

# JAHRESBERICHT

des

## K. K. ZWEITEN OBERGYMNASIUMS

in Lemberg

FÜR DAS SCHULJAHR

# 1904



LEMBERG.

Buchdruckerei und Lithographie Piller & Comp.

1904.



Nr. 128.  
Spr. 152.

## Inhalt:

- 
1. Abhandlung des H. Ladislaus Żłobicki: Über die Theorien der galvanischen Elemente.
  2. Schulnachrichten von der Direktion.

---

132

# Über die Theorien der galvanischen Elemente.

## I. Einleitung.

Im trägen Schneckengang schritt Theorie und Praxis auf dem Gebiete der elektrischen Erscheinungen vorwärts seit ihrer Entdeckung, die sich im Nebel der grauen Vorzeit verliert bis etwa gegen das Ende des XVIII. Jahrhunderts. Man verstand nämlich den elektrischen Zustand nur durch Reibung, durch Berührung mit einem elektrisirten Körper, oder endlich durch Influenz zu erregen. Und es kann keinem Zweifel unterliegen, daß, wenn man nicht neue Mittel zur Erzeugung der Elektrizität gefunden hätte, die Kenntnis derselben selbst bis auf unsere Zeit nicht viel weiter fortgeschritten wäre. Deshalb ist die von Galvani gemachte Entdeckung (1791), deren weitere Fortsetzung die von Volta konstruirte Säule anzusehen ist, ein Ereignis von unzweifelhaft epoqualer Bedeutung. In unserer Zeit werden fast ausschliesslich die Dynamo-Maschinen zur Erzeugung der Elektrizität gebraucht. Während aber die Konstruktion derselben keineswegs durch einen Zufall geschah, wie dies bei der Entdeckung Galvani's der Fall war, und das Verständnis derselben von Anfang nicht die geringsten Schwierigkeiten bereitete, so verhielt es sich ganz anders mit den galvanischen Elementen.

Von den nebligen und wunderlichen Phantasien Galvani's bis auf unsere heutigen Ansichten über das Wesen der galvanischen Elemente ist ein ungeheurer Fortschritt! Es kann uns aber kein Wunder nehmen, daß weder der mächtige Geist Volta's, noch die Anstrengungen seiner vielen Nachfolger die Schwierigkeiten, die sich fast auf jedem Schritte türmten, überwinden konnten. Denn, um die Theorie der Elemente unterzubringen, mußte man zuerst das ganze riesige Gebäude der Elektrochemie aufbauen. Dieses großartige Gebäude steht nun heute doch schon fast ganz fertig, es bedurfte aber mehr weniger eines Jahrhunderts zu seiner Errichtung.

Es wird vielleicht nicht überflüssig sein einen kurzen Überblick auf den Vorgang dieses Aufbaus, auf die Entwicklung und Geschichte dieser Lehre zu werfen, die für sich selbst ein abgeschlossenes Ganzes bildet, und die zugleich als einer der größten Triumphe und

Errungenschaften des menschlichen Geistes dasteht, welche die Menschheit im Laufe des letzten Jahrhunderts erlebt hatte.

Man hört manchmal die Ansicht, daß die Geschichte einer jeden Wissenschaft zugleich die Geschichte von Irrungen und Fehlern ist. Wenn die Wahrheit dieses Satzes in vielen Fällen an den Tag kommt, so läßt er sich vor allem in der Geschichte der Elektrochemie als wahr erweisen. Diametral entgegenreisende Meinungen und Ansichten, hinter denen oft der große Geist derjenigen hervorleuchtete, die sie aufstellten und vertraten, herrschen immerfort seit dem Entstehen dieser Lehre und noch heute kann man keineswegs sagen, die Theorie der galvanischen Elemente sei schon vollendet, da ja noch heute in ihr oft ernste Zweifel auftauchen und Mängel fühlbar sind.

Es war ein seltsamer Zufall, daß die erste beobachtete Erscheinung des Galvanismus ein so verwickelter und komplizierter Fall war, daß er von selbst schon ein fruchtbares Feld für die mannigfaltigsten Vermutungen und Ansichten darbot. So ward jener von Galvani's Frau beobachtete Frosch, welcher in Zuckungen geriet, so oft er mit Metalldrähten in Berührung kam, Ursache nebliger und verworrener Erklärungen physiologischen Ursprungs und kühner Ausflüge in das Gebiet phantastischer Hypothesen über das Wesen der Naturkräfte und den Sitz der Lebensgeister oder des Lebensfluidums.

Jene Phantasien Galvani's verbreiteten sich bald über ganz Italien, Frankreich, Deutschland und England und erregten überall außer der Bewunderung auch ein ungeheueres Interesse. Galvani's Versuch wurde fast ohne Veränderungen immer wieder und wieder gemacht, da man auf diesem Wege die rätselhaften ätherischen Lebenssubstanz zu entdecken hoffte, welche jedes lebende Wesen besitzen sollte. Dies mag uns desto weniger wundern, da ja damals auch auf anderen Gebieten eine Zeit großer Umwälzungen und Verwirrungen war, die Zeit vom Kämpfen und politischen Revolutionen, und dadurch waren auch die etwas Ungewöhnliches erwartenden Geister vortrefflich für die Aufnahme ähnlicher Phantasien geeignet.

Zum Glück für die Wissenschaft trat in diesen Zeiten der Verwirrung der klare und strenge Forschergeist Alexander Volta's Professors zu Pavia, der allen Untersuchungen neue Richtung und neuen Charakter gab, und die irrigen physiologischen Phantasien verlassend, die Entdeckung Galvani's auf das Gebiet der physikalischen Forschungen brachte.

Volta war der erste Forscher, der darauf sein Augenmerk richtete, daß es unumgänglich nötig sei, einen Leiter zu gebrauchen, der aus zwei verschiedenen Metallen zusammengesetzt ist, wenn man eine sichtbare Zuckung der Froschschenkel erzielen will. Er folgerte daraus — wie die späteren Forschungen zeigten, gar zu vorzeitig —

daß der Grund der hier hervortretenden elektrischen Erscheinungen weder in den Nerven noch in den Muskeln des Frosches liege (wie es Galvani haben wollte) sondern, daß die unmittelbare Ursache der Elektrizität eben dieser Kontakt zweier verschiedener Metalle ist. Auf diese Weise wurde Volta der Begründer der Kontakt-Theorie, welche lange Zeit in der Physik als unbedingt wahr und richtig angesehen wurde und vor den sogenannten chemischen Theorien den ersten Rang einnahm, bis endlich die genaue Erforschung der chemischen Vorgänge die späteren Forscher zur Aufstellung einer neuen Theorie führte.

Die ersten Pioniere der chemischen Theorien waren: der Italiener G. Fabbioni und der Deutsche J. Ritter. Es kann uns gar nicht wundern, daß es nicht die ersten zwei Entdecker Galvani und Volta waren. Galvani war ein Anatom, der sich nie mit Chemie befaßt hatte. Volta wieder war ein Physiker, der sich zwar auch mit chemischen Untersuchungen befaßte, sie aber entweder absichtlich auf den zweiten Plan schob, oder sich ihnen gegenüber nicht mit derselben Geistesschärfe wappnete, wie beim Untersuchen physikalischer Erscheinungen. Zwar durfte Volta vor der Konstruierung seiner Säule die chemischen und elektrolytischen Erscheinungen gar nicht bemerkt haben: es ist leicht zu verstehen, da er nie mit einer größeren elektromotorischen Kraft zu tun hatte, als mit der von 1 Volt (um den heutigen technischen Ausdruck dafür zu gebrauchen), und bekanntlich beträgt die Polarisation, die bei der Elektrolyse überwunden werden muß, bedeutend mehr.

Zu dieser Zeit nun entsteht Volta's Kontakttheorie. Bald hernach konstruirte er die erste elektrische Säule, mittels welcher er eine sehr große Anzahl von Versuchen anstellte so, daß es unglaublich wäre, daß er auch jetzt die chemischen Erscheinungen nicht bemerkt hätte. Denn in den Briefen Volta's lesen wir z. B. die Beschreibung eines solchen Versuches. wo in ein Gefäß mit Wasser die beiden Pole der Säule eingetaucht wurden, also notwendigerweise eine Elektrolyse und Ausscheidung der Gasse stattfinden mußten. Und merkwürdig ist es daß dieser Volta, welcher mit solcher Genauigkeit forscht und alle seine Versuche beschreibt, von der Elektrolyse nirgends Erwähnung tut. Wir müssen eher schon annehmen, daß er dies absichtlich getan habe. Die Kontakttheorie wurde nämlich vorher aufgestellt und hierin konnten die chemischen Theorien keinen Platz mehr finden. Es scheint, daß die Folgen dieser fatalen Überhastung Volta's in der Austellung seiner Theorie ein ganzes Jahrhundert hindurch fortwirkten, ja sich noch heutzutage, obwohl natürlich in anderer, modifizierter Form fühlbar machen.

Es ist hervorzuheben, daß Volta der Meinung war, durch Konstruierung seiner Säule ein wirkliches perpetuum mobile gefunden zu haben. Die Tatsache, daß seine Säule mit der Zeit schwächer wirkt, bis sie zuletzt gänzlich zu wirken aufhört, erklärte sich Volta ausschließlich auf diese Weise, daß langsam und stufenweise die mit

Schwefelsäure getränkten Tuchlappen austrocknen und nahm an, daß sein Apparat stets wirken möchte, wenn man diesem Übel abhelfen könnte. Und es ist wiederum unmöglich anzunehmen, daß ein so scharfer Beobachter, wie es Volta war, die Oxydation der Platten seiner Säule nicht bemerkte. Aber zum zweitenmale rettet ihn sein bescheidenes Stillschweigen vor der harten Notwendigkeit, dem schwierigen Rätsel näher zu treten, dem beizukommen, nicht in seiner Macht stand.

Trotzdem muß zugegeben werden, daß Volta's Verdienste sehr groß waren und mit Bewunderung muß einen jeden das Zielbewusstsein erfüllen, mit welchem alle seinen Forschungen durchgeführt waren. Es genügt zu erwähnen, daß Volta der erste war, welcher zur Ansicht kam, daß seine Säule die Summe der elektrischen Spannungen gibt, welche alle einzelnen Elemente zusammen enthalten wie nicht minder, daß die Umkehrung eines oder mehrerer Elemente in demselben Maße die elektromotorische Kraft der Säule schwächt, oder mit anderen Worten, daß man elektrische Spannungen so, wie algebraische positive und negative Größen behandeln soll. Und es stak doch damals die Technik der Konstruktion von Meßinstrumenten noch in den Kinderschuhen und Volta richtete sich bei seinen Untersuchungen einzig und allein nach der Stärke der physiologischen Erschütterungen, welche er bei der Berührung beider Pole seiner Säule empfand.

Ferner gab sich Volta bereits darüber Rechenschaft, welchen Einfluß die Konzentration und die Temperatur auf das Leitungsvermögen der Elektrolyte ausübt, ordnete die Leiter in die sogenannte „Volta's elektrische Spannungsreihe“; er wies auch schon nach, daß in einer geschlossenen Reihe das Vorhandensein einer beliebigen Anzahl von Metallen zwischen zwei an den Enden angebrachten Metallen keinen Einfluß auf die Potentialdifferenz habe, welche eben bei der Berührung zweier letzten Metallen miteinander entsteht. Endlich hatte Volta sogar eine Art von Ahnung des Ohm'schen Gesetzes.

Ich habe bereits erwähnt, daß sich die Kunde über die Entdeckungen von Volta überaus schnell über die ganze Welt verbreitete. Und wenn die ersten Entdeckungen ungeheures Interesse erweckten, so rief die Konstruktion der Voltaschen Säule einen wahren Enthusiasmus hervor. Nicht ohne reges Interesse lesen wir die Geschichte jener „Galvanischen Phantasien“, die sich damals über die Welt ergossen. Denn die Wissenschaft hatte ja in dieser Angelegenheit bis nunzu nicht das letzte Wort ausgesprochen! Und wenn auch jene vielen phantastischen Gebäude allzu enthusiastischer Forscher bald in Trümmer zerfielen, so sind sie dennoch nicht ohne Bedeutung, weil die Trümmer andere warnten, nach welcher Seite hin man die physikalischen Forschungen nicht lenken durfte.

Von jenen „Galvanischen Phantasien“ erwähne ich hier einige am meisten charakteristische des Beispielen wegen.

So fand der Arzt und Professor Treviranus aus Bremen so manchen Bundesgenossen und Nachfolger, der gleich ihm vom Galvanismus des Weltalls phantasierte. In einem Briefe des erwähnten Professors an Gilbert, den Herausgeber physikalischer Annalen lesen wir: „Sollte zwischen der Erde und dem Monde nicht ein beständiger galvanischer Prozess stattfinden, der durch den Einfluß der Sonne modificirt wird. und sollte dieser nicht den Grund aller meteorologischen Veränderungen enthalten? Vielleicht sind die beiden Pole der Erde das, was die äusserste Zink- und Silberplatte bei der Volta'schen Säule sind; der Mond setzt die beiden äussersten Kettenglieder mit einander in Verbindung und die Sonne bringt durch ihre Einwirkung auf diese Kette die nötigen Abwechslungen in derselben hervor“.

Ferner hat gleich in den ersten Anfängen der Lehre über den Galvanismus ein gewisser Brugnatelli den Begriff der elektrischen Säure (nicht Fluidums) eingeführt. Es sollte dies eine Säure von merkwürdigen Eigenschaften sein. „Die elektrische Säure ist eine Flüssigkeit, welche an unendlicher Feinheit dem Wärmestoffe und dem Lichtstoffe gleichkommt. Sie ist expansiv. hat einen eigentümlichen unangenehmen Geruch, der sich dem des Phosphors nähert und einen sauren, stechenden Geschmack: sie reizt und entzündet die Haut: die Entzündung kann sehr leicht durch Anwendung einer verdünnten Auflösung von Ammoniak gehoben werden... Sie rötet die blaue Lackmustinktur... ist in Wasser löslich...“ u. s. w.

Endlich machte einen nicht geringen Lärm in dieser Zeit der Gebrauch des elektrischen Stromes in der Medicin. Die wichtigsten waren Versuche der Heilung von Taubstummen, und der Apotheker Sprenger erwarb sich damit sogar einen solchen Ruf, daß von allen Seiten her Taubstumme und Taube zu ihm zusammenströmten, um sich heilen zu lassen. Erstere wurden nach den Angaben Sprengers fast alle geheilt, die Heilung letzterer gelang nur in manchen wenigen Fällen. Die Behandlung wurde so vorgenommen, daß man dem betreffenden Kranken die Pole der Batterie zu beiden Ohren zulegte. Die Wirkung sollte sofort eintreten, so daß wir in den Beschreibungen Sprengers von vielen Freudestränen der Kranken und ihrer Eltern lesen können.

Aber abgesehen von diesen Phantasien, von denen zwar eine große Menge auftauchte, die aber immer nur sporadisch und episodisch zutage traten, müssen wir bemerken, daß gleich seit der ersten Bildung von Elementen dieser oder jener Art parallel zwei von Grund aus verschiedene Theorien sich entwickeln: die Kontakt- und chemische Theorie. Nur von Zeit zu Zeit gewinnt die eine Theorie Oberhand über die andere, und zwar diese, welche sich bedeutendere Repräsentanten erwarb.

Der hundertjährige Kampf beider Theorien der Voltaschen Säule begann, bevor noch die gelehrte Welt überhaupt von der Konstruktion einer solchen Säule genaue Kunde erhielt. Die Vertei-

diger der einen und der anderen Theorie merkten anfangs kaum, daß sie zwei gerade entgegengesetzte Meinungen verteidigen. Erst seit der Zeit, wo Volta seine Meinungen in endgültiger Form aussprach, erst da teilten sich die Reihen der Physiker in zwei feindlich einander gegenüberstehende Lager. Und obwohl der Kampf unerbittlich war, so dauerte er dennoch ein ganzes Jahrhundert hindurch. Und heute kann uns dies gar nicht wundern, da damals niemand die Kontakttheorie gänzlich zu vernichten im Stande war, und mit den damaligen chemischen Theorien sich nicht alle begnügen wollten. So lange nämlich konnte man von keiner richtigen chemischen Theorie sprechen, solange die Chemie selbst nicht die entsprechenden Handhaben darbieten konnte. Erst in den letzten Jahren gelang es, diese Lücke fast ganz auszufüllen. Deshalb entwickelt sich jetzt die chemische Theorie der galvanischen Elemente immer mehr und erwirbt sich immer neue Anhänger so, daß man kühn behaupten kann, daß schon in der nächsten Zukunft klare und verständliche Resultate der chemischen Theorie die letzten Nebel der Kontakttheorie von Volta (einem trotzdem genialen Mann) zerstreuen werden.

Seit jener Zeit bis auf unsere Zeit fügten fast alle berühmtesten Physiker Jahr für Jahr neue Ziegeln zum Baue der Theorie der galvanischen Elemente hinzu. In geschlossenen Reihen ziehen in der Geschichte der Elektrochemie Männer von hohem Ansehen und allseitiger Anerkennung vorüber, Männer wie: Faraday, Daniell, Joule, Clausius, Kohlrausch, William Thomson, Helmholtz, Ostwald, Van't Hoff, Nernst, Arrhenius und viele, viele andere. Aber um die Verdienste dieser Männer gebürend zu verstehen, muß man zuerst die Theorie der Elemente selbst betrachten. Ich will vom Standpunkte der heutigen Wissenschaft die Theorie der galvanischen Elemente so vorstellen, wie sie heute besteht: die Details der chronologischen Entwicklung übergehe ich, weil sie mich zu weit vom Thema abführen und auch leicht unnötigen Ballast bilden möchten.

---



## II. Berechnung der elektromotorischen Kraft des Elementes.

---

Ein Apparat, der von selbst die chemische Energie in elektrische verwandelt, heißt ein elektrisches Element. In allen Theorien der elektrischen Elemente handelt es sich — möchte ich sagen — um den Mechanismus eines solchen Apparates, d. i. darum, sich klar zu werden, auf welche Weise wir von anderen Formen der Energie die elektrische erhalten. Man fordert von einer solchen Theorie (wie überhaupt von einer jeden anderen), daß sie einfach sei, daß sie also auf keine unnatürliche und komplizierte Weise die Tatsachen der Beweisführung anpasse, so wie auch, daß die theoretischen Resultate der betreffenden Theorie, so z. B. die mathematischen Berechnungen gewisser Größen möglichst gut mit den experimentellen Forschungen übereinstimmen, d. h. daß die gegebene Theorie im Vorherein Tatsachen voraussehe, die sich später beobachten lassen und deren Größe man wird messen können. Die über das Wesen und den Wert des Elementes entscheidende Größe ist vor allem seine elektromotorische Kraft. Deshalb muß eben diese Größe in jeder Theorie der elektrischen Elemente die erste Rolle spielen, und eine solche Theorie, welche das Zustandekommen der elektromotorischen Kraft in dem elektrischen Elemente zu erklären und deren Größe zu berechnen im Stande ist, kann als richtig und wenigstens höchst wahrscheinlich angesehen werden.

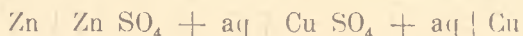
Die größten Verdienste auf diesem Gebiete erwarben sich Helmholtz und Nernst. Helmholtz kam auf dem Wege thermodynamischer Erwägungen zu dem Zusammenhange der maximalen Wärmemenge, die ein Element erzeugen kann, mit der elektromotorischen Kraft desselben und der Änderung dieser Kraft mit der Änderung der Temperatur des Elementes; auf demselben Wege war auch Helmholtz im Stande die elektromotorische Kraft für manche Elemente zu berechnen.

Nernst wieder beschäftigte sich mit demselben Problem auf mehr kinetische Weise, und zwar beschäftigte er sich vor allem

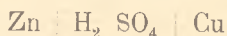
mit den sogenannten Konzentrationselementen. Der Gesetze des osmotischen Druckes sich bedienend, hatte Nernst die elektromotorische Kraft berechnet welche bei einem gewissen Jonentransporte zum Vorschein kommen muß. Diese Methode hat bedeutende Vorteile vor der Helmholtz'schen, vor allem deshalb, weil wir uns überhaupt in der Physik complicierte Erscheinungen sehr gerne derart deuten, daß wir sie auf Bewegungserscheinungen zurückführen da wir dann in der Regel ein sehr anschauliches Bild dieser Erscheinungen bekommen, und zweitens deshalb, weil die Nernst'sche Methode uns gestattet, die elektromotorische Kraft auf einer gewissen, speciellen Stelle zu berechnen, z. B. an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten miteinander, während alle anderen Methoden nur die ganze elektromotorische Kraft des Elementes berechnen ermöglichen.

Ich beschäftige mich zwar an dieser Stelle nicht mit der Beschreibung einzelner Elemente ebensowenig, wie ich hier die Frage ihrer Einteilung entscheiden möchte, jedoch, um in der Folge einige Schwierigkeiten zu vermeiden, berühre ich diese Sache mit einigen Worten. Bekanntlich kann man Elemente entweder aus Kombinationen aus Leitern erster und zweiter Klasse, oder auch nur aus lauter Elektrolyten bilden. Es müssen zwar im letzteren Falle ebenfalls auch Metalle benützt werden, aber die Sache wird so eingerichtet, daß die Wirkung der Metalle sich paarweise aufhebt. Die letzteren Elemente haben zwar in der Praxis gar keine Bedeutung, dafür aber in der Theorie eine sehr große, denn eben für diese Elemente hat Nernst zum ersten male das Zustandekommen der elektromotorischen Kraft auf eine mechanische Weise erklärt.

Außerdem kann man Elemente einleiten in umkehrbare und nicht umkehrbare. Der Repräsentant der ersteren mag das bekannte Element von Daniell sein:



der Repräsentant letzterer aber das Element von Volta:



Denken wir nun, daß wir im Daniell'schen Elemente die Pole mittels eines entsprechenden Widerstandes verbinden, so daß das Element nur einen schwachen Strom erzeugt. Dann löst sich Zn auf, indem es immer mehr Zn SO<sub>4</sub> mit sich sättigt; umgekehrt verdünnt sich die Lösung Cu SO<sub>4</sub> fortwährend, indem sich gleichzeitig Kupfer auf der kupfernen Elektrode ausscheidet. Schalten wir jetzt in diese geschlossene Reihe irgend eine andere elektromotorische Kraft ein, welche der Kraft des Daniell'schen Elementes gleicht, aber entgegengesetzt ist, dann werden sich beide Kräfte aufheben und es gibt keinen Strom mehr. Vergrößern wir jetzt etwas unsere neue Kraft, so wird der Strom in umgekehrter Richtung als vorher fließen und es kann nach Verlauf einer entsprechenden Zeit der frühere Zustand, von welchem wir ursprünglich ausgegangen waren, vollständig wie-

dererzielt werden, denn jetzt geht Cu in die Lösung, und Zn scheidet sich aus. Deshalb eben nennen wir das Daniell'sche Element umkehrbar.

Völlig anders aber verhält sich die Sache mit dem Volta'schen Element. Wenn der Strom durchfließt, so geht Zn in die Lösung über, und der Wasserstoff entweicht bei der Kupferelektrode. Der entgegengesetzte Strom wird keineswegs den Anfangszustand herstellen, denn dann löst sich Cu in der Schwefelsäure auf und der Wasserstoff entweicht bei der Zinkelektrode. Elemente dieser Art nennen wir nicht umkehrbar. Die umkehrbaren Elemente sind in den theoretischen Untersuchungen von besonderer Wichtigkeit, denn bei ihnen kann man sich der bekannten Art von thermodynamischer Untersuchungen durch Einführung umkehrbarer Kreisprozesse bedienen.

Noch eine Bemerkung zur Erinnerung! Bekanntlich muß man zur Überführung einer gewissen Elektrizitätsmenge z. B. von  $q$  Coulomb von einer Stelle des niedrigeren Potentials  $V_0$  zu einer Stelle höheren Potentials  $V_1$  eine Arbeit leisten von:

$$q (V_1 - V_0) \text{ Voltcoulomb} = 0.239q (V_1 - V_0) \text{ cal.}$$

Daher wird bei der Ausscheidung von einem Elektrolyten eines Gramm-Äquivalentes irgend eines Metalles, wozu man 96540 Coulomb braucht, die Arbeit von:

$$0.239.96540 (V_1 - V_0) \text{ cal} = 23073 (V_1 - V_0) \text{ cal.}$$

verbraucht.

Nach dieser Bemerkung kann man zu der in der Theorie der Elemente sogenannten W Thomson'schen Regel übergehen. Nehmen wir an, daß das Daniell'sche Element uns solange einen Strom liefert, bis 96540 Coulomb. durchflossen sind. Diesen Vorgang begleitet natürlich die Ablösung eines Gramm-Äquivalentes von Zink (32.7 g.) und das Ansetzen von einem Gramm Äquivalent Kupfers (31.8 g.), wobei eine Wärmemenge entsteht, die man kalorimetrisch messen kann. Diese Wärmemenge beträgt 25065 cal. Würde nun das Element eine Vorrichtung sein, die diese ganze Wärmemenge in elektrische Energie verwandeln könnte, oder umgekehrt, so würde dieses Element 96540 Coulomb Elektrizität von einer Stelle des Potentials  $V_0$  zu der Stelle des Potentials  $V_1$  überführen so, daß es der Gleichung

$$23073 (V_1 - V_0) = 25065$$

Genüge leisten müßte. Mit anderen Worten, es würde die elektromotorische Kraft des Elementes betragen:

$$V_1 - V_0 = \frac{25065}{23073} \text{ Volt} = 1.086 \text{ Volt.}$$

Die experimentellen Messungen haben eine sehr schöne Übereinstimmung mit obiger Berechnung gezeigt denn die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes beträgt 1.10 Volt. Es wurden ähnliche Proben mit anderen Elementen dieser Art angestellt und man bekam im allgemeinen befriedigende Resultate, wie dies aus folgender Tabelle von J. Thomsen ersichtlich ist.

Element	Wärmeentwicklung in cal.	Elektromotorische Kraft	
		berechnet	beobachtet
Zn   H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 aq   Cu SO <sub>4</sub>   Cu	25065	1.00	1.00
Zn   H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   Cd SO <sub>4</sub>   Cd	8295	0.33	0.33
Zn   HCl   Ag Cl   Ag	27040	1.08	1.06
Cu   H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   HNO <sub>3</sub>   C	22995	0.92	0.88
Cu   H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   HNO <sub>3</sub> + 7 aq   C	16340	0.65	0.73

Diese verhältnismäßig befriedigende Übereinstimmung der Theorie mit den Versuchen bewirkten, daß lange Zeit die Regel für richtig und wahr anerkannt und verteidigt wurde, insbesondere wegen der Einfachheit, die sie kennzeichnete Wir sehen nämlich, daß wir ganz einfach die elektromotorische Kraft des Elementes bekommen, wenn wir die Wärmemenge, die das Element gibt beim Durchfließen des vom Elektrolyten 1 Gramm-Äquivalent Metalls ausgeschiedenen Stromes durch die Zahl 23073 dividieren. Bezeichnen wir also die elektromotorische Kraft des Elementes mit E und mit W die Wärmemenge die bei der gegebenen chemischen Reaktion entsteht, dann ist:

$$E = \frac{W}{23073} \dots \dots \dots - 1.)$$

Aber nach einer gewissen Zeit überzeugte man sich, daß die Thomson'sche Regel der Wirklichkeit gar nicht entspricht, d. h. daß wir gar kein Recht haben zu behaupten, daß in den galvanischen Elementen die chemische Energie sich vollkommen in elektrische verwandelt. Es ist dies zwar ein Satz, der seinen beiläufigen Wert zur Orientirung in Bezug auf die elektromotorische Kraft irgend eines Elementes haben kann, der aber weder auf Genauigkeit noch auf theoretische Begründung irgend einen Anspruch machen kann.

Dies war der eine Grund, weshalb man die Thomson'sche Regel der Kritik unterwerfen mußte; es war aber noch ein anderer

da. Diese Regel sagt nämlich gar nichts davon, ob und wie sich die elektromotorische Kraft des Elementes mit der Änderung der Temperatur ändert, und man überzeugte sich auf unzweideutige Art, daß eine solche Veränderung wirklich stattfindet. Die elektromotorische Kraft der Elemente ändert sich überhaupt mit der Temperatur und zwar wird sie mit dem Wachsen der Temperatur bei den einen größer, bei anderen wieder kleiner. Wovon hängt das aber ab?

Da die Thomson'sche Regel die elektromotorische Kraft eines Elementes von der Wärmeenergie, welche es leistet, ableitet, so mußte man sich bei der Forschung über die Richtigkeit dieser Regel vor allem mit genauen Wärmemessungen der Elemente befassen. Solche Messungen lassen sich auf zweifache Art durchführen. Erstens, indem wir das ganze Element in das Kalorimeter hineinbringen, den Strom mit einem Draht von einem kleinen Widerstande schließen und die erzeugte Wärmemenge nach dem Durchgange einer gewissen Elektrizitätsmenge messen (was für eine Elektrizitätsmenge das ist, können wir erfahren, indem wir z. B. die Masse des ausgesetzten Kupfers messen.) In diesem Falle haben wir zwar die Wärmemenge gemessen, aber wir haben durchaus kein Recht zu behaupten, daß diese ganze Wärmemenge aus der elektrischen Energie des Elementes entstanden ist, weil sie auch unmittelbar aus der chemischen Energie, in Folge der chemischen Reaktionen im Elemente selbst entstehen konnte.

Wir können aber auch anders verfahren. Wir können das Element mit irgend einem bedeutenden Widerstande schließen und den Widerstand selbst in das Kalorimeter bringen. Dann wird auf Grund des Joule'schen Gesetzes fast die ganze elektrische Energie, die unseren eingeschalteten Widerstand erwärmt, in Wärme übergehen, weil der Rest der Wärme, der den zurückgebliebenen Schließungsbogen mitsamt dem Elemente erwärmt, durch Wahl eines entsprechend großen Widerstandes verschwindend klein gemacht werden kann. Auf solche Weise messen wir im Kalorimeter die Wärme, welche ausschließlich aus der elektrischen Energie stammt. Benennen wir diese Wärme die elektrische Wärme.

