

Denne fil er downloadet fra
Danmarks Tekniske Kulturarv
www.tekniskkulturarv.dk

Danmarks Tekniske Kulturarv drives af DTU Bibliotek og indeholder scannede bøger og fotografier fra bibliotekets historiske samling.

Rettigheder

Du kan læse mere om, hvordan du må bruge filen, på *www.tekniskkulturarv.dk/about*

Er du i tvivl om brug af værker, bøger, fotografier og tekster fra siden, er du velkommen til at sende en mail til *tekniskkulturarv@dtu.dk*

ANNO 1814

114

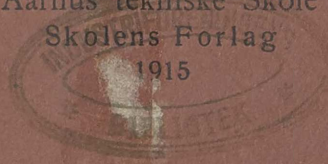
Grundtræk
af
Elektrokemien

til
Brug ved Undervisningen
for

Elektrokonstruktører

af
J. A. Jonas,
cand. polyt.
Forstander for Aarhus tekniske Skole.

Udgivet af
Aarhus tekniske Skole
Skolens Forlag
1915



62137

00000000000000000000

Industribiblioteket
114

Forfatter: J. A. Jonas

Elektronikken.

Udgave: Trykåret: 1915

Industribiblioteket

621 37

114

INDUSTRI-BIBLIOTEKET

Grundtræk

af

Elektrokemien

til

Brug ved Undervisningen

for

Elektrokonstruktører

af

J. A. Jonas,
cand. polyt.

Forstander for Aarhus tekniske Skole.

Udgivet af
Aarhus tekniske Skole
Skolens Forlag
1915

BIBLIOTEK

Clemenstrykkeriet, Aarhus.

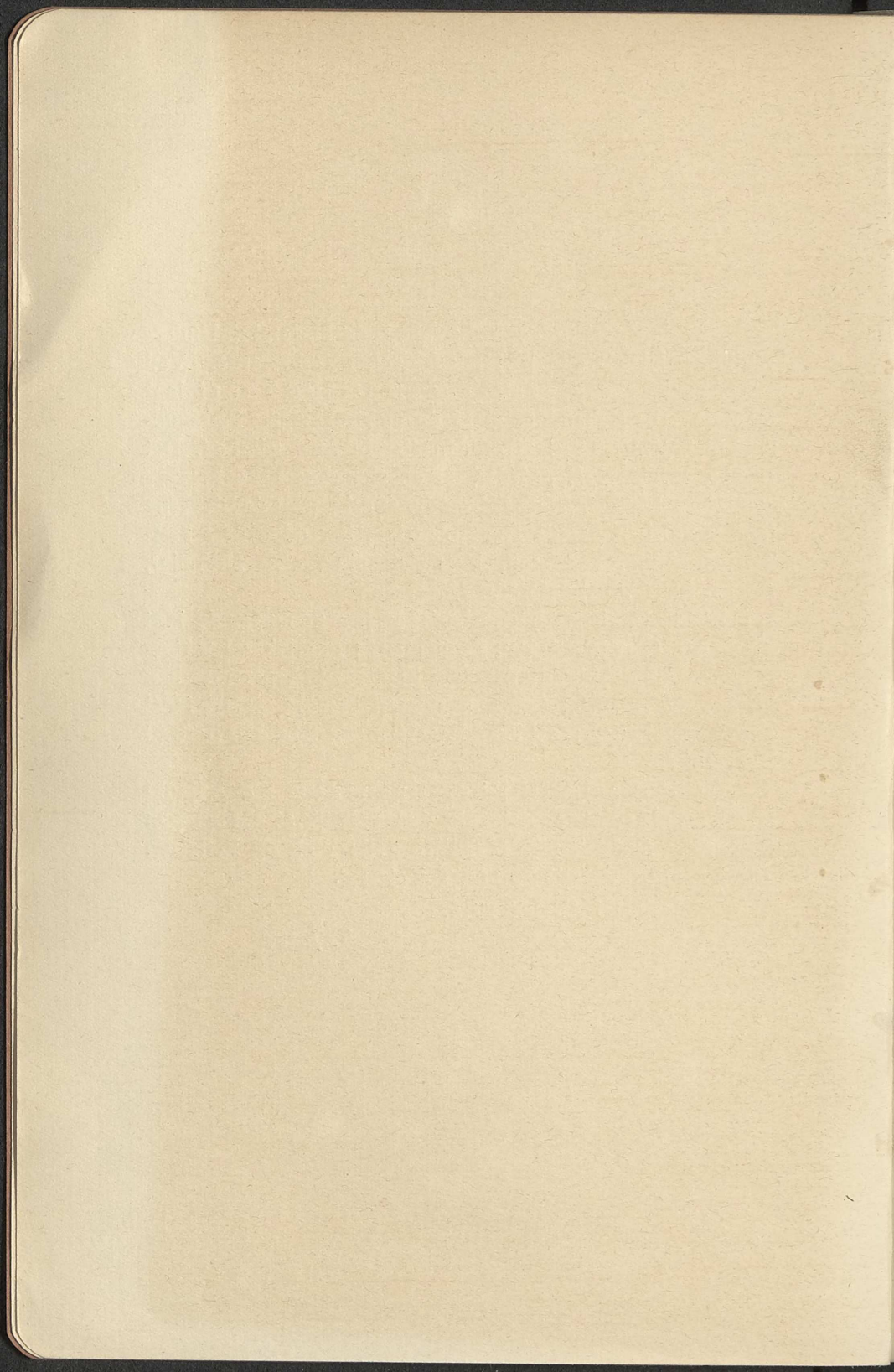
Den foreliggende Lærebog er bestemt til Undervisningen i Elektrokemi for Elektrokonstruktørerne. Ved Udarbejdelsen er Nernst's osmotiske Teori lagt til Grund for Behandlingen af de elektrokemiske Fænomener, idet denne Teori giver den største Anskuelighed. Det er dog eksempelvis antydnet, at de elektrokemiske Processer ogsaa kan behandles thermodynamisk; men da Eleverne intet Kendskab har til Thermokemien, har dette ikke kunnet gennemføres overalt, hvor det kunne være ønskeligt, f. Eks. for Akkumulatorer.

I „Elektrokemiens Anvendelse“ har jeg udelukkende lagt Vægt paa Galvanostegien, fordi mange Fabrikker har Forniklings- eller Forkobringsanlæg knyttede til Virksomheden. Den egentlige elektrokemiske Industri er ikke omtalt, fordi den lettest kan gives i Foredragsform og ikke bør høre til Lærestoffet.

De Herrer Lærer Chr. Frantzen og Adjunkt O. A. Smith har vist mig den Velvilje at gennemgaa Bogen og meddelt mig adskillige gode Vink og Rettelser. Jeg beder dem modtage min Tak derfor.

Aarhus i August 1915.

J. A. Jonas.



Den mekaniske Varmeteoris Hovedsætninger.

1. **Varmeteorisens 1' Hovedsætning.** De Erfaringer, vi har vundet gennem Studiet af Naturlovene og deres Anvendelser, har alle godtgjort, at vi maa anse det for umuligt, at der af sig selv kan opstaa Energi under nogen som helst Form. Som Følge deraf maa det anses for at være umuligt at konstruere et „Perpetuum mobile“, \circ : en Maskine, som uden at faa tilført Energi udefra, stadig udfører Arbejde.

