

Verein deutscher Chemiker.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Oberschlesischer Bezirksverein.

Ordentliche Versammlung in Beuthen O. S. am 16. November 1902 im Theater- und Konzerthaus. Anwesend sind 86 Mitglieder und Gäste.

Um 3 $\frac{1}{2}$ Uhr eröffnet der Vorsitzende, Herr Fabrikdirektor F. Russig-Schwientochlowitz, die Sitzung und berichtet über eine Reihe geschäftlicher Angelegenheiten betreffend Mitgliederbewegung, Eingänge vom Haupt- und den Bezirksvereinen, Vorträge für die kommenden Sitzungen u. s. w. Des ferneren wird mitgeteilt, daß der Vorstand die vom Hauptverein vorgeschlagene gemeinsame Zahlung der Beiträge für den Haupt- und Bezirksverein an den Geschäftsführer des Hauptvereins aus Zweckmäßigkeitsgründen z. Z. abgelehnt hat und daß die Bezirksvereinsbeiträge wie früher dem Kassenwart des Bezirksvereins zu übersenden sind. Die Versammlung ist mit diesem Beschluß einverstanden.

Hierauf erhält Herr Hütteningenieur Herter-Beuthen das Wort zu seinem 1 $\frac{1}{2}$ -ständigen Vortrage über Neuerungen in der Zinkindustrie, in welchem der Vortragende einen Überblick über neuere Erfahrungen, Arbeitsweisen, Ofenkonstruktionen etc. auf dem Gebiet des Zinkhüttenwesens gab. Dem Vortrage, der mit großem Beifall aufgenommen wurde, folgte eine lebhaftete Debatte.

Nach einer Pause hält Herr Privatdozent Dr. Erich Müller-Dresden seinen Vortrag:

Anschauliche Klarlegung neuerer Begriffe der Elektrochemie (osmotischer Druck, Ionen, elektrolytischer Lösungsdruck etc.).

Einleitend wird ausgeführt, daß die neueren Untersuchungen auf dem Gebiete der Elektrochemie zu einer oft eigenartigen Vorstellung über den Zustand chemischer Gebilde und über gewisse Naturvorgänge geführt haben, die demjenigen, der den Gang der Untersuchungen nicht verfolgen kann, oft sonderbar und im Anfang wenig zusagend erscheint. Doch vermag dieser Grund denjenigen, der von dem Drange nach Naturerkenntnis beseelt ist, nicht davon abzuhalten, sich mit den neueren Theorien bekannt zu machen. Denn die große Zahl von bedeutenden Naturforschern, welche sich heute zu ihnen bekennen, bietet eine Gewähr dafür, daß sie nicht ad hoc ersonnen, sondern eine aus der exakten Forschung sich ergebende Notwendigkeit sind.

Für den Chemiker, welcher, in der Praxis stehend, nicht im stunde ist, dem Dafür und Dawider durch eigene Versuche nachzugehen, und dem die Resultate fertig vorliegen, tritt vor allen Dingen die praktische Seite in den Vordergrund: Können diese neuen Theorien eine befriedigende Erklärung geben für Erscheinungen, die mir bisher dunkel blieben, und kann ich sie mit meinem Vorstellungsvermögen in Einklang bringen?

Der Vortrag bezweckte nun vor allen Dingen,

in letzterer Beziehung den Hörern zu Hilfe zu kommen. Es wurden deshalb für denselben einige Apparate konstruiert, an denen versucht wurde, unsichtbare chemische resp. physikalisch-chemische Vorgänge mit sichtbaren rein mechanischen zu vergleichen, wiewohl dabei naturgemäß nicht alles zum Ausdruck gebracht wird und mancher Vergleich hinkt.

Den Ausgang für die Betrachtungen bildete die für die neuere Elektrochemie grundlegende Theorie der verdünnten Lösungen, derzufolge zwischen der Materie im Gas- und gelösten Zustande eine auffällige Analogie bestehen soll. Diese wird deutlich, wenn man sich für einen Moment aus einer Lösung das Lösungsmittel entfernt denkt, indem dann die gelöste Substanz in einem Zustande zurückbleibt, der dem Gaszustand entspricht. Zuzufolge kinetischer Anschauung nimmt man an, daß in einem Gase sich die Materie in kleinsten selbständigen, vollkommen elastischen Teilchen, Molekeln genannt, vorfindet, die sich in heftiger Bewegung befinden. Die dadurch bedingten Stöße auf die einschließenden Gefäßwandungen nehmen wir in ihrer Gesamtheit als Gasdruck wahr. Die angenommene Übereinstimmung zwischen Gas und Gelöstem führt dazu, auch in der Lösung solche Bewegungen der gelösten Moleküle anzunehmen. Die sich hieraus notwendig ergebende Schlußfolgerung, daß sich auch diese Bewegungen als eine Art Druck zu erkennen geben, findet sich in der Erscheinung des osmotischen Druckes bestätigt.

Wie sich dieser osmotische Druck uns zu erkennen gibt, das wird an einem Versuch gezeigt.

Eine Glasglocke Fig. 1. *A* ist unten offen und mit einem Stück Schweinsblase *J* überspannt; sie ist gefüllt mit einer konzentrierten Zuckerlösung bis *o* und verjüngt sich nach oben in ein langes dünnes Glasrohr *F*. Die Glocke taucht in einen Glastrog *B*, gefüllt mit reinem Wasser *E*. Die tierische Blase ist für Wasser durchlässig, dagegen beinahe nicht für die gelösten Zuckermoleküle. Die Stöße der letzteren in *C* bewirken eine Dehnung von *J* nach unten und von dem Niveau der Lösung, das sich wie eine elastische Membran verhält, in *o* nach oben, suchen also gemeinsam das Volumen der Lösung zu vergrößern,

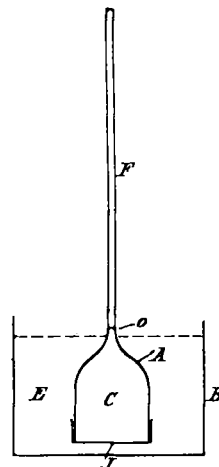


Fig. 1.

wodurch es kommt, daß von *E* nach *C* Wasser durch *J* nachgesogen wird. Während der Dauer des Vortrages konnte man beobachten, wie in *F* die Flüssigkeit beträchtlich emporstieg.