Gleichzeitig können wir durch das Abwägen des ausgeschiedenen Metalls auf Grund der thermochemischen Daten diejenige Wärmemenge berechnen, welche sich bei der gegebenen chemischen Reaktion entwickeln sollte. Diese Wärmemenge wiederum benennen wir chemische Wärme. Wenn also die Thomson'sche Regel wahr sein soll, so soll notwendigerweise chemische Wärme der elektrischen gleich sein. Wie weit diese Regel von der Wahrheit abweicht, zeigt folgende Tabelle:

Element				Elektrische Wärme	Chemische Wärme*)
Zn	Zn SO <sub>4</sub>	Cu SO <sub>4</sub>	Cu	25065	25065
Cd	Cd SO <sub>4</sub>	Cu SO <sub>4</sub>	Cu	16770	16794
Zn	Zn Cl <sub>2</sub>	Cu Cl <sub>2</sub>	Cu	24212	25069
Zn	Zn SO <sub>4</sub>	Cd SO <sub>4</sub>	Cd	7695	8271
Mg	Mg SO <sub>4</sub>	Cd SO <sub>4</sub>	Cd	20603	45368
Fe	Fe SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu SO <sub>4</sub>   Cu	14688	3609
Cd	Cd SO <sub>4</sub>	Fe SO <sub>4</sub>	Fe	1526	— 1805
Ag	Ag NO <sub>3</sub>	Pt Cl <sub>4</sub>	Pt	1809	— 7670

Wir sehen also sehr deutlich, daß sich die chemische Wärme von der elektrischen sehr stark unterscheiden kann. Wie reimt sich nun diese Tatsache mit dem Gesetz der Erhaltung der Energie zusammen? Es gibt nur eine Möglichkeit: Wenn die elektrische Energie kleiner ist, als die chemische, so muß die zurückgebliebene chemische Energie sich in Wärme verwandeln, welche das Element selbst erwärmt, wenn aber umgekehrt die elektrische Energie größer ist, als die chemische, so konnte dies nur auf diese Weise geschehen, daß das Element von außen Wärme schöpfte, oder was auf eins herauskommt, sich selbst abkühlte.

Diese im Elemente verschwindende oder entstehende Wärme nennt man sekundäre Wärme, und man kann dieselbe ganz einfach auf die Weise messen, daß man das Element in ein besonderes Kalorimeter stellt. Selbstverständlich ist es, daß man bei der Berechnung der elektromotorischen Kraft eines Elementes nur die elektrische Wärme beachten soll, nicht aber die ganze chemische Wärme, da ja die sekundäre Wärme keinen Einfluß auf die elektromotorische Kraft haben kann.

Zur Erklärung werde ich hier ein Beispiel anführen. Es fand Favre für das Element Zn  $H_2SO_4 + aq$  | Pt die chemische Wärme: 19834, die elektrische Wärme: 15172, und die sekundäre Wärme — 4662 (natürlich Kalorien). Wenn wir also die elektromotorische

\*) Diese Wärme entsteht beim Durchgang vom 96540 Coulomb durch das Element.

Kraft für dieses Element nach der Formel 1) berechnen wollten, so würden wir finden  $E = \frac{19834}{23173}$  Volt = 0.864 Volt. Die elektromotorische Kraft des Elementes beträgt aber wirklich nur 0.658 Volt d. h. sie ist gleich ungefähr  $\frac{15172}{23073}$ . Also sind in diesem Falle infolge der sekundären Wärme mehr als 20% der elektromotorischen Kraft nicht zustande gekommen.

Dies alles beweist, daß die Thomson'sche Regel unbedingt einer Korrektur bedurfte. Es nahm sie Helmholtz im Jahre 1882 vor.

Während bekanntlich der erste Hauptsatz der Thermodynamik das Gesetz der Erhaltung der Energie aufstellt, so entscheidet der zweite die Frage, ob und unter welchen Umständen die Energie von einer Form in eine andere übergehen kann, und er entscheidet auf diese Weise, daß die Möglichkeit der Umwandlung der Wärme in äußere Arbeit bedeutend beschränkt ist. Denn bei einem jeden Kreisprozeß (d. h. bei dem Prozesse, nach dessen Beendigung alle Stoffe, die in ihm Anteil nehmen, in den früheren Zustand zurückkehren) kann aus der Wärme Arbeit entstehen nur in diesem Falle, wenn eine gewisse Wärmemenge z. B.  $W$  von der höheren Temperatur  $T + dT$  (vom absoluten Nullpunkt gerechnet) auf eine niedrigere Temperatur  $T$  sinkt. Dabei beträgt die maximale Arbeit, welche man erzielen kann:

$$W \frac{dT}{T} \text{ — — — — — 2)}$$

Mit anderen Worten zwischen der Wärme und anderen Formen der Energie besteht dieser Grundunterschied, daß während bei anderen Formen der Energie die Transformation (wenigstens in der Theorie) in der einen oder anderen Richtung ohne Anwendung irgend einer Arbeit möglich ist, so ist bei der Wärmeenergie zur Umwandlung der Wärme von niedriger Temperatur auf Wärme von höherer Temperatur eine gewisse äußere Arbeitsmenge nötig.

Dies wandte Helmholtz auf die elektrischen Elemente an. Wenn also ein umkehrbares Element von der elektromotorischen Kraft  $E$  bei der Temperatur  $T$  den Strom solange erzeugt, bis die Elektrizitätsmenge  $\epsilon_0 = 96540$  Coulomb durchgeflossen ist, so wird uns dieses Element  $\epsilon_0 E$  elektrischer Energie liefern. Gleichzeitig berechnen wir die chemische Wärme, welche  $W$  beträgt. Nach dem Grundsätze der Unzerstörbarkeit der Energie beträgt also die sekundäre Wärme:  $\epsilon_0 E - W$

Jetzt erhöhen wir die Temperatur auf  $T + dT$  und lassen durch unser Element, das jedoch die elektromotorische Kraft bei veränderter Temperatur auf  $E + dE$  verändert hat, dieselbe Ladung  $\epsilon_0$  durchgehen, aber in verkehrter Richtung. Dazu braucht man

$\epsilon_0 (E + dE)$  Arbeit Ein Teil dieser Arbeit geht wieder in chemische Energie über, (welche mit Vernachlässigung eines verschwindend kleinen Fehlers wieder  $W$  beträgt) und der Rest, d. i.  $\epsilon_0 (E + dE) - W$  erscheint als sekundäre Wärme im Elemente. Endlich kühlen wir das Element bis zur ursprünglichen Temperatur  $T$  ab und kehren auf diese Weise zum Anfangszustande zurück.

So haben wir augenscheinlich einen Kreisprozeß vollbracht. Während des ersten Teiles dieses Prozesses verausgabte das Element nach außen die elektrische Energie  $\epsilon_0 E$ , während des zweiten Teiles aber entnahm es von außen  $\epsilon_0 (E + dE)$  so, daß wir zu unserem System die Energiemenge  $\epsilon_0 (E + dE) - \epsilon_0 E = \epsilon_0 dE$  zufürten. Was aber die sekundäre Wärme betrifft, so haben wir davon bei der Temperatur  $T$ ,  $\epsilon_0 E - W$  verloren, dafür aber haben wir bei der Temperatur  $T + dT$ ,  $\epsilon_0 (E + dE) - W$  gewonnen. In Anbetracht dessen, daß wir das Recht haben ohne Begehung eines merkbaren Fehlers  $\epsilon_0 (E + dE) - W = \epsilon_0 E - W$  zu setzen, (weil  $dE$  im Verhältnis zu  $E$  verschwindend klein ist), können wir auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik sagen, daß unser System nur deshalb die Energie  $\epsilon_0 dE$  gewonnen hatte, weil die Wärmemenge  $\epsilon_0 E - W$  von der Temperatur  $T$  auf  $T + dT$  gestiegen ist. Deshalb ist die nach 2) gewonnene Arbeit

$$\epsilon_0 dE = (\epsilon_0 E - W) \frac{dT}{T} \quad \text{oder}$$

$$\epsilon_0 E - W = \epsilon_0 T \frac{dE}{dT} \quad \text{--- --- --- --- --- 3)}$$

$$\text{oder endlich: } E = \frac{W}{\epsilon_0} + T \frac{dE}{dT} \quad \text{--- --- --- --- --- 4)}$$

Die unter 4) erhaltene Gleichung, welche den Namen der Helmholtz'schen Gleichung trägt, ist für die Theorie der Elemente von ungemein hohem Werte, weil wir mit deren Hilfe genau die elektromotorische Kraft des Elementes bei jeder Temperatur voraussehen können, wenn wir nur auf Grund der thermochemischen Daten  $W$  kennen und wenn wir experimentell den Temperaturkoeffizienten

$\frac{dE}{dT}$  messen d. i. die Veränderung der elektromotorischen Kraft, welche der Veränderung der Temperatur um ein Grad entspricht.

Kehren wir noch zur Gleichung 3) zurück. Hier können wir drei verschiedene Fälle unterscheiden:

$$\text{entweder } \frac{dE}{dT} > 0, \text{ oder } \frac{dE}{dT} < 0, \text{ oder endlich } \frac{dE}{dT} = 0.$$

Im ersten Falle, also im Falle, wo die elektromotorische Kraft mit zunehmender Temperatur wächst, sind beide Seiten der Gleichung



chung positiv daher muß  $\epsilon_0 E > W$ , d. h. daß die elektrische Energie größer sein muß als die Energie der chemischen Reaktionen; infolge dessen muß sich das Element abkühlen.

Umgekehrt im zweiten Falle, wenn also  $\frac{dE}{dT} < 0$ , sind beide Seiten negativ, deshalb muß notwendig  $\epsilon_0 E < W$ ; das Element erwärmt sich. Endlich im dritten Falle, wo  $\frac{dE}{dT} = 0$  sind beide Seiten

der Gleichung gleich Null und dann ist  $\epsilon_0 E = W$ . Also nur in diesem einzigen speciellen Falle verwandelt sich die ganze chemische Energie in elektrische und wir bekommen  $E = \frac{W}{\epsilon_0}$ , d. h.

wir bekommen die Thomson'schen Regel. Es ist also klar, daß nur jene Elemente sich nach der Thomson'schen Regel verhalten werden, deren elektromotorische Kraft von der Temperatur nicht abhängt — was auch die Versuche von H. Jahn gänzlich bestätigen. Bei dem Daniell'schen Elemente z. B., auf welches sich die Thomson'sche Regel ziemlich gut beziehen läßt, fand man wirklich  $\frac{dE}{dT} = 0.000034$

also fast Null. für andere Elemente aber, für welche  $\frac{dE}{dT}$  irgend einen größeren positiven oder negativen Wert besitzt, muß man sich der Helmholtz'schen Gleichung bedienen. Daß diese Gleichung der Wirklichkeit entspricht, kann man am besten aus der hier angegebenen Tabelle ersehen, in welcher die für verschiedene Elemente nach der Helmholtz'schen Gleichung berechnete, sekundäre Wärme mit der experimentell beobachteten zusammengestellt ist:

Element	$\frac{dE}{dT}$	Sekundäre Wärme	
		be-rechnet	be-obachtet
Ag   Ag Cl   Zn Cl <sub>2</sub> + 100 aq   Zn	0.000409	5148	4660
Ag   Ag NO <sub>3</sub> + 100 aq   Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 100 aq   Pb		7890	7950
Ag   Ag NO <sub>3</sub> + 100 aq   Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 100 aq   Cu		8920	8920
Cu   Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + aq   Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 100 aq   Pb	+ 0.000385	- 2718	- 2422

In der obigen Tabelle ist die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experimente ganz befriedigend, besonders, wenn man die Schwierigkeiten, welche bei der Durchführung solcher Messungen entstehen, in Betracht zieht.

Nachdem wir nun solchermaßen die Berechnung der elektromotorischen Kraft der Elemente nach Helmholtz, die auf den Grundsätzen der Thermodynamik beruht erledigt haben, gehen wir jetzt zu einer anderen Art der Berechnung dieser Kraft über, welche in die Elektrochemie durch Nernst eingeführt worden ist und auf den Gesetzen des osmotischen Druckes beruht. Die Nernst'sche Theorie, welche in seiner Habilitationsschrift „Über die elektromotorische Wirkung der Ionen“ aufgestellt ist, erlaubt uns tiefer in den Mechanismus der galvanischen Elemente einzudringen und wirft auf das Wesen der Elemente ein neues Licht.

In seiner Theorie bedient sich Nernst des sogenannten elektrolytischen Lösungsdruckes. Es ist dies eine bestimmte physikalische Größe, deren Bedeutung man am leichtesten durch Vergleich erklären kann. Es ist nämlich bekannt, daß jede Flüssigkeit, über welche wir ein Vacuum bilden, schnell verdampft, so lange bis die Spannkraft des entstandenen gesättigten Dampfes einen gewissen, ganz bestimmten Wert erreicht, welcher für die gegebene Flüssigkeit und Temperatur, in der sich die Flüssigkeit befindet, charakteristisch ist. Wenn wir diese Spannkraft vergrößern wollen, z. B. durch Verkleinerung des Volumens, das der Dampf einnimmt so wird uns dies nicht gelingen, weil dann diejenige Menge des Dampfes sich in Flüssigkeit verwandelt, die den Raum eingenommen hatte, um den wir das ursprüngliche Volumen des Dampfes verminderten. Ähnlich wie man bei konstanter Temperatur die Spannkraft des gesättigten Dampfes nicht vergrößern kann, so kann man sie auch nicht vermindern, weil, wenn wir das Volumen des gesättigten Dampfes vergrößern, genau soviel Flüssigkeit sofort verdampft, wie viel nötig ist, damit die Spannkraft des Dampfes ihren früheren Wert erreicht.

Auf Grund der Untersuchungen von Van't Hoff wissen wir aber, daß die Verdampfung und Auflösung analoge Prozesse sind. Und in der Tat dauert die Auflösung irgend eines Körpers in der Flüssigkeit von einer bestimmten Temperatur nur solange, bis die Konzentration der Lösung, demnach also auch der osmotische Druck, einen bestimmten Wert erreicht. Wollten wir diesen osmotischen Druck vergrößern z. B. mit Hilfe eines entsprechenden Stempels — der nur für die Flüssigkeit, nicht aber für den aufgelösten Stoff durchlässig ist — so kann uns dies wieder nicht gelingen, weil sich dann ein Teil des aufgelösten Körpers aus der Lösung ausscheidet. Umgekehrt folgt auf die beabsichtigte Verminderung des osmotischen Druckes die weitere Auflösung des gegebenen Körpers. Die Größe dieses osmotischen Druckes nennt man den Lösungsdruck.

Die Analogie zwischen dem Verdampfen und dem Auflösen läßt sich folgendermaßen aussprechen: Der Dampfdruck des gesättigten Dampfes irgend einer Flüssigkeit ist der Druck, den der Dampf dieser Flüssigkeit besitzt, welcher mit der Flüssigkeit selbst im Gleichwichte sich befindet, also der gesättigte Dampf — der Lösungsdruck

irgend eines Materials ist wiederum der osmotische Druck, den die Lösung dieses Materials besitzt, die mit dem Material selbst im Gleichgewicht sich befindet, also die gesättigte Lösung. Ich betone aber, daß der Lösungsdruck eigentlich nur mit der Größe des osmotischen Druckes gemessen wird, jedoch mit demselben nicht genau identisch ist, denn der Lösungsdruck ist ein Begriff, der dem gegebenen Material eigentümlich ist, nicht aber seiner Lösung.

Übertragen wir nun dies alles, was ich von dem Auflösungsvermögen eines Körpers gesagt habe, auf sein Vermögen in den Joneuzustand überzugehen. Diese Ionen, welche frei in der Flüssigkeit schwimmen, werden ebenfalls einen gewissen osmotischen Druck ausüben, und dieser Druck heißt der elektrolytische Lösungsdruck.

Noch zur Volta's Zeit wußte man, daß beim Eintauchen des Metalls in den Elektrolyten ein gewisser Potentialunterschied entsteht. Aber erst Nernst ist es gelungen, diese Erscheinung wissenschaftlich und befriedigend zu erklären. Tauchen wir z. B. der Einfachheit wegen das Metall in chemisch reines Wasser. Nernst stellt die Hypothese auf, daß Wasserstoff und die Metalle nur positive Ionen erzeugen können, andere Körper aber wie z. B. Chlor, Brom, Jod u. s. w. nur negative. Das eingetauchte Metall beginnt also von sich die positiven Ionen dem Wasser zuzuführen. Die Zahl dieser Ionen kann ganz gering sein, aber wenn ihrer auch nur gar einige vorhanden sind, so bekommt dennoch das Wasser schon eine starke positive Ladung, den nach der Theorie von Arrhenius wissen wir, daß die Ionen mit sehr starken elektrischen Ladungen versehen sind, während ihre ganze Masse so klein ist, daß sie sogar mit Hilfe der empfindlichsten Wage sich nicht konstatieren läßt. Wenn aber das Wasser sich positiv elektrisiert, so muß notwendigerweise das Metall eine gleich große negative Ladung annehmen, denn wir kennen keinen Fall, wo nur eine Art der Elektrizität entstände. Und infolge des gleichzeitigen Auftretens dieser zweier Ladungen bildet sich die sogenannte elektrische Doppelschicht. mit anderen Worten: es entsteht an der Berührungsstelle der Flüssigkeit mit dem Metalle eine gewisse Potentialdifferenz. Der elektrolytische Lösungsdruck trachtet immer neue Ionen der Flüssigkeit zuzuführen jedoch die elektrostatische Anziehung der Doppelschicht wirkt diesem Streben entgegen. Natürlich tritt dann das Gleichgewicht ein, wann diese beiden Größen sich ausgleichen; wann sie sich ausgleichen, oder, was auf eins herauskommt eine wie große Potentialdifferenz entstehen wird, dies hängt — im Falle, wenn wir mit chemisch reinem Wasser zu tun haben — von der Größe des elektrolytischen Lösungsdruckes des benützten Metalls ab.

Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse dann, wann wir das Metall nicht in reines Wasser sondern in eine Lösung irgend eines Salzes dieses Metalls hineintauchen. In diesem Falle schwimmen schon in der Lösung fertige Ionen unseres Metalls — welche na-

türlich irgend einen osmotischen Druck ausüben. Jetzt also wider-  
setzt sich dem Eintritte neuer Ionen nicht nur die eventuelle  
elektrische Doppelschicht, sondern auch der existierende osmoti-  
sche Druck.

Bezeichnen wir mit  $P$  die Größe des elektrolytischen Lösungs-  
druckes, und mit  $p$  die Größe des bereits existierenden osmotischen  
Druckes. In solchem Falle können drei Fälle vorkommen :

$$\text{a) } P > p. \quad \text{b) } P = p. \quad \text{c) } P < p$$

Im ersten Falle, wo also der elektrolytische Lösungsdruck  
größer ist als der osmotische Druck der schwimmenden Ionen,  
schickt das Metall seine positiven Ionen in die Lösung und es bil-  
det sich die elektrische Doppelschicht, folglich auch eine Pot-  
entialdifferenz. Aber diese Potentialdifferenz wird kleiner sein, als  
in reinem Wasser, denn jetzt hindert die Aussendung der metalli-  
schen Ionen nicht nur die elektrostatische Anziehung der Doppel-  
schicht, sondern auch der osmotische Druck der schon von vorher  
vorkommenden Ionen. Endlich aber ladet sich das Metall negativ,  
die Flüssigkeit positiv.

Im zweiten Falle, d. h. wenn der elektrolytische Lösungsdruck  
gleich ist dem osmotischen Druck der metallischen Ionen in der  
Flüssigkeit, dann ist das Metall nicht mehr im Stande einen einzigen  
Jon in die Flüssigkeit zu senden und befindet sich mit ihr gänzlich  
im Gleichgewichte. Es gibt also keinen Grund, daß irgend welche  
Potentialdifferenz entsteht.

Dagegen im dritten Falle, wo  $P < p$ , schlägt der überwiegende  
osmotische Druck eine gewisse Anzahl von positiven metallischen  
Ionen an dem Metall nieder (natürlich wie immer eine solche, die  
unwägbare ist) und demzufolge ladet sich das Metall positiv, während  
die Flüssigkeit selbst sich negativ laden muß. Die daraus entstehende,  
immer wachsende Potentialdifferenz, welcher noch der elektrolyti-  
sche Lösungsdruck hilft, reicht endlich dazu aus, um den weiteren  
Niederschlag der Ionen am Metalle zu verhindern. Wir sehen aber,  
daß in diesem Falle sich das Metall positiv, die Flüssigkeit dagegen  
negativ ladet.

Wenn ich nach dieser allgemeiner Erwägung zu Verhältnissen  
übergehe, welche wirklich vorkommen, so werden wir sehen, daß  
sogenannte unedle Metalle wie z. B. Eisen, Zink, Nickel u. s. w. sich  
immer in Lösungen ihrer Salze negativ laden. Es heißt dies nach  
dem früheren, daß ihnen ein sehr großer elektrolytischer Lösungs-  
druck eigen ist, ein so großer, daß infolge des begrenzten Lösungs-  
vermögens aller Salze man nie dazu gelangen kann, daß der osmo-  
tische Druck der Lösung größer sei, als der Lösungsdruck des  
Metalls.

Umgekehrt laden sich die edlen Metalle fast immer positiv.  
Ihr Lösungsdruck ist also sichtlich sehr klein. So ist es auch in der

Tat. denn durch Verminderung der Konzentration, also auch des osmotischen Druckes der Lösungen kann man es dazu bringen, daß auf dem Metall keine elektrische Ladung vorhanden sei, (wenn  $P = p$ ) und endlich, wenn die Verdünnung sehr groß ist, so nimmt sogar das Metall schon eine negative Ladung an.

Ich füge noch hinzu, daß der elektrolytische Lösungsdruck eine Größe ist, die sich sowohl mit der Konzentration des Materials, von dessen Lösungsdruck wir reden, als auch mit der Temperatur verändert.

Jetzt will ich andeuten, auf welche Weise Nernst die elektromotorische Kraft der Elemente mit Hilfe eben dieses elektrolytischen Lösungsdruckes berechnete.

Bekanntlich vollführt ein Grammolekel des idealen Gases, indem es sich isothermisch von dem Volum  $v_1$  auf das größere Volum  $v_2$  ausdehnt, bei welchen Volumina die entsprechenden Spannungen  $p_1$  und  $p_2$  herrschen, die Arbeit:

$$A = RT \log \text{nat} \frac{p_1}{p_2} \quad \text{--- 5)}$$

Weiter ist bekannt, daß man die Gesetze für Gase nach Van't Hoff für verdünnte Lösungen beziehen kann; wenn also ein Grammolekel eines Metalls von dem elektrolytischen Lösungsdrucke  $P$  in Gestalt der Ionen in eine Lösung seines Salzes vom osmotischen Drucke  $p$  übergeht, so wird dadurch eine Arbeit geleistet:

$$RT \log \text{nat} \frac{P}{p}$$

Auf Grund der früheren Ausführungen wissen wir aber, daß einen solchen Übergang eine gewisse Potentialdifferenz  $E$  begleitet. Die Ionen verrichten also eine elektrische Arbeit  $\epsilon_0 E$ , wenn  $\epsilon_0$  so wie früher 96540 Coulomb bedeutet; diese Arbeit muß der, nach den Gesetzen des osmotischen Druckes vorher berechneten gleich sein, also:

$$\epsilon_0 E = RT \log \text{nat} \frac{P}{p}$$

Deshalb beträgt die elektromotorische Kraft, die bei der Berührung des Metalls mit der Lösung seines Salzes entsteht:

$$E = \frac{RT}{\epsilon_0} \log \text{nat} \frac{P}{p}$$

Wenn die Ionen, mit denen wir zu tun haben, nicht einwertig wären, wie wir hier tacite angenommen haben, sondern  $\nu$  — wertig, so würden wir eine allgemeinere Gleichung bekommen:

$$E = \frac{RT}{\nu \epsilon_0} \log \text{nat} \frac{P}{p}$$

Aus dieser Gleichung sehen wir vor allem, daß  $E = 0$ , wenn  $\log \text{nat} \frac{P}{p} = 0$ , d. h. wenn  $P = p$ , was damit übereinstimmt, was ich vorher gesagt hatte. Wenn wir noch in obiger Gleichung  $\log \text{nat}$  auf  $\log$  von der Basis 10 verwandeln, und für  $R$  und  $\epsilon_0$  entsprechende Werte einsetzen, so bekommen wir endlich:

$$E = \frac{0.000198}{\nu} T \log \frac{P}{p} \quad \text{--- --- --- --- --- 6)}$$

Dies ist die fundamentale Gleichung in der Nernst'schen osmotischen Theorie der umkehrbaren galvanischen Elemente.

Wenn wir diese Gleichung haben, so können wir leicht die ganze elektromotorische Kraft für solche Elemente, wie das Daniell'sche berechnen. In diesem Elemente haben wir nämlich vier Stellen, wo die Potentialdifferenz zum Vorschein kommen kann:

- 1) und 2) an den Stellen, wo die eine und andere Elektrode mit den Elektrolyten in Berührung kommt.
- 3) an der Stelle, wo sich die beiden Elektrolyten berühren,
- 4) an der Berührungsstelle beider Elektroden.

Nehmen wir einen kleinen Fehler in Kauf, so kann man den 3) und 4) Fall ruhig weglassen, weil dort die Potentialdifferenz sehr klein ist. Wenn wir nun weiter den elektrolytischen Lösungsdruck des Zinkes mit  $P$  bezeichnen, den des Kupfers mit  $P_1$ , den osmotischen Druck der Lösung  $\text{Zn SO}_4$  mit  $p$  den des  $\text{Cu SO}_4$  mit  $p_1$ , so werden wir nach der Formel 6) bekommen:

$$E = \frac{0.000198}{2} T \left( \log \frac{P}{p} - \log \frac{P_1}{p_1} \right)$$

Das  $-$  Zeichen ist entstanden, weil die Zinkionen von Zink zur Lösung, die Kupferionen dagegen von der Lösung zum Kupfer übergehen.

Obige Gleichung läßt sich noch folgendermaßen ausdrücken:

$$E = 0.000098 T \left( \log \frac{P}{P_1} - \log \frac{p}{p_1} \right) \quad \text{--- --- --- --- --- 7)}$$

Wenn in unserem Daniell'schen Elemente die Lösungen  $\text{Zn SO}_4$  und  $\text{Cu SO}_4$  einen gleichen osmotischen Druck ( $p = p_1$ ) hätten, so würde in diesem Falle  $\log \frac{p}{p_1} = 0$ , und die elektromotorische Kraft würde

nur entstehen dank dem Umstand daß der elektrolytische Lösungsdruck des Zinkes  $P$  einen anderen Wert hat, als der elektrolytische Lösungsdruck des Kupfers  $P_1$ . Folgende Erwägung aber wird uns zeigen, daß, wenn auch  $p \neq p_1$ , die elektromotorische Kraft des Elementes fast ausschließlich von  $P$  und  $P_1$  abhängt.

Denken wir uns, daß wir die elektromotorische Kraft unseres Elementes um ein Volt verändern wollen, indem wir  $p$  und  $p_1$  verändern. Wir wollen also, daß z. B. für  $T = (273 + 18)$

$$0.000098.291 \log \frac{P}{P_1} = 1$$

$$\log \frac{P}{P_1} = 34.712$$

$$\frac{P}{P_1} = 5.15.10^{34}$$

Daraus sehen wir, daß, um dies zu erreichen, der Exponent des Verhältnisses  $\frac{P}{P_1} = 5.15.10^{34}$  betragen müßte, d. h. daß man die

Konzentration einer Lösung über  $5.10^{34}$  mal vergrößern müßte, oder um ebenso viele Male die Konzentration der zweiten Lösung vermindern. Jedoch die größte mögliche Konzentration für die Kupfer- und Zinkionen beträgt weniger als 10 Gramm-Äquivalente in 1 Liter Wasser. Daher müßte die Konzentration einer der Lösungen kleiner sein als  $2.10^{-34}$  Gramm-Äquivalente in 1 Liter. Es ist dies eine so kleine Konzentration, daß ganz einfach unsere Forderung unausführbar wäre. Mit anderen Worten ist dies ein Beweis, daß die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes und überhaupt der Elemente dieser Art hauptsächlich dadurch hervorgerufen wird, daß zwischen dem elektrolytischen Lösungsdrucke des einen und des anderen Metalls sehr große Unterschiede bestehen, hingegen aber diese elektromotorische Kraft fast gar nicht von der Konzentration der beiden Elektrolyten abhängt, d. h. daß durch die ganze Zeit der Tätigkeit des Elementes seine elektromotorische Kraft konstant bleibt.

Die fundamentale Gleichung von Nernst brachte der Theorie der Elemente sehr großen Nutzen, weil wir, falls wir uns auf ihr stützen, die Theorie aller Elemente nach einem von vornherein gedachten Plane begründen können. Man kann hier einen trefflichen Vergleich gebrauchen. So stellte uns früher jede Forschung der galvanischen Elemente einen gewissen Streifzug in ein uns unbekanntes Land vor; dieser Streifzug war manchmal von großem Nutzen, weil er uns oft viele Berichte aus jener unerforschten Gegend brachte. Aber schließlich blieb uns die Ganzform, der allgemeine Charakter des Landes unbekannt, trotzdem daß einzelne Partien der Gegend

hie und da erforscht wurden. Die Nernst'schen Forschungen haben die Sachlage umgestaltet, weil heute jene in Eile gemachten Gelegenheits-Ausflüge durch systematische Untersuchungen abgelöst wurden, und nur solche Untersuchungen können bewerkstelligen, daß einst über jenem ursprünglich unbekanntem Gebiet das Licht der Wissenschaft erstrahle.

Bei jeder systematischen Forschung aber kommt vor allem die Frage des Systems und Einleitung der Arbeit in Betracht. Wir müssen aber zugeben, daß in dieser Hinsicht kein befriedigender Stand der Sache zu verzeichnen ist und es teilen verschiedene Autoren die elektrischen Elemente nach verschiedenen Grundsätzen ein. Es scheint mir, daß am einfachsten die Einteilung der Elemente in folgende drei Arten wäre :

- 1) Elemente, bei welchen die elektromotorische Kraft infolge der Konzentrationsunterschiede erscheint
- 2) Elemente, bei welchen die elektromotorische Kraft vermöge verschiedener Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen erzeugt wird.
- 3) Elemente, in welchen die elektromotorische Kraft zufolge der Temperaturdifferenzen oder chemischer Veränderungen hervorgerufen wird.