Hvis et System (en Maskine, et Legeme, en Samling Kræfter o. s. v.) indeholder en vis Energimængde, og det undergaar en Forandring, hvorved Energimængden forandres med U samtidig med, at det udfører Arbejdet A og optager Varmemængden Q fra Omgivelserne, vil

$$U = A - Q \quad (1).$$

Hvis Systemet ikke udfører noget Arbejde, vil $U = -Q$, \circ : Energiformindskelsen omdannes til Varme, som afgives til Omgivelserne (Q negativ). Dette er f. Eks. Tiltældet ved de fleste kemiske Processer, og ved disse maales Energiændringen altsaa udelukkende ved Varmetoning.

2. Naar et System undergaar en Række Energiændringer, under hvilket det dels afgiver Arbejde eller Varme og dels optager Varme eller Energi, og disse Energiændringer foregaar saaledes, at Systemet ved Pro-

cessens Ophør har samme Energitilstand som før, siges Systemet at have udført en Kredsproces. Hvis denne Proces kan forløbe lige godt i to modsatte Retninger, siges Processen at reversibel. Under enhver Kredsproces vil det udførte Arbejde være lig den optagne Varmemængde. Dette fremgaar umiddelbart af (1); thi da Systemets Energitilstand efter Processens Slutning er den samme som før dens Begyndelse, er $U = 0$ og $A = Q$.

3. **Varmeteorien 2' Hovedsætning.** Varme kan ikke omsættes til Energi, uden at der samtidig foregaar Temperaturændringer. Ogsaa dette er en Erfaringssætning, der udsiger, at vi kun kan udnytte Varmen, naar denne synker fra en højere til en lavere Temperatur. Man kan derfor ikke konstruere en Maskine, der omdanner Varme af uforanderlig Temperatur til Arbejde. En saadan Maskine, der kaldes et Perpetuum mobile af 2. Art, vilde være lige saa fordelagtig som et Perpetuum mobile af 1. Art, idet den vilde kunne udnytte f. Eks. Jordens uhyre store Varmeforraad.

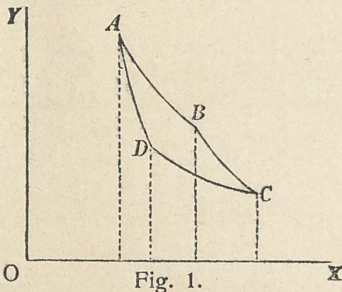


Fig. 1.

4. Lad os tænke os, at et Systems Energitilstand er bestemt ved Punktet A i det retvinklede Koordinatsystem X Y. Vi lader nu Systemet gennemløbe en Kredsproces, der er bestemt ved Kurvestykkerne AB, BC, CD og DA. Kurverne AB og CD er Isothermer, \circ : langs disse Kurver holdes Systemets Temperatur konstant, saaledes at Systemet under Energi afgivelse modtager Varme og under Energiforøgelse afgiver Varme til Omgivelserne. Kurverne BC og DA er Adiabater, \circ : langs disse foregaar Energiændringen saaledes, at der hverken afgives eller modtages Varme fra Omgivelserne; under Energiformindskelse vil Systemets Temperatur falde, under Energiforøgelse vil den stige. Langs Isotermen

A B med Temperaturen T_1 vil Systemet optage Varmemængden Q_1 fra Omgivelserne, og langs C D med Temperaturen T_2 vil det afgive Varmemængden Q_2 til Omgivelserne. Da Energiændringerne langs B C og D A sker uden Optagelse eller Afgivelse af Varme til Omgivelserne, maa det under Kredsprocessen udførte Arbejde i Henhold til den 1. Hovedsætning være

$$A = Q_1 - Q_2 \quad (2).$$

Lad os nu tænke os, at vi har et andet System, som ligeledes gennemløber en Kredsproces langs Isothermer T_1 og T_2 og Adiabater, og lad os vælge Systemets Størrelse saaledes, at den til Q_2 svarende Varmemængde Q'_2 er lig Q_2 . Af (2) faar vi da

$$-Q_2 = A - Q_1 = A' - Q'_1 \text{ eller } A - A' = Q_1 - Q'_1.$$

Hvis vi lader de to Kredsprocesser virke mod hinanden samtidigt, vil $A - A'$ fremstille det Energioverskud, der vindes gennem Varmeoptagelsen $Q_1 - Q'_1$. Da begge disse Varmemængder imidlertid er optagne ved samme Temperatur, kan Arbejdet i Følge den 2' Hovedsætning ikke være positivt. Det kan heller ikke være negativt; thi i saa Fald kunde vi lade begge Processer forløbe i modsat Retning og derved faa et positivt Arbejde, og vi maa derfor have

$$A = A'; Q_1 = Q'_1.$$

Da nu tillige $Q_2 = Q'_2$, vil Varmetoningen langs Isothermerne aabenbart kun afhænge af disse, σ : af de til disse svarende Temperaturer T_1 og T_2 , men ikke af Systemets Art. Man maa derfor have

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ eller } \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Heraf i Forbindelse med (2) faar man

$$A = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Hvis T_1 og T_2 ligger tæt ved hinanden, kan man sætte $T_1 - T_2 = d T$ og $A = d A$

$$d A = Q \frac{d T}{T} \text{ eller } Q = T \frac{d A}{d T}$$

Hvis vi indfører denne Værdi i (1), bliver denne

$$U = A - T \frac{d A}{d T} \quad (3)$$

Denne Ligning er det matematiske Udtryk for Varmeteoriens 2 Hovedsætninger, og den gælder for enhver Energiændring, ligegyldig af hvad Art denne er. Den gælder derfor ogsaa for kemiske og elektriske Processer. Størrelsen $\frac{d A}{d T}$ kaldes Arbejdsevnenes Temperaturkoefficient og angiver den Størrelse, hvormed A vokser for 1 Grads Temperaturtilvækst.

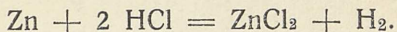
Opløsningernes Teori.

5. I Materialkemien § 18 er der omtalt nogle af Vandets Forhold, naar det bruges som Opløsningsmiddel for andre Stoffer. I det følgende skal disse Forhold nu nærmere undersøges. Det skal dog bemærkes, at de fleste af de Love, der gælder for vandige Opløsninger, ogsaa gælder for andre Opløsningsmidler; men da Vand er langt det vigtigste Opløsningsmiddel, navnlig ved de Forhold der vedrører Elektrokemien, vil vi i det følgende særlig tage Hensyn til dette.

En mættet Opløsning er en saadan, hvor der i det givne Kvantum Opløsningsmiddel er opløst saa meget, som der overhovedet kan opløses ved den givne Temperatur og Tryk. Hvis der skal opløses mere, maa et af disse Forhold forandres, enten højere (eller lavere) Temperatur eller Tryk eller mere Opløsningsmiddel. Hvis man forringer Vædskens Opløsningsevne i en mættet Opløsning, (f. Eks. afkøler en mættet Saltopløsning), vil en Del af det

opløste Stof udskilles, og der udskilles netop saa meget, at den tiloversblevne Opløsning („Moderluden“) er mættet ved de nye Forhold. Det kan dog hænde, at Udskillelsen er vanskelig at faa i Gang, saa at Opløsningen bliver „overmættet“.

