 Isotonische und isosmo-
 tische Lösungen 32.
- J**odwasserstoffbildung
 47.
- K**alomelektrode 150.
 Kalorien 10.
 Kapazität 97, 132.
 — des Akkumulators 165.
 Kapillarität 86.
 Katalysatoren 23.
 Katalyse und Dissozia-
 tionskonstante 112.
 Kataphorese 135.
 Kathodenstrahlen 186.
 Kation 62.
 Kinetik, chemische, Ge-
 setz 44.
 Kinetische Betrachtungs-
 weise 44.
 Kinetische Energie 14.
 Knallgaselement 154, 160.
 Kohlenoxyd + Sauerstoff
 47, 52. [52.
 Kohlensäure, Zerfall 47,
 Kohlrauschs Gesetz von
 d. unabhängigen Wan-
 derung der Ionen 67,
 98, 126.
- Kompressibilität 86.
 Konzentrationskette der
 Elektroden 154, 155.
 Konzentrationskette d.
 Elektrolyten 160.
 Kraft 12.
 — lebendige 14.
 — chemische, und Re-
 aktionsgeschwindig-
 keit 21. [142.
 Kupferfällung durch Zink
- L**adung der Ionen 59.
 Lebendige Kraft 14.
 Legierungen, Potential
 155.
 Leistung 9, 12.
 Leitfähigkeit 88.
 — der Lösungen 93.
 — metallische und elektro-
 lytische 92.
 — Temperaturkoeffizient
 92, 121.
 — spezifische 90.
 — von Metallen 91.
 — der Essigsäure 114.
 — des Wassers 84.
 — reiner Substanzen 103.
 Leitung durch Salze 55.
 Lichtabsorption 86.
 Literatmosphäre 8, 28.
 Löslichkeit, konstante 50.
 — aus EMK-Messungen
 162.
 — eine unvollständige
 Reaktion 41.
 Löslichkeitsprodukt 119.
 Lösung s. a. Auflösung.
 Lösungen, isosmotische
 32.
 — Leitfähigkeit 93.
 — verdünnte, Gasgesetz
 29.
 — von Salzen, osmoti-
 scher Druck 58.
 Lösungsmittel, aktive
 Masse 45.
 — dissoziierende 106.
 Lösungstension, elektro-
 lytische 143, 144.
 Luftdruck 24.
 Luftionen 187.
- M**agnetische Drehung 86.
 Masse 8.
- Masse, aktive 45, 50.
 Massenwirkungsgesetz
 44.
 — in der Dissoziation 69.
 Maximale Arbeit 13, 15.
 — — Ermittlung 19.
 Mechanische Energie 8.
 Mechanisches Wärme-
 äquivalent 10.
 Messing, Abscheidung 176.
 Metalle, spezifische Leit-
 fähigkeit 91.
 Metalllösung, Potential
 156.
 Mol 26.
 Molekül von Gasen, Vo-
 lumen 26.
 Molekularkonzentration
 32.
 Molekularleitfähigkeit d.
 Ionen 97.
 Muskelarbeit 14.
- N**atriumacetat, Hydro-
 lyse 81.
 Natriumamalgam 185.
 Naturvorgänge, von
 selbst verlaufende 13.
 Nernstsche Formel 143.
 — — Anwendungen 162.
 Neutralisation 78.
 Neutralisationselement
 82, 163.
 Neutralisationswärme 78.
 Neutron 188.
 Normalelektrode 150, 158.
 Nullpunkt, absolute Tem-
 peratur 17.
- O**hmsches Gesetz 89, 132.
 Osmotische Arbeit, For-
 mulierung 38.
 — Druck von Rohrzucker
 (Tabelle) 36.
 — — Salzlösung 58.
 — — und Arbeit 29.
 — — Lösungstension 144.
 — Zelle 34.
 Ostwalds Verdünnungs-
 gesetz 115.
 Oxydationspotentiale
 159.
- P**artialdruck 25.
 Perpetuum mobile 13, 16.