Eine solche Einteilung scheint mir deshalb zwäckmäßig, weil sie in die Theorie der Elemente eine nicht unerhebliche Klarheit und Ordnung einführt und dem wirklichen Stand der in dieser Richtung geführten Forschungen entspricht; freilich muß man zugeben, daß eine solche Einteilung sich nicht erhalten könnte, wenn es sich nicht um das theoretische, sondern praktische Bekanntwerden mit den Elementen handeln würde.

---



### III. Elemente, bei welchen die elektromotorische Kraft infolge der Konzentrationsunterschiede erscheint.

Benennen wir solche Elemente kurz: Konzentrationselemente. Worauf sie beruhen, werden einige Beispiele zeigen.

1. Wir haben folgendes Element:  $\text{Ag} \mid \text{Ag NO}_3 \text{ konzentriert} \mid \text{Ag NO}_3 \text{ verdünnt} \mid \text{Ag}$ . An beiden Polen obigen Elementes, welche in unserem Falle von einem und demselben Material verfertigt sind, läßt sich eine Potentialdifferenz wahrnehmen, und wenn wir die Pole miteinander verbinden, so fließt ein Strom innerhalb des Elementes von der verdünnten zur konzentrierten Lösung. Mit der Zeit aber können wir bemerken, daß sich in der verdünnten Lösung die Silberelektrode auflöst, während an der Elektrode, die in konzentrierte Lösung taucht, sich metallisches Silber ausscheidet. Infolgedessen wird die ursprünglich verdünnte Lösung immer mehr konzentriert, die Konzentration aber der konzentrierten Lösung nach und nach geringer. Der Strom hört dann auf, wenn die Konzentration beider Lösungen dieselbe ist. Offenbar ist die Potentialdifferenz im Elemente nur vermöge der Erscheinung hervorgerufen worden, daß in der Konzentration beider Lösungen ein gewisser Unterschied bestand. Daher rührt der vollkommen begründete Name: das Konzentrationselement.

Es soll jetzt die elektromotorische Kraft dieses Elementes berechnet werden. Wenden wir also die Nernst'sche Gleichung (6) an und lassen dabei die geringe Potentialdifferenz, die an der Grenze beider Lösungen entsteht, unbeachtet, so bekommen wir:

$$E = \frac{0.000198}{\nu} T \left( \log \frac{P}{p_1} - \log \frac{P}{p} \right)$$

In obiger Gleichung bedeutet natürlich  $P$  den elektrolytischen Lösungsdruck des Silbers,  $p$  den osmotischen Druck der Silberionen in der konzentrierten  $p_1$  in der verdünnten Lösung, und die Wertig-

keit der Silberionen  $\nu = 2$ . Demgemäß bekommt diese Gleichung die Form:

$$E = 0.00098 T \log \frac{P}{P_1} \quad \text{--- --- --- --- --- --- --- --- --- --- 8)}$$

Aus der Gleichung 8) ersehen wir vor allem, daß die elektromotorische Kraft des Elementes von der Natur der gebrauchten Materialien nicht im geringsten abhängt: wir könnten also ein ähnliches Element aus Kupfer, Eisen u. s. w. konstruieren: dann hängt diese Kraft nicht von dem osmotischen Drucke der negativen Ionen, sondern nur von der Temperatur und von dem Verhältnisse  $\frac{P}{P_1}$  ab.

Die elektromotorische Kraft des betrachteten Elementes können wir aber auch mit Hilfe folgender Beweisführung bestimmen. Erlauben wir dem Strom so lange das Element zu durchfließen, bis sich ein Grammion Silber an der einen Elektrode auflöst und an der anderen ausscheidet, und lenken wir hernach unsere Aufmerksamkeit auf den Anfangs- und Endzustand des Elementes.

Die Konzentration der verdünnten Lösung ist infolge der Auflösung der Silberelektrode um ein Grammion gewachsen, aber wegen der Wanderung der Ionen um n Grammionen kleiner geworden, wenn n die Hittorfsche Überführungszahl ist; folglich haben wir in der verdünnten Lösung vermöge der Elektrolyse um 1-n Grammionen Silber mehr als vorher — in der konzentrierten Lösung natürlich ebensoviel weniger. Daher verhält sich die Sache so, wie wenn 1-n Grammionen Silber von der konzentrierten zur verdünnten Lösung übergegangen wären.

Aber es wanderten nicht nur die Silberionen, sondern auch die  $\overline{\text{NO}_3}$ - Ionen. Diese wanderten in entgegengesetzter Richtung; nach den Forschungen von Hittorf bezieht sich also auf dieselben 1-n als Überführungszahl, d. h. daß soviel  $\overline{\text{NO}_3}$ - Ionen von der konzentrierten zur verdünnten Lösung übergegangen sind.

Der Endzustand des Elementes ist demnach der, daß 1-n Grammionen Silber und ebensoviel  $\overline{\text{NO}_3}$ - Ionen, nachdem sie sich von dem osmotischen Drucke p befreit haben, von der konzentrierten Lösung zur verdünnten übergegangen sind, wo sie dem Drucke  $p_1$  unterworfen wurden. Somit ist die osmotische Arbeit nach a) gleich:

$$2 (1 - n) RT \log \text{nat} \frac{P}{P_1}$$

Dagegen beträgt die elektrische Arbeit  $\nu \cdot \epsilon_0 \cdot E$ . Betrachten wir beide Arbeiten als gleich, so bekommen wir:

$$E = \frac{2(1-n)}{\nu \cdot \epsilon_0} RT \log \text{nat} \frac{P}{P_1}$$

$$= 2(1-n) \cdot 0.000098 T \log \frac{P}{P_1} \quad (9)$$

Die Ausdrücke 8) und 9) hätten identisch sein sollen; wir sehen aber, daß die Identität nur dann eintritt, wenn  $n = \frac{1}{2}$ , d. h.

unter der Bedingung, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen der Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen gleich ist. Wir wissen jedoch, daß dies fast nie genau der Fall ist; in der Regel also entspricht die Formel 5) der Wirklichkeit nicht. Es rührt dies davon her, daß wir bei der Ableitung derselben die Potentialdifferenz, die an der Berührungsstelle beider Lösungen entsteht, gänzlich außer Acht ließen, was man von Rechts wegen im allgemeinen nicht tun kann. Aus diesem Grunde hat die Formel 9) eine allgemeinere Geltung und entspricht der Wirklichkeit besser als die Gleichung 8). So beträgt E für obiges Element nach 9) berechnet 0.0574 Volt, während es experimentell von Nernst beobachtet den Wert 0.055 Volt hat. Diese Ergebnisse kann man als befriedigend betrachten, insbesondere wegen der großen Schwierigkeit im Messen von Überführungszahlen.

Es muß noch hinzugefügt werden, daß die ganz allgemeine Formel die Form besitzt:

$$E = \frac{n_i(1-n)}{\nu \cdot \epsilon_0} RT \log \text{nat} \frac{P}{P_1}$$

wobei  $n_i$  die Anzahl der Ionen, in welche ein Molekül des Elektrolyten zerfällt, und  $\nu$  die Anzahl der Ladungen von  $\epsilon_0$  angibt, welche nötig sind, um ein Grammolekül des aufgelösten Körpers von der konzentrierten zur verdünnten Lösung überzuführen.

Für Elemente dieser Art haben wir auf zwei verschiedenen Wegen die Größe der Arbeit berechnet, die von denselben geleistet werden kann. Ostwald hat dies noch anders getan. Er sah nämlich solche Elemente für Maschinen an, die deshalb arbeiten, weil sich in ihnen zwei verschiedene Konzentrationen gewisser Lösungen ausgleichen. Ein solcher Ausgleich könnte sich auf eine rein mechanische Weise vollziehen. Die Spannkraft des Dampfes über der verdünnten Lösung ist doch bekanntlich größer als die über der konzentrierten, folglich könnte der Druck des aus der verdünnten Lösung erzeugten Dampfes durch Ausdehnung jenem über der konzentrierten Lösung gleichkommen; bei dieser Ausdehnung kann Arbeit geleistet werden. Natürlich würde eine solche Maschine dann zu wirken aufhören, wenn zufolge jener fortwährenden Überdestillierung des Wassers von der einen Lösung zu der anderen beide Konzentrationen sich vollständig ausgleichen möchten. Die nach diesem Grundsatz berechneten Resultate stimmen mit den vorherigen überein.

2. In dem von mir bisher beschriebenen Konzentrationselemente hatten wir den Konzentrationsunterschied inmitten des Elektrolyten. Wir können aber auch ein solches Konzentrationselement bilden, wo jener Konzentrationsunterschied in den Elektroden vorkommt. Tauchen wir z. B. in die Lösung von  $Zn SO_4$  zwei Elektroden, die aus zwei Zinkamalgame von verschiedener Konzentration bestehen. Bekanntlich kann man alle Amalgame als Lösungen betrachten, in welchen Quecksilber das Lösungsmittel, die gelöste Substanz ein Metall ist. In unserem Falle können wir daher durch Zugabe verschiedener Menge von Zink zum Quecksilber Zinkamalgame von verschiedener Konzentration bilden. Es ist klar, daß der elektrolytische Lösungsdruck des Amalgames von größerer Konzentration größer sein wird, als der des Amalgames von geringerer Konzentration, und wenn wir voraussetzen, daß wir mit Amalgamen von geringer Konzentration, also mit verdünnten Lösungen, zu tun haben, so können wir sagen, daß der elektrolytische Lösungsdruck sich proportional der Konzentration ändert.

Wenn es sich um Berechnung der elektromotorischen Kraft eines solchen Elementes handelt, so bedienen wir uns dazu wiederum der Nernst'schen Gleichung 6) und bekommen:

$$E = \frac{0.000198}{\nu} T \log \frac{P}{p} = \frac{0.000198}{\nu} T \log \frac{P_1}{p}$$

Dieser Ausdruck (in welchem wie gewöhnlich  $\nu = 2$  die Wertigkeit von Zink,  $P$  und  $P_1$  die elektrolytischen Lösungsdrücke von Zink in dem konzentrierten und verdünnten Amalgam,  $p$  hingegen den osmotischen Druck der Lösung von Zinksulfat bezeichnet) läßt sich — wie wir sehen — vereinfachen

$$E = 0.00098 T \log \frac{P}{P_1}$$

Gesetzt den Fall, daß die gebrauchten Amalgame verdünnte Lösungen von den Konzentrationen  $c$  und  $c_1$  sind, bekommen wir:

$$E = 0.00098 T \log \frac{c}{c_1} \quad \text{--- --- --- --- --- 10)}$$

Die Gleichung 10) ist für experimentelle Messungen sehr bequem, weil man die Konzentrationen  $c$  und  $c_1$  sehr genau bereiten und aus bekannten Konzentrationen die elektromotorische Kraft des Elementes berechnen kann. Als Beispiel möge folgende Tabelle dienen:

Element	T= 273	c	c <sub>1</sub>	E berechnet	E beobachtet
Zinkamalgame in Zn SO <sub>4</sub>	11·6°	0·003365	0·00011305	0·0416 Volt	0·0419 Volt
	18·0°	—	—	0·0425	0·0433
	12·4°	0·00228	0·000603	0·0445	0·0474
	60·0°	—	—	0·0519	0·0520
Kupferamalgame in Cu SO <sub>4</sub>	17·3°	0·0003874	0·0000587	0·0176	0·01815
	20·8°	0·0004472	0·00016645	0·0125	0·0124

Wie gewöhnlich, so können wir auch hier die elektromotorische Kraft des Elementes auf rein osmotischem Wege berechnen, ohne uns auf den elektrolytischen Lösungsdruck zu berufen. Denn, wenn unser Element den Strom erzeugt, so geht das Zink von dem konzentrierten Amalgame zur Lösung über, und umgekehrt, scheidet sich auf dem verdünnten Amalgame Zink aus der Lösung aus. Die Sache verhält sich daher so, wie wenn das unter dem elektrolytischen Lösungsdrucke P (dem die Konzentration c entspricht), befindliche Zink auf den Lösungsdruck P<sub>1</sub> (die dazu gehörige Konzentration = c<sub>1</sub>) überginge. Die maximale Arbeit beträgt hiebei für 1 Grammatom (weil mehrere Versuche bestätigt haben daß sich die Metalle im Quecksilber als Atome, nicht aber als Moleküle auflösen):

$$A = RT \log \text{nat} \frac{c}{c_1}$$

Die durch das Element geleistete elektrische Arbeit dagegen beträgt:

$$2 \epsilon_0 E$$

Beide Arbeiten müssen einander gleich sein, also:

$$2 \epsilon_0 E = RT \log \text{nat} \frac{c}{c_1}$$

Daraus 
$$E = 0·000098 T \log \frac{c}{c_1} \text{ — — — — 11)$$

Der auf diesem Wege erhaltene Ausdruck 11) ist vollkommen identisch mit dem Ausdrucke 10), welchen wir auf Grund von (Gesetzen des elektrolytischen Lösungsdruckes nach der Nernst'schen Gleichung erhalten haben. Aus dem Beispiele des Elementes, das wir jetzt besprechen, — ähnlich, wie aus dem vorher betrachteten Elemente — ersehen wir, daß die elektromotorische Kraft dieser

Konzentrationselemente von dem Verhältnisse zweier Konzentrationen  $\frac{c}{c_1}$  und von der Wertigkeit des gebrauchten Metalls, nicht aber von anderen Eigenschaften dieses Metalls abhängt.

3. Ich will jetzt den dritten Typus von Konzentrationselementen beschreiben. Als Elektroden des Elementes soll uns Quecksilber, als Elektrolyt Quecksilberoxydulsalz dienen. Soll eine solche Kombination ein Element bilden, so muß entweder der Elektrolyt aus zwei Lösungen bestehen, oder müssen die Elektroden so beschaffen sein, daß das in ihnen befindliche Quecksilber verschiedene Konzentrationen eingehen könne. Diesen zweiten Fall können wir folgendermaßen verwirklichen. Nehmen wir als eine Elektrode eine Quecksilbersäule von ziemlich großer Höhe  $h$ , als andere eine Quecksilbersäule von ganz geringer Höhe  $h_1$ . Denken wir uns diese Quecksilbersäulen z. B. in Glasröhren, deren untere Enden mittels Pergamentpapier verschlossen sind und in eine Quecksilberoxydulsalzlösung tauchen. Ein solches Pergamentpapier ist wie man sich überzeugt hat — für Quecksilber undurchlässig, für die Quecksilberionen dagegen durchlässig. Das Quecksilber am unteren Teile der ersten Elektrode ist einem größeren Drucke ausgesetzt als dem der atmosphärischen Luft und zwar ist dieser Druck um die Höhe der Quecksilbersäule  $h$  größer: auf das Quecksilber aber an unterem Teile der andern Elektrode lastet fast ausschließlich die atmosphärische Luft, wenn natürlich die Höhe  $h_1$  verwindend klein ist, was sich leicht bewerkstelligen läßt. Infolgedessen, daß auf den Boden der einen Elektrode ein größerer Druck, als auf den der andern Elektrode ausgeübt wird, hat das Quecksilber der einen Elektrode, sozusagen, eine größere Konzentration als in der anderen. Es leuchtet also ein, daß eine solche Einrichtung uns ein neues Konzentrationselement gibt.

Wenn wir die Pole eines solchen Elementes verbinden, so geht während des Durchfließens des elektrischen Stromes das Quecksilber von der ersten, also von der hohen, durch den Elektrolyten zur zweiten Elektrode über. Es ist dies ein aus dem Grunde sehr interessantes Element, daß man die Größe der durch dasselbe vollführten Arbeit nach einem ganz andern Grundsätze, als bei allen vorherigen bestimmen kann. Möge das Element so lange den Strom liefern, bis ein Grammmolekül Quecksilber von der ersten zur andern Elektrode übergeht. In diesem Falle sinkt das Quecksilber in der ersten Elektrode z. B. um die Höhe  $\delta$ . Der Zahlenwert der mechanischen Arbeit, die beim Sinken des Quecksilbers verrichtet wird, beträgt  $200 \delta$ . Setzen wir die elektrische Arbeit des Elementes dieser mechanischen Arbeit gleich:

$$96540 E = \frac{200 \cdot \delta}{10210}$$

10210 gibt uns jene Zahl an, die zur Verwandlung der Arbeit aus dem Gewichtssystem in das elektrische System dient. Die elektromotorische Kraft des betreffenden Elementes ist also:

$$E = \frac{200 \delta}{96540 \cdot 10210} \text{ Volt}$$

Folgende Versuche bestätigen die Richtigkeit obiger Erwägung:

Druck in cm. Hg.	E beobachtet	E berechnet
36	7.4. $10^{-6}$ Volt	7.2. $10^{-6}$ Volt
46	10.5 " "	9.3 " "
113	21 " "	23 " "

4 In der Theorie der elektrischen Elemente spielen die sogenannten Gaselemente eine sehr wichtige Rolle. Ich will jetzt ein Beispiel eines solchen Elementes anführen, welches eine Art von Konzentrationselementen ist. Wir wollen ein solches Element bilden, dessen Elektroden aus Gas wären, und zwar aus einem Gas, das in einer jeden Elektrode eine andere Konzentration aufweisen würde. Selbstverständlich kann man unmittelbar aus Gas keine Elektroden bilden, aus dem einfachen Grunde, daß die Gase schlechte Leiter der Elektrizität sind. Aber bekanntlich nehmen Platin oder Palladium manche Gase in großer Menge in sich auf; eine solche dünne Platinscheibe, die z. B. mit Wasserstoff getränkt ist, kann als Wasserstoffelektrode angesehen werden.

Eine von solchen Elektroden wird nun nur wenig in den Elektrolyten getaucht, während der freibleibende Teil sich in einem Gefaße mit komprimiertem Gase befindet, die andere in denselben Elektrolyten eingetauchte Elektrode kommt mit ihrem hervorragenden Reste in ein Gefäß mit Gas von geringem Drucke. Solche Elektroden erinnern uns an jene aus Zinkamalgame in dem Konzentrationselemente, über welches unter 2. Betrachtungen angestellt wurden. Dort besitzt Zink, hier Wasserstoff einen verschiedenen Grad der Konzentration. Bei dem eben beschriebenen Elemente kann man mit Erfolg die erste beste verdünnte Säure als Elektrolyten gebrauchen, denn es handelt sich darum, daß der Elektrolyt eben solche Ionen erzeuge, wie die Elektroden, also in diesem Falle  $H^+$ .

Wenn unser Element den Strom liefert, so ist der Endzustand des Elementes ein solcher, daß der Wasserstoff von der ersten Elektrode, bei welcher ein großer Druck  $p$  herrscht, zur andern Elektrode übergeht, welche im Wasserstoffe vom Drucke  $p_1$  sich befindet; denken wir uns, daß schon ein ganzes Grammolekül Wasserstoff auf diese Weise übergegangen ist, so beträgt die vollbrachte Arbeit nach 5):

$$RT \log \text{nat} \frac{p}{p_1}$$

Die dieser Arbeit gleiche elektrische Energie (da ein Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen besteht) hat den Wert:

$$2.96540. E$$

Daher die elektromotorische Kraft des Elementes:

$$E = \frac{RT}{2.96540} \log \text{nat} \frac{p}{p_1} \quad \text{--- 12)}$$

Hätten wir aber dieselbe elektromotorische Kraft mit Hilfe des elektrolytischen Lösungsdruckes, also nach der Nernst'schen Gleichung 6) berechnen wollen, so würden wir erhalten:

$$E = \frac{RT}{96540} \left( \log \text{nat} \frac{P}{p_2} - \log \text{nat} \frac{P_1}{p_2} \right)$$

wobei  $P$  den elektrolytischen Lösungsdruck des Wasserstoffes in der ersten,  $P_1$  der in der andern Elektrode, und  $p_2$  den osmotischen Druck des Elektrolyten bedeutet. Wenn wir diesen Ausdruck umformen, so erhalten wir:

$$E = \frac{RT}{96540} \log \text{nat} \frac{P}{P_1} \quad \text{--- 13)}$$

Der Ausdruck 13) muß aber mit 12) identisch sein, also:

$$\frac{RT}{2.96540} \log \text{nat} \frac{p}{p_1} = \frac{RT}{96540} \log \text{nat} \frac{P}{P_1}$$

und weiter:  $\frac{1}{2} \log \text{nat} \frac{p}{p_1} = \log \text{nat} \frac{P}{P_1}$

oder endlich:  $\frac{p}{p_1} = \left( \frac{P}{P_1} \right)^2 \quad \text{--- 14)}$

Der Ausdruck 14) sagt aus daß die Drücke der Gase, aus welchen die Elektroden in solchen Konzentrationselementen gebildet sind, sich wie die Quadrate der entsprechenden elektrolytischen Lösungsdrücke verhalten. Dieser Satz kann manchmal zur Bestimmung



letzterer unmittelbar aus der Messung des Gasdruckes dienen, der natürlich leicht zu ermitteln ist.

Noch einen Umstand will ich bei dieser Gelegenheit besprechen. Man könnte nämlich die Frage aufwerfen, ob diese Elektroden in der Tat als Gas- oder als Platin- und Palladium-Elektroden anzusehen wären. Es zeigen nun die Versuche, daß, wenn wir zwei Körper gleichzeitig als Elektrode anwenden, es ausreichend ist, bloß denjenigen Körper in Betracht zu ziehen, der eine größere Potentialdifferenz hervorruft, also in unserem Falle den Wasserstoff, nicht aber das Platin. Erst von dem Augenblicke an, in dem der Wasserstoff fast gänzlich fehlen wird, kommt das Platin in Betracht. Wenn wir jedoch diesen Fall ausschließen, so brauchen wir das Platin gar nicht zu beachten, wovon am besten die Tatsache zeugt, daß die elektromotorische Kraft unseres Gaselementes keineswegs davon abhängt, ob jene Gas-elektroden mit Hilfe von Platin oder Palladium gebildet werden, nur muß das Platin oder Palladium mit Wasserstoff getränkt sein.

5. Endlich will ich den letzten Typus der Konzentrationselemente in der Form des sogenannten kalomelschen Elementes vorstellen. Bildet man sich ein Element,  $\text{Zn} \mid \text{Zn Cl}_2 \text{ konzent.} \mid \text{Zn Cl}_2 \text{ verdünnt} \mid \text{Zn}$ , so erkennt man alsogleich, daß ein solches Element zum Typus derjenigen Elemente gehört, welche unter 1. beschrieben worden sind. Ändern wir jetzt dieses Element in der Weise, daß zwischen die konzentrierte und die verdünnte Lösung von  $\text{Zn Cl}_2$  folgende Kombination einschaltet werde:  $\text{Hg Cl} \mid \text{Hg} \mid \text{Hg Cl}$ . Infolgedessen bekommen wir ein Element, das in der Theorie der Elemente als Konzentrations-Doppelkette bezeichnet wird und folgende Form hat:

$\text{Zn} \mid \text{Zn Cl}_2 \text{ konzent.} \parallel \text{Hg Cl} \mid \text{Hg} \mid \text{Hg Cl} \parallel \text{Zn Cl}_2 \text{ verdünnt} \mid \text{Zn}$

Wir wollen nun dieses Element genauer untersuchen. Zu diesem Zwecke lassen wir dasselbe solange den Strom liefern, bis wiederum 296540 Coulomb durchfließen; dann werden wir sehen, daß im Innern des Elementes der Strom von der verdünnten Lösung  $\text{Zn Cl}_2$  durch  $\text{Hg}$  nach der konzentrierten Lösung fließt. Wenn wir endlich den Strom unterbrechen, so werden wir uns überzeugen, daß sich in der verdünnten Lösung zwei Äquivalente Zink aufgelöst und zwei Äquivalente Quecksilber ausgeschieden haben. In der konzentrierten Lösung dagegen geschieht es umgekehrt: aus dem metallischen Quecksilber sind zwei Äquivalente in  $\text{Hg Cl}$  übergegangen und es haben sich zwei Äquivalente Zink ausgeschieden. Gleichzeitig ist leicht zu ersehen, daß in der verdünnten Lösung auch zwei Äquivalente Chlorionen erscheinen mußten, weil ja dort aus dem Quecksilberchlorür Quecksilber sich ausgeschieden hat und Chlor ohne Spur nicht verschwinden konnte. Dafür aber mußten aus der konzentrierten Lösung zwei Äquivalente Chlorionen verschwinden,

da sich dort aus metallischem Quecksilber eben mit ihrer Hilfe Quecksilberchlorür gebildet hat.

Bei der Zusammenfassung dieser Vorgänge kann man feststellen, daß zwar infolge des Durchganges des Stromes die Mitte des Elementes  $\text{Hg Cl} | \text{Hg} | \text{Hg Cl}$  keiner Veränderung unterliegt, weil soviel Quecksilber in  $\text{Hg Cl}$  übergegangen ist, als sich von demselben aus- geschieden hat, dafür aber die verdünnte Lösung  $\text{Zn Cl}_2$  sowohl zwei Grammäquivalente Zink, als auch ebensoviel Chlor, also insgesamt ein Grammolekül Zinkchlorid gewinnt; gerade ein solches Grammolekül Zinkchlorid büßt die konzentrierte Lösung  $\text{Zn Cl}_2$  ein. Die verdünnte Lösung hat also an der Konzentration gewonnen, die konzentrierte dagegen verloren — beide Konzentrationen gleichen sich somit infolge des Durchganges des elektrischen Stromes teilweise aus und der Strom hört dann auf, wenn dieser Ausgleich vollständig ist.

Bezeichnen wir den osmotischen Druck der Zinkionen in der konzentrierten Lösung mit  $p$  und in der verdünnten mit  $p_1$ , so wird man in diesem Falle den osmotischen Druck der Chlorionen in der ersten Lösung mit  $2p$ , und in der andern mit  $2p_1$  bezeichnen müssen, weil auf 1 Zinkion 2 Chlorionen kommen. Unserem teilweise vollzogenen Ausgleich der Konzentration entspricht also die osmotische Arbeit:

$$RT \log \text{nat} \frac{p}{p_1} + 2 RT \log \text{nat} \frac{2p}{2p_1} = 3 RT \log \text{nat} \frac{p}{p_1}$$

Da aber die elektrische Arbeit, wie gewöhnlich, 2.96540 E beträgt, so ist

$$E = \frac{3}{2} \cdot \frac{RT}{96540} \log \text{nat} \frac{p}{p_1} \quad \text{--- 15)}$$

Allgemeiner kann man dasselbe ausdrücken:

$$E = \frac{n_i}{\nu} \cdot \frac{RT}{\epsilon_0} \log \text{nat} \frac{p}{p_1} \quad \text{--- 16)}$$

wobei, wie früher  $n_i$  die Anzahl der Ionen, die aus 1 Molekül des Elektrolyten entsteht, und  $\nu$  die Anzahl der Ladungen von  $\epsilon_0 = 96540$  Coulomb bedeutet, welche erforderlich ist, daß ein Grammolekül eines aufgelösten Körpers aus der konzentrierten in die verdünnte Lösung übergehe.

Ich habe bereits an einer Stelle erwähnt, daß die Forschungen von Nernst die Theorie der Elemente ins klare gesetzt haben. Jetzt kann man sich selbst von der Klarheit und überhaupt vom Nutzen überzeugen, den die Nernst'sche Gleichung bei der Untersuchung der galvanischen Elemente gewährt. Wollte jemand früher

ein Element herstellen, so war er nicht im stande vorauszusehen, von was für einer Beschaffenheit dasselbe sein werde, auch wußte er nicht, wie groß die elektromotorische Kraft und der Nutzen desselben sein werde, kurzum — alles, was man finden konnte, war ein Werk des Zufalls. Heutzutage sind die Verhältnisse günstiger. Wir wollen z. B. ein Element desselben Typus konstruieren, wie das kalomelsche Element ist. Aus der Formel 16) ist ersichtlich, daß bei einer gewissen Temperatur die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes ausschließlich von  $n_i$ ,  $\nu$ ,  $\frac{P}{P_1}$  abhängt. Daraus erwächst uns folgender Vorteil:

a. Man kann in dem kalomelschen Elemente das Quecksilber und Quecksilberchlorür z. B. durch Silber und Chlorsilber ersetzen; wir bekommen auf diese Weise ein neues Element, das die Form  $Zn | Zn Cl_2 \text{ konzent.} || Ag Cl | Ag | Ag Cl || Zn Cl_2 \text{ verdünnt} | Zn$  haben wird.

Aus dem vorher Gesagten folgt jedoch, daß die elektromotorische Kraft dieses neuen Elementes sich von der elektromotorischen Kraft des kalomelschen Elementes gar nicht unterscheiden soll. Es hat sich ja nur die Mitte des vorherigen Elementes geändert, und diese Mitte ist für die Größe der elektromotorischen Kraft von keiner Bedeutung,

weil  $n_i$ ,  $\nu$  und  $\frac{P}{P_1}$  nicht geändert wurden. Daß obige Erwägung richtig ist, können uns wiederum Experimente überzeugen. Alle Ergebnisse, die ich unten angebe, beziehen sich auf die Temperatur von  $25^\circ$ .

Konzentration des konzent. $Zn Cl_2$	Konzentration des verd. $Zn Cl_2$	Berechnete elektromot. Kraft	Beobachtete elektrom. Kraft der Kalomelkette	Beobachtete elektrom. Kraft des neuen Elementes
0.2	0.02	0.0797	0.0787	0.0767
0.1	0.01	0.0818	0.0800	0.0780
0.02	0.002	0.0844	0.0843	0.0843
0.01	0.001	0.0853	0.0861	0.0847

b Man kann weiter in diesem Elemente  $Zn Cl_2$  durch  $Zn Br_2$  oder  $Zn J_2$  ersetzen, und anstatt  $Hg Cl$ ,  $Hg Br$  oder  $Ag Br$  nehmen. Wir bekommen also ein Element:

$\alpha) Zn | Zn Br_2 \text{ konz.} || Hg Br | Hg | Hg Br | Zn Br_2 \text{ verd.} | Zn$   
oder ein Element:

$\beta) Zn | Zn Br_2 \text{ konz.} || Ag Br | Ag | Ag Br || Zn Br_2 \text{ verd.} | Zn$

Aber auch bei obigen Elementen sehen wir, wenn wir 16) berücksichtigen, daß die auf diese Weise erhaltenen Elemente sich durch ihre elektromotorische Kraft von dem kalomelschen Elemente nicht unterscheiden können. Zum Beweis führe ich folgende Daten an:

Konz ntration des konzentr. $Zn Br_2$	Konzentration des verd. $Zn Br_2$	Berechnete elektromot. Kraft	Beobachtete elektromet. Kraft für $\alpha$ )	Beobachtete elektromot. Kraft für $\beta$ )
0.2	0.02	0.0797	0.0793	0.0793
0.1	0.01	0.0818	0.0808	0.0802
0.02	0.002	0.0844	0.0860	0.0852
0.02	0.001	0.0853	0.0863	0.0858

c. Gehen wir noch einen Schritt vorwärts. Wir wollen ein Element der Art wie das kalomelsche, aber von größerer elektromotorischen Kraft erhalten. Setzen wir zu diesem Zwecke anstatt Zink und Chlorzink, Thallium und Chlorthallium ein. Wir bekommen also ein Element:

$Tl | Tl Cl \text{ konz.} || Hg Cl | Hg | Hg Cl || Tl Cl \text{ verd.} | Tl$

Es ist leicht begreiflich, warum die elektromotorische Kraft dieses Elementes größer sein wird. Für das kalomelsche Element ist  $n_1 = 3$ ,  $\nu = 2$  also der Zahlenfaktor im Ausdrucke 15) beträgt  $\frac{3}{2}$ ; für das Element aber, das wir jetzt besprechen, ist zwar  $n_1 = 2$ , dafür aber  $\nu = 1$ . Infolgedessen beträgt der Zahlenfaktor 2.