Det skal udtrykkelig fremhæves, at vi ved Opløsninger her kun forstaar saadanne, hvor hverken det opløste Stof eller Opløsningsmidlet forandrer Egenskaber ved Opløsningen. Dette er f. Eks. Tilfældet, naar Sukker eller Kogsalt opløses i Vand; men ikke naar man opløser f. Eks. Zink i Saltsyre, hvor



6. Det Tal, der angiver en Opløsnings Indhold af opløst Stof, kaldes Opløsnings Koncentration. Den kan enten opgives i Gram pr. Liter, f. Eks. 10 g NaCl i 1 l Vand, eller — hvad der hyppigere bruges — som den molekylære Koncentration, hvor man angiver, hvormange Grammolekuler, der er opløst i 1 Liter Vædske. Et Grammolekule af et Stof er det Antal Gram, der angives ved Stoffets Molekuletal. Klornatriums Molekuletal er f. Eks. 58,6 (NaCl = 23,1 + 35,5); et Grammolekule NaCl er derfor 58,6 g.

Det viser sig nu, at Opløsninger og Luftarter følger de samme Love og har de samme Værdier for de i Lovene indgaaende Konstanter. Vi vil derfor ganske kort rekapitulere Lovene for Luftarter.

7. **De vigtigste Love for Luftarterne.** Naar en Luftart er indespærret i et lukket Rum, vil den udfylde dette Rum helt. Forøges Rummets Størrelse, vil Luftmassen udvide sig og stadig fylde det. Den Kraft, hvormed Luften søger at udvide sig, kalder man Lufttrykket.

En Luftarts Tryk, Rumfang og Temperatur staar i nøje Forhold til hinanden, og der gælder som bekendt følgende Love for dem:

a. Mariottes Lov. Produktet af Tryk og Rumfang er konstant, naar Temperaturen er konstant

$$pv = p_0 v_0 = c \quad (4)$$

b. Gay — Lussacs Lov. Alle Luftarter udvider sig ens og jævnt ved Opvarmning, naar Trykket er konstant

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t), \quad (5)$$

eller, hvis Rumfanget holdes konstant,

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t), \quad (6).$$

Da nu

$$p_0 v_t = v_0 p_t = pv, \text{ hvoraf } p_t = \frac{pv}{v_0},$$

kan man ved at indføre Værdien af p_t i (6) faa

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t), = c (1 + \alpha t) \quad (7)$$

og da $\alpha = \frac{1}{273}$ og $(t + 273) = T$ er den absolutte Temperatur, naar t er Celsiusgrader, kan (7) skrives

$$pv = \frac{273 + t}{273} c = RT \quad (8)$$

R kaldes Gaskonstanten og er ens for alle Luftarter. Dens Størrelse kan beregnes saaledes:

Ved Forsøg har man fundet, at et Grammolekule af alle Luftarter indtager samme Rumfang ved samme Tryk og Temperatur. Ved 0° C. og 760 mm Tryk er dette Rumfang — der kaldes Normalrumfanget — 22,41 Liter. Sætter vi nu i (8) $p = 1$; $v = 22,41$ og $T = 273$, bliver

$$R = \frac{pv}{T} = \frac{1 \cdot 22,41}{273} = 0,08206$$

R faas derved udtrykt i Literatmosfærer, der er en Energienhed, der ofte bruges i Kemien. En Literatmosfære er den Energi mængde, der medgaar til at overvinde et Tryk paa 1 Atm. gennem et Rumfang paa 1 Liter. Da 1 Atm. = $1,0333 \text{ kg} / \text{cm}^2$ og $1 \text{ l} = 10 \text{ cm} \cdot 100 \text{ cm}^2$, er

$$1 \text{ Literatmosfære (L A)} = 1,0333 \cdot 1000 \cdot 10 \cdot 100 = 1033300 \text{ gcm.}$$

8. Det Arbejde, som en Luftart udfører, naar den udvider sig fra Rumfanget v_1 til Rumfanget v_2 under konstant Temperatur kan beregnes saaledes: For en uendelig lille Udvidelse dv , udfører Luftarten Arbejdet dA , der, naar Trykket er p , er

$$dA = p dv,$$

som ved Hjælp af (5) kan skrives

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

Heraf findes hele Arbejdet

$$A = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (9)$$

9. **Osmotisk Tryk og Arbejde.** Der er paavist af van't Hoff, at de Love, der gælder for Luftarter, ogsaa kan anvendes paa Stoffer, der opløses i en Vædske. Ligesom en Luftart stadig vil søge at udvide sig og stadig fylde det Rum, hvori den er indespærret, vil et opløst Stof søge at udvide sig og udbrede sig i den Vædske, hvori det er opløst. Stoffernes Molekuler vil altid søge at sprede sig, og naar vi kun ser det ved Luftarter, men ikke ved faste og flydende Stoffer, ligger det i, at disse sidste kræver et Medium dertil, og et saadant har vi netop i Opløsningsmidlet. Hvis man f. Eks. opløser Sukker i Vand og forsigtigt hælder rent Vand ovenpaa Opløsningen, saaledes at Vædskerne ikke blandes, vil man finde, at Sukkeret efter nogen Tids Forløb har udbredt sig i hele Vædsken. Man siger, at det er diffunderet ud i det rene Vand, vi hældte ovenpaa Opløsningen. Denne Diffusion sker af samme Grund som Luftarternes Udvidelse, nemlig paa Grund af det Tryk, som Sukkermolekulerne udøver. Dette Tryk kaldes det osmotiske Tryk, og under Udvidelsen vil Molekulerne udføre et Arbejde, det

osmotiske Arbejde. Man kan ikke umiddelbart erkende dette Tryk; thi ligesom en indespærret Luftmasse kun umiddelbart paavirker det Medium (Beholderen), hvori den er indesluttet, men ikke Mediets Omgivelser, vil det osmotiske Tryk kun virke inde i Vædsken, men ikke udadtil. Hvis man derfor skal paavise det, maa det ske paa en saadan Maade, at man kan maale Trykket inde i Vædsken. Dette kan gøres ved følgende Anordning, der er angivet af Pfeffer.

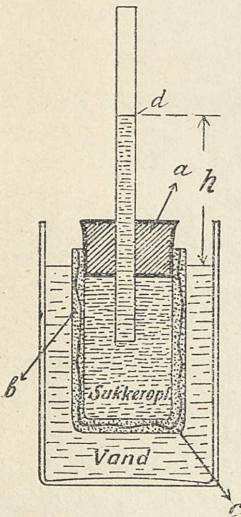


Fig. 2.

I Porerne af en porøs Lercelle *b* (Fig 2) er der udfældet et Lag Ferrocyankobber *c*. Dette har den Egenskab, at det er gennemtrængeligt for Vand, men ikke for et i Vand opløst fast Stof. Ferrocyankobberlaget danner altsaa en halvgennemtrængelig Membran. Foroven er *b* lukket med en gennemboret Prop *a*, hvori der er sat et Glasrør *d*. Man fylder den Opløsning, hvis osmotiske Tryk man vil maale, f. Eks. en Rørsukkeropløsning, i *b* og anbringer derefter den lukkede Lercelle i et Bægerglas med Vand. Man vil da se, at Opløsningen stiger i Glasrøret. Sukkermolekulerne vil nemlig søge at indtage et større Rumfang, og de udøver derved et osmotisk Tryk inde i Opløsningen. Dette bevirker, at der trænder Vand ind gennem Membranen, indtil det hydrostatiske Tryk *h* er lige saa stort som det osmotiske Tryk, der virker som en Sugning paa Vandet.

10. Maaler man nu dette Tryk ved forskellige Koncentrationer med samme Temperatur, finder man f. Eks. for Sukkeropløsninger.