Wenn man die Erscheinung des osmotischen Druckes als lediglich durch die gelösten Moleküle

hervorgerufen annimmt¹⁾, so kann man sich die Ausdehnung einer Lösung auf Kosten des reinen Lösungsmittels, wenn beide durch eine semipermeable Wand getrennt sind, durch den in Fig. 2 abgebildeten Apparat veranschaulichen.

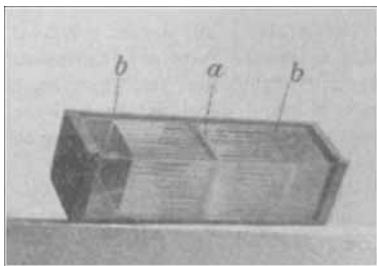


Fig. 2 A.

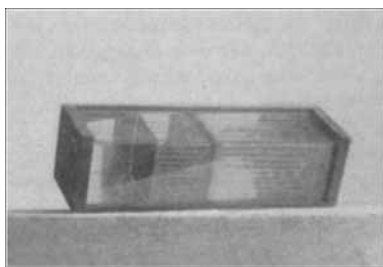


Fig. 2 B.

Ein länglicher, rechteckiger Kasten, an dem zwei Längsseiten aus Holz, zwei aus Glas hergestellt sind, ist durch eine senkrecht zu diesen, mit ihnen fest verbundene Wand *a* in zwei Abteilungen geteilt. Besagte Querwand ist mit einer Anzahl Löcher versehen, durch welche gleich lange Nadeln frei beweglich geführt sind. Die sämtlichen Enden der Nadeln sind zu beiden Seiten der Querwand mit je einer der letzteren parallelen Endwand *b, b* starr verbunden, sodaß sich das ganze System von Nadeln mitsamt den Endwänden bei feststehender Querwand durch die letztere hin- und herschieben läßt. Zwischen der Querwand und der Endwand rechts befinden sich Gummikugeln, von einer Größe, daß sie durch die Löcher der ersteren nicht hindurch können.

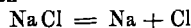
Man denke sich nun, die Nadeln stellen das Wasser vor, die Kugeln die gelösten Moleküle und man habe in dem Kasten vor sich einen Zylinder, der durch eine semipermeable, feststehende Querwand *a* in zwei Teile geteilt sei. Die die Nadelenden verbindenden Endwände *b, b* seien zwei dicht schließende, in dem Zylinder frei bewegliche Kolben und zwischen diesen und der Querwand befinde sich einerseits (links) reines Wasser, andererseits (rechts) Lösung. Beim allseitigen Schütteln des Apparates und der dabei erfolgenden Bewegung der Moleküle (Mitteilung von Wärme) sieht man, daß sich der Raum der Lösung vergrößert, der des Wassers verkleinert (Fig. 2 B).

¹⁾ s. dagegen Die Theorie der Electrolytischen Dissoziation von M. Roloff, S. 22. (Verlag von J. Springer.)

Die Gesetze, denen die Gase gehorchen, lassen sich auch auf die verdünnten Lösungen anwenden, derart, daß z. B. ein Gas, welches ein Gramm-molekül in 22,4 Litern enthält, eine Atmosphäre Gasdruck, und eine Lösung, welche ein Gramm-molekül einer chemischen Verbindung in derselben Anzahl von Litern enthält, eine Atmosphäre osmotischen Druck aufweist (beide bei 0° C.).

Wie aber manche Gase eine abnorme Dichte zeigen, so gibt es auch chemische Verbindungen mit abnormem osmotischen Druck in Lösung, und wie sich bei den Gasen ein abnorm hoher Gasdruck durch eine vorhandene Dissoziation einzelner Moleküle erklärt hat, so hat man geschlossen, daß gelöste Verbindungen den abnorm hohen osmotischen Druck einer Dissoziation der gelösten Moleküle verdanken.

Zu den chemischen Verbindungen, welche sich in dieser Weise abnorm verhalten, gehören die Säuren, Basen und Salze. Man nimmt also an, daß z. B. in einer wäßrigen Lösung von Kochsalz nicht nur Moleküle der Zusammensetzung NaCl, sondern außer diesen noch einzelne Na- und Cl-Atome vorhanden sind, die als selbständige Teilchen wie Moleküle fungieren und die zufolge einer Dissoziation nach



die Gesamtzahl der Moleküle erhöhen.

Das auf den ersten Blick Widerstrebende einer solchen Annahme, daß neben Wasser Na und Cl frei existieren sollen, wird durch den Hinweis darauf gehoben, daß zwischen metallischem Natrium und gelöstem Natriumatom einerseits und gasförmigem Chlor und gelöstem Chloratom andererseits ein Unterschied in dem Energieinhalt bestehe.

Die gelösten Substanzen mit abnorm hohem osmotischen Druck sind es nun gerade, die den elektrischen Strom leiten, und so hat man denn hieraus und aus den weiteren Erscheinungen, welche beim Durchgang des elektrischen Stromes auftreten, gefolgert, daß die bei der Dissoziation entstehenden Spaltstücke mit elektrischen Ladungen behaftet sind, sodaß sie z. B. beim Kochsalz nach

$\text{NaCl} = \overset{+}{\text{Na}} + \overset{-}{\text{Cl}}$ oder $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ erfolgt. Man spricht demnach von einer elektrolytischen Dissoziation, nennt die Spaltprodukte Ionen, etc. etc.