Die entsprechenden Daten sind:

Konzentration des konzentr. Tl Cl	Konzentration des verd. Tl Cl	Berechnete elektrom. Kraft	Beobachtete elektrom. Kraft
0·0161	0·00161	0·114	0·102
0·008	0·0008	0·115	0·100
0·0161	0·008	0·033	0·033

*d* Wenn wir dagegen ein Element von kleinerer elektromotorischer Kraft erhalten wollen, so können wir im kalomeischen Elemente Zn Cl<sub>2</sub> durch Zn SO<sub>4</sub> vertreten: dann würde der Zahlenfaktor in der Gleichung 15) 1 sein, da für Zn SO<sub>4</sub> n<sub>1</sub> = 2. In diesem Falle müsste man natürlich auch Hg Cl durch Hg<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> ersetzen, da die negativen Ionen in der Lösung Zn SO<sub>4</sub> und in der eingeschobenen Mitte dieselben sein müssen. Und wirklich zeigen die Messungen für das Element:

Zn | Zn SO<sub>4</sub> konzentr. || Hg<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> | Hg | Hg<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> || Zn SO<sub>4</sub> verd. | Zn

Konzentration des konzentr. Zn SO <sub>4</sub>	Konzentration des verd. Zn SO <sub>4</sub>	Berechnete elektrom. Kraft	Beobachtete elektrom. Kraft
0·2	0·02	0·045	0·047
0·1	0·01	0·047	0·045

*e*. Endlich unterliegt es keinem Zweifel, daß die elektromotorische Kraft dieses letzteren Elementes sich nicht ändern würde, wenn man in demselben nur die Mitte ändern möchte. Wir könnten also auf diese Weise wieder ein neues Element bekommen, welches folgendermaßen ausschauen würde:

Zn | Zn SO<sub>4</sub> konzentr. || Pb SO<sub>4</sub> | Pb | Pb SO<sub>4</sub> || Zn SO<sub>4</sub> verd. | Zn

Konzentration des konentr. Zn SO <sub>4</sub>	Konzentration des verd. Zn SO <sub>4</sub>	Berechnete elektrom. Kraft	Beobachtete elektrom. Kraft
0.2	0.02	0.0453	0.0427
0.1	0.01	0.0471	0.0440
0.02	0.002	0.0500	0.0522

Aus allem, was ich über die Änderungen des kalomelschen Elementes gesagt habe, sehen wir, wie viele neue Elemente wir verfertigen können und zwar nicht aufs Geratewohl, sondern immer nach einem von vornherein entworfenen Plane, so daß wir die Größen, welche über die Natur des neu entstandenen Elementes entscheiden, voraussehen und zu berechnen im stande wären. Man braucht also heute bei der Zusammenstellung neuer Elemente nicht mehr in düstrier Finsternis herumzutappen, oder auf irgend einen glücklichen Zufall bei der Erfindung bequemer und praktischer Elemente zu rechnen. Dies ist vielleicht der größte Triumph der Nernst'schen Theorie!

Aber kehren wir noch zu der Gleichung 16) zurück. Es läßt sich nicht leugnen, daß die Gleichung 16) nicht ganz genau abgeleitet worden ist. Bei der Ableitung derselben haben wir nämlich dessen nicht erwähnt, daß jener mittlere Teil des Elementes, also HgCl, auch im Wasser ein wenig, wiewohl in sehr kleiner Menge, lösbar ist. Wenn dem so ist, so kann die Gleichung 16) nur als annähernd richtig angesehen werden und bedarf einer gewissen Korrektur.

Nun ist es leicht einzusehen, daß zufolge jener unbedeutenden Lösbarkeit von HgCl im Wasser in beiden Lösungen von ZnCl<sub>2</sub> die Anzahl der Chlorionen sich vergrößern wird, denn zu den Jonen die aus Zn Cl<sub>2</sub> gebildet werden, schließen sich noch Jonen an, die infolge der Auflösung von HgCl entstanden sind. Außerdem wird auf Grund des in der Elektrochemie bekannten Massenwirkungsgesetzes eine andere Anzahl dieser letzteren Jonen in der verdünnten, eine andere aber in der konzentrierten Lösung von ZnCl<sub>2</sub> erzeugt, und zwar eine größere in der verdünnten Lösung. Wofür wir also bei Elementen dieser Art für die Konstruktion der Mitte des Elementes im Wasser sehr wenig auflösbare Körper benutzen, so behält die Gleichung 16) ihren Wert; anderenfalls aber müssen wir eine allgemeinere Formel bilden.

So können wir z. B. den Begriff des elektrolytischen Lösungsdruckes wieder zu Hilfe nehmen. Benennen wir zu diesem Zweck die

osmotischen Drücke der Zinkionen in der konzentrierten und in der verdünnten Lösung  $p$  und  $p_1$ , und die entsprechenden Drücke der Quecksilberionen  $\pi$  und  $\pi_1$ , bezeichnen wir weiter die elektrolytischen Lösungsdrücke von Zink und Quecksilber mit  $P_{Zn}$  und  $P_{Hg}$ , so werden wir — da  $\nu$  für Zink = 2, für Quecksilber = 1 und da innerhalb des Elementes der Strom von der verdünnten zu der konzentrierten Lösung fließt — auf dem bekannten Wege erhalten:

$$E = \frac{RT}{\epsilon_0} \left( \frac{1}{2} \log \text{nat} \frac{P_{Zn}}{p_1} + \log \text{nat} \frac{\pi_1}{P_{Hg}} + \log \text{nat} \frac{P_{Hg}}{\pi} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \log \text{nat} \frac{p}{P_{Zn}} \right)$$

weil man mit Übergehung eines verschwindend kleinen Fehlers sagen kann, daß im kalomelschen Elemente eine Potentialdifferenz nur an diesen vier Stellen auftritt, wo die Metalle mit den Lösungen in Berührung gebracht werden. Der obige Ausdruck läßt sich vereinfachen und wir erhalten:

$$E = \frac{RT}{\epsilon_0} \left( \frac{1}{2} \log \text{nat} \frac{p}{p_1} + \log \text{nat} \frac{\pi_1}{\pi} \right) \text{ — — — — 17)}$$

Die Gleichung 17) kann sich auch auf solche Elemente beziehen, deren Mitte aus Körpern besteht, welche im Wasser auflösbar sind; sie ist also allgemeiner als die Gleichung 16).

Für das kalomelsche Element haben wir die Größe der elektromotorischen Kraft in 15) berechnet:

$$E = \frac{3}{2} \frac{RT}{\epsilon_0} \log \text{nat} \frac{p}{p_1}$$

Wir sehen aber jetzt, daß der allgemeine Ausdruck die Form hat:

$$E = \frac{RT}{\epsilon_0} \left( \frac{1}{2} \log \text{nat} \frac{p}{p_1} + \log \text{nat} \frac{\pi_1}{\pi} \right)$$

Aus dem Vergleiche dieser beiden Ausdrücke folgt, daß die Identität dieser Formeln nur unter der Bedingung eintritt, wenn:

$$\frac{RT}{\epsilon_0} \log \text{nat} \frac{\pi_1}{\pi} = \frac{RT}{\epsilon_0} \log \text{nat} \frac{p}{p_1}$$

Oder vereinfacht:  $\pi_1 : \pi : p : p_1$

Obige Bedingung aber trifft fast nie ganz genau zu, da auf Grund des obenerwähnten Massenwirkungsgesetzes die Mengen — und dem-

zufolge — auch die osmotischen Drücke der in beiden Lösungen entstandenen negativen Chlorionen, also auch der Quecksilberionen (beide erscheinen nämlich in gleicher Anzahl) den osmotischen-Drücken der Zinkionen  $p$  und  $p_1$  nicht verkehrt proportional zu sein brauchen. Da jedoch — wie gesagt — die Lösbarkeit von  $\text{HgCl}$  im Wasser verschwindend klein ist, so bezieht sich die Formel 15) nahezu ganz genau auf das kalomelsche Element.

---



#### IV. Elemente, in welchen die elektromotorische Kraft vermöge verschiedener Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen erzeugt wird

---

Schon seit langer Zeit vermutete man, was später durch glücklich angestellte Beobachtungen auch in Erfüllung ging, daß an der Stelle, wo sich zwei Flüssigkeiten berühren, so wie an der Berührungsstelle zweier festen Körper, eine gewisse Potentialdifferenz entsteht. Aber bis zu Nernst's Zeiten konnte man nicht erründen, auf welche Weise diese Potentialdifferenz hervorgerufen werde, da doch die Theorie, der bloße Kontakt zweier Flüssigkeiten sei die Ursache dieser Potentialdifferenz, weder viele überzeugen, noch sich auf die Dauer erhalten konnte. Auch hier haben die Forschungen von Nernst ihren wohltätigen Einfluß ausgeübt, denn heute bietet das Verständnis der Entstehung von Potentialdifferenz an der Grenze zweier Flüssigkeiten keine größeren Schwierigkeiten, als das Verständnis des Erscheinens von Potentialdifferenz an der Grenze, wo ein fester Körper mit der Flüssigkeit in Berührung kommt.

Wenn wir in eine der sich berührenden Flüssigkeiten z. B. eine Platinelektrode und in die andere auch eine ebensolche Elektrode tauchen, so läßt sich an den beiden Elektroden eine gewisse Potentialdifferenz wahrnehmen. Den Sitz dieser Potentialdifferenz kann man sich auf keinen Fall an den Berührungsstellen des Platins mit beiden Flüssigkeiten denken, weil wir die Elektroden — wie wir später sehen werden — vorsätzlich so wählen, daß jene Potentialdifferenzen sich gänzlich aufheben; wir sind daher auf die Annahme angewiesen, daß der Sitz dieser Potentialdifferenz eben die Grenze ist, die beide Flüssigkeiten voneinander trennt. Wenn wir nun unsere beiden Elektroden mittels irgend eines guten Leiters verbinden, so wird ein elektrischer Strom erregt, und das Element, das uns jetzt diesen Strom liefert, nennen wir eine Flüssigkeitskette, weil nur die Flüssigkeiten, nicht

aber die festen Körper in der Kombination mit den Flüssigkeiten Ursache der elektromotorischen Kraft obigen Elementes sind. Und mit dieser Art von Elementen werden wir uns jetzt in der Kürze befassen.

Denken wir uns z. B. daß eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure mit Wasser grenzt: in solchem Falle beginnt natürlich sofort die Diffusion, infolge deren die positiven Wassertoffionen und die negativen Chlorionen ins Wasser eindringen. Es ist aber bekannt, daß solche Ionen sich keineswegs mit gleichen Geschwindigkeiten bewegen, die Wasserstoffionen bewegen sich nämlich schneller; nach Ablauf einer gewissen Zeit werden daher die Wasserstoffionen tiefer als die Chlorionen ins Wasser eindringen. — auch wird wegen der schnelleren Wanderung eine größere Menge jener ins Wasser diffundieren. Es ist demnach leicht begreiflich, daß das Wasser eine positive, die Lösung von Chlorwasserstoffsäure dagegen eine negative Ladung erhalten muß. Jene Ladungen hemmen auf Grund ihrer elektrostatischen Wirkungen den Lauf der positiven Ionen und beschleunigen die negativen Ionen, so daß endlich sowohl die Wassertoff- als auch die Chlorionen mit gleicher Geschwindigkeit ihren natürlichen Eigenschaften zuwider wandern müssen. Und solange die Mischung der Säurelösung mit dem Wasser nicht gänzlich vollzogen ist, so lange hält die elektrostatische Anziehung, hiemit also auch die Potentialdifferenz an.

In dem von mir in Erwägung gezogenen Falle hat das Wasser (oder sonst irgend eine mehr verdünnte Lösung) eine positive Ladung angenommen und zwar nur infolgedessen, daß die positiven Ionen schneller wanderten: wenn wir aber ein solches Beispiel ins Auge fassen, wo den negativen Ionen eine größere Wanderungsgeschwindigkeit zukommt, so wird sich das Wasser negativ laden müssen. Und der aus der ganzen Betrachtung gezogene Schlusssatz, daß die verdünnte Lösung immer die Ladung jener Ionen annimmt, welche schneller wandern, wurde durch Versuche erhärtet. Jedenfalls unterliegt es keinem Zweifel, daß die Ursache der vorhandenen Potentialdifferenz die verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen sind, was später auch mathematische Beweise leicht werden bestätigen können.

Fließt nun der elektrische Strom durch die Grenze, die zwei Lösungen ein und desselben Elektolyten von verschiedener Konzentration voneinander trennt, und zwar von der konzentrierten zur verdünnten Lösung, so begleitet das Durchfließen des Stromes der Ionen transport; die Kationen gehen nämlich von dem größeren osmotischen Drucke zu dem kleineren, und umgekehrt, die Anionen von dem kleineren zum größeren Drucke über. Wir können aber für verdünnte Lösungen Gesetze anwenden, die für die Gase gelten; die Wanderung der Kationen ist demnach der Ausdehnung des Gases analog, wobei natürlich Arbeit geleistet werden kann — dagegen die Wanderung der Anionen erinnert an die Komprimierung des Gases, wozu wieder Arbeit erforderlich ist. Berechnen wir nun diese beiden Arbeiten: ihre Differenz

wird uns die elektrische Energie geben, die dem Element innewohnen muß.

Nehmen wir zuerst den Fall an, wo unser Elektrolyt nur in zwei einwertige Ionen zerfällt. Wir lassen durch die Grenze, wo die beiden Lösungen in Berührung kommen,  $\epsilon_0 = 96540$  Coulomb hindurch; dann werden — wenn  $n$  die Überführungszahl für Kationen ist —  $n$  Grammäquivalente Kationen von der konzentrierten Lösung, also vom osmotischen Drucke  $p$  zur verdünnten Lösung vom Drucke  $p_1$  übergehen. Die dabei vollführte Arbeit beträgt:

$$n RT \log \text{nat} \frac{p}{p_1}$$

Gleichzeitig gehen aber  $1-n$  Grammäquivalente Anionen von der verdünnten zur konzentrierten Lösung über; hiezu ist Arbeit nötig:

$$(1-n) RT \log \text{nat} \frac{p}{p_1}$$

Als Ergebnis erweist sich also, dass die Wanderung der Ionen eine Arbeit vollzogen hat:

$$n RT \log \text{nat} \frac{p}{p_1} - (1-n) RT \log \text{nat} \frac{p}{p_1} = \\ (2n-1) RT \log \text{nat} \frac{p}{p_1}$$

Die elektrische Arbeit dagegen muß gleich  $\epsilon_0 E$  sein, daher:

$$E = \frac{2n-1}{\epsilon_0} RT \log \text{nat} \frac{p}{p_1} \quad \text{--- 18)}$$

Führen wir noch anstatt der Überführungszahlen  $n$  und  $1-n$ , die Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen und Kationen  $u$  und

$v$  ein, so erhalten wir  $n = \frac{u}{u+v}$  — da  $\frac{n}{1-n} = \frac{u}{v}$ . Da-

her erhält 18) die Form:

$$E = \frac{u-v}{u+v} \frac{RT}{\epsilon_0} \log \text{nat} \frac{p}{p_1} \quad \text{--- 19)}$$

Wir sehen also aus 19), daß zwei Bedingungen eintreten müssen, wenn an der Grenze zwischen zwei Lösungen eines Elektrolyten eine Potentialdifferenz zum Vorschein kommen soll: einerseits muß  $p$  von

$p_1$  verschieden sein, also die Konzentration beider Lösungen müssen einen Unterschied aufweisen, andererseits muß  $u$  von  $v$  verschieden sein, d. h. daß die Wanderungsgeschwindigkeiten den Ionen sich auch voneinander unterscheiden müssen. Im Falle, wo  $u = v$ , entsteht keine Potentialdifferenz ( $E = 0$ ). Wenn weiter  $u > v$ , so ist  $E > 0$ , daher fließt der Strom innerhalb des Elements von der konzentrierten zur verdünnten Lösung; und wenn umgekehrt  $v > u$ , so ist  $E < 0$  — der Strom fließt von der verdünnten zur konzentrierten Lösung.

Die Gleichungen 18) und 19) sind unter der Bedingung gültig, daß der Elektrolyt in zwei einwertige Ionen zerfällt; wenn sich mehrwertige Ionen bilden, so müssen diese Gleichungen entsprechend verändert werden: denn, wenn die Ionen einwertig sind, so bedeutet ein Gramm-molekül soviel, wie ein Grammäquivalent; sind sie aber  $\nu$ -wertig, so geben erst  $\nu$  Grammäquivalente ein Gramm-molekül, daher beträgt die durch ein Grammäquivalent geleistete Arbeit:

$$\frac{1}{\nu} RT \log \text{nat} \frac{p}{p_1}$$

Möge  $\nu_k$  die Wertigkeit der Kationen,  $\nu_a$  die der Anionen bedeuten, so ist die osmotische Arbeit der Kationen gleich:

$$\frac{n}{\nu_k} RT \log \text{nat} \frac{p}{p_1}$$

Die Arbeit der Anionen aber ist gleich:

$$-\frac{1-n}{\nu_a} RT \log \text{nat} \frac{p}{p_1}$$

Dann bekommen wir natürlich für die elektromotorische Kraft des Elementes:

$$E = \left( \frac{n}{\nu_k} - \frac{1-n}{\nu_a} \right) \frac{RT}{\epsilon_0} \log \text{nat} \frac{p}{p_1} \quad \text{--- 20)}$$

oder:

$$E = \frac{\frac{u}{\nu_k} - \frac{v}{\nu_a}}{u + v} \frac{RT}{\epsilon_0} \log \text{nat} \frac{p}{p_1} \quad \text{--- 21)}$$

Falls wir nicht mit einem Elektrolyten von zwei verschiedenen Konzentrationen, sondern mit zwei verschiedenen Elektrolyten zu tun haben, und vorzüglich falls jene verschiedenen Elektrolyten in Ionen von verschiedenen Wertigkeiten zerfallen, sind die Rechnungen überaus



verwickelt; da ich mich aber auf Grundsätzliches beschränken will, so werde ich es unterlassen, obige Fälle zu erörtern.

Es handelt sich jetzt darum, die Theorie dieser Flüssigkeitsketten, welche ich in der Kürze dargelegt habe, experimentell zu bestätigen. Vor allem muß bemerkt werden, daß wir über kein Mittel zur Messung der Potentialdifferenz an der Berührungstelle zweier Lösungen bei solchen Flüssigkeitsketten verfügen, welche nur aus zwei, und nicht aus mehr Lösungen und aus den in dieselben eingetauchten Elektroden bestehen. Dann entstehen nämlich an der Berührungsstelle jener Elektroden mit den Elektrolyten neue Potentialdifferenzen, die sich algebraisch mit den vorherigen summieren, und es steht uns wieder kein Mittel zur Messung letzterer Potentialdifferenzen zu gebote.

Alein wir können diesem Übelstand leicht abhelfen, denn es reicht aus, eine Kombination wenigstens aus vier Flüssigkeiten herzustellen, und zwar so, daß beide Endflüssigkeiten gleich wären. Dann werden sich kraft dieser Symmetrie (wir tauchen nämlich Elektroden aus demselben Material in gleiche Flüssigkeiten) die Potentialdifferenzen, die bei der Berührung des Metalls mit den Flüssigkeiten entstehen und entgegengesetzte Zeichen haben, aufheben, so daß die- elben ohne weiteres bei den Messungen nicht beachtet zu werden brauchen. Nach ähnlichem Grundsätze können wir z. B. so eine Flüssigkeitskette bilden:



Die Ziffern 0.1 oder 0.01 bedeuten, daß 0.1 oder 0.01 Grammäquivalente des gegebenen Körpers in 1 l. Was er aufgelöst wurden. In obigem Elemente heben sich vor allem die Endpotentialdifferenzen nach dem soeben besprochenen Grundsätze auf. Aber außerdem unterscheidet sich die Potentialdifferenz an der Stelle 0.1 HCl  $\mid$  0.1 KCl von der Potentialdifferenz an der Stelle 0.01 KCl  $\mid$  0.01 HCl nicht durch absolute Größe, sondern nur durch das Zeichen; denn bei der Berechnung der Potentialdifferenz kommt nicht der absolute Wert der osmotischen Drücke (bei uns der Konzentrationen), sondern das

Verhältnis  $\frac{p}{p_1}$  in Betracht, und dieses ist an beiden obigen Stellen dasselbe.

Von allen Potentialdifferenzen, die in obigem Elemente hervorgerufen werden, bleiben daher nur die Potentialdifferenzen an den Stellen a) 0.1 KCl  $\mid$  0.01 KCl und b) 0.01 HCl  $\mid$  0.1 HCl und nur diese zwei Potentialdifferenzen erzeugen die allgemeine elektromotorische Kraft unseres Elementes, welche man also einerseits berechnen, andererseits experimentell messen muß, das Überein- oder Nichtübereinstimmen beider Ergebnisse muß über die Richtigkeit oder Falsch-

heit der osmotischen Theorie der Flüssigkeitsketten von Nernst den Ausschlag geben.

Benennen wir nun (an der Stelle a) die Wanderungsgeschwindigkeiten der K- und Cl-Ionen  $u$  und  $v$  und (an der Stelle b) die Wanderungsgeschwindigkeiten der H und Cl-Ionen  $u_1$  und  $v_1$  (bei uns  $v_1 = v$ ). Daher beträgt nach 19) die elektromotorische Kraft unseres Elementes:

$$E = \frac{u - v}{u + v} \frac{RT}{\epsilon_0} \log \text{nat} \frac{p}{p_1} - \frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} \frac{RT}{\epsilon_0} \log \text{nat} \frac{\pi}{\pi_1}$$

wenn  $p$  und  $p_1$  die osmotischen Drücke der K- also auch Cl-Ionen (an der Stelle a) in der konzentrierten und der verdünnten Lösung von KCl, und  $\pi$  und  $\pi_1$  die osmotischen Drücke (oder Konzentrationen) der H- und Cl-Ionen in der konzentrierten und der verdünnten Lösung des HCl (an der Stelle b) bedeuten. Sobald wir aber die Konzentrationen an den Stellen a und b in Rechnung ziehen, so sehen wir alsogleich, daß:

$$\frac{p}{p_1} = \frac{\pi}{\pi_1}$$

Daher:

$$E = \left( \frac{u - v}{u + v} - \frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} \right) \frac{RT}{\epsilon_0} \log \text{nat} \frac{p}{p_1} \quad \text{--- 22)}$$

Die auf Grund der osmotischen Theorie von Nernst theoretisch abgeleitete Gleichung 22) bezeichnet uns die elektromotorische Kraft für dergleichen Elemente als eine gewisse Funktion der Wanderungsgeschwindigkeiten von Ionen, der absoluten Temperatur und des Verhältnisses

$\frac{p}{p_1}$ . Man bildete eine große Anzahl von Flüssigkeitsketten dieser

Art, indem man diejenigen Teile, in denen sich die Potentialdifferenz aufhebt, immer ungeändert ließ. Man veränderte nur jene zwei Elektrolyten, die in dem Beispiele unseres Elementes auf die Größe der elektromotorischen Kraft einen Einfluß ausüben. Die Konzentration der auf diese Weise umgestalteten Elemente erhielt man immer

so, daß  $\frac{p}{p_1} = 10$ , (wie in unserem Elemente). Der Kürze

wegen will ich jene umgestalteten Elemente nur mit Hilfe derjenigen zwei veränderten Elektrolyten bezeichnen, die mit ins Spiel kommen. Man erhielt bei der Temperatur (273 + 18) folgende Resultate:

Element	$\frac{u-v}{u+v} - \frac{u_1-v_1}{u_1+v_1}$	E berechnet	E beobachtet
KCl, NaCl	+ 0.237	0.0137	0.0111
KCl, LiCl	+ 0.366	0.0211	0.0183
KCl, NH <sub>4</sub> Cl	+ 0.019	0.0011	0.0004
NH <sub>4</sub> Cl, NaCl	+ 0.218	0.0126	0.0098
KCl, HCl	- 0.688	- 0.0396	- 0.0357
KCl, HNO <sub>3</sub>	- 0.719	- 0.0414	- 0.0378

Aus obiger Tabelle kann man die Überzeugung gewinnen, daß die Versuche nicht nur in qualitativer, sondern auch in quantitativer Hinsicht mit den Theorie ziemlich gut übereinstimmen. Wir sehen indes, daß die in der Wirklichkeit beobachtete elektromotorische Kraft sogar bis 12% von der berechneten stets kleiner ist. Man erklärt sich dies durch die unvollständige Dissoziation der aufgelösten Moleküle.

Der Eigenschaft der Flüssigkeiten, daß an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten, eine gewisse Potentialdifferenz auftritt, entspricht — wie bekannt — eine ähnliche Erscheinung auch bei den festen Körpern. Zwischen diesen zwei analogen Fällen besteht doch ein wesentlicher Unterschied. Für feste Körper nämlich gilt das bekannte Spannungsgesetz, auf Grund dessen wir auf keinen Fall aus lauter festen Körpern eine solche Kombination zu bilden imstande wären, die bei konstanter Temperatur einen Strom liefern könnte. Für Flüssigkeiten gibt es im allgemeinen kein solches Gesetz, denn wir könnten z. B. in eine kreisförmige Rinne an verschiedenen Stellen Elektrolyten von verschiedener Konzentration hineingießen und dann würde uns eine solche Rinne ein galvanisches Element, das aus lauter Flüssigkeiten besteht, vorstellen; ein solches Element müsste uns so lange den Strom liefern, bis überall die Konzentrationen dieselben würden. Die Wirkungen dieses Stromes könnte man an Induktionserscheinungen beobachten.

Noch eine Bemerkung. Bei der Berechnung der elektromotorischen Kraft von Konzentrationselementen haben wir nur jene zwei Potentialdifferenzen in Betracht gezogen, die dort entstehen, wo sich die Metalle mit den Elektrolyten berühren — wir vernachlässigten aber gänzlich die Potentialdifferenz an der Stelle, wo sich die beiden Elektrolyten miteinander berühren. Jetzt sehen wir aber bei der Betrachtung der Flüssigkeitsketten, daß auch an dieser letzteren Stelle die Potentialdifferenz wirklich erzeugt wird; es reicht aber aus, den Blick auf die

letzte Labelle zu werfen, um sich zu überzeugen, daß diese Potentialdifferenz in der Regel bei weitem kleiner ist, als die Potentialdifferenz, welche bei der Berührung des Metalls mit dem Elektrolyten zum Vorschein kommt.

Jetzt aber, da wir schon die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Elektrolyten berechnen können, sind wir auch im stande, die elektromotorische Kraft für Konzentrationselemente genau festzustellen. Zu diesem Zwecke nehmen wir z. B. folgendes Konzentrationselement:



In diesem Elemente haben wir drei Potentialsprünge: 1) und 2) an den Stellen, wo Zn mit den Lösungen von Zn Cl<sub>2</sub> in Berührung kommt und 3) an der Stelle, wo die beiden Lösungen von Zn Cl<sub>2</sub> sich miteinander berühren. Die elektromotorische Kraft des Elementes wird durch die algebraische Summe dieser drei Potentialdifferenzen ausgedrückt

Die Summe der beiden ersten Potentialdifferenzen haben wir bereits bei der Besprechung der Konzentrationselemente berechnet; wir haben damals gefunden:

$$E_{1,2} = \frac{RT}{2 \epsilon_0} \log \text{nat} \frac{p}{p_1}$$

Die dritte Potentialdifferenz aber können wir auf Grund 21) berechnen:

$$E_3 = \frac{\frac{u}{2} - \frac{v}{1}}{u + v} \frac{RT}{\epsilon_0} \log \text{nat} \frac{p}{p_1}$$

wobei u und v wieder die Wanderungsgeschwindigkeiten der Zink- und Chlorionen bezeichnen. Die elektromotorische Kraft des in Rede stehenden Elementes ist also:

$$E = E_{1,2} - E_3$$

Das — Zeichen kommt aus dem Grunde vor, da in dem Elemente der Strom von der verdünnten zur konzentrierten Lösung fließt, während wir E<sub>3</sub> immer so berechnen, als wenn der Strom in entgegengesetzter Richtung d. h. von der konzentrierten zur verdünnten Lösung fließen möchte. Daher:

$$E = \frac{RT}{\epsilon_0} \log \text{nat} \frac{p}{p_1} \left( \frac{1}{2} - \frac{u - 2v}{2(u + v)} \right) = \frac{3v}{2(u + v)} \frac{RT}{\epsilon_0} \log \text{nat} \frac{p}{p_1} \quad \text{--- 23)}$$



Und dies ist die genaue Formel für die Konzentrationselemente nach der osmotischen Theorie von Nernst. Auch früher haben wir bereits die genaue Formel berechnet, aber nicht auf dem osmotischen, sondern auf dem rein energetischem Wege; wir haben nämlich den Anfangs und Endzustand des Elementes beobachtet und aus der Größe der Änderungen, welche in demselben vorgingen den Ausdruck:

$$E = \frac{n_i (1 - n)}{\nu \epsilon_0} RT \log \frac{p}{p_1} \text{ bekommen (Seite 21).}$$

Dieser Ausdruck ist vollkommen identisch mit 23), wenn wir in Rücksicht ziehen, daß für unser Element  $n_i = 3$ ,  $\nu = 2$ . Setzen wir diese Werte in 23) ein und wenden in demselben anstatt  $u$  und  $v$  die Überführungszahlen  $n$  und  $1 - n$  an, so wird die genaueste Identität dieser Formel mit unserem früheren allgemeinen Ausdrucke offenbar.