Koncentration i g/100 cm ³ ...	1	2	2,74	4	6
Tryk i Atmosfærer	0,704	1,34	1,97	2,75	4,06
Tryk i Atm. pr. g Sukker ...	0,704	0,67	0,72	0,69	0,68

Man ser, at Trykket er proportionalt med Koncentrationen eller omvendt proportionalt med det opløste Stofs Rumfang.

p. v. = Konstant.

Hvis Temperaturen varierer, vil Trykket ogsaa variere, og hvis man maaler Trykket og samtidig beregner det efter (5) med $R = 0,08206$, finder man de i nedenstaaende Tabel anførte Værdier. Man ser, at Resultaterne stemmer saa

Temperat. t	Tryk	
	Maalt	Beregnet
6,8	0,664	0,665
13,7	0,691	0,681
14,2	0,671	0,682
15,5	0,684	0,686
22,0	0,721	0,701
32,0	0,716	0,725
36,0	0,746	0,735

godt overens, at vi kan slutte at Luftarter og Opløsninger følger de samme Love og har de samme Konstanter i disse Love.

11. Paa Grundlag heraf kan vi beregne en Opløsnings osmotiske Tryk. Lad os f. Eks. tage en 10 % Sukker-

opløsning. Sukkerets Molekuletal er $(H_{22} C_{12} O_{11}) = 342$. I Opløsning vil 1 Grammolekule Sukker ved et osmotisk Tryk paa 760 mm og 0° C indtage et Rumfang paa 22,41 l. I en 10 %'s Opløsning er der 100 g Sukker i 1 l, og hvis det osmotiske Tryk var 1 Atm. skulde de 100 g fylde $\frac{100}{342} \cdot 22,41 = 6,55$ l. Da de imidlertid kun fylder 1 l vil det osmotiske Tryk i Henhold til Mariottes Lov være 6,55 Atm.

12. Det Arbejde, som en Opløsning udfører, naar den fortyndes, maa være analogt med en Luftmasses Arbejde under Udvidelse. Lad der i v_1 Liter være opløst n Grammolekuler, og lad os kalde den molekulære Koncentration $\frac{n}{v_1} = c_1$. Fortynder man nu Opløsningen til Koncentrationen c_2 ved at forøge dens Rumfang til v_2 ($\frac{n}{v_2} = c_2$), vil hvert Grammolekule udføre et Arbejde

$$A' = R T \ln \frac{c_1}{c_2},$$

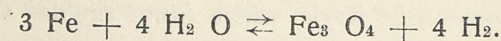
og da der er n Grammolekuler, vil det totale Arbejde være

$$A = n R T \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (10).$$

12. **Reciproke Processer.** I Materialkemien S. 18 er forklaret, at der frigøres Brint, naar man leder Vanddamp hen over glødende Jærnsaaner, idet



Hvis man imidlertid leder Brint hen over ophedet Jærnmellemilte, vil det reduceres til Jærn under Dannelse af Vand, idet Processen foregaar som anført i ovenstaaende Ligning, naar denne læses fra højre til venstre. Hvis man opheder Jærn og Vanddamp under saadanne Forhold, at den dannede Brint ikke bortledes, og der ikke tilføres mere Vanddamp, vil begge Processer foregaa samtidigt og lige hurtigt. Der dannes Jærnmellemilte og Brint, og Brinten reducerer paany Jærnmellemiltet til frit Jærn. Man udtrykker dette ved at sige, at Processen er reciprok, og man angiver det ved i Stedet for Lighedstegnet at benytte Tegnet \rightleftharpoons , altsaa



De allerfleste kemiske Processer er reciproke, og det afhænger af Stoffernes Koncentration, i hvilken Retning de forløber. Under Processen forandres imidlertid Koncen-

trationerne, der vokser for de dannede Stoffers Vedkommende og aftager for de dannende Stoffers Vedkommende. I Reglen kan man jo udtrykke en kemisk Proces ved en Ligning, og i saa Fald vil Koncentrationen i Reglen aftage for de Stoffer, der indgaar i Ligningens venstre Side, og vokse for Stofferne i Ligningens højre Side. Da Processens Retning afhænger af Koncentrationerne, vil der komme et Tidspunkt, hvor Processen er i Lige vægts-tilstand, \circ : hvor Processen og den dermed reciproke forløber lige hurtigt. De kemiske Processer vil derfor i Reglen ikke forløbe helt ud; men de er mere eller mindre ufuldstændige. Hvis man f. Eks. sætter Sølvnitrat til Saltsyre, vil der udfældes Klorsølv, idet

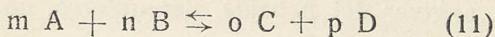


Alt Sølvet vil ikke udfældes; thi naar der er udfældet en vis Mængde, vil Koncentrationerne have en saadan Værdi, at Processen kommer i Lige vægt:



Man kan altsaa ikke udfælde alt Sølvet som Klorsølv, og den Mængde, der bliver tilbage, afhænger af det udfældede Stofs (Klorsølvets) Opløselighed, idet den er desto mindre, jo tungere opløseligt det udfældede Stof er. I det valgte Eksempel er Klorsølv overordentligt tungtopløseligt, og der bliver derfor en overordentlig ringe Mængde tilbage, saa lidt, at det ikke kan paavises ad kemisk Vej, men kun ved elektriske Maalinger.

13. Den kemiske Energi. Ved enhver kemisk Proces vil der opstaa en *Varmetoning* eller, hvad der er det samme, der vil foregaa en *Energiforandring*, der kan være et *Energiforbrug* eller en *Energiudvikling*. Denne *Energimængde* kan man beregne ved Hjælp af (10) S. 12. Lad os antage, at vi har en kemisk Proces, der forløber efter Ligningen



Det udførte Arbejde afhænger af Koncentrationerne før og efter Processen, og vi vil indføre de i nedenstaaende Tabel anførte Betegnelser for disse.

	Forsvindende Stoffer		Dannede Stoffer	
	A	B	C	D
Koncentration før Reaktionen	a	b	c	d
Koncentration efter Reaktionen	α	β	γ	δ
Antal Grammolekuler i Reaktionen	m	n	o	q

Under Reaktionen gaar Stoffet A fra Koncentrationen a til Koncentrationen α . Det derved udviklede Arbejde er efter (10)

$$A_A = m R T \ln \frac{a}{\alpha}$$

Paa samme Maade faar man for de andre Stoffer, idet man erindrer, at Koncentrationen stiger for de dannede Stoffer, saa Arbejdet er negativt

$$A_B = n R T \ln \frac{b}{\beta}$$

$$A_C = \div o R T \ln \frac{c}{\gamma} = o R T \ln \frac{\gamma}{c}$$

$$A_D = \div q R T \ln \frac{d}{\delta} = q R T \ln \frac{\delta}{d}$$

Det samlede Arbejde er følgende

$$A = A_A + A_B + A_C + A_D = R T \ln \frac{a^m \cdot b^n \cdot \gamma^o \cdot \delta^q}{c^o \cdot d^q \cdot \alpha^m \cdot \beta^n} \quad (12)$$

Denne Ligning, der kaldes van't Hoff's Energi-ligning, angiver det Arbejde, der udføres, naar Proces-

sen forløber til det vilkaarlige Punkt, hvor Koncentrationerne er α , β , γ og δ . Det er imidlertid vigtigere at bestemme det Arbejde, der udføres, naar Processen fortsættes, indtil den hører op af sig selv. Dette vil jo ske, naar Ligevægtstilstanden indtræder, c : naar Processen forløber lige hurtigt i begge Retninger.