- Pflanzenzellen, osmotischer Druck 31, 33.
 Phosphorchloridbildung 47.
 Physiologie und Dissoziationstheorie 86.
 Physiologische Lösungen 87.
 Plasmolyse 32.
 Platin als halbdurchlässige Wand 34.
 Platinschwarz, katalytische Wirkung 152.
 Polarisation 167.
 Polarisationskapazität 169.
 Polymerisation und Dissoziationskraft 108.
 Potential, absolutes 151.
 — elektrisches 131.
 — elektrolytisches 147, 150.
 — und Berührung von Flüssigkeiten 160.
 — von Gemengen 156.
 — von Legierungen 155.
 — von Lösungen 156.
 — von Reduktions- und Oxydationsmitteln 159.
 — von Verbindungen 156.
 Potentialdifferenz 9, 89, 131.
 Potentialgefälle 126.
 Potentielle Energie 14.
 Principe du travail maximum 15.
 Protoplasmaschlauch 32.
Quecksilber, Potential und Oberflächenspannung 151.
 Quecksilbernormalelektrode 150, 157.
R die Gaskonstante 26.
 Radium 187.
 Raffination 156.
 Reaktion, Arbeitsleistung und Elektrochemie 19.
 — umkehrbare 43.
 — vollständige und unvollständige 41.
 Reaktionsgeschwindigkeit 21, 44.
 Reaktionswärme 15.
 Reduktionspotentiale 159.
 Reibung, innere 86.
 — der Ionen 107.
 Reibungselektrizität 134.
 Reststrom 170.
 Reversibilität 19, 139.
 Rohrzucker, osmotischer Druck 31, Tabelle 35.
 Rohrzuckerinversion 112.
Salze, Art der Dissoziation 70.
 — Auflösung 50.
 Salzlösungen, osmotischer Druck 58.
 Sauerstoff, Überspannung 175.
 Sauerstoff + Kohlenoxyd 47, 52.
 Sauerstoffelektrode 154.
 Säure-Alkali-Kette 82.
 Säuren 75.
 Säuren und Basen, Stärke 111.
 Schlierenapparat 37.
 Schwefelsäure, spezifische Leitfähigkeit 104.
 — Zersetzungsspannungskurve 178.
 Sekundäre elektrolytische Reaktionen 185.
 Sekundärelemente 163.
 Semipermeable Wände 21.
 Siedepunktserhöhung 37.
 — molekulare, des Wassers 56.
 Silberanalyse und Dissoziationstheorie 119.
 Silberäquivalent 9, s. a. Faradaysches Gesetz.
 Silberion, Fällung durch Chlorion 73.
 Silberjodid, Löslichkeit 162.
 Spannung 9, 12.
 Spannungsmessung 133.
 Spannungsreihe 134, elektrolytische 151.
 Spezifisches Gewicht, Additivität 86.
 — Leitfähigkeit von Metallen 91.
 Statik, chemische, Gesetz 44.
 Stickstoff, Dichte 27.
 Strahlende Energie 11.
 Stromerzeugung 129.
 Stufenweise Dissoziation s. Dissoziation.
 Systeme, homogene und inhomogene 49.
Temperatur, absolute 17.
 — und chemisches Gleichgewicht 51.
 — — — Formulierung 54.
 Temperaturkoeffizient der Arbeitsfähigkeit 17.
 — der Leitfähigkeit 91, 92, 121.
 Thomsonsche Regel 15.
Überführungsmessungen 66, 70, 101, 122, 125.
 Überschwefelsäure 184.
 Überspannung 174.
 Umkehrbare Reaktionen 43, [17].
 Unendlich kleine Größen
 Unpolarisierbare Elektroden 171.
 Unvollständige Reaktionen 41, 42.
 Unzerstörbarkeit der Energie 13.
Verbindungen, Potential 156.
 Verdünnungsgesetz 115, 116.
 Verseifung 82, 113.
 Verteilung 111.
 Verwandelbarkeit der Energie, Gesetz 15.
 Vollständige Reaktionen 41.
 Volt 10.
 Voltische Säule 136.
 Volumenenergie 8, 12.
Wände, halbdurchlässig 21.
 Wanderung, unabhängige, der Ionen 67, 98, 126.
 Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen 96.