---

## V. Elemente, in welchen die elektromotorische Kraft zufolge der Temperaturdifferenzen oder chemischer Veränderungen hervorgerufen wird

Die bisher besprochenen Elemente, geben uns gewisse Maschinen ab, durch welche elektrische Energie erzeugt wird. Woher rührt diese Energie? Chemische Energie kann ihr nicht zugrunde gelegt werden, da in den bisherigen Elementen, d. h. sowohl in den Konzentrations-elementen, als auch in den Flüssigkeitsketten nur die Ionen von einem größeren osmotischen Drucke auf einen kleineren übergehen, wodurch die chemische Energie keiner Änderung unterliegt; deshalb können wir darin die Quellen der elektrischen Energie nicht suchen. Unsere Elemente arbeiteten nur auf diese Weise, daß sie ihrer Umgebung Wärme entzogen und diese in elektrische Energie verwandelten. Diese Wärme aber wies keine höhere Temperatur auf als die Temperatur der Elemente; die vorigen Elemente arbeiteten demnach bei konstanter Temperatur.

Gegenwärtig gehe ich zu einer anderen Art von Elementen über, und zwar solcher, die uns elektrische Energie aus dem Grunde zum Vorschein bringen, weil wir in ihnen eine Temperaturdifferenz künstlich hervorrufen.

Es sind die sogenannten Thermoketten. Ihre Zusammensetzung und Wirkung werde ich natürlich nicht beschreiben weil dies Dinge sind, die man seit langer Zeit entdeckt und erforscht hat. Ich will bloß eine kurze Erwähnung tun, wie das Wesen der Thermoketten durch Nernst's Theorie erläutert wird, um nachzuweisen, daß diese Theorie allgemein geltend ist und alle Arten von Entstehung des elektrischen Stromes mit Hilfe von elektrischen Elementen umfaßt, ohne Rücksicht darauf was das für Elemente und von welcher Beschaffenheit sie sind.

Daß die elektromotorische Kraft der Elemente im allgemeinen eine gewisse Temperaturfunktion ist, davon hat man schon längst gewußt. Aber was für eine?

Was nun die elektromotorische Kraft anbelangt, die bei der Berührung zweier Metalle entsteht, so nahm man an, daß diese Kraft  $E$  eine Temperaturfunktion von folgender Gestalt ist:

$$E = a + bt + ct^2 \quad (24)$$

wobei  $t$  die Temperatur angibt, und  $a$ ,  $b$  und  $c$  näher unbekannte, konstante Werte sind. So eine Form dieser Funktion wurde aus folgenden Gründen aufgestellt. Man glaubte anfangs, daß die elektromotorische Kraft der Thermoketten der Temperaturdifferenz, die an beiden Lötstellen zweier verschiedenen Metalle besteht, gerade proportional ist. Im Bereiche nicht großer Temperaturdifferenzen, konnte man dieser Annahme so ziemlich beipflichten. Als aber an den Lötstellen die Temperaturdifferenz in einem fort wuchs, so stellte es sich heraus, daß die vom Elemente gelieferte Stromstärke abzunehmen begann, bis auf 0 sank und der Strom beim weiteren Wachsen der Temperaturdifferenz sogar in entgegengesetzter Richtung zu kreisen anfing. Diese Erscheinung war die Ursache, daß man dieser Funktion die Form 24) gab: so eine Funktion kann nämlich die Erscheinung des Verschwindens von Strömen bei entsprechender Temperaturdifferenz erklären; denn, wenn wir zwei Metalle zu einer Thermokette verbinden, so muß an der einen Lötstelle bei der Temperatur  $t_1$  laut der Formel 24) die elektromotorische Kraft

$$E_1 = a + bt_1 + ct_1^2$$

an der anderen Lötstelle hingegen bei der Temperatur  $t_2$ :

$$E_2 = a + bt_2 + ct_2^2 \text{ entstehen:}$$

Demzufolge ist die elektromotorische Kraft des ganzen Elementes:

$$E_2 - E_1 = b(t_2 - t_1) + c(t_2^2 - t_1^2)$$

$$\text{oder: } E_2 - E_1 = (t_2 - t_1) [b + c(t_2 + t_1)] \quad (25)$$

Fassen wir die Gleichung 25) in Worte, so können wir sagen, daß die elektromotorische Kraft einer Thermokette zweimal gleich 0 ist, oder, daß eine Thermokette in zwei Fällen keinen Strom zu liefern vermag:

$$1) \text{ wenn } t_2 - t_1 = 0$$

$$2) \text{ wenn } b + c(t_2 + t_1) = 0$$

Aus der ersten Bedingung ergibt sich  $t_2 = t_1$ . Dies ist indessen nichts Neues, weil schon Volta recht wohl gewußt hat, daß aus Leitern bloß erster Klasse bei einer konstanten Temperatur kein elektrisches Element gebildet werden kann.

Die zweite Bedingung dagegen sagt aus, daß die elektromotorische Kraft der Thermokette gleich 0 ist, obwohl an beiden Lötstellen eine gewisse Temperaturdifferenz stattfindet, welche aber eine solche ist, daß :

$$t_2 + t_1 = - \frac{b}{c}$$

Die zweite Bedingung erklärt die Möglichkeit des Verschwindens von Strömen, obgleich an beiden Lötstellen eine Temperaturdifferenz vorhanden ist. Durch experimentelles Messen dieser Temperaturdifferenz, bei der die Stromstärke bis 0 herabsinkt, kann man die Zahlenwerte für die Konstanten  $b$  und  $c$  ermitteln.

Man nahm also früher a priori in der Theorie der Thermoketten eine Fundamentalfunktion von der Gestalt 24) an. Diese Annahme aber war gewissermaßen eine aprioristische mathematische Formel, welche — sozusagen — der physikalischen Erscheinung aufgezwungen wurde. Solche Funktion nämlich konnte als eine folgerichtige Notwendigkeit der in Wirklichkeit zutage tretenden Erscheinungen theoretisch nicht abgeleitet werden.

Und wieder ist es Nernsts Theorie, welche auch diese Art von Elementen zur klaren Erkenntnis bringt. Denn eine jede Nernst'sche Formel bezeichnet doch die elektromotorische Kraft als eine Funktion der Temperatur, und zwar der absoluten Temperatur. Gehen wir von der sich so oft wiederholenden Nernst'schen Gleichung aus :

$$E = \frac{n_i}{\nu} \frac{RT}{\epsilon_0} \log \text{nat} \frac{p}{p_1} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \alpha)$$

$$\text{Daraus : } \frac{E}{T} = \frac{n_i}{\nu} \frac{R}{\epsilon_0} \log \text{nat} \frac{p}{p_1} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \beta)$$

Differenzieren wir  $\alpha)$  nach  $T$ , so erhalten wir :

$$\frac{dE}{dT} = \frac{n_i}{\nu} \frac{R}{\epsilon_0} \log \text{nat} \frac{p}{p_1} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \gamma)$$

$\frac{n_i}{\nu}$  und  $\frac{p}{p_1}$  betrachten wir natürlich als unabhängig von der Temperatur für ideale Lösungen. Wenn wir nun  $\alpha)$  mit  $\gamma)$  vergleichen, so bekommen wir :

$$\frac{E}{T} = \frac{dE}{dT}$$

$$\text{oder : } E = T \frac{dE}{dT} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad 26)$$

Die Gleichung 26) spielt in der Nernst'schen Theorie der Thermoketten die wichtigste Rolle und zeichnet sich dabei durch ihre Einfachheit aus; man ersieht daraus alsogleich, was für eine Funktion der Temperatur die elektromotorische Kraft ist und, indem man auf Grund obiger Gleichung die Veränderung der elektromotorischen Kraft mit der der Temperatur  $\frac{dE}{dT}$  mißt, kann man die elektromotorische Kraft der Thermokette für jede beliebige Temperatur voraussehen.

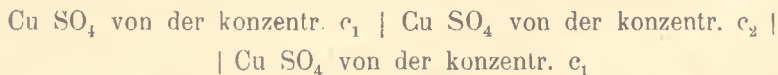
Wenn man weiter auf Grund 26) berechnet, was für eine Potentialdifferenz bei der Berührung zweier Metalle miteinander z. B. bei der Zimmertemperatur entsteht, kann man sich leicht überzeugen, daß diese Potentialdifferenz sehr gering ist und an ihrer oberen Grenze kaum einige Hundertstel Volt beträgt. Wir waren also vollkommen im Recht anzunehmen daß die Hauptquelle der elektromotorischen Kraft der Elemente die Berührungsstelle des Metalls mit dem Elektrolyten ist, keineswegs aber die Berührungsstelle der beiden Elektroden miteinander.

Es ist aus dem Vorhergesagten bekannt, daß die Potentialdifferenz, welche an der Berührungsstelle der Elektroden mit dem Elektrolyten zum Vorschein kommt, beträgt:

$$E = \frac{RT}{\nu \cdot \epsilon_0} \log \text{nat} \frac{P}{p}$$

daß somit auch diese Potentialdifferenz ebenfalls der absoluten Temperatur gerade proportional ist. Wollten wir nun folgendes Element herstellen:  $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 + \text{aq} \mid \text{Cu}$ , so würde uns ein solches Element unter gewöhnlichen Umständen keinen Strom erzeugen können, da beide an den Elektroden entstehenden Potentialdifferenzen einander gleich sind, jedoch entgegengesetzte Zeichen haben. Erwärmen wir aber eine der Elektroden, so sind die Potentialdifferenzen nicht mehr einander gleich und das Element kann uns einen Strom liefern. Natürlich müssen wir ein solches Element auch als eine Thermokette ansehen.

Wenn wir endlich die Tatsache ins Auge fassen, daß auch die Potentialdifferenz, die an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten miteinander auftritt (die Gleichung 22), der absoluten Temperatur gerade proportional ist, so ist es leicht ersichtlich, daß eine solche Zusammensetzung:



uns auch einen Strom bedingen kann, falls wir nur die Stellen, an denen sich die Lösungen von der Konzentration  $c_1$  mit der Lösung von der Konzentration  $c_2$  berühren, in verschiedenen Temperaturen erhal-

ten. Auf diese Weise können wir eine Thermokette bilden, welche aus lauter Flüssigkeiten zusammengesetzt ist.

Um diese Übersicht der elektrischen Elemente zu beendigen, erachte ich es für nötig, noch der chemischen Elemente zu erwähnen, deren Vertreter das schon öfters genannte Daniell'sche Element:  $\text{Zn} \mid \text{Zn SO}_4 \quad \text{Cu SO}_4 \mid \text{Cu}$  sein konnte. Auf Grund der Abschnitte III, IV und V kann man nämlich zu dem Schlusse verleitet werden, daß die Entstehung des Stromes in den galvanischen Elementen sich ausschließt, wenn man mit Hilfe der physikalischen Kräfte erklären läßt, ohne daß die chemische Energie in Rücksicht gezogen wird. Dies ist aber offenbar nicht der Fall, worauf vorzugsweise dies alles hinweist, was von der durch Helmholtz begründeten Theorie der elektrischen Elemente gesagt worden ist. Dort haben wir uns eben mit der Verwandlung der chemischen Energie in die elektrische beschäftigt, und gesehen, nach was für einem Gesetze diese Verwandlung vor sich geht, und wir haben erfahren, daß sie nach der Helmholtz'schen Gleichung 4) bewirkt wird. Was ich damals über diese Verwandlung und somit auch über die Wirkungsweise der chemischen Elemente überhaupt hervorgehoben habe, dürfte in dieser kurzen Skizze der Theorie der Elemente vollkommen ausreichen. Nunmehr hätte ich also nicht viel über die chemischen Elemente zu sagen.

Laut des II. Abschnittes ist es bekannt, daß alle chemischen Elemente, indem sie den Strom liefern, ihren Vorrat an chemischer Energie, welche ursprünglich in den, das gegebene Element bildenden Materialien, aufgespeichert war, ändern. Dies ist das gemeinsame Kennzeichen aller dieser Elemente, aber eine eingehende Einsicht in diese Vorgänge hat uns zu der Überzeugung gelangen lassen, daß alle chemischen Elemente in drei Gruppen zerfallen: erstens in diejenigen Elemente, deren chemische Energie sich gänzlich in elektrische verwandelt, zweitens in solche, deren chemische Energie nur teils in elektrische übergeht, teils aber in Wärmezufuhr für das Element umgesetzt wird, und endlich drittens in Elemente, die uns die elektrische Energie in einer größeren Menge als die eingebübte chemische Energie liefern.

Die Elemente des ersten Typus können uns ideale Maschinen der Art abgeben, die ihren ganzen Vorrat an Energie in irgend einer Form in Energie von einer anderen Form verwandeln. Die zweite Art der Elemente könnte man z. B. mit den gewöhnlichen Dampfmaschinen vergleichen, die einen gewissen Teil der ihnen zu Gebote stehenden Energie in nützliche Arbeit umsetzen, während der Rest der Energie als unnützliche Wärme verloren geht. Zuletzt die Elemente der dritten Art sind Maschinen, die so arbeiten, daß sie nicht bloß den ganzen Vorrat an eigener Energie in Energie von einer anderen Form verwandeln, sondern außerdem der Umgebung Wärme entnehmen, um dieselbe ebenfalls in Arbeit zu verwandeln.

Denken wir uns, daß jene letzteren Elemente immer ökonomischer arbeiten, daß sie daher immer mehr Wärme der Umgebung entziehen, so daß endlich die der Umgebung entnommene Energie jene chemische Energie bei weitem übertrifft, die durch die Materialien der Elemente selbst erzeugt wird. In diesem Falle bekommen wir ein Element, das wir eigentlich kein Recht mehr haben ein chemisches Element zu nennen, denn dieses neue Element arbeitet beinahe ebenso, wie die Konzentrationselemente oder Flüssigkeitsketten. Und in der Tat gibt es keine bestimmte Grenze, welche die chemischen Elemente von allen anderen trennen würde; die Elemente gehen in einander über. Demgemäß bezeichnen wir solche Elemente als chemische Elemente, in denen der Strom hauptsächlich infolgedessen erzielt wird, daß ihre chemische Energie sich in elektrische verwandelt, während z. B. bei den Konzentrationselementen vor allem die der Umgebung entnommene Wärme als die Hauptquelle des Stromes zu betrachten ist. Es ist aber nicht zu leugnen, daß einerseits die chemischen Elemente Wärme ihrer Umgebung entziehen können, während wir andererseits in den Konzentrationselementen gleichfalls mit den Verwandlungen der chemischen Energie zu tun haben.

Wie das Wesen der chemischen Elemente, also z. B. der Elemente des Daniellschen Typus durch die osmotische Theorie von Nernst erklärt wird, ist bereits im II. Abschnitte auseinandergesetzt worden, was mich der Pflicht enthebt, die im vorhergehenden vorgenommenen Beweisführungen von neuem wiederholen zu müssen.

---

## VI. Einige allgemeine Betrachtungen über die elektrischen Elemente

---

1. Der ganzen von mir dargelegten Theorie der Elemente liegen, zwei Gleichungen zu Grunde, nämlich die Helmholtz'sche 4) und die Nernst'sche 6) Gleichungen. Erklärlicher Weise drängt sich nun die Frage auf, ob diese beiden Gleichungen wirklich etwas anderes sagen, und welche von ihnen richtig ist, oder aber doch auf eins hinauslaufen. Und tatsächlich bewies Oswald vor einigen Jahren, daß sowohl die eine als auch die andere Gleichung denselben Wert hat wie z. B. die Erzählungen zweier Menschen von einem und demselben Ereignisse, welche beiden Erzählungen nichtsdestoweniger wahr sind. So ist auch die eine und die andere Gleichung nichts anderes als das Bild einer und derselben Wahrheit, einer und derselben Tatsache, obzwar diese von zwei verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachtet wird. Daß dies die Wirklichkeit vollkommen bestätigt, zeigte Ostwald in der Weise, daß er, indem er die Nernst'sche Grundgleichung als Ausgangspunkt benützte und auf die Größe des elektrolytischen Lösungsdruckes die Gesetze des osmotischen Druckes anwendete, auf matematischem Wege zur Helmholtz'schen Gleichung gelangte. Wir sind daher berechtigt zu behaupten, daß die ganze Nernst'sche Theorie der elektrischen Elemente auch thermodynamisch vollkommen begründet ist.

2. In dem Abschnitte über die Thermoketten haben wir für diese Elemente die Gleichung 26) abgeleitet. Man kann ungemein leicht zeigen, daß diese Gleichung sich nicht bloß auf Thermoketten, sondern auch überhaupt auf alle diejenigen Elemente bezieht, die den Strom nicht vermöge ihrer chemischen Energie hervorrufen — mit anderen Worten, deren chemische Wärme  $W=0$ .

Gehen wir nur von der Helmholtz'schen Gleichung aus:

$$E = \frac{W}{\epsilon_0} + T \frac{dE}{dT}$$

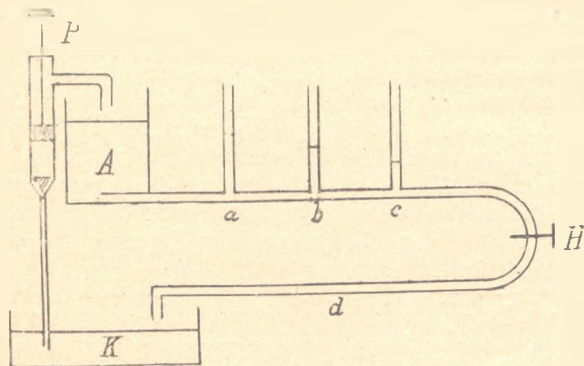


Diese Gleichung geht natürlich für Elemente, deren  $W = 0$ , in:

$$E = T \frac{dE}{dT} \text{ über.}$$

Wir bekommen also die frühere Gleichung 26), jedoch auf einem andern Wege als vorher. Diese Gleichung ist in der Theorie der Elemente ziemlich allgemein geltend, denn mit Rücksicht darauf, daß sie sich auf Elemente bezieht, deren  $W = 0$ , ist ersichtlich, daß man sie auf die Konzentrationselemente, Thermo- und Flüssigkeitsketten anwenden kann, insoferne in beiden letzteren alle chemischen Veränderungen ausgeschlossen sind.

3. Jede Wissenschaft bedient sich der Vergleiche, und zwar aus dem triftigsten Grunde, weil man erst dadurch so manches, das von Natur aus verwickelt und schwer faßbar ist, in einer leichten Weise in vollem Lichte erstrahlen lassen kann. Wenn nun von galvanischen Elementen die Rede ist, so begegnet man oft dem Vergleiche des Durchfließens des elektrischen Stromes mit dem Durchfließen des Wassers durch Röhren. Aber ein jeder Vergleich, wenn er auch noch so schlagend ist, muß mehr oder weniger hinken, denn zwei verglichene Sachen können doch nicht in allen Details miteinander übereinstimmen; in solchem Falle nämlich müßten sie ja identisch sein. Wollen wir also jetzt die Analogien, aber auch zugleich die Unterschiede hervorheben, die uns beim Vergleiche des elektrischen Stromes mit der Stömung des Wassers in die Augen fallen.



Zwei Reservoirire mit Wasser A und K samt der Saugpumpe P können uns ein elektrisches Element, und die Röhre a, b, c, d den äußeren Schließungsbogen vorstellen. Beginnen wir damit, daß der Hahn H verschlossen ist und die Pumpe nicht tätig ist; ein solcher Zustand stellt uns das Ele-

ment in jenem Fall vor, wenn dessen Pole mit irgend einem guten Leiter miteinander nicht verbunden sind. Das Wasser erhebt sich in den beigegebenen manometrischen Röhren a, b, c zu derselben Höhe wie in dem Wasserbehälter A, genau so, wie die elektrische Spannung in dem offenen Leitungsdrahte denselben Wert hat, wie die Spannung des Poles des Elementes.

Öffnen wir jetzt den Hahn. Das Wasser strömt aus dem Reservoir A in K: auch der elektrische Strom fließt bei der Verbindung der beiden Pole von der einen Elektrode zu der andern. Wir bemerken während des Durchfließens des Wassers, daß in den Manometern a, b und c die Wassersäulen nach und nach kleiner werden; auch nimmt die elektrische Spannung längs des Leiters, durch den der Strom geht, von einem Pole zum andern allmählich ab. Die Ausflußmenge des Wassers ist desto größer, je größer die Niveaudifferenz in beiden Reservoiren ist; auch hängt die elektrische Stromintensität ebenfalls in geradem Verhältnisse von der Potentialdifferenz an beiden Elektroden ab. Soll das Wasser gleichmäßig die Röhre a, b, c, d durchfließen, so muß die Pumpe P wirken; soll das Element einen Strom von gleicher Stärke liefern, so müssen sich in demselben ebenfalls irgend welche Kräfte entweder chemischer oder osmotischer Natur äußern. Die Wirkungsweise der Pumpe kann man mit dem inneren Widerstande im Elemente vergleichen. Funktioniert die Pumpe gut, so kann sie in einer Zeiteinheit mehr Wasser dem Reservoir A zuführen, somit kann auch mehr Wasser die Röhre durchströmen; ist der innere Widerstand des Elementes klein, so kann mehr Elektrizität den Leiter in einer Sekunde durchfließen — wir können einen starken Strom erhalten. Arbeitet aber die Pumpe schlecht, so muß man ein wenig den Hahn H schließen, denn eine große Ausflußmenge des Wassers können wir in diesem Falle nicht erlangen; ist der innere Widerstand des Elementes groß, so kann man auch keine große Intensität des elektrischen Stromes erhalten.

Die Ausflußmenge des Wassers hängt auch davon ab, wie groß der Querschnitt der Röhre ist; desgleichen ist die Stärke des elektrischen Stromes von dem Querschnitte des Leiters abhängig. Ist der Querschnitt der Röhre klein, so leistet diese dem Durchfließen des Wassers einen bedeutenden Widerstand und ein beträchtliches Prozent der kinetischen Energie des fließenden Wassers geht infolge der Reibung an den Wänden der Röhre verloren. Auf eine ähnliche Erscheinung die beim Durchfließen des elektrischen Stromes durch einen Leiter von bedeutendem Widerstande zutage tritt, brauche ich nicht einmal hinzuweisen. Aber auch, wenn der Querschnitt der Röhre und somit die Ausflußmenge gering ist, so kann die Pumpe langsam wirken; unbedeutend sind auch die Änderungen der chemischen Energie innerhalb des Elementes dann, wenn wir die Pole des Elementes durch einem Leiter von einem großen Widerstande in Verbindung setzen. Falls nicht Wasser, sondern irgend eine andere Flüssigkeit z. B. Öl, Glycerin oder Alkohol die Röhre durchströmt, so ist die Ausflußmenge infolge der veränderten Bedingungen der Reibung immer verschieden; eine andere ist auch die Stromintensität, wenn die Pole des Elementes einmal mit einem Kupfer-, das anderemal mit einem Eisen- oder Platindraht miteinander verbunden werden.

Aber außer den Ähnlichkeiten, die ich soeben hervorgehoben habe, weist obiger Vergleich auch Unterschiede auf. So wächst beim

Durchfließen des Wassers mit der Zunahme der Länge der Röhre auch der Widerstand, den diese Röhre der Strömung des Wassers entgegengesetzt, die Ausflußmenge wird also kleiner; es ist zwar nicht zu leugnen, daß mit der Zunahme der Länge des Drahtes sein elektrischer Widerstand auch wächst und dementsprechend die Stromintensität schwächer wird, aber ganz anders ist das Gesetz der Zunahme des Widerstandes in der Röhre mit Wasser, und ganz anders das Gesetz der Zunahme des elektrischen Widerstandes; das erstere wird durch eine verwickelte mathematische Formel ausgedrückt, das andere dagegen sagt, daß der elektrische Widerstand einfach der Länge des Drahtes gerade proportional ist. Zuletzt kann uns das Durchfließen des Wassers einen elektrischen Strom darstellen, der nur in einer Richtung strömt — und doch lehrt die Ionentheorie, auf die die ganze Theorie der Elemente sich stützt, daß wir eigentlich mit einem doppelten elektrischen Strome zu tun haben: mit dem Strom der positiven und dem der negativen Ionen.

4. Im laufenden Jahre ist eine Abhandlung von A. Denizot erschienen, in welcher der Verfasser — indem er von der Helmholtz'schen Grundgleichung 4) ausgeht, — zu den interessanten Schlüssen gelangt, die die absolute Temperatur betreffen. So denken wir uns die absolute Temperatur  $T$  als Funktion einer nach unserem Belieben gewählten Temperaturskala  $t$  und betrachten die elektromotorische Kraft des Elementes  $E$  und dessen chemische Wärme  $W$  als Funktionen jener beliebigen Skala  $t$ . Dann wird die Helmholtz'sche Gleichung 4) folgende Form annehmen:

$$E(t) - W(t) = T \frac{dE}{dt} \frac{dt}{dT}$$

daraus: 
$$\frac{dT}{T} = \frac{\frac{dE}{dt} dt}{E(t) - W(t)}$$

Integrieren wir diesen Ausdruck:

$$\log \text{ nat} \frac{T}{T_0} = \int_0^t \frac{\frac{dE}{dt} dt}{E(t) - W(t)} \quad \dots \quad 27)$$

$T_0$  bezeichnet die absolute Temperatur, welche in unserer Skala dem Werte  $t = 0$  entspricht. Auf diese Weise bezeichnen wir die absolute Temperatur  $T$  als ein bestimmtes Integral aus Größen, die sich messen lassen. Setzen wir den einfachsten Fall, daß  $E(t)$  und  $W(t)$  lineare Funktionen obiger Skala  $t$  sind, daß also:

$$\begin{aligned} E(t) &= E_0 + \lambda t \\ W(t) &= W_0 + \mu t \end{aligned}$$

wobei  $E_0$  und  $W_0$  die elektromotorische Kraft und die chemische Wärme bei  $t_0 = 0^\circ$  bezeichnen, und  $\lambda$  und  $\mu$  die Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft und der Wärmemenge bedeuten. Es ist leicht einzusehen, daß alle diese Größen  $E_0$ ,  $W_0$ ,  $\lambda$  und  $\mu$  experimentell messbar sind. Unter solchen Voraussetzungen geht (27) in:

$$\log \text{nat} \frac{T}{T_0} = \int_0^t \frac{\lambda dt}{E_0 - W_0 + (\lambda - \mu) t}$$

über, woraus wir endlich bekommen:

$$T = T_0 \left\{ 1 + \frac{\lambda - \mu}{E_0 - W_0} t \right\}^{\frac{\lambda}{\lambda - \mu}} \quad (28)$$

Die Gleichung (28) bestimmt uns — wenn wir über  $T_0$  passend verfügen — die absolute Temperatur des Elementes in entschiedener Weise, unabhängig von allen bisher bekannten Definitionsarten der absoluten Temperatur.

5. Wir hören oft traurige Klagen über die schlechte Wirtschaft des Menschen, worunter man die große Verschwendung derjenigen Schätze versteht, welche uns die Natur in Hülle und Fülle zur Verfügung gestellt hat. Zu solchen Schätzen zählt vor allem die Kohle. Und mit welchem strafbarem Leichtsinne vergeudet der Mensch diese unschätzbaren Reichtümer, obwohl die im Innern der Erde aufgespeicherten Kohlenvorräte doch nicht unendlich groß sind! So wird in gewöhnlichen Dampfmaschinen nicht einmal 10% der Kohlenenergie in nützliche Arbeit verwandelt, während der ungeheuer, keiner Leistungsfähige Rest als Wärme von geringer Temperatur verloren geht; sogar die besten Dampfmaschinen verbrauchen kaum 15% der chemischen Energie der Kohle.

Die nützlichste Form der Energie ist, wie bekannt, die elektrische Energie, weil sie sich unter verhältnismäßig geringem Verluste (weniger als 5%) nahezu in alle für uns brauchbaren Formen der Energie umsetzen läßt. Leider sind wir heutzutage genötigt, diese elektrische Energie fast ausschließlich mit Hilfe der Dynamomaschinen zu erzeugen, welche vermittelst nicht ekonomischer Dampfmaschinen betrieben werden müssen. Seit langem trägt man Sorge, diesem Übelstand auf irgend eine Art abzuwehren.

Schon früher kam man auf den Gedanken, die chemische Energie direkt d. h. ohne Vermittlung der Dampfmaschinen in elektrische zu verwandeln. Dies kann mit Hilfe der galvanischen Elemente erreicht werden; so z. B. erhalten wir im Daniell'schen Elemente infolge des positiven Temperaturkoeffizienten  $\frac{dE}{dT}$  sogar mehr elektrischer Ener-

gie, als wir an chemischer verlieren. Es walten aber viele Gründe ob, die in eine solche Ausbeutung der chemischen Energie in großem Maßstab in der Praxis unmöglich machen Fürs erste bewirkt der innere Widerstand des Elementes, daß man den Elementen sehr große Dimensionen würde verleihen müssen, um dem Wärmeverluste im Innern der Elemente zu steuern; die großen Dimensionen würden aber große Unbequemlichkeiten und ungeheuerere Kosten zur Folge haben Ferner wird im Daniell'schen Elemente das Zink verbraucht, und zwar in dem Maße, daß eine Kilowattstunde wenigstens 1·8 kg. Zink erfordert; wenn wir nun in Rücksicht ziehen, daß bei der Anwendung von Dynamomaschinen für eine Kilowattstunde 1·6 kg Kohle erforderlich sind, welches Material über 50 mal billiger ist als Zink, so muß ieder ohne Vorbehalt zustimmen, daß es geradezu lächerlich wäre, elektrische Energie in großer Masse mit Hilfe der galvanischen Elemente zu erzeugen.

Eine solche Erzeugung würde indessen ganz entschieden den glänzendsten Erfolg erzielen, wenn es je gelingen sollte, chemische Energie der Kohle und nicht des Zinks, oder irgend eines andern teuren Materials in elektrische Energie zu verwandeln. Dies ist das Problem, welches von Ostwald berührt worden ist. Es leuchtet ein, daß, wenn die Technik diese von der Wissenschaft aufgeworfene Idee in Tat verwandeln könnte, sie einen Triumph feiern würde, durch den sogar die Erfindung der Dampfmaschine ihre ganze Bedeutung einbüßen müßte. Ostwald versuchte ein solches „Zukunftselement“ in der Form einer Art von Gaselementen herzustellen; aber alle Versuche und Bemühungen sind bis zum heutigen Tage erfolglos geblieben; das Vermögen, aus der chemischen Energie der Kohle unmittelbar elektrische Energie zu erzeugen, bleibt noch immer ein ungelöstes Geheimnis, dessen Schleier noch nicht gelüftet ist, und es wird vielleicht noch lange dauern, bis man es der Natur ablauscht.