14. Man tænker sig nu, at Processen opstaar, fordi Molekulerne er i Bevægelse, og uensartede Molekuler støder sammen. Det er da indlysende, at jo flere Molekuler der deltager i Processen, desto flere Sammenstød vil man faa, og desto større vil Reaktionshastigheden blive. Ved Betragtninger, som det vilde føre for vidt at gaa ind paa her, har man fundet at Reaktionshastigheden fra venstre til højre i (11) er

$$v_1 = k_1 a^m b^n$$

og fra højre til venstre

$$v_2 = k_2 c^o d^q$$

Processen vil nu tilsyneladende ophøre, naar $v_1 = v_2$, eller, idet vi indfører Betegnelserne for Koncentrationerne ved Processens Slutning, hvor a bliver til α , b til β o. s. v.

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

Sættes $\frac{k_1}{k_2} = K$, kan ovenstaaende Ligning skrives

$$K = \frac{\gamma^o \cdot \delta^q}{\alpha^m \cdot \beta^n} \quad (13)$$

Ligningen (10), der angiver Betingelsen for Ligevægtstilstandens Indtræden, er det matematiske Udtryk for Massevirkningsloven (angivet af Guldberg og Waage). Indfører vi (13) i (12), kan denne skrives

$$A = R T \ln K + R T \ln \frac{a^m b^n}{c^o \cdot d^q} \quad (11)$$

15. Lad os som Eksempel anvende det foran udviklede paa Vanddampes Sønderdeling ved Hjælp af glødende Jærnsaaner. Vi har



De i Tabellen S. 14 angivne Betegnelser bliver her:

	Forsvindende Stoffer		Dannede Stoffer	
	Fe	H ₂ O	Fe ₃ O ₄	H ₂
Koncentration før Reaktionen	a	b	c	d
Koncentration efter Reaktionen	α	β	γ	δ
Antal Grammolekuler i Reaktionen	3	4	1	4

Naar Ligevægtstilstanden er indtraadt, vil

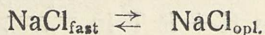
$$K = \frac{\gamma \cdot \delta^4}{\alpha^3 \cdot \beta^4}$$

De faste Stoffers Koncentration er konstant, og man har derfor

$$\frac{\delta}{\beta} = \sqrt[4]{K \cdot \frac{\alpha^3}{\gamma}} = \text{Konstant}$$

Processen vil altsaa forløbe, indtil der er et konstant Forhold mellem Vanddamps og Brints Koncentrationer, og et konstant Forhold mellem deres Tryk. Forstyrres dette Forhold ved Tilledning af Brint eller Vanddamp, vil Processen foregaa paany henholdsvis fra venstre til højre eller omvendt.

Ligningen (10) kan ogsaa anvendes paa et Salts Opløsning i Vand, f. Eks. Klornatrium. Ligevægtstilstanden er her naaet, naar Opløsningen er mættet, og den videre Proces vil være



Man har da

$$K = \frac{\alpha}{\beta};$$

men da et fast Stofs Koncentration (α) er konstant, maa

Opløsningens (β) ogsaa være det. Dette stemmer jo ogsaa med vore Erfaringer; thi naar en Opløsning er mættet, og der er Overskud af det faste Stof, forandres Koncentrationen ikke ved uforandret Temperatur.

16. **Raoult's Lov.** Naar man opløser et Stof i en Vædske, vil Opløsningens Kogepunkt ligge højere og dens Frysepunkt lavere end Opløsningsmidlets. Forandringen er proportional med Opløsningens Koncentration, og den molekulære Frysepunkts-sænkning eller Kogepunktsstigning, α : den FP.-Sænkning eller KP.-Stigning, der fremkaldes ved Opløsning af 1 Grammolekule i 1 l Opløsningsmiddel, er konstant for samme Opløsningsmiddel. Vandet har saaledes en molekulær FP.-Sænkning paa $1,85^{\circ}$ og en molekulær KP.-Stigning paa $5,2^{\circ}$. Man kan benytte dette paa to Maader. Hvis man kender et Stofs Molekuletal M , og man har opløst p g i 1 l Vand, vil man finde en FP.-Sænkning paa α° , idet M g opløst i 1 l giver en FP.-Sænkning paa $1,85^{\circ}$, hvor α bestemmes af

$$\alpha = \frac{p}{M} \cdot 1,85$$

Kender man ikke M , kan man ved Forsøg bestemme α og derefter beregne M af ovenstaaende Ligning. Hvis vi f. Eks. har opløst 1 g Sukker i 25 g Vand (40 g i 1 l), finder man en Frysepunktssænkning paa ($H_{22} C_{12} O_{16} = 342 = M$)

$$\alpha = \frac{p \cdot 1,85}{M} = \frac{40 \cdot 1,85}{342} = 0,217^{\circ}.$$

17. **Dissociation.** Naar man opløser forskellige Stoffer i Vand og ved samtidige Forsøg og Beregninger bestemmer osmotisk Tryk, FP.-Sænkning og KP.-Stigning, vil man finde, at der for en Mængde Stoffers Vedkommende er store Afvigelser imellem de iagttagne og beregnede Størrelser. Det viser sig endvidere, at for Stof-

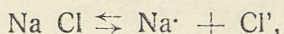
fer som Kulhydrater, Alkoholere o. lign. passer de foran udviklede Love, *medens Afvigelserne fremkommer ved de Opløsninger, der kan lede Elektriciteten.* Maaler man Opløsningernes Ledningsevne ved forskellige Koncentrationer, vil man finde, at den vel stiger med Koncentrationen, men langsommere end denne. Man vil endvidere finde, at kun en Del af det opløste Stof deltager i Strømmens Ledning, medens det øvrige er uvirksomt i elektrisk Henseende. I en Opløsning af 1 Grammolekule NaCl i 1 l Vand finder man, at kun $\frac{2}{3}$ af det opløste NaCl deltager i Strømledningen. Det osmotiske Tryk, der efter Beregningen skulde være 22,41 Atm, findes ved Maaling at være 37,45 Atm. FP.-Sænkningen, der skulde være $1,85^{\circ}$, er $3,08^{\circ}$. Naar Vædsken fortyndes, bliver Forholdene endnu mere afvigende. I en 0,5 % NaCl-Opløsning vil baade det osmotiske Tryk og FP.-Sænkningen være omtrent dobbelt saa store, som efter Beregningen. Hvis vi i Stedet for NaCl havde anvendt en 0,5 % Opløsning af Na_2SO_4 , vilde vi have faaet et tre Gange saa stort Tryk og FP.-Sænkning.

18. For at forklare disse og andre Fænomener har Arrhenius opstillet den Teori, at saadanne Forbindelser spaltes — dissocieres — i Opløsningen. NaCl vil i Opløsningen være dissocieret i Na og Cl, Na_2SO_4 i 2 Na og SO_4 . Spaltningsprodukterne kalder man Ioner, og NaCl er altsaa spaltet i en Na-Ion og en Cl-Ion. *Hver af disse Ioner optræder og virker med Hensyn til osmotisk Tryk, FP.-Sænkning og KP.-Stigning som et helt Molekule.* Hvis derfor alle NaCl-Molekulerne er dissocierede, vil f. Eks. det osmotiske Tryk blive dobbelt saa stort som efter den sædvanlige Beregning. Imidlertid vil kun en Del af Molekulerne være dissocierede, og jo stærkere Opløsningen er fortyndet, desto flere Molekuler vil der forholdsvis være dissocierede. Ved en Opløsnings Dissociationsgrad forstaar man Forholdet mellem Antallet af dissocierede Molekuler og samtlige Mole-

kuler. Den kan altsaa højst blive 1, hvilken Værdi den opnaar i uendelig tynde Opløsninger.