- Wärme und Bewegungs-
 energie 15.
 Wärmeäquivalent 10.
 Wärmeenergie 10, 12.
 Wärmetheorie, mecha-
 nische, Hauptsätze 13,
 15.
 Wärmetönung 15, 54.
 — der Neutralisation 78.
 Wasser, Dampfdruck 51.
 — Dissoziation 76, Ta-
 bellen 85, 163.
 — Dissoziationsgleich-
 gewicht 77.
 — Dissoziationskraft 106.
 Wasser, Ionen des 76.
 — Leitfähigkeit 84, 104.
 — Verdampfung 41.
 — Elektrolyse 170.
 Wasserstoff, Abscheidung
 176.
 — elektrolytisches Po-
 tential 149.
 — Überspannung 175.
 Wasserstoffelektrode 149,
 153.
 Wattsekunde 9, 12.
 Wertigkeit, wechselnde
 und Dissoziationskraft
 108.
 Widerstand, chemischer
 22.
 — spezifischer, von Me-
 tallen 91.
 Williamsons Theorie 65.
Zellen von Pflanzen, os-
 motischer Druck 32, 33.
 Zersetzungsspannung
 168, 171, 172.
 Zinkabscheidung 176, 183.
 Zinkamalgame, Potential
 155.
 Zink-Kupfer-Element s.
 Daniellelement.

Kleine Chemische Bibliothek

aus Sammlung Göschen

Jedes Bändchen in Leinwand gebunden 80 Pfennige

Allgemeine und physikalische Chemie von Dr. Max Rudolphi, Dozent an der Technischen Hochschule in Darmstadt. Mit 22 Figuren. Nr. 71.

Stereochemie von Dr. E. Wedekind, Professor an der Universität Tübingen. Mit 34 Abbild. Nr. 201.

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 v. 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.

Maßanalyse von Dr. Otto Röhm in Stuttgart. Nr. 221.

Chemisch-technische Analyse von Dr. G. Lunge, Professor an der Eidgenöss. Polytechn. Schule in Zürich. Mit 16 Abbildungen. Nr. 195.

Kleine Chemische Bibliothek

aus Sammlung Göschen

Jedes Bändchen in Leinwand gebunden 80 Pfennige

Fortsetzung:

Physiologische Chemie von Dr. med. A. Legahn
in Berlin. **I:** Assimilation. Mit 2 Tafeln. Nr. 240.

— — **II:** Dissimilation. Mit einer Tafel. Nr. 241.

Allgemeine chemische Technologie von Dr. Gust.
Rauter in Charlottenburg. Nr. 113.

Anorganische chemische Industrie von Dr. Gust.
Rauter in Charlottenburg. **I:** Die Leblancsoda-
industrie und ihre Nebenzweige. Mit 12 Tafeln.
Nr. 205.

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

— — **III:** Anorganische chemische Präparate. Mit
6 Tafeln. Nr. 207.

Die Teerfarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung
der synthetischen Methoden v. Dr. Hans Bucherer,
Privatdozent an der Königl. Techn. Hochschule
Dresden. Nr. 214.

**Die Industrie der Silikate, der künstlichen Bau-
steine und des Mörtels** von Dr. Gustav Rauter.
I: Glas- und keramische Industrie. Mit 12 Tafeln.
Nr. 233.

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

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung in Leipzig.

Sammlung Götschen Je in elegantem Leinwandband 80 Pf.

6. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Logarithmen.** Vierstellige Tafeln und Gegentafeln für logarithmisches und trigonometrisches Rechnen in zwei Farben zusammengestellt von Dr. Hermann Schubert, Professor an der Gelehrten Schule d. Johanneums in Hamburg. Nr. 81.
- Logik.** Psychologie und Logik zur Einführung in die Philosophie von Dr. Th. Eschenhans. Mit 13 Figuren. 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, Professor an der Universität Wien. Mit 33 Abbild. Nr. 78.
- Malerei, Geschichte der, I. II. III. IV. V.** von Dr. Rich. Muther, Professor an der Universität Breslau. Nr. 107—111.
- Maschinenelemente, Die.** Kurzgefasstes Lehrbuch mit Beispielen für das Selbststudium und den prakt. Gebrauch von Fr. Barth, Oberingenieur in Nürnberg. Mit 86 Fig. Nr. 3.
- Messanalyse** von Dr. Otto Röhm in Stuttgart. Nr. 221.
- 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 Tafeln. Nr. 112.
- Metalle** (Anorganische Chemie 2. Teil) v. Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Königl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 212.
- Metalloide** (Anorganische Chemie 1. Teil) von Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Kgl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 211.
- Meteorologie** von Dr. W. Trabert, Professor an der Universität Innsbruck. Mit 49 Abbildungen und 7 Tafeln. Nr. 54.
- Mineralogie** von Dr. R. Brauns, Professor an der Universität Kiel. Mit 130 Abbildungen. Nr. 29.
- Minnesang und Spruchdichtung.** Walther v. d. Vogelweide mit Auswahl aus Minnesang und Spruchdichtung. Mit Anmerkungen und einem Wörterbuch von Otto Güntter, Professor 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. Techn. Hochsch. Karlsruhe. Mit 50 Abbild. Nr. 141.
- 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 Nikolaigymn. zu Leipzig. Nr. 7.
- Musik, Geschichte der alten und mittelalterlichen,** von Dr. A. Möhler. Mit zahlreichen Abbild. und Musikbeilagen. Nr. 121.
- Musikalische Formenlehre (Kompositionslehre)** v. Stephan Krehl. I. II. Mit vielen Notenbeispielen. Nr. 149. 150.
- 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.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Musiklehre, Allgemeine**, v. Stephan Krehl in Leipzig. Nr. 220.
- Mythologie, Deutsche**, von Dr. Friedrich Kauffmann, Professor an der Universität Kiel. Nr. 15.
- **Griechische und römische**, von Dr. Herm. Steuding, Professor am Kgl. Gymnasium in Würzen. Nr. 27.
- siehe auch: Helden Sage.
- Nautik**. Kurzer Abriss des täglich an Bord von Handelsschiffen angewandten Theils der Schiffahrtkunde. Von Dr. Franz Schulze, Direktor der Navigations-Schule zu Lübeck. Mit 56 Abbildungen. Nr. 84.
- Nibelunge, Der, Nöt** in Auswahl und Mittelhochdeutsche Grammatik mit kurzem Wörterbuch von Dr. W. Golther, Professor an der Universität Rostock. Nr. 1.
- — siehe auch: Leben, Deutsches, im 12. Jahrhundert.
- Nutzpflanzen** von Prof. Dr. J. Behrens, Vorst. d. Großh. Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Augustenberg. Mit 53 Figuren. Nr. 123.
- Pädagogik im Grundriß** von Professor Dr. W. Rein, Direktor des Pädagogischen Seminars an der Universität Jena. Nr. 12.
- **Geschichte der**, von Oberlehrer Dr. H. Weimer in Wiesbaden. Nr. 145.
- Paläontologie** v. Dr. Rud. Hoernes, Prof. an der Universität Graz. Mit 87 Abbildungen. Nr. 95.
- Perspektive** nebst einem Anhang üb. Schattenkonstruktion und Parallelperspektive von Architekt Hans Frenberger, Oberlehrer an der Baugewerkschule Köln. Mit 88 Abbild. Nr. 57.
- Petrographie** von Dr. W. Bruhns, Prof. a. d. Universität Straßburg i. E. Mit 15 Abbild. Nr. 173.
- Pflanze, Die**, ihr Bau und ihr Leben von Oberlehrer Dr. E. Dennert. Mit 96 Abbildungen. Nr. 44.
- Pflanzenbiologie** von Dr. W. Migula, Prof. a. d. Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Abbild. Nr. 127.
- Pflanzen-Morphologie, -Anatomie und -Physiologie** von Dr. W. Migula, Professor an der Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Abbildungen. Nr. 141.
- Pflanzenreich, Das**. Einteilung des gesamten Pflanzenreichs mit den wichtigsten und bekanntesten Arten von Dr. F. Reineke in Breslau und Dr. W. Migula, Professor an der Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Figuren. Nr. 122.
- Pflanzenwelt, Die, der Gewässer** von Dr. W. Migula, Prof. an der Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Abbildungen. Nr. 158.
- Pharmakognosie**. Von Apotheker F. Schmittbender, Assistent am Botan. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe. Nr. 251.
- Philosophie, Einführung in die**. Psychologie und Logik zur Einführung in die Philosophie von Dr. Th. Elsenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.
- Photographie**. Von Prof. H. Kessler, Fachlehrer an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien. Mit 4 Tafeln und 52 Abbild. Nr. 94.
- Physik, Theoretische**, I. Teil: Mechanik und Akustik. Von Dr. Gustav Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 19 Abbild. Nr. 76.
- II. Teil: Licht und Wärme. Von Dr. Gustav Jäger, Professor an der Univ. Wien. Mit 47 Abbild. Nr. 77.
- III. Teil: Elektrizität und Magnetismus. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Universität Wien. Mit 33 Abbild. Nr. 78.
- Physikalische Aufgabensammlung** von G. Mahler, Prof. d. Mathem. u. Physik am Gymnasium in Ulm. Mit den Resultaten. Nr. 243.
- Physikalische Formelsammlung** von G. Mahler, Prof. am Gymnasium in Ulm. Nr. 136.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband

80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Plastik, Die, des Abendlandes** von Dr. Hans Stegmann, Konservator am German. Nationalmuseum zu Nürnberg. Mit 23 Tafeln. Nr. 116.
- Poetik, Deutsche**, von Dr. K. Borinski, Dozent a. d. Univ. München. Nr. 40.
- Posamentiererei. Textil-Industrie II:** Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Professor 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. Elsenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.
- Psychophysik, Grundriß der**, von Dr. G. S. Lipps in Leipzig. Mit 3 Figuren. Nr. 98.
- Rechnen, Kaufmännisches**, von Richard Just, Oberlehrer an der Öffentlichen Handelslehranstalt der Dresdener Kaufmannschaft. I. II. III. Nr. 139. 140. 187.
- Rechtslehre, Allgemeine**, von Dr. Th. Sternberg in Charlottenburg. I: Die Methode. Nr. 169.
— II: Das System. Nr. 170.
- Redelehre, Deutsche**, v. Hans Probst, Gymnasialprofessor in Bamberg. Mit einer Tafel. Nr. 61.
- Religionsgeschichte, Indische**, von Professor Dr. Edmund Hardy. Nr. 83.
— — siehe auch Buddha.
- Religionswissenschaft, Abriss der vergleichenden**, von Prof. Dr. Th. Achelis in Bremen. Nr. 208.
- Roman. Geschichte d. deutschen Romans** von Dr. Hellmuth Mielfe. Nr. 229.
- Russisch-Deutsches Gesprächsbuch** von Dr. Erich Berner, Professor an der Universität Prag. Nr. 68.
- Russisches Lesebuch mit Glossar** von Dr. Erich Berner, Professor an der Universität Prag. Nr. 67.
— — siehe auch: Grammatik.
- Sachs, Hans**. Ausgewählt und erläutert von Prof. Dr. Julius Sahr. Nr. 24.
- Schattenkonstruktionen** v. Prof. J. Vonderlinn in Breslau. Mit 114 Fig. Nr. 236.
- Schmaroher u. Schmaroherium in der Tierwelt**. Erste Einführung in die tierische Schmaroherkunde v. Dr. Franz v. Wagner, a. o. Prof. a. d. Univers. Gießen. Mit 67 Abbildungen. Nr. 151.
- Schulpraxis**. Methodik der Volksschule von Dr. R. Senfert, Schuldir. in Olsnitz i. V. Nr. 50.
- Simplicius Simplicissimus** von Hans Jakob Christoffel v. Grimmelshausen. In Auswahl herausgegeben von Prof. Dr. F. Bobertag, Dozent an der Universität Breslau. Nr. 138.
- Sociologie** von Prof. Dr. Thomas Achelis in Bremen. Nr. 101.
- Spitzenfabrikation. Textil-Industrie II:** Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Professor Max Gürtler, Direktor der Königl. Technischen Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Figuren. Nr. 185.
- Sprachdenkmäler, Gotische**, mit Grammatik, Übersetzung und Erläuterungen v. Dr. Herm. Jantzen in Breslau. Nr. 79.
- Sprachwissenschaft, Germanische**, von Dr. Rich. Coewe in Berlin. Nr. 238.
— **Indogermanische**, v. Dr. R. Meringer, Prof. a. d. Univ. Graz. Mit einer Tafel. Nr. 59.
— **Romanische**, von Dr. Adolf Zauner, Privatdozent an der Universität Wien. I: Lautlehre u. Wortlehre I. Nr. 128.
— — II: Wortlehre II u. Syntax. Nr. 250.
- Stammeskunde, Deutsche**, von Dr. Rudolf Much, a. o. Professor an d. Universität Wien. Mit 2 Karten und 2 Tafeln. Nr. 126.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- 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 Figuren. Nr. 179.
- Stenographie** nach dem System von F. E. Gabelsberger von Dr. Albert Schramm, Mitglied des Kgl. Stenogr. Instituts Dresden. Nr. 246.
— Lehrbuch der Vereinfachten Deutschen Stenographie (Einig.-System Stolze-Schren) nebst Schlüssel, Leseblätter u. einem Anhang v. Dr. Amsel, Oberlehrer des Kadettenhauses Oranienstein. Nr. 86.
- Stereochemie** von Dr. E. Wedekind, Professor a. d. Universität Tübingen. Mit 34 Abbild. Nr. 201.
- Stereometrie** von Dr. R. Glaser in Stuttgart. Mit 44 Figuren. Nr. 97.
- Stilkunde** von Karl Otto Hartmann, Gewerbeschulvorstand in Lehr. Mit 7 Vollbildern und 195 Text-Illustrationen. Nr. 80.
- Technologie, Allgemeine chemische**, von Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg. Nr. 113.
- Teerfarbstoffe, Die**, mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden von Dr. Hans Bucherer, Professor an der Kgl. Techn. Hochschule Dresden. Nr. 214.
- Telegraphie, Die elektrische**, von Dr. Lud. Kellstab. M. 19 Fig. Nr. 172.
- 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) von K. Walther und M. Röttinger, Dipl.-Ingenieuren. Mit 54 Fig. Nr. 242.
- Tierbiologie I: Entstehung und Weiterbildung der Tierwelt, Beziehungen zur organischen Natur** von Dr. Heinrich Simroth, Professor an der Universität Leipzig. Mit 33 Abbildungen. Nr. 131.
— II: Beziehungen der Tiere zur organischen Natur von Dr. Heinrich Simroth, Prof. an der Universität Leipzig. Mit 35 Abbild. Nr. 132.
- Tiergeographie** von Dr. Arnold Jacobi, Professor der Zoologie an der Kgl. Forstakademie zu Tharandt. Mit 2 Karten. Nr. 218.
- Tierkunde** v. Dr. Franz v. Wagner, Professor an der Universität Gießen. Mit 78 Abbildungen. Nr. 60.
- Tieruchtlehre**, Allgemeine und spezielle, von Dr. Paul Rippert in Berlin. Nr. 228.
- Trigonometrie, Ebene und sphärische**, von Dr. Gerh. Hessenberg, Privatdoz. an der Techn. Hochschule in Berlin. Mit 70 Figuren. Nr. 99.
- Unterrichtswesen, Das öffentliche, Deutschlands i. d. Gegenwart** von Dr. Paul Stöckner, Gymnasialoberlehrer in Zwidau. Nr. 130.
- Urgeschichte der Menschheit** v. Dr. Moriz Hoernes, Prof. an der Univ. Wien. Mit 53 Abbild. Nr. 42.
- Versicherungsmathematik** von Dr. Alfred Coewy, Prof. an der Univ. Freiburg i. B. Nr. 180.
- Völkerkunde** von Dr. Michael Haberlandt, Privatdozent an der Univ. Wien. Mit 56 Abbild. Nr. 73.
- Volkslied, Das deutsche**, ausgewählt und erläutert von Professor Dr. Jul. Sahr. Nr. 25.
- Volkswirtschaftslehre** v. Dr. Carl Johs. Fuchs, Professor an der Universität Freiburg i. B. Nr. 133.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband

80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Volkswirtschaftspolitik** von Geh. Regierungsrat Dr. R. van der Borcht, Präsident des Statistischen Amtes 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 Hassaß, Professor an der Wiener Handelsakademie. I. Teil: Unorganische Waren. Mit 40 Abbildungen. Nr. 222.
— II. Teil: Organische Waren. Mit 36 Abbildungen. Nr. 223.
- Wärme**. Theoretische Physik II. Teil: Licht und Wärme. Von Dr. Gustav Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 47 Abbild. Nr. 77.
- Wärmelehre, Technische, (Thermodynamik)** von K. Walther u. M. Röttinger, Dipl.-Ingenieuren. Mit 54 Figuren. Nr. 242.
- Wäscherei**. Textil-Industrie III: Wäscherei, Bleicherei, Färbererei und ihre Hilfsstoffe von Dr. Wilh. Massot, Lehrer an der Preuß. höh. Fachschule für Textilindustrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.
- Weberei**. Textil-Industrie II: Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Professor Max Gürtler, Direktor der Königl. Techn. Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Figuren. Nr. 185.
- Wechselkunde** von Dr. Georg Sunt in Mannheim. Mit vielen Formularen. Nr. 103.
- Wirkerei**. Textil-Industrie II: Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Professor Max Gürtler, Direktor der Königl. Technischen Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.
- Wolfram von Eschenbach**. Hartmann v. Aue, Wolfram v. Eschenbach und Gottfried von Straßburg. Auswahl aus dem höf. Epos mit Anmerkungen u. Wörterbuch v. Dr. K. Marold, Prof. a. Kgl. Friedrichskolleg. 3. Königsberg i. Pr. Nr. 22.
- Wörterbuch** nach der neuen deutschen Rechtschreibung von Dr. Heinrich Klenz. Nr. 200.
- **Deutsches**, von Dr. Ferd. Dettler, Prof. an d. Universität Prag. Nr. 64.
- Zeichenschule** von Prof. K. Kimmich in Ulm. Mit 17 Tafeln in Ton-, Farben- und Golddruck u. 135 Voll- und Teiltbildern. Nr. 39.
- Zeichnen, Geometrisches**, von H. Becker, Architekt und Lehrer an der Baugewerkschule in Magdeburg, neu bearb. v. Prof. J. Vonderlinn, diplom. und staatl. gepr. Ingenieur in Breslau. Mit 290 Fig. und 23 Tafeln im Text. Nr. 58.
- Zuckerindustrie, Die**, von Dr. ing. Ernst Leher, Assistent am Chem. Institut der Universität Bonn. Mit 11 Fig. Nr. 253.