Jedenfalls ist dies eine für die Zukunft offene Frage; die Zukunft aber lächelt diesem wie so manchem Rätsel mit phinxhaften Gesicht entgegen.

*Lwów im Mai, 1904.*

**Władysław Żłobicki.**



# SCHULNACHRICHTEN.

## 1. Personalstand des Lehrkörpers

am Schlusse des Schuljahres 1904

(in alphabetischer Ordnung).

### A) Für obligate Lehrgegenstände.

#### Direktor.

1. *Wolff Emanuel*, k. k. Regierungsrat (VI. Rangskl.), Ehrenbürger der Stadt Kolomea.

#### Professoren und Lehrer:

1. *Blatt Gerson*, Dr. Phil., Professor der VIII. Rangskl., Mitglied der anthropol. Komiss. der Akademie der Wiss. in Krakau, Dozent an der Universität, Ord. der V. Kl., lehrte Lat. in der V. Kl., Griechisch in der V. und VIII. Kl., wöchentlich 16 St.
2. *v. Bogusz Michael*, Prof. der VII. Rangsklasse, Ordin. der IV. b. Kl., lehrte Lat. in der IV. b. Griechisch in der III. a. und VI. Kl., wöchentlich 16 St.
3. *Bromberg Siegmund*, Lehrsupplent, Leiter der M. Bernstein'schen isr. Fortbildungs-Schule, Ord. d. III. a. Kl., lehrte Deutsch in d. I. b., II. a., III. a., und IV. a. Kl., wöchentlich 17 St.
4. *Gruszkiewicz Theophil*, Prof. d. VII. Rangsklasse, lehrte Ruth. in d. Vorb., I. IV., V., VI., VII. und VIII. Kl., wöchentlich 21 St.
5. *Hausner Bernhard*, Dr. Phil., Lehrsupplent, lehrte mosaische Religion in der Vorb. Kl. und I. - VIII. Kl., wöchentlich 18 St.
6. *Jurema Gregor*, griech.-kath. Weltpriester, Prof. der VIII. Rangskl., lehrte gr. kath. Rel. in allen acht Klassen und d. Vorb. Kl., wöch. 18 St.

7. *Józefowicz Felix Ritter v.*, röm.-kath. Weltpriester, Prof. der VIII Rangskl., lehrte röm.-kat. Rel. in allen acht Klassen und in der Vorb.-Kl., wöchentlich 18 St.
8. *v. Kąsinowski Bronislaus*, Prof., lehrte Polnisch in der III. a., IV. a, V., VI., VII. und VIII. Kl., wöch. 18 St.
9. *Kossowski Stanislaus*, Lehrsupplent, Ord. der II. b. Kl., lehrte Lat. in d. II. b., Griech. in d. IV. a., Poln. in d. II. b. und IV. b. Kl., wöchentlich 18 St.
10. *Lettner Gustav*, k. k. Prof., Ord. der II. a. Kl., Kustos der Schülerbibliothek, lehrte Lat. in d. II. a. und VI., Griech. in der IV. b. Kl., wöchentl. 18 St.
11. *Lewicki Stanislaus*, k. u. k. Leutnant in der Reserve, Lehrsupplent, Leiter der Jugendspiele, Kustos der Schülerlade, Ord. der Vorb. Kl., lehrte Latein. in der I. a., Deutsch in der Vorb. Kl. und Poln. in der II. a. Kl., wöchentl. 21 St.
12. *Merwin Berthold*, Lehrsupplent, Ord. d. I. a., lehrte Deutsch in d. I. a, II. b., Gesch. und Geogr. in d. I. a, II, a., und III. a. Kl., wöchentlich 18 St.
13. *Nacher Theodor*, Dr. Phil., k. u. k. Oberleutnant der nicht aktiven Landwehr, Besitzer der Kriegsmedaille, Ordin. der VI. Kl., lehrte Geschichte und Geographie in d. I. b., II. b., IV. a., VI. und VIII. Kl., wöchentlich 18 St.
14. *Ogórek Josef*, Dr. Phil., Prof. der VIII. Rangskl., Ordin. der VIII. Kl., lehrte Lat. in d. VII. und VIII. Kl., Griech. in der III. b. Kl., wöchentlich 15. St.
15. *Pleszkiewicz Nikolaus*, Prof. d. VIII. Rangskl., lehrte Math. in d. III. a., V., und VII., Physik in IV. a., b. und VIII. Kl., wöchentlich 19 St.
16. *Podkowicz Stanislaus*, Lehrsupplent, Ord. der I. b. Kl., lehrte Lat. in der I. b, Ruthenisch in der II. und III., Mathem. in der Vorb. Kl., wöchentlich 17 St.
17. *Resl Wladimir*, Prof. der VII. Rangskl., Lehrer d. Stenographie an d. Univers., Kustos der Lehrerbibliothek, des archaeolog. und Programmenkabinetts, Ordin. d. IV. a., lehrte Lat. in d. III. a. und IV. a., Griech. in VII., Kalligr. in der Vorb.-Kl., wöchentl. 18 St.
18. *Skobielski Peter*, Prof. d. VIII. Rangskl., dem V. Gymnasium zur Dienstleistung zugewiesen.
19. *Sywołak Nikolaus*, Prof. der VII. Rangskl., Kustos des physikalischen Kabinetts, lehrte Math. in der III. b., IV. a, b., VI. VIII. und Phys. in der VII. Kl., wöchentl. 17 St.



20. *Wajgiel Leopold*, Prof. der VII. Rangskl., Ehrenbürger der Stadt Kolomea, Kustos des Naturalienkabinetts, lehrte Mathem. in der II. b., Naturg. in I. a. b., II. a. b., III. a. b., V. und VI. Kl., wöchentl. 18 Stunden.
21. *v. Warmski Miecislau*s, Dr. Phil. Prof. der VIII. Rangskl., Kustos des geograph. Kabinetts. Ord. d. VII. Kl., lehrte Gesch. und Geogr. in d. III. b., IV. b., V. u. VII., Philos. Propaed. in d. VII. u. VIII. Kl., wöchentl. 17 St.
22. *Wilusz Valerian*, Lehrsupplent, Ord. d. III. b. Kl., lehrte Lat. in d. III. b., Polnisch in d. Vorb. Kl., I. a. und b. Kl. wöchentl. 18 St.
23. *Zpper Albert*, Dr. Phil., Prof. der VIII. Rangskl., Ehrenmitglied der Grillparzergesellschaft in Wien, Lektor d. deutschen Sprache und Litter. an der techn. Hochschule, lehrte Deutsch in IV. b. u. V. bis VIII. Kl., wöchentl. 15 St.
24. *Żłobicki Ladislaus*, Assistent für Physik an der Universität, Lehrsupplent, lehrte Mathematik in der I. a., b. und II. a. Kl., wöchentl. 9 St.

#### Hilfslehrer.

1. *Labsik Johann*, evangel. Pfarrer, erteilte den evangelischen Religionsunterricht, wöchentl. 4 St.

#### B) Für nichtobligate Gegenstände.

1. *Dykas Thomas*, Bildhauer, lehrte Freihandzeichnen, wöchentl. 6 Stunden.
2. *Kropiwnicki Franz*, lehrte französische Sprache, wöchentl. 4 St.
3. *Lewicki Stanislaus*, w. o., lehrte Kalligr. in d. I. und II. Kl. wöchentl. 2 St.
4. *Merwin Berthold*, w. o., lehrte Landesgeschichte in der III. a. Kl., wöchentl. 1 St.
5. *Nacher Theodor*, w. o., lehrte Landesgeschichte in der IV. a. Kl., wöchentl. 1 St.
6. *Naganowski Edmund*, lehrte englische Sprache, wöchentl. 2 St.
7. *Resl Wladimir*, w. o., lehrte Stenographie, wöchentl. 2 St.
8. *Signio Marian*, Chormeister, Gesangs- und Klavier-Lehrer, leitete den Gesangsunterricht, wöchentl. 4 St.
9. *v. Warmski Miecislau*s, w. o., lehrte Landesgeschichte in d. III. b., IV. b. und VII. Kl., wöchentl. 4 St.

## Veränderungen im Lehrkörper.

1. *v. Kąsinowski Bronislaus*, Prof. in Przemyśl, wurde mit D. v. 23. Juni 1903, Z. 16700 in bish. Eigenschaft hierher versetzt.
2. *Nacher Theodor*, Dr Phil., Prof. in Brzeżany, wurde in gleicher Eigenschaft mit D. v. 24. Aug. 1903 Z. 28392, hierher versetzt.
3. *Podkowicz Stanislaus*, mit D. v. 10. Sept. Z. 31747 vom IV. Gymn. als Lehrsuppl. hierher versetzt.
4. *Pyszkowski Johann*, wurde mit D. v. 23. Juni 1903 Z. 16700 zum wirkl. Lehrer in Brody ernannt.
5. *Skobielski Peter*, Prof. d. VIII Rangskl. am hies. Gymn., wurde mit D. v. 9. Sept. 1903 Z. 454 aus dienstl. Rücksichten dem V. Gymn. hier auf die Dauer eines Jahres zugewiesen
6. *Żłobicki Ladislaus*, Assistent für Physik an der Universität, wurde mit D. v. 8. Aug. 1903 Z. 22739 zum Lehrsuppl. hier ernannt.



## II. Lehrplan.

### Erste Klasse

in zwei Abteilungen.

Religion 2 Stunden wöch. Katholische Glaubens und Sittenlehre nach dem großen Katechismus der katholischen Religion. (Mit Approbation des österreichischen Gesamtepiskopates vom 9. April 1894. Wien.), für gr. kath. Schüler nach Toroński.

Latein. 8 St. Formenlehre der wichtigsten regelmäßigen Flexionen mit entsprechenden Übungen Allwöchentlich eine halbstündige Komposition.

Deutsch. 4 St. wöch., Syntax des einfachen Satzes. Empirische Erklärung der Elemente des zusammengezogenen und zusammengesetzten Satzes. Formenlehre parallel mit dem Unterricht im Latein. Übungen in der Orthographie. Lesen, Memorieren und Vortragen poet. und pros. Stücke. Übungen in der Orthographie. Monatlich 4 Aufgaben.

Polnisch, 3 St. wöch. Syntax des einf. Satzes: Kongruenz; die wichtigsten Nebensätze; der elementare Teil der Lehre vom Nomen und Verbum. Die wichtigsten Interpunktionen, Lesen, Memorieren und Vortragen poetischer und prosaischer Stücke. Übungen in der Orthographie. Monatlich 4 Aufgaben.

Ruthenisch, 3 St. wöch. Grammatik, Lesen und sonstige Übungen wie im Polnischen.

Geographie. 3 Stunden wöch. Anschauliche Vermittlung der geogr. Grundvorstellungen, die Tagesbahnen der Sonne in Bezug auf den Wohnort in verschiedenen Jahreszeiten; Orientierung in der wirk. Umgebung, auf der Karte und am Globus. Erklärung der Beleuchtungs- u. Erwärmungsverhältnisse innerhalb der Heimat im Verlaufe eines Jahres, so weit sie von der Tageslänge und der Sonnenhöhe abhängen. Hauptformen des Festen und Flüssigen in ihrer Verteilung auf der Erde, so wie die bedeutendsten Staaten und Städte bei steter Übung im Kartenlesen. Versuche im Zeichnen der einfachsten geographischen Objekte.

Mathematik, 3 St. wöch. Das dekadische Zahlensystem. Römische Zahlzeichen. Die vier Operationen mit unbenannten und einfach ben. ganzen und Dezimalzahlen. Das metrische Maß- und Gewichtssystem. Rechnen mit einfach benannten Zahlen. Die einfachsten Vorübungen für das Rechnen mit gemeinen Brüchen einschließlich des Aufsuchens des gemeinschaftl. Maßes und Vielfachen. Im 2. Sem. Geometrische Anschauungslehre: Die Grundgebilde: Gerade, Kreis, Winkel und Parallelen. Die einfachsten Eigenschaften des Dreieckes.

Naturgeschichte. 2 St. wöch. Die ersten 6 Monate: Tierreich, Säugetiere und Insekten in entsprechender Auswahl. Die vier letzten Monate: Pflanzenreich: Die Samenpflanzen verschiedener Ordnungen, Beobachtung und Beschreibung der wichtigsten Merkmale derselben.

## **Zweite Klasse**

### **in zwei Abteilungen.**

Religion, 2 St. wöch. Geschichte der Offenbarung des alten Bundes für röm. kath. Schüler nach Dąbrowski, (für die Deutschen nach Dr. Fischer), für griech. kath. Schüler nach Toroński.

Latein, 8 St. wöch. Formenlehre der selteneren und unregelmäßigen Flexionen mit entsprechenden Übungen. Monatlich 2 Aufgaben und 2 Kompositionen.

Deutsch, 4 St. wöch. Ergänzung der Formenlehre, Lehre vom zusammengesetzten Satze. Lektüre wie in der I. Kl. Praktische Übungen in der Interpunktion. Monatlich 2 Aufgaben.

Polnisch, 3 St. wöch. Ergänzung der Lehre von den einzelnen Redeteilen und der elementare Teil der Lehre vom zusammengesetzten Satze Lesen, Memorieren, Vortragen aus dem Lesebuche. Orthographische Übungen. Monatlich 3 Aufgaben.

Ruthenisch, 3 St. wöch. Grammatik und sonstige Übungen wie in der I. Kl. Monatlich 3 Aufgaben.

Geschichte u. Geographie, 4 St. wöch. A) Geographie, 2 St. wöchentl. Asien und Afrika nach Lage und Umriß, in oro-hydro-, und topograph. Hinsicht. Die klimat. Zustände erklärt aus den Stellungen den Sonnenbahn zu verschiedenen Horizonten im Zusammenhang mit der Vegetation, den Produkten und der Beschäftigung der Völker an einzelnen Beispielen zu erläutern. Europa nach Umriß, Relief und Bewässerung, Süd- und West-Europa. Kartenskizzen, B) Geschichte, 2 St. wöch. Altertum, Sagen. Die wichtigsten Personen und Begebenheiten hauptsächlich aus der Geschichte der Griechen und Römer.

Mathematik, 3 St. wöch. Arithmetik: Erweiterte Übungen über Maße und Vielfache. zusammenhängende Darstellung und Durchübung der Bruchrechnung. Verwandlung von Dezimalbrüchen in gemeine und umgekehrt. Die Hauptsätze über Verhältnisse und Proportionen. Die einfache Regeldetri mit Anwendung der Proportionen und der Schlußrechnung. Die Prozent- und einf. Zinsenrechnung. Geometrie: Strecken- und Winkelsymmetrale, Kongruenz des Dreieckes nebst Anwendungen. Die wichtigsten Eigenschaften des Kreises, der Vierecke und Vielecke.

Naturgeschichte, 2 St. wöch. Die ersten 6 Monate, Zoologie: Vögel, einige Reptilien, Amphibien und Fische. Einige Formen aus den übrigen Abteilungen der wirbellosen Tiere. Dann Botanik: Fortsetzung des Unterrichtes der I. Klasse durch Vorführung anderer Samenpflanzen und durch Anleitung zu ihrer systematischen Gruppierung. Einige Sporenpflanzen.

### **Dritte Klasse**

**in zwei Abteilungen.**

Religion, 2 St. wöch. Geschichte der Offenbarung des neuen Bundes, für röm. kath. Schüler nach Dąbrowski, (für Deutsche nach Dr. Fischer), für griech. kath. Schüler nach Toroński,

- Latein, 6 St. wöch. Syntax: Die Kasuslehre u. Präpositionen mit entspr. Übungen. Cornelius Nepos., Milt., Themist., Aristid., Cim., Epam., Pelop., Agesilaus. Monatlich 3 Aufgaben.
- Griechisch, 5 St. wöch. Die regelmäßige Formenlehre der Nomina und Verba bis zu den Verbis auf *μι* mit entspr. Übungen. Von November an monatlich 3 Aufgaben.
- Deutsch, 3 St. wöch. Systematischer Unterricht in der Formen- und Kasuslehre mit Berücksichtigung der Bedeutungslehre. Lektüre, Memorieren, Vortragen und Erklärung einzelner Lestücke, Monatl. 2 Aufgaben.
- Polnisch, 3 St. wöch. Kasuslehre, Deklination der Nomina. Partikeln. Lesen, sachliche und stilistische Erläuterungen, biographische Notizen, Memorieren, Vortragen. Monatlich 2 Aufgab.
- Ruthenisch, 3 St. wöch. Deklination der Nomina und die Kasuslehre. Lektüre mit sprachlichen und sachlichen Erklärungen, Memorieren und Vortragen. Monatl. 2 Aufgaben.
- Geschichte und Geographie, 3 St. wöch. A) Geographie: Mittel-, Nord- und Ost-Europa (mit Ausschluß der österr.-ungar. Monarchie), Amerika und Australien. Kartenskizzen. B) Geschichte: Mittelalter, die wichtigsten Personen und Begebenheiten mit besonderer Rücksicht auf die österr.-ungar. Monarchie.
- Mathematik, 3 St. wöch. Arithm.: Die vier Grundoperationen mit ganzen und gebroch. allgem. Zahlen Quadrieren u. Ausziehen der Quadratwurzel im Zusammenhange mit den geometrischen Rechnungen. Unvollständige Zahlen, abgek. Multiplikation und Division. Geometrie: Einf. Fälle der Vergleichung, Verwandlung und Teilung der Figuren. Längen- und Flächenmessung. Pythagor. Lehrsatz auf Grund der einfachsten Beweise. Das Wichtigste über die Ähnlichkeit geometrischer Gebilde
- Naturwissenschaften, 2 St. wöch. I. Sem. Physik. Vorbegriffe, Wärmelehre Chemie. II. Sem. Mineralogie: Beschreibung einer Anzahl der wichtigsten und verbreitetsten Mineralarten ohne besondere Rücksicht auf Systematik. Gewöhnlichste Gesteinsformen.

### **Vierte Klasse**

#### **i n z w e i A b t e i l u n g e n .**

- Religion, 2 St. wöch. Erklärung der Gebräuche und Ceremonien der kath. Kirche für röm. kath. Schüler nach Dr. Jougan (für die Deutschen nach Fischer), für griech. kath. nach Toron'ski.

- Latein, 6 St. wöch. Eigentümlichkeiten im Gebrauche der Nomina und Pronomina, die Tempus- und Moduslehre, Lektüre: Caesar de bell. gall. I., II., VI., privatim I. IV. Ovid eine Auswahl aus dem Metamorphosen. Aufgaben wie in der III. Kl.
- Griechisch, 3 St. wöch. Fortsetzung der Formenlehre. Verba in  $\mu$ . Die wichtigsten Regeln der Syntax. Monatl. 2 Aufgaben.
- Deutsch, 3 St. wöch. Syntax des zusammengesetzten Satzes. Elemente des Versbaues. Lektüre wie in der III. Kl. Memorieren, Vortragen. Monatl. 2 Aufgaben.
- Polnisch, 3 St. wöch. Konjugation. Lehre vom zusammengesetzten Satze, von der Periode und die Verslehre, Lektüre wie in der III. Kl. Memorieren, Vortragen. Monatlich 2 Aufgaben.
- Ruthenisch, 3 St. wöch. Grammatik und sonstige Übungen wie im Polnischen.
- Geschichte und Geographie, 4 St. wöch. Neuzeit, die Geschichte der österr. ungar. Monarchie bildet den Hauptinhalt des Unterrichts. Physikalische und politische Geographie der österreichisch-ungarischen Monarchie mit Ausschluß der statistischen Theile bei eingehender Beachtung der Produkte, der Beschäftigung, des Verkehrs und der Kulturverhältnisse der Völker. Kartenskizzen.
- Mathematik, 3 St. wöch. Arith.: Die Lehre von den Gleichungen ersten Grades mit einer und mit mehreren Unbekannten und von solchen reinen Gleichungen zweiten und dritten Grades, welche bei den geometrischen Rechnungen vorkommen. Im Zusammenhange mit den letzteren Kubieren und Ausziehen der Kubikwurzel. Die zusammengesetzte Regeldetri, die Teilregel, die Zinseszinsrechnung. Geometrie: Gegenseitige Lage von Geraden und Ebenen. Die körperliche Ecke. Hauptarten der Körper. Einfachste Fälle der Oberflächen- und Rauminhaltsberechnung.
- Physik, 3 St. wöch. Mechanik, Akustik, Magnetismus, Elektrizität, Optik und Elemente der Astronomie.

### **Fünfte Klasse.**

- Religion, 2 St. wöch. Dogmatik nach Wappler-Swisterski I. Theil, für gr. kath. Schüler nach Wappler-Toroński I. Theil.
- Latein, 6 St. wöch. Wiederholung der Syntax nebst stilistischen Übungen. Lektüre Liv. l. I. u. XXI (Auswahl). Aus Ovid eine Auswahl aus den Metamorphosen, Fasten und Epistulis ex Ponto. Privatlektüre. Monatlich 1 Aufgabe.

Griechisch, 5 St. wöch. Aus der Grammatik die Kasuslehre: Xenoph. Anab. I. I. III. privatim V., und Homers Ilias I. u. VI., privatim II. Monatlich 1 Schulaufg.

Deutsch, 3 St. wöch. Lektüre und Erklärung ausgewählter Musterstücke, Grundzüge der Poesie und Prosa. Ästhetische und stilistische Erläuterungen, Memorieren, Vortragen. Alle 3 Wochen abwechselnd 1 Schul- und Haus-Aufgabe.

Polnisch, 3 St. wöch. Lektüre ausgewählter Musterstücke, Erklärung von Tropen und Figuren nebst Theorie der Poesie und Prosa und biograph. Notizen. Mickiewicz, Pan Tadeusz und Fredro's Zemsta. Memorieren, Vortragen. Aufg. wie im Deutschen.

Ruthenisch, 3 St. wöch. Lektüre ausgewählter Musterstücke nach Łuczakowski. Aufgaben wie im Deutschen.

Geschichte und Geographie, 3 St. wöch. Geschichte des Altertums bis 133 v. Chr. und einschlägige Geographie.

Mathematik, 4 St. wöch. Arithm. Begriff der Zahlen Die vier Grundrechnungen mit absoluten und algebraischen Ausdrücken, Zahlensysteme, Teilbarkeit der Zahlen. Theorie der Brüche. Proportionen. Gleichungen des ersten Grades mit einer und mehreren Unbekannten. Geometrie: Planimetrie. Monatlich 1 Schulaufgabe.

Naturgeschichte, 2 St. wöch. I. Sem. Mineralogie: morphologische physikalische, chemische Kennzeichen und systematische Übersicht der Mineralien. Kurze Skizze über die Entwicklung der Erde. II. Sem. Botanik: Phytotomie, Phytochemie, Organographie, systematische Übersicht des Pflanzenreiches

### **Sechste Klasse.**

Religion 2 St. wöch. Besondere Glaubenslehre nach Jachimowski II. Th. für gr. kath. Schüler Dogmatik nach Wappler-Peiesz II. Th.

Latein, 6 St. wöch. Wiederholung der Syntax nebst stilistischen Übungen wie in der V Klasse. Lektüre: Sall. Jugurth., Verg. Ecl. I V., eine Auswahl aus Georg. Aen. I. Cic. in Catilinam I, Privatlektüre. Monatl. 1 Schulaufgabe.

Griechisch, 5 St. wöch. Grammatik: Tempus- u. Moduslehre. Lektüre: Homeri Ilias VI., XI., XVI., XXIV. privatim. XIX., XX. Xenoph. Anab. VI. Herodot lib. IX Monatl. 1 Schulaufg.

Deutsch, 2 St. wöch. Literaturgeschichte bis Lessing. Lektüre und Erklärung der Musterstücke aus dem Lesebuche. Außerdem wurde gelesen: Lessings „Minna von Barnhelm“ und „Emilia Galotti“. Alle 3 Wochen abwechselnd 1 Schul- und Hausaufgabe.

Polnisch, 3 St. wöch. Lektüre ausgewählter Musterstücke mit literarhistorischen Erklärungen bis Ende des XVIII. Jahrh. Obligate Hauslektüre: Sienkiewicz, Trilogie; Pasek: Pamiętniki; Niemcewicz: Powrót posła. Memorieren, Vortragen, Aufgaben wie in der V. Klasse.

Ruthenisch, 3 St. wöch. Nach der Chrestomathie von Ogonowski die wichtigsten Schriftdenkmäler des X. XVIII. Jahrhunderts nach Voranschickung entsprechender literarhistorischer Notizen und Erläuterungen. Aufg. wie in Deutschen.

Geschichte und Geographie, 4 St. wöch. Schluß der römischen Geschichte. Geschichte des Mittelalters und der Neuzeit bis 1618. E. Einschlägige Geographie.

Mathematik, 3 St. wöch. Arithm.: Potenzen, Wurzeln. Logarithmen und Gleichungen des zweiten Grades mit einer Unbekannten. Geometrie: Stereometrie, Trigonometrie bis zur Auflösung schiefwinkliger Dreiecke. Aufgaben wie in der V. Klasse.

Naturgeschichte, 2 St. wöch. Zoologie: Allgemeine Einleitung. Die Systeme der Bedeckungs-, Bewegungs-, Verdauungs-, Blutumlaufs-, Atmungs-Nerven- und Sinnes-Organe. Systematische Übersicht der gesamten Tierreiches. Eingehendere Betrachtung der Wirbellosen.

### **Siebente Klasse.**

Religion, 2 St. wöch. Die katholische Sittenlehre, für röm. kath. Schüler nach Dr. Martin-Solecki, für griech. kath. Schüler nach Wappler-Piórko.

Latein, 5 St. wöch. Die Lehre vom Gebrauche der Tempora, Modi, Participia Gerundia und Supina, gelegentlich wiederholt. Lektüre: Cicero, pro Sulla, Archia, De officiis (Auswahl); (privatim Phil. II.). Verg. Aen. IV. VI. VII. IX. (Auswahl, privatim X. XII.) Aufg. wie in d. V. Klasse.

Griechisch, 4 St. wöch. Demosth. Olynth. 1. 2. 3. privatim περί εὐφροσύνης: Homer, Odyssee I. 1—95. VI., X., XI., XVI., XXI. privatim XII. Aufgaben wie in d. V. Kl.

Deutsch, 3 St. wöch. Literaturgeschichte von Herder bis zu Schillers Tode und Lektüre ausgewählter Proben nach dem Lese-



buche. Außerdem wurden gelesen: Shakespeares „Julius Cäsar“, Goethes „Götz“, „Clavigo“, „Iphigenie auf Tauris“, „Egmont“, Schillers „Jungfrau von Orleans“ und „Maria Stuart“. Allmonatlich abwechselnd 1 Schul- und Haus-Aufg.

Polnisch, 3 St. wöch. Lektüre ausgewählter Musterstücke mit literarhistorischen Bemerkungen bis Slowacki incl. Wiesław, Grażyna und Pan Tadeusz (als Wiederholungslektüre): Konrad Wallenrod, Marya, Balladyna, Lilla Weneda, Śluby Panieńskie, Kollokacya, Spekulant, Aufgaben wie im Deutschen.

Ruthenisch, 3 St. wöch. Lektüre aus dem Lesebuche von Barwiński: „Volksliteratur“ und „Auserlesene Proben der ukrainisch-ruthenischen Nationalliteratur des XIX. Jahrh. I. Teil“ mit Erklärungen und den daran sich knüpfenden literarhistorischen Notizen. Aufgaben wie im Deutschen.

Geschichte und Geographie, 3 St. wöch. Geschichte der Neuzeit. Einschlägige Geographie

Mathematik, 3 St. wöch. Arithm: Gleichungen des II. u. höheren Grades mit einer und mehreren Unbekannten, Exponentialgleichungen, unbestimmte Gleichungen, Progressionen, Zinseszinsrechnung, Kombinationslehre und binomischer Lehrsatz. Geometrie: Beendigung der Trigonometrie und analytische Geometrie.

Physik, 3 St. wöch. Allgemeine Eigenschaften und äußere Verschiedenheit der Körper. Mechanik der festen, tropfbarflüssigen und gasförmigen Körper. Wärmehlehre und Chemie.

Philosophische Propädeutik, 2 St. wöch. Propädeutische Logik.

### **Achte Klasse.**

Religion, 2 St. wöch. Geschichte der katholischen Kirche für röm. kath. Schüler nach P. Meinrad Bader (6. Aufl. 1904), für gr. kath. Schüler nach Wappler-Stefanowicz.

Latein, 5 St. wöch. Lektüre: Horaz: Auswahl von Oden und Epoden, Satiren und Episteln. Tacit. Germ. (1–27), Annal. I. III. (Auswahl). Privatim. Dialog., Hist. I. IV. (Auswahl). Aufg. wie in d. V. Kl.

Griechisch, 5 St. wöch., Plato, Apologie, Krito, privatim. Protagoras, Soph. Philoktetes Aufg. wie in d. V. Kl.

Deutsch, 3 St. wöch. Literaturgeschichte: Goethe nach Schillers Tode, die Romantiker, Deutsche Literatur in Österreich, Lektüre ausgewählter Proben aus dem Lesebuche. Außerdem

wurden gelesen: Goethes „Hermann und Dorothea“, Schillers „Braut von Messina“, „Wilhelm Tell“ und „Grillparzers „Ottokar“, „Traum ein Leben“ und „Weh dem, der lügt“. Aufgaben wie in d. VII. Kl.

Polnisch, 3 St. wöch. Literatur des XIX. Jahrhunderts (Fortsetzung.) Krasziński: Irydyon und Nieboska komedya, Szajnocha: Mściel; außerdem Lektüre von Musterstücken aus dem Lesebuche mit ästhetischen und literarhistorischen Erläuterungen. Systematische Wiederholungen aus dem Pensum der VI. und VII. Kl. Schriftl. Aufg wie im Deutschen.

Ruthenisch, 3 t. wöch. Lektüre der in dem Lesebuche von Barwiński „Auserlesene Proben der ukrainisch-ruthenischen Nationalliteratur des XIX. Jahrh. II. Teil“ enthaltenen Musterstücke mit sprachlichen und sachlichen Erklärungen in Verbindung mit literarhistorischen Notizen. Aufg. wie im Deutschen.