Man hat berechnet, daß die Ladungen dieser Ionen sehr beträchtliche sind, und muß sich wundern, daß so bedeutende entgegengesetzte Ladungen neben einander bestehen können, ohne sich zu neutralisieren.

Eine Erklärung hierfür wird neben anderem vor allen Dingen in den dielektrischen Verhältnissen gefunden. Die elektrolytische Dissoziation einer chemischen Verbindung ist erst eine Folge des Lösungsvorganges und verschieden stark, je nach der Wahl des Lösungsmittels. Das letztere besitzt also eine dissoziierende Kraft, und diese soll nun nach Thomson-Nernst um so größer sein, je größer seine Dielektrizitätskonstante ist. Dies ist insofern plausibel, als die Möglichkeit der Anhäufung freier entgegengesetzter Elektrizitäten mit der Dielektrizitätskonstante des Mediums wächst. Das Lösen des Kochsalzes in Wasser entspricht also in dieser Hinsicht dem, daß man

dasselbe aus dem Medium der Luft mit der Dielektrizitätskonstante 1 in das des Wassers mit einer D. K. 80 bringt. Wasser hat von allen Lösungsmitteln nahezu die größte D. K., in ihm findet auch die weitgehendste elektrolytische Dissoziation statt, wäßrige Lösungen sind gegenüber anderen die bestleitenden.

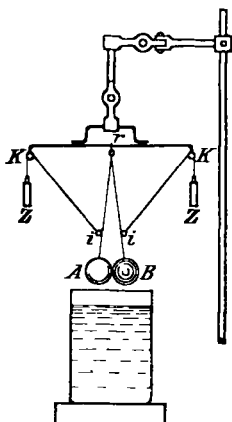


Fig. 3 A.

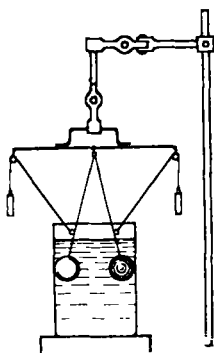


Fig. 3 B.

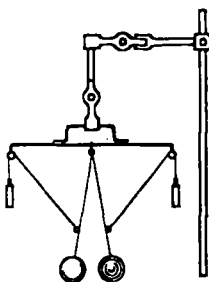


Fig. 3 C.

Die bei der Lösung des Kochsalzes eintretenden Veränderungen vermag vielleicht der in Fig. 3 abgebildete Apparat zu veranschaulichen. Zwei Kugeln A und B sind vermittels dünner, mit ihnen fest verbundener Stahlstäbe bei r frei beweglich aufgehängt und werden durch ihre Schwerkraft zusammengetrieben. Letztere wirkt also auf die Kugeln assoziierend, und wenn wir uns unter diesen z. B. Natrium- und Chloratom vorstellen, so entspricht die Schwerkraft etwa der Anziehung der entgegengesetzten Ladungen. An den Stäben sind bei i Schnüre angebracht, die über die Porzellanröllchen k führen und an ihren Enden mit Bechern z versehen sind, welche Bleikugeln aufnehmen können. Das Gewicht der letzteren übt eine Kraft aus, welche dissoziierend auf eine Trennung von A und B hinzielt, würde also etwa der Atomschwingung zu vergleichen sein, die jedenfalls eine Funktion der Temperatur ist. Die Kugeln haben ein spezifisches Gewicht etwas größer als eins und verändern ihre gegenseitige Lage ohne die bei z wirkenden Gewichte beim Eintauchen in Wasser nicht. Die Resultante der beiden gegen einander gerichteten Kräfte, der Schwerkraft und der bei z wirkenden Kraft, wird für den Zustand

des Gebildes maßgebend sein. In Fig. 3 A überwiegt die assoziierende Kraft die dissoziierende und wir haben etwa den Zustand des festen Kochsalzes bei gewöhnlicher Temperatur. Tauchen wir die Kugeln in eine Flüssigkeit, so verlieren sie um so mehr an Gewicht, je spezifisch schwerer dieselbe ist; es wird also die assoziierende, hier durch die Schwerkraft repräsentierte, Kraft vermindert und beim Übergang von spezifisch leichter zu spezifisch schweren Flüssigkeiten wird bei konstanter bei z wirkender Kraft bei einer bestimmten Flüssigkeit das Überwiegen der dissoziierenden Kraft in Erscheinung treten, die Kugeln werden auseinander gehen.

Fig. 3 B zeigt diesen Fall beim Eintauchen derselben in Wasser. Dem spezifischen Gewicht der Flüssigkeit entspricht also in diesem Vergleiche die Dielektrizitätskonstante.

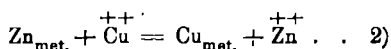
Ein vermehrtes Auflegen von Gewichten bei z bei Entfernung des Wassers bewirkt, wie Fig. 3 C zeigt, ebenfalls ein Auseinandergehen der Kugeln (Dissoziation der NaCl-Molekel) und wir würden dem vielleicht gleichsetzen können eine Erhöhung der Temperatur beim Kochsalz, wodurch wir an unserem Apparate zur Anschauung bringen würden, daß Kochsalz im geschmolzenen Zustande den elektrischen Strom leitet.