2.00

Sammlung Schubert.

Sammlung mathematischer Lehrbücher,
die, auf wissenschaftlicher Grundlage beruhend, den Bedürfnissen des Praktikers Rechnung tragen und zugleich durch eine leicht faßliche Darstellung des Stoffs auch für den Nichtfachmann verständlich sind.

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung in Leipzig.

Verzeichnis der bis jetzt erschienenen Bände:

- 1 Elementare Arithmetik und Algebra von Prof. Dr. Hermann Schubert in Hamburg. M. 2.80.
- 2 Elementare Planimetrie von Prof. W. Pflieger in Münster i. E. M. 4.80.
- 3 Ebene und sphärische Trigonometrie von Dr. F. Bohnert in Hamburg. M. 2.—.
- 4 Elementare Stereometrie von Dr. F. Bohnert in Hamburg. M. 2.40.
- 5 Niedere Analysis I. Teil: Kombinatorik, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Kettenbrüche und diophantische Gleichungen von Professor Dr. Hermann Schubert in Hamburg. M. 3.60.
- 6 Algebra mit Einschluß der elementaren Zahlentheorie von Dr. Otto Pund in Altona. M. 4.40.
- 7 Ebene Geometrie der Lage von Prof. Dr. Rud. Böger in Hamburg. M. 5.—.
- 8 Analytische Geometrie der Ebene von Professor Dr. Max Simon in Straßburg. M. 6.—.
- 9 Analytische Geometrie des Raumes I. Teil: Gerade, Ebene, Kugel von Professor Dr. Max Simon in Straßburg. M. 4.—.
- 10 Differential- und Integralrechnung I. Teil: Differentialrechnung von Prof. Dr. W. Frz. Meyer in Königsberg. M. 9.—.
- 11 Differential- und Integralrechnung II. Teil: Integralrechnung von Prof. Dr. W. Franz Meyer in Königsberg. M. 10.—.
- 12 Elemente der darstellenden Geometrie von Dr. John Schröder in Hamburg. M. 5.—.
- 13 Differentialgleichungen von Prof. Dr. L. Schlesinger in Klausenburg. 2. Auflage. M. 8.—.
- 14 Praxis der Gleichungen von Professor C. Runge in Hannover. M. 5.20.
- 19 Wahrscheinlichkeits- und Ausgleichungs-Rechnung von Dr. Norbert Herz in Wien. M. 8.—.
- 20 Versicherungsmathematik von Dr. W. Grossmann in Wien. M. 5.—.
- 25 Analytische Geometrie des Raumes II. Teil: Die Flächen zweiten Grades von Professor Dr. Max Simon in Straßburg. M. 4.40.
- 27 Geometrische Transformationen I. Teil: Die projektiven Transformationen nebst ihren Anwendungen von Professor Dr. Karl Doehlemann in München. M. 10.—.
- 29 Allgemeine Theorie der Raumkurven und Flächen I. Teil von Professor Dr. Victor Kommerell in Reutlingen und Professor Dr. Karl Kommerell in Heilbronn. M. 4.80.
- 31 Theorie der algebraischen Funktionen und ihrer Integrale von Oberlehrer E. Landfriedt in Straßburg. M. 8.50.