19. Man maa dog ikke tænke sig, at der er foregaaet en egentlig Spaltning af Molekulerne i deres Atommer; thi dertil kræves tilført en meget stor Energimængde, og det vilde ogsaa være meningsløst at tænke sig, at et frit Na-Atom kunde findes i Vand uden at sønderdele dette. Det maa antagelig være den kemiske Affinitet, hvis egentlige Natur iøvrigt er os ubekendt, der er forandret eller delvis erstattet med en anden Energiform, der tillader Atommerne at skilles fra hinanden, og man antager, at Affiniteteten delvis omdannes til Elektricitet. Vi tænker os altsaa, at Molekulerne spaltes i elektrisk ladede Atommer eller Atomgrupper, og det er disse, vi kalder Ioner. De Ioner, der hører til samme Stof, har modsatte og lige store Elektricitetsmængder. Tager vi som Enhed for Elektricitetsmængde, den Mængde som en H-Ion har, vil monovalente Ioner have Elektricitetsmængden 1, divalente 2, trivalente 3 o. s. v. Endvidere vil Brint- og Metalioner have positiv Ladning, Syre- og Hydroxylioner negativ Ladning. For at skelne mellem Ioner og Atommer tilføjer man en Prik foroven til højre ved positive Ioners Atombetegnelse for hver monovalent Ladning, de har, medens man for de negative Ioner bruger Tegnet ', altsaa Na[.], H[.], Ca[.], Al^{..}, SO₄^{..}, OH[.], NO₃[.] o. s. v.

20. Det blev ovenfor sagt, at Dissociationsgraden afhænger af Koncentrationen. Den maa derfor være en reciprok Proces, der kan skrives



og for en saadan gælder (13). Lad os tænke os, at vi har opløst 1 Grammolekule NaCl i 1 l Vand, og at der heraf er dissocieret x Molekuler. De udissocierede Molekuler vil da have Koncentrationen 1-x, medens hver af de to Ioner vil have Koncentrationen x, og

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

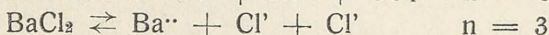
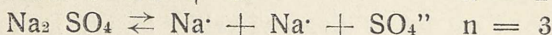
eller hvis vi i Almindelighed kalder det udissocierede Stofs Koncentration c_s og Ionernes c_i

$$K = \frac{c_i^2}{c_s}$$

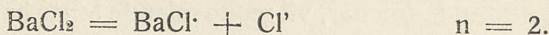
Hvis vi havde haft et andet Stof, der var dissocieret i n Ioner, vilde vi paa lignende Maade havde fundet

$$K = \frac{c_i^n}{c_s} \quad (15)$$

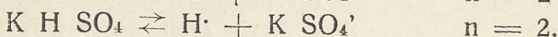
K kaldes Dissociationskonstanten, og n angiver Antallet af Ioner, hvori et Molekule spaltes. Som Eksempel anføres:



Dissociationen kan imidlertid være ufuldstændig, f. Eks.:



Man kan ikke forud sige, hvorledes et Stof vil dissocieres. Der kan f. Eks. tænkes følgende Muligheder for Dissociation af surt Kaliumsulfat.



Ved af de saakaldte Overføringstal, der senere omtales, er man i Stand til at afgøre, hvorledes Dissociationen i hvert enkelt Tilfælde sker.

21. Et Stofs Evne til at dissocieres afhænger ikke alene af selve Stoffet, men ogsaa af Opløsningsmidlet. Man taler derfor om dettes Dissociationsevne. Nogle Stoffer, som f. Eks. Kloroform, kan slet ikke dissociere de opløste Stoffer. Af alle Vædsker har Vandet den største Dissociationsevne, derefter kommer Methyl- og Æthylalkokol samt flydende Ammoniak.

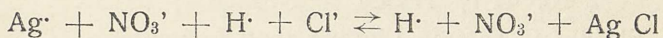
Det er dog ikke blot i Opløsninger, at Stofferne dis-

socieres. Ogsaa smeltede Stoffer kan være dissocierede, f. Eks. smeltet NaCl.

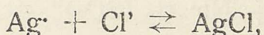
22. **Kemiske Reaktioner mellem Ionerne.** Paa S. 13 er som Eksempel anført Processen



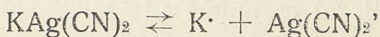
Efter det nu udviklede ved vi, at begge Stoffer paa venstre Side og HNO_3 paa højre Side er dissocierede, og vi kan derfor skrive Processen



Subtraherer vi de ensartede Ioner paa begge Sider, kan Processen skrives



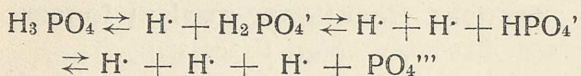
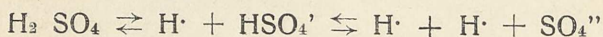
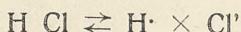
altsaa en Ag-Ion og en Cl'-Ion vil forene sig til uopløseligt AgCl, ligegyldigt til hvilke andre Ioner Ag^{\cdot} og Cl' er knyttede. Gennem Dissociationen kan man ogsaa faa Klarhed over, hvorfor der ikke foregaar Reaktioner i alle Tilfælde. Saaledes vil Kloroform (CHCl_3) ikke udfælde Sølv som Kloro sølv; thi det er ikke dissocieret og indeholder derfor ingen Cl-Ioner. Til galvanisk Forsølvning bruges en Opløsning af Sølvcyanokalium $\text{KAg}(\text{CN})_2$, der dissocieres saaledes



Da denne Opløsning ikke indeholder Ag-Ioner, vil der ikke udfældes AgCl ved Tilsætning af Cl-Ioner.

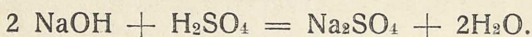
Dissociationsteorien forklarer ogsaa, hvorfor organiske Stoffer, der i Reglen kun er svagt dissocierede, reagerer langsomt, og hvorfor der ikke eller næsten ikke sker Reaktioner mellem faste Stoffer, der ikke er dissocierede. En fuldkommen tør Blanding af NaCl og AgNO_3 udskiller ikke AgCl.

Syrerne er i Reglen stærkt dissocierede i Brint og Syrerest; men Dissociationen er ofte ufuldstændig,

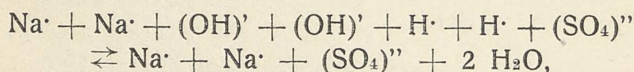


Det samme gælder Baserne, der dissocieres i Metal- og Hydroxyl-Ioner.

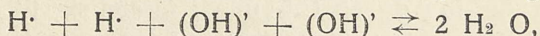
23. Naar en Syre og Base virker paa hinanden, dannes et Salt og Vand, f. Eks.



Skriver vi samme Ligning med Anvendelse af Dissociationen, faar vi



og naar man subtraherer ensartede Ioner paa begge Sider

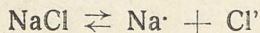


som angiver den Proces, der egentlig er forløbet. Det Arbejde, der er udført under Processen afhænger derfor alene af det Antal H- og OH-Ioner, der deltager i den, og da Arbejdet her viser sig som en Varmeutvikling, vil der ved Neutralisering af en Syre eller Base altid udvikles samme Varmemængde, ligegyldigt, hvilken Base eller Syre, der bruges til Neutraliseringen.