Geht man auf die Natur der Ionen näher ein, so ergibt das Gesetz von Faraday, daß die Elektrizitätsmenge auf einwertigen Ionen den gleichen Betrag aufweist, z. B. gleich ist auf einem Atom des Natriums und des Silbers. Über die Spannung dieser gleichen Elektrizitätsmenge sagt das Gesetz indes nichts aus. Die Tatsache, daß die Atomvolumen der verschiedenen Elemente sehr verschieden groß sind, führt zu dem Schlusse, daß der Ladung auf Atomen mit grossem Atomvolumen eine größere Oberfläche zur Verfügung steht, als denen mit kleinem Volumen, und daß sie dann auch auf jenen geringere Dichte d. h. Spannung besitzt, als auf diesen. Da, wo die gleiche Elektrizitätsmenge die höhere Spannung aufweist, wird sie leichter abgegeben, und von solchen kleinvolumigen Atomen muß man schließen, daß sie leichter entladbar sind. Auch zeigen Ionen mit hoher Ladespannung das Bestreben, dieselbe dadurch zu erniedrigen, daß sie neutrale Moleküle sich angliedern und so ihre Oberfläche vergrößern, worin wir den Grund erblicken können für die Erscheinung der Bildung komplexer Ionen, für die Addition von Wasser etc. Ja man kann auch aus diesen Betrachtungen heraus z. T. vorher-sagen, welche Elemente zu einer solchen Komplexbildung neigen (Abegg und Bodländer).

Ein Ion mit niedriger Ladespannung hält seine Ladung fester als ein solches mit hoher, es hat gewissermaßen eine größere Vorliebe für den Ionenzustand, eine starke „Elektroaffinität“ („Haftintensität“). Daher wird ein Metall um so leichter unter Aufnahme elektrischer Ladungen in den Ionenzustand übergehen, je weniger dicht die Elektrizität auf ihm im Ionenzustande ist. Das mehr oder weniger große Bestreben eines Elementes, den Ionenzustand anzunehmen, nennt man seine „elektrolytische Lösungstension“ („Lösungsdruck“).

Ein Metall z. B. mit hoher Tension vermag ein anderes mit geringerer aus dem Ionenzustand

zu verdrängen, ihm seine Ladung zu nehmen, es in den metallischen Zustand überzuführen, was daran gezeigt wird, daß Zink in Kupfersulfat getaucht folgenden Vorgang bewirkt:



Die Wichtigkeit derartiger Reaktionen für die galvanischen Elemente wird besprochen und darauf eingegangen, wie man eine chemische Reaktion leiten muß, um aus ihr elektrische Energie zu gewinnen.

Die 'eigentümliche Tatsache, daß die im Daniell-Element sich abspielende Reaktion' in Summa die in 2 verzeichnete ist, obgleich doch Cu und Zn nicht direkt in Berührung kommen, führt zur Besprechung des Mechanismus der Entstehung galvanischer Ströme.

Die elektromotorische Kraft (E. K.) eines Elementes setzt sich im wesentlichen aus zwei Einzelkräften zusammen, die sich addieren oder subtrahieren und an der Berührungsstelle Metall/Lösung gleichnamiger Metallionen ihren Sitz haben. Der Zustand, der sich an einer solchen einzelnen Berührungsstelle herstellt, wird an dem in Fig. 4 abgebildeten Apparat zu veranschaulichen versucht. Der schwarze Streifen Fig. 4 A stelle einen molekularen Strich eines Metalls vor. Die rechts herausragenden Häkchen ii sind die Enden von knieförmig gebogenen Drähten, die in ihrem Knie frei beweglich über einen Stift angebracht sind und am anderen Ende Bleischeiben tragen, die hinter gleich großen schwarzen Bleischeiben (mit einem \square Ausschnitt versehen) liegen.

Legt man ein Gewicht auf ein solches Häkchen, so tritt eine weiße Scheibe mit einem $+$ Zeichen auf das helle Feld über, während nun durch den \square Ausschnitt der schwarzen feststehenden Scheibe ein weißer Hintergrund durchblickt und so als weißes — Zeichen auf dem schwarzen Metallstreifen sichtbar wird, Fig. 4 B. Diese $+$ Scheibe stelle uns ein Metallion dar. Das Auflegen des Gewichtes auf i ist dann gleichbedeutend mit dem Eintauchen des Metalles in die Flüssigkeit, die durch das helle Feld dargestellt wird. Es erhält also das Metall durch die Berührung mit der Flüssigkeit einen Antrieb, Ionen in die Lösung zu senden, dargestellt durch das aufgelegte Gewicht, welches den Lösungsdruck eintritt. Mit der Entstehung des positiven Ions tritt auf dem Metall eine negative Ladung auf, während sich zuvor beide bedeckten (sich neutralisierten). Die das Ion darstellende, aus Blei gefertigte Scheibe hat ein Eigengewicht, zu folgedessen es in seine ursprüngliche Lage zurückzukehren bestrebt ist, stellt uns also dar die anziehende Kraft der entgegengesetzten Ladungen. Gewicht der Scheibe und Gewicht bei i — Anziehung der entgegengesetzten Ladungen und Lösungsdruck — halten sich das Gleichgewicht und bewirken, daß das Ion sich nur auf eine geringe Strecke vom Metall entfernen kann.

Der Apparat ist so eingerichtet, daß noch mehreren Metallatomen der Antrieb gegeben werden kann, durch Auflegen der Gewichte auf i als Ion in die Lösung zu gehen, Fig. 4 C u. D, und somit Metalle mit steigendem Lösungsdruck darzustellen. Man sieht, daß die elektrischen La-

dungen, welche auf dem Metalle auftreten, um so mehr werden, je mehr Gewichte man auflegt,

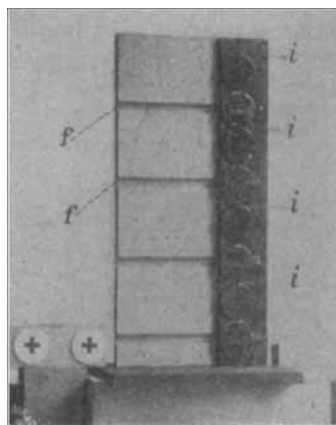


Fig. 4 A.