Sammlung Schubert.

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- | | |
|--|---|
| 32 Theorie und Praxis der Reihen von Prof. Dr. C. Runge in Hannover. M. 7.—. | 42 Theorie der Elektrizität u. d. Magnetismus II. Teil: Magnetismus und Elektromagnetismus von Prof. Dr. J. Classen in Hamburg. M. 7.—. |
| 34 Liniengeometrie mit Anwendungen I. Teil von Professor Dr. Konrad Zindler in Innsbruck. M. 12.—. | 44 Allgemeine Theorie der Raumkurven und Flächen II. Teil von Professor Dr. Victor Kommerell in Reutlingen u. Professor Dr. Karl Kommerell in Heilbronn. M. 5.80. |
| 35 Mehrdimensionale Geometrie I. Teil: Die linearen Räume von Prof. Dr. P. H. Schoute in Groningen. M. 10.—. | 45 Niedere Analysis II. Teil: Funktionen, Potenzreihen, Gleichungen von Professor Dr. Hermann Schubert in Hamburg. M. 3.80. |
| 38 Angewandte Potentialtheorie in elementarer Behandlung I. Teil von Professor E. Grimsehl in Hamburg. M. 6.—. | 46 Thetafunktionen u. hyperelliptische Funktionen von Oberlehrer E. Landfriedt in Straßburg. M. 4.50. |
| 39 Thermodynamik I. Teil von Prof. Dr. W. Voigt, Göttingen. M. 10.—. | 48 Thermodynamik II. Teil von Prof. Dr. W. Voigt, Göttingen. M. 10.—. |
| 40 Mathematische Optik von Prof. Dr. J. Classen in Hamburg. M. 6.—. | 49 Nicht-Euklidische Geometrie v. Dr. H. Liebmann, Leipzig. M. 6.50. |
| 41 Theorie der Elektrizität und des Magnetismus I. Teil: Elektrostatik und Elektrokinetik von Prof. Dr. J. Classen in Hamburg. M. 5.—. | |

In Vorbereitung bzw. projektiert sind:

- | | |
|--|--|
| Elemente der Astronomie von Dr. Ernst Hartwig in Bamberg. | Elliptische Funktionen. |
| Mathematische Geographie von Dr. Ernst Hartwig in Bamberg. | Allgem. Formen- u. Invariantentheorie v. Prof. Dr. Jos. Wellstein in Gießen. |
| Darstellende Geometrie II. Teil: Anwendungen der darstellenden Geometrie von Professor Erich Geyger in Kassel. | Mehrdimensionale Geometrie II. Teil von Professor Dr. P. H. Schoute in Groningen. |
| Geschichte der Mathematik von Prof. Dr. A. von Braunmühl und Prof. Dr. S. Günther in München. | Liniengeometrie II. Teil von Professor Dr. Konrad Zindler in Innsbruck. |
| Dynamik von Professor Dr. Karl Heun in Karlsruhe. | Kinematik von Professor Dr. Karl Heun in Karlsruhe. |
| Technische Mechanik von Prof. Dr. Karl Heun in Karlsruhe. | Elektromagnet. Lichttheorie von Prof. Dr. J. Classen in Hamburg. |
| Geodäsie von Professor Dr. A. Galle in Potsdam. | Gruppen- u. Substitutionentheorie von Prof. Dr. E. Netto in Gießen. |
| Allgemeine Funktionentheorie von Dr. Paul Epstein in Straßburg. | Theorie der Flächen dritter Ordnung. |
| Räumliche projektive Geometrie. | Mathematische Potentialtheorie. |
| Geometrische Transformationen II. Teil von Professor Dr. Karl Doehle- mann in München. | Elastizitäts- und Festigkeitslehre im Bauwesen von Dr. ing. H. Reißner in Berlin. |
| Theorie d. höh. algebraischen Kurven v. Dr. Heinr. Wieleitner in Speyer. | Elastizitäts- und Festigkeitslehre im Maschinenbau von Dr. Rudolf Wagner in Stettin. |
| | Graphisches Rechnen von Prof. Aug. Adler in Prag. |
| | Höhere Differentialgleichungen von Prof. J. Horn in Clausthal. |

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



I-301317



Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000297990