Geschichte: Im 1. Sem. Geschichte der österreichisch-ungarischen Monarchie; im 2 Sem. 2 St., Geographie und Statistik des österreichischen Kaiserstaates, 1 St., Wiederholung einzelner Partien der griechischen und römischen Geschichte.

Mathematik, 2 St. wöch. Wiederholung der Elementarmathematik, Übungsaufgaben.

Physik, 2 St. wöch. Wellenlehre, Akustik, Magnetismus, Elektrizität, Optik und Elemente der Astronomie.

Philosophische Propädeutik, 2 St. wöch. Empirische Psychologie.

### **Vorbereitungs-Klasse-**

Religion, 2 St. wöch. Das Wichtigste aus dem großen Katechismus der katholischen Religion mit Berücksichtigung der Biblischen Geschichte: für die röm. kath. Schüler nach dem Katechismus, für die griech. kath. Schüler nach Deharbe-Toroński.

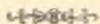
Deutsch, 10 St. wöch. Das Wichtigste aus der Formen- und Satzlehre nach dem Anhang zu dem Übungsbuche von German und Petelenz. T. I. Lesen, Gespräche nach dem Übungsbuche. Erzählungen kleiner Fabeln und Memorieren derselben aus dem III. Teile des Lesebuches für deutsche Volksschulen von Ullrich, Ernst und Branky. Wöchentlich eine orthographische Übung.

Polnisch, 3 St. wöch. Einübung der Formen. Der enge und erweiterte Satz nach der Grammatik von Konarski. Lesen und Nacherzählen. Vortragen kleiner poetischer und prosaischer Stücke aus dem Lesebuche für die IV. Klasse der Volksschulen. Jede Woche ein Diktando und ein grammatische Hausübung.

Ruthenisch, 3 St. wöch. Grammatik nach Ogonowski-Kocowski: Begriff der Redetheile. Deklination und Konjugation. Das Wichtigste vom einfachen Satze. Lesen in steter Verbindung mit grammatischer Analyse. Nacherzählen und Memorieren kurzer poetischer und prosaischer Stücke aus dem vorge-schriebenen ruthenischen Lesebuche. Jede Woch eine Diktando.

Rechnen, 3 St. wöch. Nach Močniks Lehrbuch der Arithmetik für Unter-Gymn. I. Abt. Begriff und Bedeutung der Zahlen und Ziffern. Richtiges Aufschreiben von zwei- und drei- bis neun-ziffrigen Zahlen. Kopfrechnen. Die vier Hauptrechnungsarten mit ganzen besonderen Zahlen. Aufschreiben und Lesen der Dezimalzahlen.

Kalligraphie, 2 St. wöch. (als obligater Gegenstand). Deutsche und polnische Kurrentschrift nach M. Greiners und W. Nowickis Schulheften.



### III. Themen zu den schriftlichen Aufsätzen.

#### A). In deutscher Sprache.

##### V. Klasse.

1. Das Wagenrennen zu Olympia. Auf Grund der Lektüre. Sch. 2. Nutzen des Holzes. H. 3. Welche Gedanken spricht Uhlant in „Tells Tod“ aus. 4. Das Sobieski-Denkmal in Lemberg. H. 5. Der Tod des Einsiedlers auf Salas y Gomez. Sch. 6. Ein Wintertag in der Stadt (auf dem Lande). H. 7. Der germanische Schwertertanz. Nach der Lektüre. Sch. 8. Besuch des Dzieduszyckischen Museums. H. 9. Was berichtet das Nibelungenlied über Rüdiger. Sch. 10. Unsere Osterbräuche. H. 11. Hüons Heimkehr. Nach „Oberon“. Sch. 12. Ein Ausflug. H. 13. Der Königsleutnant und Rat Goethe. Auf Grund der Lektüre. Sch. 14. Der Jahrmarkt auf dem Ausstellungsplatze. H.

## VI. Klasse.

1. Der Kilinskipark. H. 2. Die altnordische und die mittelhochdeutsche Gestalt der Nibelungensage, verglichen. Sch. 3. Man soll den Tag nicht vor dem Abend loben. Erzählung eigener Erfindung oder nach der Geschichte. H. 4. Minnesang und Meistersang. Vergleich Sch. 5. Mein Geburtsort. H. 6. Auf der Eisbahn. Schilderung. H. 7. Hektors Abschied von Andromache. Nach der griechische Leküre. Sch. 8. Klopstocks Herzensideal Auf Grund der gelesenen Oden. H. 9. Hüons Zweikampf mit Amory. Nach „Oberon“. Sch. 10. Baum und Mensch. Vergleich. H. 11. Gedankengang in der Ankündigung der „Hamburgischen Dramaturgie“. Sch. 12. Die Verdienste der Athener um die Besiegung der Perser. H. 13. Gedankengang von Akt I, Szene 5–7. in „Minna von Barnhelm“. Sch. 14. „Minna von Barnhelm“.

## VII. Klasse

1. Die Kolonisation im Altertum. H. 2. Gliederung und Gedankengang der großen Rede des Antonius in „Julius Caesar“. Sch. 3. Der peloponnesische und der dreißigjährige Krieg. Vergleich. H. 4. Der Höhepunkt der Handlung in Goethes „Clavigo“. Sch. 5. Was heute nicht geschieht, ist morgen nicht getan, und keinen Tag soll man verpassen. H. 6. Was bewundere ich an den alten Römern? H. 7. Bedeutung des Monologs des Orest in Goethes „Iphigenie“. Sch. 8. Wer ist ein Held? H. 9. Gedankengang und Idee in Schillers „Eleusischem Fest“. Sch. 10. Verhältnis von Schillers „Jungfrau von Orleans“ zur Geschichte. H.

## VIII. Klasse.

1. Was macht die Römer zu einem weltgeschichtlich bedeutenden Volke. H. 2. Bedeutung des V. Aktes von Schillers „Tell“. Sch. 3. Inwiefern gebührt der Poesie der oberste Rang unter den Künsten. H. 4. Der Schicksalsgedanke in Schillers „Braut von Messina“. Sch. 5. Was für Umstände berechtigen die Weltgeschichte, zwischen Mittelalter und Neuzeit eine Scheide zu ziehen. H. 6. Theater und Theaterwesen im alten Griechenland. Sch. 7. Charakteristik einer Person in Grillparzers „König Ottokars Glück und Ende“. Sch. 8. Die Idee in Grillparzers „Traum ein Leben“. Sch.

## B.) In polnischer Sprache.

### V. Klasse.

1. Bieg rzeki, a życie ludzkie, porównanie. (H.). 2. Podanie o Eneaszcu, według Liwiusza. (Sch.). 3. Soplicowo i jego okolice, opis obrazowy. (H.). 4. Bitwa pod Kunaxą, według Xenofonta. (Sch.). 5. Zdobywanie Jerozolimy, według Torkwata Tassa „Jerozolimy wyzwolonej“. (H.). 6. Śmierć Stolnika. (Sch.). 7. Pogrzeb bohaterów w Grecyi i na Litwie, opis porównawczy według Iliady i Grażyny. (H.). 8. Działanie wody na kuli ziemskiej; na podstawie nauki szkolnej. (H.). 9. Sen Xenofonta, według lektury szkolnej. (Sch.). 10. Wykazać, że główną myślą poematu „Wiesław“ są słowa: „Niebieska opieka tajnie nagradza uczynki człowieka“. (H.). 11. Życie i obowiązki latarnika, według now. Sienkiewicza. (Sch.). 12. Puszcza, opis obrazowy według P. Tadeusza i Sienkiewicza „Z puszczy Białowieskiej“. (H.). 13. Co skłoniło Mohorta do opuszczenia Litwy i zamieszkania na Ukrainie? (Sch.). 14. O obowiązkach prawego obywatela względem ojczyzny i społeczeństwa, według Skargi: „O miłości ojczyzny“. (H.).

### VI. Klasse.

1. Stan oświaty w Polsce za panowania pierwszych Jagiellonów. (H.). 2. O żywocie kłopotliwym, według poglądów Reya. (Sch.). 3. Żelazo i złoto, ich pożytek i szkodliwość dla ludzi. (H.). 4. Znaczenie miast w ustroju państwowym, według poglądów Górnickiego. (Sch.). 5. Którzy pisarze występują przeciw ujemnym wpływom panoszącego się w w. XVI. ziemianstwa i nawołują do ćwiczeń rycerskich? (H.). 6. Sprawa wydania Heleny w radzie trojańskiej, według „Odprawy“ Kochanowskiego. (Sch.). 7. Ogień jako dobroczyńca ludzkości. (H.). 8. Wielkość narodu rzymskiego w nieszczyście. (H.). 9. Rozwinąć myśl Skargi: „Gdzie serca różne, jako zgodna rada około ojczyzny być ma?“ (Sch.). 10. Co było przyczyną zastoju w literaturze polskiej na początku w. XVII. (H.). 11. W czym się ma ćwiczyć młodzież? na podstawie lektury kazania ks. Birkowskiego. (Sch.). 12. Życie na wsi w lecie; szkic obrazowy z uwzględnieniem sielanek Szymonowicza. (H.). 13. Krótka osnowa „Lamentu“ Starowolskiego. (Sch.). 14. Głosy nawołujące do naprawy Rzeczypospolitej w wieku XVIII. (H.).

### VII. Klasse.

1. Jak pojmuje Naruszewicz zadanie dziejopisarza narodowego? (H.). 2. Stanowisko Kniaźnina i Karpińskiego wśród poetów

okresu Stanisława Augusta. (Sch.). 3. Klasycyzm francuski, a romantyzm w świetle poglądów Morawskiego i Brodzińskiego. (H.). 4 Tarnowski i Kmita w „Barbarze” Felńskiego (Sch.). 5. Wiejskie swaty — z uwzględnieniem lektury szkolnej. (H.) 6. Grażyna i Aldona, dwa typy niewieściego bohaterstwa. (H.) 7. Stefan Batory, a Iwan Groźny w świetle prelekcji paryskich Mickiewicza. (Sch.). 8. Rozwinąć i uzasadnić myśl Słowackiego: „Nie czas żałować róż, gdy lasy płoną”. (H.) 9. Pierwszy dzień pobytu Odysseusza u Feaków. (Sch.). 10. Węzeł dramatyczny w „Ślubach Pannieńskich” Fredry. (H.).

### VIII. Klasse.

1 Pierwiastek gminny w Balladynie Słowackiego. (H.). 2. „Sperat infestis, metuit secundis alteram sortem bene praeparatum pectus”. (Sch.). 3. Irydyon w Katakombach. (H.). 4. Horacy jako satyryk. (Sch.). 5. Myśl przewodnia w „Kazaniu o pokucie” Ks. Kajsiewicza wobec poglądów wygłoszonych przez naszych poetów. (H.). 6 Posłannictwo Sokratesa w społeczeństwie greckiem w świetle Apologii Platńskiej (Sch) 7. Objaśnić teorię tragiczności wygłoszoną przez Kremera na przykładach z Szekspira i Sofoklesa. (Sch.). 8. Charakterystyka króla Jana Sobieskiego w świetle poglądów Helcla. (Sch.).

### C.) In ruthenischer Sprache.

#### V. Klasse.

1. Мій побут на feriaх. Н. 2. Провідна думка в I. кн. Гомерової Іліади. На основі рускої лектури. А. С. 3. Сліди Гомерової Одисеї VI. кн. в іділі Куліша „Орися”. Н. А. 4. Родинне жите в VI. кн. пісни Гомерової Одисеї. На основі рускої лектури. С. А. 5. Участь природи в пісни о борбі Ігоря з Половцями. На основі шкільної лектури. Н. А. 6. Битва під Кунаксою. На основі шкільної лектури. С. А. 7. Сіль, її добуване і ужиток. Н. А. 8. Основа поетичної повісти Шевченка: „Москалева Криниця”. С. А. 9. Становище Темістокля у війні Греків з Персами Після шкільної науки. Н. А. 10. Оповісти стародавну легенду: „Про черця, що жив 300 літ. С. А. 11. Опис весни і весняних робіт хлібороба. Н. А. 12. Дедал і Ікар. На основі лектури Овідія С. А. 13. Опис прогульки за Львів. Н. А. 14. Вибаги та клопоти Мартина в комедії Тобилевича: „Мартин Боруля”. С. А.

## VI. Klasse.

1. Огонь яко приятель і неприятель чоловіка. Н. 2. Судівництво в старинній Русі. На основі пам'ятника „Правда Руска“. S. A. 3. Правдивий приятель а облесник. Н. А. 4. Провідні думки в Мономаховім „Поученію дітям“. S. A. 5. Погляд на причини і наслідки суперництва Спартан з Атенцями. На підставі шкільного викладу. Н. А. 6. Опис Гробу Господнього. На основі рускої лектури. S. A. 7. На чім основуєть значіне Кароля Великого в історії всесвітній Н. А. 8. Хрещене Ольги і Володимира. Після Нестора S. A. 9. Уголь камінний і его значіне в промислі. Н. А. 10. Битва на Калці з Татарами. Після Волинсько-Галицкої літописи. S. A. 11. Огород і школа. Порівнане. Н. А. 12. Боротьба під Дубровним. Після шкільної лектури. S. A. 13. Вода годує, вода руйнує. Н. А. 14. Культурне значіне хрестних походів. S. A.

## VII. Klasse.

1. Хто рано встає, тому Бог дає. Н. А. 2. Провідні гадки в І. Олінтійській мові Демостена S. A. 3. Весна а молодість. Порівнане. Н. А. 4. Мітичний підклад українсько-руских обрядових пісень. S. A. 5. Ліси, їх краса і пожиток. Н. А. 6. Характеристика головних осіб в оперетці Котляревського „Наталка Полтавка“. S. A. 7. Малі почини провадять до великих наслідків. Доказати з природи і життя людей. Н. А. 8. Алегоричне значіне Казки Артемовського: „Пан та собака“. S. A. 9. Узасаднити правду, що містить ся в народній пословиці: „Пізнай себе — буде з тебе“. Н. А. 10. Провідні ідеї в приказках Гребінчиних. S. A.

## VIII. Klasse.

1. Похожієть і ріжниця літературної діяльності І. Котляревського і М. Пашкевича. Н. А. 2. Критично-естетичний розбір Шевченкової „Тополи“. S. A. 3. Середземне море і его світове значіне. Н. А. 4. Типи Запорожців в „Чорній Раді“. S. A. 5. Значіне рік для піднесеня культури. Н. А. 6. Характеристика Гальшки. На основі трагедії Огоновського. „Гальшка Острожска“. S. A. 7. Вірна дружба в Шілеровій „Порука“ і в повісті Федьковича: „Три як рідні брати“. S. A. 8. Значіне Рогніди для розвою акції в трагедії К. Устияновича „Ярополк І. Св'ятославич“. S. A.

## D) Themen zur schriftlichen Maturitätsprüfung im Maitermin.

Aus dem Lateinischen ins Deutsche: T. Livii, Ab Urbe condita, l. IX. c. 6. Primi consules prope seminudi . . . . . abiectioris animi visus esse

In das Lateinische: Knauth, Übungsstücke für Abiturienten, S. 12. „Sertorius“: Unter der großen Reihe . . . . . erfüllt werden.

Aus dem Griechischen ins Deutsche: Platonis Phaedon c. LXII. *Τούτων δὲ οὕτως πεφυκότων . . . . . ἰκανὸν ἐν τῷ παρόντι.*

In deutscher Sprache: Entdecken und Erfinden (Vergleich).

In polnischer Sprache: Ważniejsze wypadki na przełomie dziejów starożytnych i wieków średnich.

In ruthenischer Sprache: Значіне Панталеймона Куліша в літературі українсько-руській.

Aus der Mathematik:

$$1) \begin{aligned} (x + y)^2 + 5(x + y) &= 84 \\ x^2 + 3xy + 4y^2 &= 109. \end{aligned}$$

Wie viel Quadratmyriameter nimmt auf der Erde jede der gemäßigten Zonen ein, wenn der Radius der Erde  $r = 637$  m und die Schiefe der Ekliptik  $\varphi = 23^\circ 27' 30''$  beträgt?

Die Gerade  $4x - 3y = 6$  schneidet den Kreis  $x^2 + y^2 - 6x - 4y = 3$  in zwei Punkten; wie lang ist die Sehne, und wie groß ist der Flächeninhalt des Dreieckes, welches diese Sehne zur Basis hat, und dessen Scheitel im Koordinatenanfangspunkte liegt?

## IV. Vermehrung der Lehrmittelsammlungen.

### A) Bibliothek.

#### a) Lehrerbibliothek.

##### 1. Durch Schenkung.

1. Vom hoh. Ministerium f. Kult. und Unterr. Zeitschrift für deutsches Altertum und deutsche Literatur v. Schroeder u. Roethe XLVII. Bd. Berlin 1904. Weidmann. Jahresberichte des Wiener archäologischen Institutes. Vom hochlöbl. Landesausschusse: Pilat, Wiadomości statystyczne, tom XX. Lwów 1903. Von der Akademie der Wissenschaften in Krakau sämtliche im Jahre 1903 veröffentlichten Werke und Denkschriften. Vom h. Landeschulrate, Sprawozdanie c. k. Rady szkolnej; O stanie wychowania publicznego 1902/3.



## 2. Durch Kauf.

Zeitschriften: Literarisches Zentralblatt; Zeitschrift für österr. Gymnasien; Zeitschrift für den mathematischen Unterricht; Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht; Mayer-Wyde, österr. ungar. Revue; Frick und Gaudig, Lehrproben und Lehrgänge; Globus; Eos; Biblioteka warszawska; kwartalnik historyczny, Muzeum, czasopismo towarzystwa nauczycieli szkół wyższych; Misyje katolickie; Літературно-науковий Вісник; Verordnungsblatt des h. Ministeriums für Cultus und Unterricht; Gazeta Lwowska.

Werke: *Chamberlain*, die Grundlagen des XIX. Jahrhunderts; *Salzer*, Illustrierte Geschichte der deutschen Literatur; *Gomperz*, Griechische Denker; *Kuennen Evers*, die deutschen Klassiker erläutert; *Goedeke Goetze*, Grundriß der deutschen Dichtung (Fortsetzung); *Catalogus dissertationum philologicarum* (Engelmann, mit Supplement); *Münch*, Geist des Lehramtes; *Seidenberger*, Grundlinien idealer Weltanschauung; *Heinze*, Aufgaben aus den klassischen Dramen, Epen und Romanen; *Helmolt*, Weltgeschichte; *Małeckı*, Gramatyka języka polskiego; *Wiśniowiecki*, Wincenty Pol; *Grabowicz*, Wskazówki metodyczne dla nauczycieli języka polskiego; *Chrzanowski*, okruchy literackie; *Goszczyński*, Pisma; *Feldmann*, Piśmiennictwo Polskie; *Kraushaar*, Towarzystwo Warszawskie przyjaciół nauk (1800—1832); *Brückner*, Dzieje literatury polskiej; *Klaczko*, Wieczory florenckie; *Pamiętnik* literacki towarzystwa imienia Mickiewicza; *Łoziński*, Prawem i lewem. Барвіньський, Вибмки з народної літератури українсько-рускої XIX віку.

## b) Schüler-Bibliothek.

*Barfus*: Am Elefantensee. *Taneral*: Indische Fahrten. *Pajeken Friedr*: Wunderbare Wege. *Schulz Hans Dr.*: Wallenstein *Stern Adolf*: Deutsche Nationalliteratur. *Goedeke Karl*: Goethes Leben. *Wolzogen Karoline*: Schillers Leben. *Burggraf Julius*: Franz Grillparzer. *Ohorn Anton*: Deutsches Dichterbuch. *Bleibtren Karl*, Marschälle etc. Napoleons *Steindorf*: Blütezeit des Pharaonenreiches. *Chotoniewski*: Tadeusz Kościuszko. *Chmielowski*: Dramat polski doby najnowszej. *Klaczko Julian*: Wieczory florenckie, Rzym i odrodzenie. *W. B.*: Antologia polska. *Wyspiański*: Wesele, (dramat), Warszawianka, Protesilas i Laodomia, Meleager. *Tetmajer*: Poezye 4 tomy. *Kasprowicz*: Wybór poezyi.

Шекспір: Король Лір. Франко: Коваль Бессім Кониський: Молодий вік Максима Одица. Мопасан: Горля. Молієр: Тартюф. Цеглиньський: Ворожит. Франко: Майстер Чирняк. Олехнович: Раєи Європи. Королевський: Дві могилі. Се-

лянський: Англійські казки. Данте: Пекло, I—X. Раковський: Вулкани Вік нашої землі. Пулюй: Неуропаща сила, Нові і перемінні звізди. Боровиковський: Марусь. Грушевський: Бех Аль Джуіур. Білецький і Паньковський: Дзвінок, річники з літ: 1899—1902.

### C. Archäologisches Kabinet.

*Seemanns* Wandbilder (Fortsetzung): Apollo, Hermes (Büsten); Modelle (von den Schülern selbstverfertigt): Römischer Belagerungsturm (Głodziński, IV. a), Pilum (Sawicki, IV. a.), Katapulte (Smetana, IV. a), Vinea (Gnida, IV. a), Testudo und Aries (Gnida, IV. a), Scytala (Bernfeld, III. a), Cera sigillata et tabula cerata (Bernfeld, III a); Stereoskop mit 40 geographischen Bildern: *Cybalski*, Tabulae: Vestitus Romanorum et Graecorum (hiezü erklärender Text von Amelung); *Hoffmann*, Fünf Bilder des alten Athen (Hölzel, mit Schablone und erklärendem Text)

### D Physikalisches Kabinet.

1. Voltmeter. 2. Rheostat aus Konstanten. 3. Hartgummistab
4. Eine Glasscheibe zur Wimshurst'schen Influenzmaschine.

### E. Naturhistorisches Kabinet.

a) *Präparate in Spiritus*: Metamorphose und Entwicklungsgang der Schlange (*Tropidonotus natrix*). Entwicklung des Fisches (*Gasterosteus aculeatus*, der Stichling samt Nest). Entwicklung eines Huhns (*Gallus domestica*). Verdauungsorgan einer Taube (*Columba*). Nervensystem von *Sciurus vulgaris*, Eichhörnchen. Ein ausgestopfter Bär (*ursus arctos*), geschossen in Oporzec bei Ławoczne, Geschenk des H. Eduard Taborsky.

b) Zoologische Wandtafeln v. Prof. Pfurtscheller.

### V. Wichtigere Erlässe.

1. Erlaß des k. k. M. für K. u. Unt. v. 23. Mai 1903. Zl. 17541 räumt den Reifeprüfungs-Kommissionen das Recht ein, jenen Abiturienten, die im Herbsttermine in einem Gegenstande

nicht genügen, eine Nachprüfung in diesem Gegenstande mit Ende des I. Sem. zu bewilligen. Jenen Abiturienten hingegen, die im Herbsttermine bei der Wiederholungsprüfung aus einem Gegenstande durchfallen, stehe das Recht zu, ein Gesuch an den k. k. Landesschulrat um Bewilligung einer abermaligen Wiederholung aus jenem Gegenstande einzureichen.

2. Mit Erl. v. 2. Sept. 1903 Zl. 29359 wird festgestellt, daß das günstige Kalkül der Maturitätsvorprüfung aus Religion, Naturgeschichte und philos. Propädeutik auch in dem Falle seine Giltigkeit behält, wenn der externe Abiturient an einer anderen Anstalt die Hauptprüfung ablegt.

3. Laut Erl. v. 26. Juni 1903 Zl. 78400 ist von der Beibringung skalamäßig gestempelter Quittungen seitens ausländischer Lieferanten über für die an hiesige Unterrichtsanstalten gelieferte Lehrmittel im Auslande empfangene Gebühren Umgang zu nehmen.

4. Mit Rundschreiben v. 16. Dezember 1903 Zl. 46673 wird angeordnet, daß die Lehrsupplenten, die einen Urlaub oder Herabsetzung der obligaten Lehrstundenzahl zu Prüfungszwecken anstreben, ein diesbezügliches Gesuch in den Monaten April und November in der Direktionskanzlei zu deponieren haben. Dem Gesuche ist die Qualifikationstabelle und der Nachweis des Prüfungsstadiums beizuschließen.

5. Mit Erl. v. 20. Dezember 1903 Zl. 47015 wird angeordnet, dass jene Abiturientinnen, welche öffentl. Gymnasium privatim, oder ein ebenbürtiges Mädchengymnasium (mit dem öffentlichkeitsrechte) absolviert haben, von der Vorprüfung aus Religion, Naturgeschichte und philos. Propädeutik befreit sind; hingegen alle jene Abiturientinnen, die als Externe die Reifeprüfung anstreben, schon im Dezember um die Zulassung einzureichen haben und im Jänner des Prüfungsjahres die Vorprüfung ablegen können.

---

## VI. Chronik der Anstalt.

Das Schuljahr wurde am 3. Sept. 1903 mit einem feierlichen Hochante eröffnet, nachdem am 1., 2. und 3. Sept. die Aufnahms- Wiederholung- und Nachtragsprüfungen abgehalten worden waren.

Am 9. Sept. fand unter Beteiligung des Lehrkörpers u. der Schuljugend ein Trauergottesdienst für Ihre Majestät Weiland Kaiserin Elisabeth statt.

Am 14. u 15. Sept. wurden unter Vorsitz des k. k. Landeschulinspektors, Herrn Eman. Dworski die Wiederholungs- und Ergänzungsprüfungen der Abiturienten vorgenommen.

Am 4. Oktober feierte die Lehranstalt das Namensfest Seiner Majestät des Kaisers mit einem Festgottesdienste.

Am 2. Dezember wurde das von der Lehranstalt gestiftete Kaiser Franz Josefs - Stipendium im Betrage von 100 K. einem mittellosen, würdigen Schüler verliehen. An demselben Tage fand wie alljährlich in einem festlich gesmückten und mit der Büste des großen Dichters gezierten Schulsaaale die Mickiewicz-Feier statt. Schüler der Anstalt trugen unter Leitung des Herrn Chorleiters M. Signio Musikstücke, Gesangspiecen und Gedichte vor. Die Feier wurde mit einer Festrede des Professors v. Kasinowski beschlossen.

Am 20. Jänner 1904 schloß mit der Verteilung der Zeugnisse das I., am 3. Februar begann das II. Sem.

Am 9. bis 14. Mai fand die schriftliche Maturitätsprüfung statt.

Vom 27. Juni bis 4. Juli fand unter Vorsitz des Herrn Landesschulinspektors Emanuel Dworski die mündliche Maturitätsprüfung statt, worauf den Abiturienten die Reifezeugnisse überreicht wurden.

Am 28. Juni wurde unter Beteiligung des Lehrkörpers und der Schuljugend ein Trauergottesdienst für Weiland Kaiser Ferdinand abgehalten.

Die katholischen Schüler wurden dreimal zur heil. Beichte und heil. Kommunion geführt; die Osterexercitien wurden für die röm. und gr. kath. Schüler am 26. bis 29. März abgehalten.

Am 15. Juli wurde das Schuljahr mit einem feierlichen Dankamte und der Zeugnisverteilung geschlossen und hierauf die Aufnahmeprüfungen in die I. Klasse (Juli Termin) vorgenommen.

## VII. Jugendspiele.

Da die Anstalt über keinen geeigneten Spielplatz verfügt, mußte die Jugend nach entfernteren, außerhalb der Stadt gelegenen Plätzen geführt werden. Unter der Leitung der Lehrer ergötzen sich dort die Schüler an verschiedenen Spielen und Marschübungen. Wie alljährlich unternahmen auch heuer die Professoren mit ihren Schülern zahlreiche Ausflüge in die nähere und entferntere Umgebung der Stadt. Herr Lewicki Stanislaus leitete hierbei in aufopferungsvoller Weise vortrefflich die verschiedenen Spiele

und Übungen. Von größeren Ausflügen wurde unter Leitung des H. Professors v. Bogusz eine Fahrt nach Olesko und Podhorce (den altpolnischen Burgen Sobieskis bei Złoczów) und unter Leitung S. Hochwürden H. Professor v. Józefowicz nach dem Wallfahrtsorte Kochawina (bei Stryj) unternommen. Im Winter bot der Eisplatz des hierortigen Eislaufvereines willkommene Gelegenheit zur Übung dieses gesundheitsfördernden Sportes, an welchem zahlreiche Schüler teilnahmen.

### VIII. Wohltätige Spenden zur Unterstützung unbemittelter Schüler.

Bei den Anmeldungen zur Aufnahme und an Feiertagen nach der Exhorte spenden die Schüler freiwillige Gaben in die Hände der Herren Katecheten. Im 1. Schuljahre betragen diese Gaben 270 K. 36 h. Am 2. Dezember wird alljährlich von dem Lehrerkollegium einem armen braven Schüler eine Unterstützung von 100 K. in Form eines Stipendiums erteilt.





## IX. Ergebnis der Maturitätsprüfung.

Im Sommertermin 1904.

Zur Maturitätsprüfung wurden zugelassen:

öffentliche Schüler . . . . .	28
Externisten . . . . .	6
zusammen . . . . .	<u>34</u>

### Prüfungsergebnis.

Für reif mit Auszeichnung wurden erklärt öffentl. Schüler . . . . .	2
„ einfach reif . . . . .	19
„ „ „ „ „ Externisten . . . . .	3
Zur Wiederholungsprüfung aus je einen Gegenstände wurden zugelassen: öffentl. Schüler . . . . .	5
Externisten . . . . .	1
Reprobiert wurden öffentliche Schüler: . . . . .	2
„ „ „ „ „ Externisten . . . . .	2

### Für reif Auszeichnung wurden erklärt:

1. Dittrich Richard
2. Völker Karl.

### Für reif wurden erklärt im öffentliche Schüler:

1. Andre Friedrich,
2. Blachier Kuno,
3. Fehl Hersch Leib,
4. Feldman Artur,
5. Fränkel Markus,
6. Fruchs Josef,
7. Hirschmüller Wenzel,
8. Kalisz Abraham,
9. Koller Alexander,
10. Korn Fridel Schulim,
11. Mehlmann Chaim Joel.
12. Mukařowsky Zdenko,
13. Mund Ludwig,
14. Ordower Lazar,
15. Rath Isidor,
16. Reitzes Emanuel,
17. Selzer Samuel,
18. Tennenbaum Simon,
19. Tomaschek Peter.