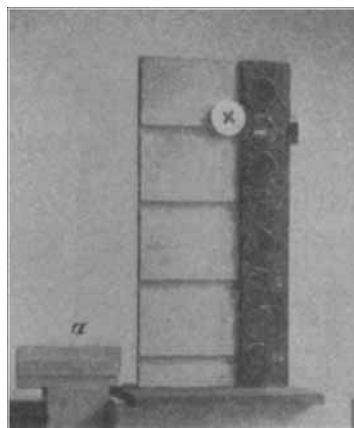


Fig. 4 B.

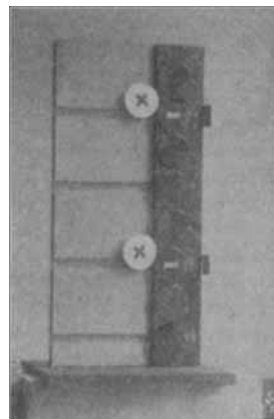


Fig. 4 C.

je größer also der Lösungsdruck ist. Je größer aber die Menge der — Ladungen ist, die auf dem in Betracht gezogenen Metallstrich entstehen, um so dichter ist die Elektrizität ebenda, um so

größer ist die Spannung, und wenn wir die letztere mit π bezeichnen, so ist sie proportional

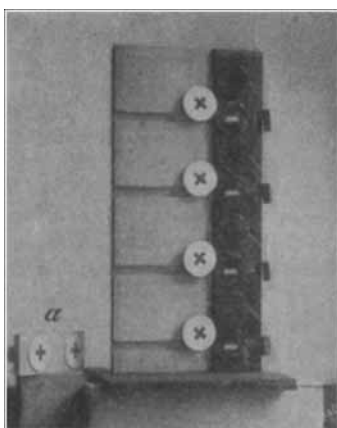


Fig. 4 D.

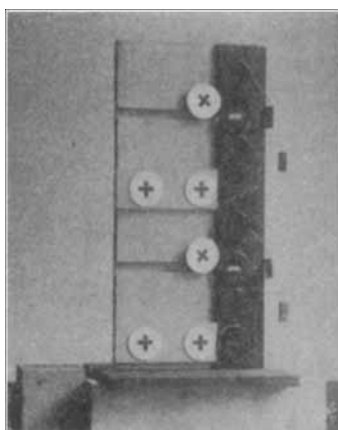


Fig. 4 E.

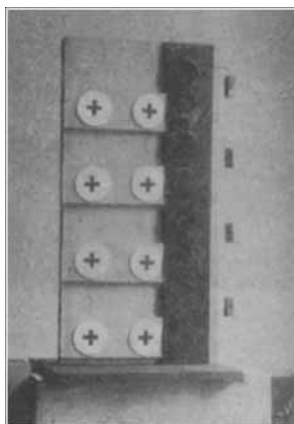


Fig. 4 F.

dem Lösungsdruck. Nennen wir diesen P , so ist $\pi = P \times \text{konstant}$.

Es sei nunmehr der Fall betrachtet, daß schon gleichnamige Ionen in Lösung sind, was bisher außer

acht gelassen wurde. Indem die Gewichte abgenommen werden, wird angedeutet, daß das Metall aus der Lösung entfernt wird. Schiebt man zwei Leisten Fig. 4 D, a in 2 der Fugen f , so soll damit gesagt sein, daß in der Flüssigkeit eine solche Ionenkonzentration besteht, daß auf den in Betracht gezogenen Metallstrich 2 Ionen kommen. Taucht man jetzt wieder das Metall mit dem höchsten hier darstellbaren Lösungsdruck in die Lösung, indem man alle 4 Gewichte auf die Haken legt, so gehen nur 2 Ionen in Lösung (Fig. 4 E), während den anderen beiden der Austritt verwehrt wird. Auf dem Metall selbst erscheinen jetzt nur zwei — Zeichen. Bringt so viel Ionen in die Lösung, daß auf den in Betracht gezogenen Metallstrich 4 kommen (Fig. 4 F), so wird beim Eintauchen des Metalls mit dem gleichen Lösungsdruck kein Ion in die Lösung gehen, keine Ladung auf dem Metall entstehen (absolutes Potential Null). Man sieht mithin, daß bei gleichem Lösungsdruck um so mehr Ladungen auf dem Metall entstehen, je weniger gleichnamige Ionen schon in derselben vorhanden sind. Die Spannung auf dem Metall ist also umgekehrt proportional der Ionenkonzentration der Lösung. Bezeichnet man die letztere oder den ihr proportionalen osmotischen Druck mit p , so ist $\pi = \frac{1}{p} \times \text{konstant}$, und man erhält in Summa $\pi = \frac{P}{p} \times \text{konstant}$. Aus den

Fig. 4 D, E, F ersieht man, daß beim Auflegen von 4 Gewichten, also bei Berührung ein und desselben Metalls mit konstantem Lösungsdruck stets an der Berührung von Metall und Lösung ein und dieselbe Konzentration der + Ionen entsteht, ob nun schon Ionen in Lösung sind oder nicht, und so stellt sich denn der Lösungsdruck als eine Ionenkonzentration dar, die sich an der Berührungsstelle Metall/Lösung unter allen Umständen herstellt resp. ergänzt; da ferner die Ionenkonzentration proportional dem osmotischen Druck ist, so kann man sagen, der Lösungsdruck eines Metalls bewirkt in der Flüssigkeit dicht an dem Metall einen bestimmten osmotischen Druck der Ionen dieses selben Metalls.

Auf Grund dieser Erkenntnis ist es dann ein Leichtes, einen exakten Ausdruck zu finden für π . Denn wenn die Metallionen, welche der Lösungsdruck erzeugt, frei werden, indem man die sie haltenden — Ladungen auf dem Metall entfernt, so gehen sie vom osmotischen Druck dicht an dem Metall (den der Lösungsdruck repräsentiert) P auf den osmotischen Druck der in Lösung befindlichen Ionen p über. Die osmotische Arbeit, welche bei diesem Übergang eines Molions geleistet wird, ist gleich derjenigen, die beim Übergang von einem Mol. eines Gases vom Gasdruck P auf p erhalten wird, also $= RT \ln \frac{P}{p}$.