24. Paa S. 20 er anført Dissociationskonstanten

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

Betragter vi nu en mættet Opløsning af NaCl, vil man have



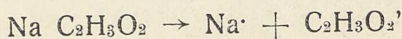
og man kan skrive (14) som

$$K = \frac{C_{Na \cdot} C_{Cl'}}{C_{NaCl}} \quad (16)$$

I den mættede Opløsning vil Saltet være saa stærkt dissocieret som muligt, og K vil have sit Maximum. Hvis

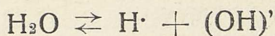
man nu forøger Antallet af f. Eks. Klor-Ioner, maa i Følge Udtrykket for K Antallet af Na-Ioner formindskes. Hvis man f. Eks. sætter stærk Saltsyre til den mættede NaCl-Opløsning, vil der udskilles NaCl.

25. Naar en stærkere Syre sættes til en svagere Syres Salt, vil den svagere Syre frigøres. Ved svage Syrer i denne Henseende forstaar man Syrer, der kun er svagt dissocierede. Dette gælder f. Eks. Eddikesyre. Eddikesurt Natron ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) er ret stærkt dissocieret, fordi Na har stor Tilbøjelighed til at danne Ioner, og vi har derfor

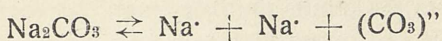


Sættes nu en stærk dissocieret Syre til, f. Eks. HCl, vilde det forøgede Antal H-Ioner i Forbindelse med de tilstedeværende $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Ioner være større end, hvad der svarer til Eddikesyrens Dissociationskonstant, og der vil derfor udskilles uassocieret Eddikesyre.

26. Paa lignende Forskydninger mellem Ionernes Ligevægtsforhold beror de normale Saltes Reaktion paa Lakmos. I Materialkemien er omtalt, at de normale Salte baade kan reagere neutralt, basisk og surt. Et Salt af en stærk Base og en svag Syre vil reagere basisk, idet Saltets Ioner kommer til at virke sammen med Vandets Ioner; thi Vandet er — omend kun i meget ringe Grad (se nedenfor) — dissocieret i

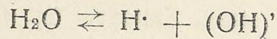


Hvis vi f. Eks. opløser Soda Na_2CO_3 i Vand, vil det være dissocieret som



En Del af CO_3 -Ionerne vil derved bindes af Vandets H-Ioner af samme Grund som omtalt ovenfor ved Eddikesyren, og der bliver derved Overskud af (OH)-Ioner, der fremkalder den basiske Reaktion. Paa ganske tilsvarende Maade vil et Salt af en svag Base og en stærk Syre, f. Eks. Klorzink, reagere surt.

27. Som nævnt vil Vandet ogsaa være dissocieret, idet det spaltes



Dissociationen er dog meget svag, idet Dissociationskonstanten for Vand af 25° kun er $1,2 \cdot 10^{-14}$.

28. Det er ikke blot for de rent kemiske og fysiske Forhold, at Dissociationsteorien har været i Stand til at forklare mange, tidligere uforstaalige Resultater, men ogsaa for mange praktiske Forhold. Her skal saaledes nævnes, at ogsaa Lægevidenskaben har draget stor Nytte af den. F. Eks. synes et Stofs Giftvirkninger at være desto større, jo stærkere det er dissocieret. Hvis man indsprøjter rent Vand i Legemet virker det som Gift, hvorimod 1 % NaCl-Opløsning er ganske ufarlig og bruges til Indsprøjtning ved svære Blodtab. Dette beror paa, at Cellevæggen er en halvgennemtrængelig Membran, og Celleindholdet udøver netop et lige saa stort osmotisk Tryk som en 1 % NaCl-Opløsning. Hvis man nu indsprøjter rent Vand, vil dette trænge ind i Cellerne og udvide eller maaske sprænge dem, medens Saltopløsningen ikke fremkalder Trykforskelle.

Opløsningernes Ledningsevne.

29. Som bekendt antager man, at den elektriske Strømtransport er knyttet til Elektroner, hvis egentlige Væsen er os ubekendt. Man antager desuden, at disse Elektroner, der er langt mindre end Atomerne, er knyttede til disse. Uden at gaa nærmere ind paa Elektronteorien skal her kun nævnes, at man antager at Elektronerne bevæger sig frit i faste Ledere, medens de er knyttede til Ionerne i Opløsninger. Det er indlysende, at Elektro-

nerne maa kunne bevæge sig langt hurtigere, naar de er frie, end naar de skal transportere Ionerne med sig, og Opløsningerne maa derfor have en langt ringere Lednings-
evne end faste Ledere. Som Følge deraf vil der være ikke blot en numerisk, men ogsaa en principiel Forskel paa Elektricitetens Ledning i faste Ledere og i Opløsninger. For Elektricitetstransporten i faste Ledere gælder Ohms

$$\text{Lov} \quad E = ri = A_0 (1 + \alpha t) \frac{l}{s} i, \quad (17)$$

hvor E er Spændingsforskellen ved Enderne af en Leder med Længde l og Tværsnit s , naar Strømstyrken er i . A_0 og α er konstante positive Størrelser, der kun afhænger af Lederens Materialer, og t er Temperaturen i Celsiusgrader. Et ganske lignende Udtryk kan vi opstille for Opløsningerne, men Forholdene er her langt mere indviklede, fordi ogsaa Ionerne deltager i Strømtransporten.

30. **Faradays elektrolytiske Love.** I det foregaaende er omtalt, at mange Stoffer dissocieres i vandig Opløsning, og det er et Særkende for alle disse Stoffer, at deres vandige Opløsninger leder Elektriciteten. De kaldes derfor **Elektrolyter**, medens de udassocierede Opløsninger, der ikke leder Strømmen, kaldes **Isolatorer**.

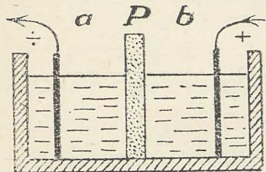


Fig. 2.

Lad os tænke os, at vi i en Beholder (Fig. 2) har en Elektrolyt, og at vi gennem to Metalplader a og b leder en Strøm gennem Vædsken. Strømmen føres ind ved b , der kaldes **Anoden**, og ud ved a , der kaldes **Katoden**. Imellem Pladerne er der anbragt en porøs Væg P , der deler Elektrolyten i et Anode- og et Katoderum. Der vil da af Pladerne, der med et fælles Navn kaldes **Elektroder**, udøves en Tiltrækning paa Ionerne, saaledes at de negative Ioner — **Anionerne** — vandrer til Anoden, og de positive Ioner — **Kationerne** — til Katoden. Idet Ionerne nu berører Elektroderne, neutraliseres deres Elektricitet, og de for-

andres fra Ioner til almindelige Atomer eller Radikaler; men saadanne kan ikke bestaa alene i Vædsken, og de vil derfor enten forene sig til Molekuler, der udfældes paa Elektroderne, eller de giver Anledning til sekundære Processer, idet de f. Eks. angriber Elektroderne eller Elektrolyten.