### Externisten:

1. Fruchs Moritz,
  2. Grodzicki Kasimir,
  3. Tippek Eduard.
-

# X. Statistik der Schüler des Gymnasiums.

	K l a s s e														Zusammen				
	I			II			III		IV		V		VI			VII		VIII	
	a	b	c	a	b	c	a	b	a	b	a	b	a	b		a	b	a	b
1. Zu Ende 1902/903 . . . . .	28	30	31	38	36	32	35	32	46	—	40	32	41	24	413				
Zu Anfang 1903/4 . . . . .	48	47		42	42	36	36	33	33	33	44	38	37	33	469				
Darunter neu aufgenommen:	46	41		4	3	—	1	3	6	7	4	4	—	119					
Während des Schuljahres giengen ab:	8	9		1	3	2	5	2	2	4	1	1	1	39					
Schülerzahl zu Ende 1903/1904 . . . . .	40	38		41	37	3	31	31	31	31	40	37	35	430					
Darunter: öffentliche . . . . .	39	38		40	37	33	31	30	31	40	37	37	36	424					
Privatisten . . . . .	1	—		1	2	1	—	1	—	—	—	—	—	6					
2. Geburtsort (Vaterland):																			
Lemberg . . . . .	21 <sup>1</sup>	20		22 <sup>1</sup>	20 <sup>1</sup>	17 <sup>1</sup>	18	11 <sup>1</sup>	16	21	19	14	19	218 <sup>5</sup>					
Galizien ansser Lemberg . . . . .	12	14		11	15 <sup>1</sup>	15	11	15	10	15	13	19	9	159 <sup>1</sup>					
Bukowina . . . . .	2	1		3	1	—	—	2	2	2	2	1	2	17					
Dalmatien . . . . .	1	1		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2					
Oesterreich (Erzh.) . . . . .	2	—		2	—	—	1	2	—	2	—	—	—	—					
Böhmen . . . . .	1	1		1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					





## K l a s s e

	I		II		III		IV		V	VI	VII	VIII	Zusammen	
	a	b	c	a	b	a	b	a						b
0 <sup>1</sup>	31	—	27 <sup>1</sup>	28 <sup>1</sup>	30 <sup>1</sup>	23	16	26	32	28	20	24	315 <sup>4</sup>	
39	7	—	13	9 <sup>1</sup>	3	8	14 <sup>1</sup>	5	8	9	16	8	109 <sup>2</sup>	
2	1	—	1	7	4	—	1 <sup>1</sup>	1	2	2	2	2	25 <sup>1</sup>	
18	26	—	28	19 <sup>2</sup>	24 <sup>1</sup>	25	18	21	30	29	27	27	292 <sup>3</sup>	
7	4	—	2 <sup>1</sup>	4	4	1	3	—	8	3	6	2	44 <sup>1</sup>	
5 <sup>1</sup>	2	—	8	4	1	5	7	8	—	3	1	1	45 <sup>1</sup>	
7	5	—	1	3	—	—	1	1	—	—	—	—	18	
39 <sup>1</sup>	38	—	40 <sup>1</sup>	37 <sup>2</sup>	33 <sup>1</sup>	31	30 <sup>1</sup>	31	40	37	36	32	424 <sup>6</sup>	
4	5	6	5	4	6	2	3	—	6	4	5	2	52	
4	5	6	5	3	5	2	3	—	5	4	4	2	48	
—	—	—	—	1	1	—	—	—	1	—	1	—	4	
4 <sup>1</sup>	1	3	3	—	2	1	2	—	1	2	2	2	23 <sup>1</sup>	
22	22 <sup>1</sup>	20 <sup>1</sup>	32 <sup>1</sup>	26	28 <sup>1</sup>	17 <sup>2</sup>	33 <sup>1</sup>	—	31	25 <sup>1</sup>	32	21 <sup>1</sup>	309 <sup>9</sup>	
—	—	1	1	4	4	7	7	—	3 <sup>1</sup>	2	6	—	35 <sup>1</sup>	
2	6	6	1	6	—	—	—	—	—	—	—	—	21	
28 <sup>1</sup>	29 <sup>1</sup>	30 <sup>1</sup>	37 <sup>1</sup>	36	34 <sup>1</sup>	30 <sup>2</sup>	45 <sup>1</sup>	—	38 <sup>1</sup>	30 <sup>1</sup>	41	23 <sup>1</sup>	401 <sup>11</sup>	

## 6. Nach dem Wohnort der Eltern:

Ortsangehörige . . . . .	31
Auswärtige . . . . .	7

## 7. Klassifikation:

a) Zu Ende des Schuljahres 1903/1904	
Erste Fortgangsklasse im Vorzug . . . . .	1
Erste Fortgangsklasse . . . . .	26
Zu einer Wiederholungsprüfung zugelassen	7
II. Fortgangsklasse . . . . .	2
III. . . . .	5
Summe . . . . .	38

## b) Nachtrag zum Schuljahre 1902/1903

Wiederholungsprüf. waren bewilligt . . . . .	4
Entsprochen haben . . . . .	4
Nicht entsproche: haben . . . . .	—
Somit Ergebnis für 1902/1903:	
I. Fortg. Kl. mit vorzug . . . . .	1
I. Fortg. Klasse . . . . .	22
II. Fortg. Klasse . . . . .	—
III. Fortg. Klasse . . . . .	2
Summe . . . . .	28



## XI.

### Die Vorbereitungs-Klasse.

#### 1. Zahl.

Zu Anfang 1903/4 . . . . .	55
Während des Schulj. ab. . . . .	15
Zahl zu Ende 1903/4 . . . . .	40

#### Geburtsort (Vaterland).

Lemberg . . . . .	28
Galizien ausser Lemberg . . . . .	12

#### 3. Muttersprache.

Deutsch . . . . .	6
Polnisch . . . . .	24
Ruthenisch . . . . .	10

#### 4. Religionsbekenntnis.

Katolisch des lat. Ritus . . . . .	15
„ des griech. Ritus . . . . .	10
Mosaisch . . . . .	15

#### 5. Lebensalter.

10 Jahre . . . . .	5
11 „ . . . . .	23
12 „ . . . . .	11

#### 6. Nach d. Wohnorte d Eltern

Ortsangehörige . . . . .	31
Auswärtige . . . . .	9

#### 7. Klassifikation

Zu Ende des Schulj. 1903/4.

I. Fortgangskl. mit Vorzug . . . . .	1
I. <sup>o</sup> Fortgangsklasse . . . . .	28
II. Fortgangsklasse . . . . .	7
III. „ . . . . .	4

#### 8. Geldeistungen

Zahlend im 1 S. . . . .	55
„ „ 2 S. . . . .	32
Befreit im 1. S. . . . .	—
„ „ 2. S. . . . .	13
Schuldgeldbetrag im 1. S. K. . . . .	5
„ „ 2. S. K. . . . .	320

#### 9. Besuch der nicht obligaten Gegenstände.

Freihandzeichnen . . . . .	7
Gesang . . . . .	2
10. Lehrmittelbeiträge K. . . . .	110
11. Stipendium, K. . . . .	200

## XII.

### Alphabetisches Verzeichnis der Schüler am Schlusse des II. Semesters 1904.

(Die Namen der Vorzugsschüler sind mit einem \* bezeichnet).

#### Vorbereitungs Klasse.

- |                                 |                                 |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 1. Bard Max                     | 21. Lutman Stanislaus           |
| 2. Buchholz Johann Markus       | 22. Łahoła Jaroslaus            |
| 3. Chmielewski Stephan          | 23. Malko Stefan                |
| 4. Dreikurs Leo                 | 24. Mnasztes Adolf              |
| 5. Dudek Marian                 | 25. Oleksij Nikolaus            |
| 6. Erhardt Franz                | 26. Pawęcki Roman               |
| 7. Fedew Miroslaus              | 27. Peczuk Basil                |
| 8. Finkler Arnold               | 28. Pesches Josef               |
| 9. Fussmann David               | 29. Piórko Johann Roman         |
| 10. *Heyder Adam                | 30. Powalaczek Stephan          |
| 11. Hierowski Roman             | 31. Rapaport Salomon            |
| 12. Holzer recte Reich Isidor   | 32. Reitzes Josef               |
| 13. Jackiewicz Nikolaus         | 33. Schwetz Thaddäus            |
| 14. Jorkasch-Koch Karl          | 34. Śnieszek Johann             |
| 15. Juss recte Wertheiner Sigm. | 35. Stauber recte Milton Arnold |
| 16. Kajda Demetrius             | 36. Stefanowicz Dionysius       |
| 17. Kramer Josef                | 37. Stoklassa Stanislaus        |
| 18. Kraus Eduard                | 38. Striks Josef                |
| 19. Lenczyc David               | 39. Treter Ceslaus              |
| 20. Ludwig Viktor               | 40. Usciński Boleslaus.         |

#### I. A. Klasse.

- |                        |                  |
|------------------------|------------------|
| 1. *Baczyński Wladimir | 3. Bałtro Johann |
| 2. Bart Leon           | 4. Bodek Adolf   |

- |                        |                               |
|------------------------|-------------------------------|
| 5. Brecher Wilhelm     | 23. *Guglewicz Chrysan        |
| 6. Brendel Isidor      | 24. Guilleaume Karl           |
| 7. Butterweich Schulem | 25. Hrbek Vincenz             |
| 8. Czarkowski Kasimir  | 26. Hornung Adolf             |
| 9. Czopp Isidor        | 27. Jekel Wolf                |
| 10. Diesendorf Jakob   | 28. Kapper Hugo               |
| 11. Dradrach Josef     | 29. Karge Rudolf              |
| 12. Eber Siegmund      | 30. Kauczyński Klemens        |
| 13. Engelkreis Adolf   | 31. Kochanowski Cyryl         |
| 14. Ewy Heinrich       | 32. Korn Albert               |
| 15. Fedorowicz Witold  | 33. Korzeniowski Rudolf       |
| 16. Fehl Eduard        | 34. Kwapil Rudolf             |
| 17. Fleischer Heinrich | 35. Panas Johann              |
| 18. Goldmann Ladislaus | 36. Pasławski Johann          |
| 19. Grossnass Berthold | 37. Petech Anton              |
| 20. Grünberg Georg     | 38. Plechawski Marian         |
| 21. Grüss Josef        | 39. Stütz recte Krebs Nathan. |
| 22. Grüss Moses        |                               |

### I B. Klasse.

- |                           |                            |
|---------------------------|----------------------------|
| 1. Kaudel Siegmund        | 20. Scheiner Stanislaus    |
| 2. Königsfeld Philipp     | 21. Schimel Simon          |
| 3. Kötler Franz           | 22. *Schönhuber Josef      |
| 4. Laibach Moritz         | 23. Schramik Leo           |
| 5. Lammer Wolf            | 24. Schreier Isidor        |
| 6. Laub Friedrich         | 25. Sołtys Adam            |
| 7. Lauterstein Moritz     | 26. Stankiewicz Stanislaus |
| 8. Lechowicz Salomon      | 27. Steuerman Moritz       |
| 9. Lipschütz Moses        | 28. Ternbach Max           |
| 10. Moos Peter            | 29. Truszkowski Andreas    |
| 11. Mühlbauer Edmund      | 30. Truszkowski Stanislaus |
| 12. Mühlbauer Franz       | 31. Unger Robert           |
| 13. Netrwal Hugo          | 32. Völker Theodor         |
| 14. Penkała Karl          | 33. Wahrsager Naftali      |
| 15. Pock Rudolf           | 34. Walitza Karl           |
| 16. Pulkrabek Karl        | 35. Weiss Ignatz           |
| 17. Rauchwürger Friedrich | 36. Weiss Siegfried        |
| 18. Renner Salomon        | 37. Wendel Eduard          |
| 19. Rippel Wilhelm        | 38. Wiesner Sigmund.       |

### II. A. Klasse.

- |                       |                           |
|-----------------------|---------------------------|
| 1. Balk Heinrich Karl | 3. Blaustein Adolf        |
| 2. Bardach Emanuel    | 4. Bombach Karl Friedrich |

- |                                  |                                   |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| 5. Bremer Emil                   | 23. Kühner Leopold                |
| 6. Burak Johann                  | 24. Kunicki Peter                 |
| 7. Ehrenpreis Moritz             | 25. Litwinowicz Julian            |
| 8. Enis Ludwig                   | 26. Löwenwirth Karl Siegfried     |
| 9. Fleischer Alexander           | 27. Maksymczuk Eugen              |
| 10. Führer Adolf                 | 28. Mensch Salomon Jakob          |
| 11. Gajocha Wladimir             | 29. Müller Leopold                |
| 12. Gangel Arnold                | 30. Niemecek Johann               |
| 13. Gmytrejko Simeon             | 31. Olszewski Kasimir             |
| 14. *Hajek Wilhelm               | 32. Packpfeiffer Erwin            |
| 15. Heyn Walter                  | 33. Rosenberg Isidor Arnold       |
| 16. Hochfelder Jenö              | 34. Schicho Ulysses               |
| 17. Jakóbowicz Eduard Andreas    | 35. Sawicki Emil                  |
| 18. Joras Edwin Julius           | 36. Seredyński Basilius           |
| 19. Knossek Isidor               | 37. Spaczyński Emil               |
| 20. Komarzyński Miroslaus Daniel | 38. Staromiejski Wladimir         |
| 21. Kondracki Dionys Samuel      | 39. Stasiuk Michael               |
| 22. Kostecki Nikolaus Samuel     | 40. Zuckerkandel Nikol. Heinrich. |

## II. B. Klasse

- |                          |                        |
|--------------------------|------------------------|
| 1. *Baczewski Emil       | 20. Roth Ludwig        |
| 2. *Baczewski Stefan     | 21. Rotter Adolf       |
| 3. Bochnik Julius        | 22. Rucker Adolf       |
| 4. Brandstätter Gustav   | 23. Schimek Albert     |
| 5. Breitmeier Leopold    | 24. Schlarp Stefan     |
| 6. Dziewiński Valerian   | 25. Schweig Josef      |
| 7. Falkiewicz Stanislaus | 26. Seidner Julius     |
| 8. *Fuchs Ladislaus      | 27. Stroh Emil         |
| 9. Heyer Otto            | 28. Tempelmann Wilhelm |
| 10. Holz Moses           | 29. Tremski Siegmund   |
| 11. *Kochanowski Julian  | 30. Unger Konrad       |
| 12. Kübel Siegmund       | 31. Urich Alexander    |
| 13. Ladenberger Emil     | 32. Weitz Josef        |
| 14. Mehlmann Salomon     | 33. Wolf Kasimir       |
| 15. Menda Stanislaus     | 34. *Zang Nathan       |
| 16. Mesuse Gustav        | 35. *Zeiger Jakob      |
| 17. Müller Oskar         | 36. *Zimmer Karl       |
| 18. Richter Joachim      | 37. Zipper Robert.     |
| 19. Richter Maier        |                        |

## III. A. Klasse

- |                        |                    |
|------------------------|--------------------|
| 1. Andrzejowski Johann | 3. Better Ignaz    |
| 2. Bernfeld Hugo       | 4. Buchholz Alfred |

- |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|
| 5. Dyrdoń Anton          | 20. Oleskiw Wladimir     |
| 6. Fischbein Emanuel     | 21. Pełeszczuk Eugen     |
| 7. Grün Moses            | 22. Rastawiecki Stefan   |
| 8. Hryhorewicz Elias.    | 23. Rechter Moritz       |
| 9. Humiecki Georg        | 24. Rudenski Wladimir    |
| 10. Jaegermann Anton     | 25. Schrenzel Norbert    |
| 11. Kapper Emil          | 26. Storch Josef         |
| 12. Korołyk Simon        | 27. Świtalski Klemens    |
| 13. *Kosseg Karl         | 28. Tannenbaum Max       |
| 14. *Łesiw Theodosius    | 29. *Teleśnicki Wladimir |
| 15. Lonker Salomon       | 30. Unger Ludwig         |
| 16. Lipiński Marian      | 31. Weiss Simon          |
| 17. Marszałek Maximilian | 32. Weitmann Simon       |
| 18. Mełnyk Eugen         | 33. Zajać Johann.        |
| 19. *Merkun Josef        |                          |

### III. B. Klasse.

- |                          |                        |
|--------------------------|------------------------|
| 1. Agid Josef            | 17. Lind Arnold        |
| 2. Alter Franz           | 18. Menkes Leon        |
| 3. Arend Philipp         | 19. Offe Heinrich      |
| 4. Bass Simeon           | 20. Philipp Ignaz      |
| 5. Burker Josef          | 21. Pilzer Ferdinand   |
| 6. Feger Josef           | 22. Pistel Hugo        |
| 7. Gaberle Eustachius    | 23. Pulkrabek Johann   |
| 8. Giżijewski Ernst      | 24. Rott Max           |
| 9. Hildebrand Konrad     | 25. Schlittner Josef   |
| 10. Herschendörfer Aaron | 26. Schorr Josef       |
| 11. Kessler Manasche     | 27. Schreiber Wilhelm  |
| 12. Kichler Siegmund     | 28. Selzer Simche      |
| 13. Krochmal Karl        | 29. Skrabek Stanislaus |
| 14. Ladstätter Josef     | 30. Spiess Gustav      |
| 15. Landau Siegmund      | 31. Spiess Heinrich    |
| 16. Laxer Chaim          | 32. Taborski Josef.    |

### IV. A. Klasse.

- |                         |                      |
|-------------------------|----------------------|
| 1. Cetwiński Adam       | 8. Hübel Rudolf      |
| 2. Fränkl Moritz        | 9. Humiecki Severin  |
| 3. Gelb Siegmund        | 10. Jägermann Johann |
| 4. Gnida Bohusław       | 11. Kapralik Isidor  |
| 5. Głodziński Friedrich | 12. Kowaliuk Kosmas  |
| 6. Hatalak Peter        | 13. Kukla Ignaz      |
| 7. Hołejko Theodor      | 14. *Laibach Leopold |



- |                          |                                 |
|--------------------------|---------------------------------|
| 15. Łyszak Michael       | 23. Pelech Alexander            |
| 16. Łytwak Michael       | 24. Pelechatyj Peter            |
| 17. Małecki Arkadius     | 25. v. Pieńczykowski Stanislaus |
| 18. Małuja Eduard        | 26. Sawicki Konstantin          |
| 19. Markow Josef         | 27. Smetana Johann              |
| 20. Mętnyk Theodor       | 28. Stark Karl                  |
| 21. Mendrochowicz Elimar | 29. Stefanowicz Theodosius      |
| 22. Pawęcki Alexander    | 30. Szwajka Peter.              |

#### IV. B. Klasse

- |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|
| 1. Arciszewski Stanisław | 17. Matfus Joachim       |
| 2. Ardel Leon            | 18. Mikuli Andreas       |
| 3. Blemer Adolf          | 19. Pawłowski Zdzisław   |
| 4. Buchholz Moritz       | 20. Pfeffer Isaak        |
| 5. Czerkawski Julian     | 21. Prachtl Franz        |
| 6. Czerny Edward         | 22. Rosler Isaak         |
| 7. Eibenschütz Bernhard  | 23. Schleicher Moritz    |
| 8. Fehl Załka            | 24. Schlosser Otto       |
| 9. Glückmann Rudolf      | 25. Sekler Jakob         |
| 10. Gold Selig           | 26. Stec Stefan          |
| 11. Grüss Hersch         | 27. Świtalski Stanislaus |
| 12. *Kaczke Moritz       | 28. Trembicki Josef      |
| 13. Kauf Israel          | 29. Unger Hugo           |
| 14. Kitz Meier           | 30. Weitz Ignaz          |
| 15. Kohn Josef           | 31. Zimmer Edmund.       |
| 16. Lanner Markus        |                          |

#### V. Klasse.

- |                         |                        |
|-------------------------|------------------------|
| 1. Albinowski Bronisław | 15. Gerstmann Josef    |
| 2. Baczyński Peter      | 16. Gottlieb Abraham   |
| 3. Bańkowski Jan        | 17. Grünseid Hersch    |
| 4. *Beck Bogusław       | 18. Haubold Rudolf     |
| 5. Blatt Siegmund       | 19. Iwachiw Andreas    |
| 6. Błachowski Klemens   | 20. Kauczyński Karl    |
| 7. Błachowski Stefan    | 21. Klinowski Nikolaus |
| 8. Podek Joachim        | 22. Kormus Heinrich    |
| 9. *Czerny Siegmund     | 23. Kormus Moritz      |
| 10. Ficałowicz Johann   | 24. Kosseg Gustav      |
| 11. Flechner Felix      | 25. Lehmann Aron       |
| 12. Fruchs Heinrich     | 26. Łonczynna Basil    |
| 13. Gallet Bernhard     | 27. Mayer Wilhelm      |
| 14. Gerstmann Hirsch    | 28. Menkes Karl        |

- |                      |                         |
|----------------------|-------------------------|
| 29. Müller Georg     | 35. Pordes Leon         |
| 30. Müller Roman     | 36. Rentschner Benedikt |
| 31. Nackh Wilhelm    | 37. Schapire Eisig      |
| 32. Papeé Kasimir    | 38. Urich Eduard        |
| 33. Pawłowski Rudolf | 39. Zajać Alexius       |
| 34. Pełeński Demeter | 40. Zajać Michael.      |

### VI. Klasse.

- |                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| 1. Buchstab Arnold     | 20. Mehrer Jakob       |
| 2. Cebrzyński Michael  | 21. Moldaner Max       |
| 3. Daschek Johann      | 22. Olszewski Eduard   |
| 4. *Demitrowski Jakob  | 23. Peczuk Johann      |
| 5. Eichler Jakob       | 24. Petter Richard     |
| 6. Fall Wilhelm        | 25. Quest Rudolf       |
| 7. *Fangor Konrad      | 26. Rothberg Simon     |
| 8. Feigenbaum Isidor   | 27. Schicho Alexander  |
| 9. Fleischer Michael   | 28. Schönhuber Anton   |
| 10. Gluziński Thaddäus | 29. Schwarz Abraham    |
| 11. Grünhaut Moritz    | 30. Sekler Wilhem      |
| 12. Haudek Jochann     | 31. Tennenbaum Salomon |
| 13. Herold Benedikt    | 32. Tiahnybok Josef    |
| 14. Kacinel Joachim    | 33. Tomczuk Gregor     |
| 15. Kuk Elias          | 34. Urich Joahim       |
| 16. Landau Ludwig      | 35. Weinberger Rudolf  |
| 17. Lang Leo           | 36. Werhun Johann      |
| 18. Lehmann Osias      | 37. Wolf Lajosch.      |
| 19. Lowicz Ado'lf      |                        |

### VII. Klasse.

- |                             |                         |
|-----------------------------|-------------------------|
| 1. Bartel Hersch            | 15. Mass Osias          |
| 2. Brendel David            | 16. Matkowski Alexander |
| 3. Buchsbaum Moses          | 17. Matkowski Severin   |
| 4. Dołhyj Johann            | 18. Mochnacki Zeno      |
| 5. Dzierzek Franz           | 19. Mogilnicki Anton    |
| 6. Feigenbaum Moritz        | 20. Mukařovsky Geza     |
| 7. Fränkel Jakob            | 21. Oblas Elias         |
| 8. Grübel Friedrich         | 22. Rappaport Adolf     |
| 9. Grütz Mayer              | 23. Rappaport Max       |
| 10. Hewel Jakob             | 24. Roth Abraham        |
| 11. Horowitz Martin         | 25. Sawszyński Grehor   |
| 12. *Kwiatkowski Miecislaus | 26. Schäfer Isaak       |
| 13. Lakusta Andreas         | 27. Silberstein Süssie  |
| 14. Maryanek Hans           | 28. Spigel Otto         |

- |                          |                        |
|--------------------------|------------------------|
| 29. Söwy Rudolf          | 33. Weber Bernhard     |
| 30. Stoltz Moritz        | 34. Zabołocki Theodor  |
| 31. *Stupnicki Jaroslaus | 35. Zajac Miron        |
| 32. Valenta Adolf        | 36. Zipper Maximilian. |

### VIII. Klasse.

- |                           |                         |
|---------------------------|-------------------------|
| 1. André Friedrich        | 17. Korn Fridel Schulim |
| 2. Ardel Selig            | 18. Laufer Josef        |
| 3. Atlass Rubin           | 19. Mehlmann Chaim Joel |
| 4. Blachier Kuno          | 20. Mukařowsky Zdenko   |
| 5. *Dittrich Richard      | 21. Mund Ludwig         |
| 6. v. Drohomirecki Bohdan | 22. Ordower Lazar       |
| 7. Fehl Hersch Leib       | 23. Rabbiner Josef      |
| 8. Feldmann Artur         | 24. Rath Isidor         |
| 9. Fränkel Markus         | 25. Reitzes Emanuel     |
| 10. Freier Leon           | 26. Schwarz Leib        |
| 11. Friedrich Julius      | 27. Selzer Samuel       |
| 12. Fruchs Josef          | 28. Strauch Moritz      |
| 13. Grędźoła Nikolaus     | 29. Tennenbaum Simon    |
| 14. Hirschmüller Wenzel   | 30. Tomaschek Peter     |
| 15. Kalisz Abraham        | 31. *Völker Karl        |
| 16. *Koller Alexander     | 32. Zajac Leontius.     |





### XIII. Voranzeige für das Schuljahr 1904 5.

1. Die Eröffnung des Schuljahres findet am 4. September um 8 Uhr mit einem feierlichen Gottesdienste statt, am 5. September beginnt der Unterricht.

2. Die Anmeldung zur Aufnahme der Schüler wird vom 29. August an von 9 bis 12 Uhr Vormittags in der Direktionskanzlei entgegengenommen.

3. Das Schulgeld beträgt 40 Kr. per Semester. Schüler, welche in die Vorbereitungs-Klasse aufgenommen werden, zahlen nur den Lehrmittelbeitrag von 3 Kr. und das Schulgeld im Betrage von 10 Kr. per Semester.

4. Bei der Anmeldung haben die Schüler in Begleitung ihrer Eltern oder deren Stellvertreter zu erscheinen.

5. Jene Schüler, welche in die Vorbereitungs- od. I Klasse aufgenommen werden wollen, haben durch den Tauf- oder Geburtschein nachzuweisen, daß sie das neunte, resp zehnte Lebensjahr zurückgelegt haben oder im laufenden Kalenderjahr zurücklegen werden und falls sie eine öffentliche Volksschule besucht haben, die Schulnachrichten beizubringen.

6. Jeder neu eintretende Schüler ist verpflichtet den Impfschein vorzulegen.

7. Zur Aufnahme in die übrigen Klassen des Gymnasiums ist das letzte Semestralzeugnis erforderlich, welches von Schülern, die von anderen Anstalten kommen, mit der Abgangsklausel versehen sein muß.

8. Die Aufnahmsprüfungen in die I. Klasse, desgleichen in den Vorbereitungskurs, werden am 1. September von 9—12 Uhr vormittags und von 3—6 Uhr nachmittags vorgenommen werden. Geprüft wird: 1. Aus der Religion, 2. Aus dem Deutschen, 3. Aus der Landessprache und 4. Aus dem Rechnen. Jene Schüler, welche die I. Klasse repetieren oder eine Vorbereitungs-Klasse mit günstigem Erfolge absolviert haben, sind von der Aufnahmsprüfung befreit.

Die Anforderungen bei der Aufnahmsprüfung sind: Jenes Maß von Wissen in der Religion, welches in den ersten vier Klassen der Volksschule erworben werden kann; Fertigkeit im Lesen und Schreiben der deutschen und lateinischen Schrift; Kenntnis der Elemente aus der Formenlehre der deutschen und polnischen (ruthenischen) Sprache; Fertigkeit im Analysieren einfacher erweiterter Sätze; Bekanntschaft mit den Regeln der Orthographie und richtige Anwendung derselben beim Diktandoschreiben; Übung in den vier Grundrechnungsarten in ganzen Zahlen.

Eine Wiederholung der Aufnahmsprüfung, sei es an ein und derselben oder an einer anderen Lehranstalt, ist zufolge hohen Ministerial-Erlasses vom 2. Jänner 1886. Zl. 85. erst nach Jahresfrist zulässig.

9. Jeder Schüler hat bei der Einschreibung ein vorschriftsmäßig ausgefülltes Nationale in 2 Exemplaren zu überreichen und den Lehrmittelbeitrag von 3 K. zu entrichten: die neu eintretenden haben außerdem eine Aufnahmegebühr von 4 K. 20 hl. zu zahlen.

10. Das Schulgeld ist in Schulgeldmarken im Laufe der ersten 6 Wochen eines jeden Semesters, von den öffentlichen Schülern der I. Klasse im I. Semester spätestens im Laufe der ersten 3 Monate nach Beginn des Schuljahres zu entrichten.

11. Öffentlichen Schülern der I. Klasse kann die Zahlung des Schulgeldes bis zum Schluß des I. Semesters gestundet werden.

a) wenn ihnen in Bezug auf das sittliche Betragen die Note „lobenswert“ oder „befriedigend“ und in Bezug auf den Fortgang in allen obligaten Lehrgegenständen mindestens die Note „befriedigend“ zuerkannt wird, und

b) wenn deren Eltern so unbemittelt sind, daß sie nur bei den größten Entbehrungen das Schulgeld zahlen können

Um die Stundung des Schulgeldes für einen Schüler der I. Klasse zu erlangen, ist bei der Direktion ein Gesuch zu überreichen, welches mit einem entsprechenden Mittellosigkeitszeugnis (Armutzeugnis) versehen sein muß

Die definitive Befreiung von der Zahlung des Schulgeldes für das I. Semester hängt von der Bedingung ab, daß das Zeugnis über das I. Semester den bestehenden Forderungen bezüglich der Noten aus dem sittlichen Betragen und Fleiß sowie bezüglich der allgemeinen Fortgangsklasse genügt. Trifft diese Bedingung am Schluß des Semesters nicht zu, so ist das Schulgeld noch vor Beginn des II Semesters zu entrichten.

Jenen Schülern der I. Klasse, welche im I. Semester ein Zeugnis der ersten Klasse mit Vorzug erhalten haben, kann auf ihr Ansuchen von der Landesschulbehörde die Rückzahlung des für das I. Semester entrichteten Schulgeldes bewilligt werden, wofern die Mittellosigkeit der Eltern nachgewiesen wird.

12. Was für Lehrbücher in Schuljahre 1905 an diesem Gymnasium gebraucht werden, macht das Lehrbücherverzeichnis auf dem schwarzen Brette im Gymnasialgebäude ersichtlich.