Erhält man diese Arbeit als elektrische Energie, so muß sie gleich der osmotischen Arbeit sein. Die erstere stellt sich dar als ein Produkt aus Spannung π und Elektrizitätsmenge ϵ , welche letztere für ein einwertiges g-Ion 96 540 Coulomb 1 F ist. So ergibt sich denn

$$\pi F = RT \ln \frac{P}{p}; \quad \pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{P}{p}.$$

Nachdem weiter das Zustandekommen des Stromes im Daniellelement zu Ende besprochen war, wurde auf die Erscheinungen eingegangen, die sich zu erkennen geben, wenn man den Strom durch einen Elektrolyten an unangreifbaren Elektroden sendet, und zwar wurde der Fall herausgegriffen, bei dem es sich lediglich um eine Zersetzung des Wassers handelt, bei der an den Elektroden Wasserstoff und Sauerstoff auftreten.

Taucht man zwei platinirte Platinbleche in eine Lösung von verdünnter Schwefelsäure und verbindet sie mit den Polen einer Stromquelle (äußere E.K.) von etwa 2 bis 3 Volt, so beobachtet man an einem in den gleichen Stromkreis geschalteten Galvanometer einen dauernden Anschlag der Nadel, ein Zeichen dafür, daß ein dauernder Strom die Lösung passiert, während gleichzeitig an dem mit dem + Pol der äußeren E.K. verbundenen Blech Sauerstoff, an dem anderen Wasserstoff auftritt.

Benutzt man als Stromquelle ein Element mit nur ca. 1 Volt, so zeigt die Nadel am Galvanometer nur einen kurzen Ausschlag, kehrt aber bald nahe in die Nulllage zurück. Man könnte vermuten, daß der Ohmsche Widerstand der Schwefelsäure so groß sei, daß deshalb nur der minimale Strom dauernd fließen könnte. Stellt man sich jedoch einen Metalldraht her, welcher den gleichen Widerstand hat, wie das zwischen den beiden Platinblechen befindliche Flüssigkeitsprisma und schaltet ihn anstatt der Schwefelsäure in den Stromkreis, so zeigt die Nadel am Galvanometer einen kräftigen dauernden Ausschlag. Es muß also noch etwas anderes sein, was sich bei der Schwefelsäure dem Stromdurchgang widersetzt. Schickt man, um dem nachzugeben, abermals mit der äußeren E.K. von 3 Volt einen Strom durch die Schwefelsäure, unterbricht nach einiger Zeit und verbindet jetzt die beiden Platinbleche direkt mit dem Galvanometer, so zeigt sich, daß das System der beiden Bleche in Schwefelsäure nunmehr ein Element darstellt, welches einen Strom zu liefern vermag, der die entgegengesetzte Richtung zeigt, wie der, den die äußere E.K. hervorrief. Es hat also diese letztere eine sich selbst entgegengerichtete innere (Polarisationskraft) erzeugt. Die Tatsache, daß bei dem Stromfluß im Sinne der äußeren E.K. Wasserstoff und Sauerstoff an den Blechen entsteht, führt uns sofort auf die Vermutung, daß diese Gase die Ursache der gegen elektromotorischen Kraft sind. In der Tat läßt sich denn auch zeigen, daß sich durch Sättigen zweier, in Schwefelsäure tauchender Platinbleche, des einen mit Wasserstoff, des anderen mit Sauerstoff, ein Element aufbauen läßt, welches den Strom ganz in der erwarteten Richtung treibt. Ein solches Element nennt man Knallgaskette. In ihr vertritt der Wasserstoff das Zink, der Sauerstoff das Kupfer des Daniellelements und die beiden Gase verhalten sich wie metallische Modifikationen ihrer Elemente, welche Wasserstoff- resp. Sauerstoffionen zu liefern vermögen.

Die äußere E.K. sucht also unter Zersetzung des Wassers in seine Elemente den Strom in einer bestimmten Richtung zu treiben, erzeugt aber dabei ein Knallgaselement, welches unter Vereinigung der elementaren Gase zu Wasser einen Strom entgegengesetzt zu senden bestrebt ist.

Da die E.K. der Knallgaskette mit steigender Konzentration der Gase resp. mit deren Dichte oder Druck anwächst, so tut dies auch die Gegenspannung der Polarisation mit steigender äußerer E.K., da mit dieser auch die in der Zeiteinheit an den Blechen entstehenden Gase an Menge, also in ihrer Dichte zunehmen.

Wenn man nun so gefunden hat, daß äußere E.K. und Polarisationskraft gleichmäßig und nahezu gleich stark wachsen und deshalb kein beträchtlicher Stromfluß zu stande kommen kann, so fragt man sich, wie es zu erklären ist, daß bei Überschreitung einer gewissen Größe der äußeren E.K. dennoch ein solcher plötzlich verstärkter Stromfluß erfolgt.

Nun, die Gegenkraft kann nur solange anwachsen, als noch ein Anwachsen der Konzentration der Gase an den Blechen möglich ist. Unter den für gewöhnlich gegebenen Umständen ist diese Möglichkeit aber zu Ende, wenn die Gase in solcher Menge abgeschieden werden, daß ihre Dichte Atmosphärendruck erreicht. Denn steigt der Druck höher, so entweichen sie.

Das Minimum an E.K., welches wir anwenden müssen, um dauernd Strom durch die Säure zu treiben, ist mithin theoretisch die E.K. eines Knallgaselements, dessen beide Pole mit Wasserstoff resp. Sauerstoff von Atmosphärendruck gesättigt sind. Diese Mindestspannung nennt man Zersetzungsspannung.

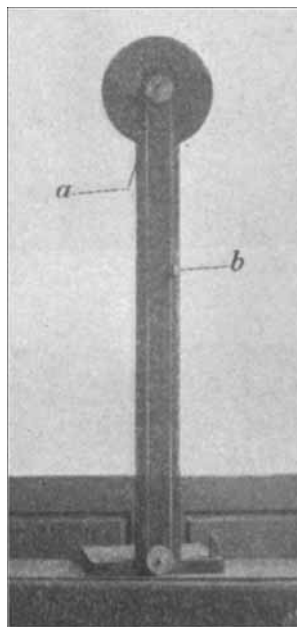


Fig. 5 A.

Ihre Bedeutung läßt sich an dem in Fig. 5 abgebildeten Apparat zeigen. Auf einem hohen, vertikal stehenden Brett sind oben und unten zwei flache Rundscheiben in ihrem Mittelpunkte drehbar angebracht und auf der peripherischen Schmalseite eingekerbt. Um diese Räder ist nicht zu straff eine Messingkette gewunden. Mit dem oberen Rade ist ein Stab fest verbunden, dessen Ende sich zu einem Gewicht *a*

(Fig. 5 A) verdickt. Läßt man bei *b* eine Kraft nach unten wirken, etwa indem ein kleines Gewicht angehängt wird, so wird die Kette ein kleines Stück nach unten gezogen. Gleichzeitig wird *a*, zufolge der durch die Kettenbewegung erfolgenden Drehung des oberen Rades, nach links gehoben und es entsteht so eine Gegenkraft, welche bei Fortnahme der bei *b* wirkenden Kraft die Kette in ihre ursprüngliche Lage zurückführt, und welche *b* das Gleichgewicht hält.

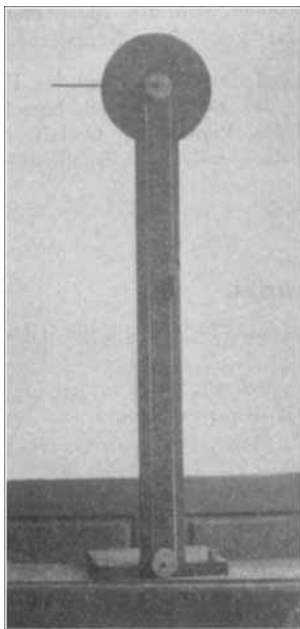


Fig. 5 B.

Denkt man sich durch die Bewegung der Kette das Fließen des elektrischen Stromes, durch die bei *b* angreifende Kraft die äußere E. K. und durch die bei *a* wirkende Hebelkraft die Polarisationskraft dargestellt, so sieht man, daß durch ein kleines, bei *b* angehängtes Gewicht (geringe äußere E. K.) nur eine kurze Bewegung der Kette hervorgerufen wird (ein Stromstoß), und wenn der Hebel *a* eine bestimmte Strecke gehoben ist, tritt Gleichgewicht ein, die Kette bewegt sich nicht mehr. Vermehrt man die Gewichte bei *b* (Steigerung der äußeren E. K.), so wird *a* bei jeder solchen Vermehrung (unter einer jedesmaligen kleinen Bewegung der Kette nach unten) mehr und mehr gehoben, bis es schließlich die Stellung der Fig. 5 B eingenommen hat. Hier hat *a* das Maximum der Hebelkraft (Maximum der Polarisationsspannung, Zersetzungsspannung) erreicht, und wenn man nun noch ein kleines Gewicht zu *b* fügt, so findet eine dauernde Bewegung der Kette statt (dauernder Stromfluß), bis die Gewichte bei *b* unten aufstoßen und somit ihre Zugkraft verlieren (Unterbrechung des Stromes).

Zum Schlusse wird noch auf die Art der Fortpflanzung des Stromes im Elektrolyten eingegangen und besonders die Erscheinungen besprochen, die bei verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit von Anion und Kation eintreten.

An dem in Fig. 6 wiedergegebenen Apparat wird z. B. die Elektrolyse der Salzsäure erläutert, deren Ionen Cl' und H' sich in ihren Wanderungsgeschwindigkeiten nahezu wie 1:5 verhalten. Fig. 6 A zeigt den Apparat vor, Fig. 6 B nach dem Stromdurchgang. Auf eine nähere Beschreibung desselben kann, da dieselbe sich anderweit¹⁾ findet, hier verzichtet werden.

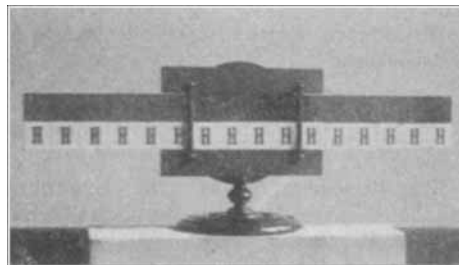


Fig. 6 A.

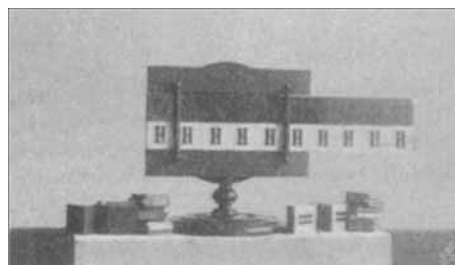


Fig. 6 B.

Den lichtvollen Ausführungen des Redners wurde lebhaftester Beifall der Versammlung zu Teil. Nach Abstattung des herzlichsten Dankes an die Vortragenden schloß der Vorsitzende um 6 $\frac{1}{2}$ Uhr die Sitzung. Derselben folgte ein zahlreich besuchtes gemeinsames Abendessen.

Ordentliche Generalversammlung in Kattowitz, Grand-Hotel Wiener am 18. Januar 1903. Anwesend sind 16 Mitglieder.

Die Versammlung wurde vom Vorsitzenden, Herrn Direktor F. Russig-Schwientochlowitz um 3 $\frac{3}{4}$ Uhr eröffnet. Als erster Punkt der Tagesordnung erfolgte die Berichterstattung seitens des Vorsitzenden über das abgelaufene Vereinsjahr. Anschließend berichten die Rechnungsprüfer über die Kassenrevisionen, der Voranschlag für 1903 wird verlesen und genehmigt und dem Kassenwart Entlastung erteilt.

Der Bibliothekar Herr Dr. G. Fortmann-Schwientochlowitz referiert sodann über die Vereinsbibliothek und hebt die gegen die Vorjahre bedeutend gesteigerte Frequenz in der Zahl der Entlehnungen hervor.

Auf Antrag des Herrn Chefchemiker A. Vita-Friedenshütte wird der Jahresbericht in der vom Vorsitzenden vorgelegten Form genehmigt und dem Vorstände Entlastung erteilt.

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 6, S. 589.

Aus den hierauf folgenden Neuwahlen gingen folgende Herren hervor:

I. Vorsitzender: Fabrikdirektor **F. Russig-Schwientochlowitz-Bahnhof**.

II. Vorsitzender: Chefchemiker **A. Vita-Friedenshütte**.

Schriftführer: Chemiker **E. Taeger-Schwientochlowitz-Bahnhof**.

Stellvertreter: dipl. Chemiker **O. Meissner-Lipine**.

Kassenwart: Hütteninspektor **Dr. Klieeisen-Hohenloehütte**.

Es wurden ferner gewählt:

Zum Bibliothekar: **Dr. G. Fortmann-Schwientochlowitz-Bahnhof**.

Zu Rechnungsprüfern: **Dr. Urbanczyk-Königshütte** und **Dr. G. Fortmann-Schwientochlowitz-Bahnhof**.

In die Bibliothekskommission: Die Herren **P. Maiwald-Zabrza**, **Noth-Königshütte**, **Nickel-Baildonhütte** und **Freese-Idaweiche**.

Zu Abgeordneten im Vorstandsrat: Die beiden Vorsitzenden.

Ferner wird einstimmig der Jahresbeitrag für den Bezirksverein auf 6,00 M. festgesetzt.

Nach Erledigung einer Reihe geschäftlicher Angelegenheiten und Abstattung einiger Mitteilungen betreffend das Wintervergnügen, schließt der Vorsitzende um 5 $\frac{1}{4}$ Uhr die Sitzung. Nach derselben fanden sich die Teilnehmer mit ihren Damen zu einer gemütlichen Nachsitzung zusammen.

Am 31. Januar 1903 fand im Parkhotel in Königshütte das recht zahlreich besuchte Wintervergnügen des Vereins in Gestalt eines Tanzkränzchens statt, welches in fröhlichster Stimmung verlief.

Zum Mitgliederverzeichnis.

I. Als Mitglieder des Vereins deutscher Chemiker werden bis zum 29. März vorgeschlagen:

Dr. Otto Brandt, i. Fa. Möller & Linsert, Hamburg, Bankstr. 40 (durch Dr. C. Enoch).

Dr. Willy Gößling, Chemiker, Mannheim-Waldhof (durch Dr. E. Köbner). O.-Rh.

Dr. A. Mend, Chemiker der Zuckerraffinerie, Dessau, Agnesstr. 31 (durch Dr. Michel). S.-A.

Dr. Rudolf Taussig, 29 Holloway Rancorn Cheshire, England (durch Dr. Jolles).

II. Wohnungsänderungen:

Bindemann, Dr., Sanatogen-Werke, Gronau in Hannover.

Bischoff, Max, Chemiker, Rheinau-Mannheim.

Francke, Konrad, Niederlößnitz-Dresden, Mathildenstr. 6.

Garnier, Dr., Chemische Fabrik Kunheim & Co., Grube Ilse, Nieder-Lausitz.

Heyer, Dr. Fr., Leipzig, Thalstr. 27 pt.

Karsten, Dr. W., Berlin SW. 11, Dessauerstr. 38 II.

Krull, Fritz, Ragusa in Dalmatien, postlagernd.

Mahrzahn, Richard, Dessau, Friedrichstr. 25 pt.

Platner, Dr. Willy, Adr. Stahmer & Co., Caldera, Chile, Süd-Amerika.

Rohrmann, Dr. Erich, Fürstenwalde a. d. Spree, Eisenbahnstr. 38.

Schiffer, Dr. Emil, Essen a. d. Ruhr, Dreilindenstr. 69.

Schliom, S., Dipl. Chemiker, P. O. Box 129, Durban in Natal, Süd-Afrika.

Schmidt, Dr. E. H., Duisburg, Ludgeristr. 31.

Wernick, Dr. W., Leipzig, Rathhausring 3 I.

III. Gestorben:

Kommerzienrat **Dr. Ernst Kurt Geitner**, Schneeberg, am 7. März 1903.

Dr. Eberhard Hackeloer, gen. Schulte, z. Zt. Gardone, Riviera, am 21. März 1903.

Gesamtzahl der Mitglieder: 2824.

Hauptversammlung in Berlin.

Die diesjährige Hauptversammlung findet gemäß Beschluß der Hauptversammlung in Düsseldorf im Anschluß an den 5. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie am 2. Juni in Berlin statt.

Anträge, die auf der Hauptversammlung zur Verhandlung kommen sollen, müssen 6 Wochen vor derselben, also am 21. April Abends 6 Uhr dem Vorsitzenden eingereicht sein (Satz 14).

Satzungsänderungen bedürfen eines von 10 Proz. der Mitgliederzahl unterstützten Antrages, der 2 Monate vor der Hauptversammlung, also bis zum 2. April beim Vorstande eingebracht werden muß (Satz 19).

Die geschäftliche Sitzung findet am 2. Juni Nachmittags 2 Uhr statt. Vorträge werden gemäß Beschluß der Düsseldorfer Versammlung nicht gehalten.

Der Vorstand.