31. Faraday, der først har undersøgt disse Forhold, fandt følgende Love for den elektrolytiske Proces.

I. De ved Elektroderne udskilte Stofmængder vil være proportionale med Strømstyrken.

II. De af samme Strømstyrke i samme Tid udskilte Stofmængder er ækvivalente.

32. Ved ækvivalente Stofmængder forstaar man saadanne, der kan erstatte hinanden i kemiske Forbindelser. Et Stofs Ækvivalenttal faas, naar man dividerer dets Atomtal med dets Valens. Saaledes er Ækvivalenttallene for:

$$\text{Cl} \frac{35,5}{1} = 35,5; \quad \text{Na} \frac{23,1}{1} = 23,1; \quad \text{Ag} \frac{107,9}{1} = 107,9$$

$$\text{H} \frac{1,08}{1} = 1,08; \quad (\text{NO}_3) \frac{14 + 3 \cdot 16}{1} = 62; \quad (\text{OH}) \frac{16 + 1}{1} = 17$$

$$\text{Al} \frac{27,1}{3} = 9,03; \quad \text{Pb} \frac{206,9}{2} = 103,45; \quad (\text{SO}_4) \frac{32 + 4 \cdot 16}{2} = 48$$

$$\text{I} \frac{63,6}{1} = 63,6; \quad \text{II} \frac{63,6}{2} = 31,8; \quad \text{Zn} \frac{65,4}{2} = 32,7$$

$$\text{II} \frac{55,9}{2} = 27,95; \quad \text{III} \frac{55,9}{3} = 18,63$$

1 Atom H kan altsaa erstatte 1 Atom Ag eller Na, og den Strømstyrke, der i en vis Tid udskiller 1,08 g H vil i samme Tid udskille 107,9 g Ag eller 23,1 g Na. Derimod vil 1 Atom Al erstatte 3 Atomer H, og den Strøm, der i en vis Tid udskiller 1,08 g H, vil kun udskille 9,03 g Al.

Naar et Metal kan optræde med forskellige Valenser, kan den samme Strøm i samme Tid udskille forskellige Mængder af det samme Metal. Saaledes vil den Strøm, der i en vis Tid udskiller 1,08 g H, udskiller 27,95 g Fe af FeSO_4 , men kun 18,63 g Fe af FeCl_3 .

Man kan ogsaa udtrykke Faradays 2den Lov ved at sige, at samme Strøm i samme Tid udskiller lige mange Gramækvivalenter, idet vi ved et Gramækvivalent af et Stof forstaar saa mange Gram, som Stoffets Ækvivalenttal angiver. 1 Gramækvivalent Cl er 35,5 g Klor, et Gramækvivalent Zn er 32,7 g Zink o. s. v.

33. Man har fundet ved Forsøg, at 1 Amp i 1 Sekund udskiller 1,118 mg Ag, og der vil følgelig til Udskillelse af et Gramækvivalent Sølv i 1 Sekund kræves en Elektricitetsmængde paa

$$\frac{107,9}{0,00118} = 96540 \text{ Coulomb.}$$

Dette Tal kaldes en Faraday og betegnes ved F.

Da nu samme Strømmængde altid udskiller ækvivalente Stofmængder, vil der altid kræves 96540 Coulomb til Udskillelse af 1 Gramækvivalent, og omvendt har 1 Gramækvivalent altid en Ladning paa 96540 Coulomb.

34. **Ionernes Overføringstal.** Vi vil nu nærmere undersøge, hvoraf en Elektrolyts Ledningsevne afhænger. I Elektrolyten vil der som nævnt findes Ioner, og de findes altid saaledes, at deres positive og negative Ladninger er lige store. Saalænge der ikke gaar nogen Strøm gennem Elektrolyten, er den i Ligevægtstilstand; men saasnart Strømmen sluttes gennem Vædsken, begynder Ionerne at vandre — de positive Kationer til Katoden og de negative Anioner til Anoden. Da hele Elektricitetstransporten foregaar ved Hjælp af Ionerne, og da alle Ionerne deltager i denne, d. v. s. neutraliserer Elektricitet paa Elektroderne, maa den transporterede Elektricitetsmængde være proportional

med Antallet af Ioner. Endvidere maa Elektricitetsmængden afhænge af den Hastighed, hvormed Ionerne bevæger sig i Elektrolyten.

Den Hastighed, hvormed Ionerne vandrer, er forskellig for de forskellige Ioner; men den er altid den samme for samme Ion, naar Kraften, der driver Ionen frem, er den samme (Kohlrausch's Lov). En Na-Ion og en Cl Ion bevæger sig med forskellige Hastigheder, men en Na-Ion vil altid bevæge sig med samme Hastighed for samme Kraft, uanset hvilke andre Ioner der findes sammen med den. Hastigheden for Kraften kaldes Ionernes Bevægelighed, og den bevægende Kraft er Spændingsforskellen mellem Elektroderne.

35. Hvis vi i Fig. 2 sender en Strømmængde F gennem Elektrolyten, vil der udskilles 1 Gramækvivalent ved Elektroderne. Begge Arter af Ioner deltager i denne Strømtransport, og kaldes deres Bevægeligheder forhenholdsvis Kation og Anion, for u og v vil der mellem de Elektricitetsmængder, de transporterer, E_k og E_a , findes følgende Relationer

$$\frac{E_k}{E_a} = \frac{u}{v}; E_k + E_a = F,$$

hvoraf

$$E_a = \frac{v}{u+v} F; E_k = \frac{u}{u+v} F.$$

Sættes $\frac{u}{u+v} = n$, kan ovenstaaende Udtryk skrives

$$E_a = (1-n) F; E_k = n F.$$

Tallene n og $(1-n)$ kaldes Ionernes Overføringsstal, og de angiver baade hvilken Andel Ionerne har i Elektricitetstransporten, og hvor stor en Brøkdel af et Gramækvivalent, der passerer et Tværsnit af Elektrolyten for Elektricitetsmængden 1.

Lad os som Eksempel antage, at Elektroderne i Fig. 2 var af Kobber, og at Elektrolyten var en normal

Elektrolyt, ρ : en Opløsning, der indeholder 1 Gramækvivalent pr. Liter. Vi antager, at det er en normal Kobbervitriolelektrolyt, og den skal da inde-

holde $(\text{Cu} = 63,5) \frac{63,5}{2} = 31,5 \text{ g Cu}$ og $\frac{32 + 3 \cdot 16}{2} = 48$

g SO_4 eller $(31,5 + 48) = 70,5 \text{ g Cu SO}_4$ pr. Liter. Vi sender nu en Elektricitetsmængde F gennem Elektrolyten, og der vil da være udfældet et Gramækvivalent Cu paa

Katoden og samtidig vil der være vandret $\frac{u}{u + v}$ Gramækvivalenter Cu over i Katoderummet. Dette vil da have

mistet $1 - \frac{u}{u + v} = \frac{v}{u + v}$ Gramækvivalenter Cu

I Anoderummet vil der ved Anoden udskilles SO_4 , der angriber Anoden og opløser den som Cu SO_4 . Der

vandrer $\frac{v}{u + v}$ Gramækvivalenter over til Anoderummet,

der altsaa bliver $\frac{v}{u + v}$ Gramækvivalenter rigere paa Cu SO_4 , medens Katoderummet blev lige saa meget fattigere.

Hvis vi som før sætter $\frac{u}{u + v} = n$, vil Katoderummet efter Elektrolysen altsaa være u Gramækvivalenter Cu SO_4 fattigere og Anoderummet u Gramækvivalenter rigere.

Heraf kan vi drage en for Elektrolysen meget vigtig Slutning. Da Ionerne har forskellig Vandringshastighed, maa Opløsningens Koncentration omkring Elektroderne forandres under Elektrolysen.

36. Af Udtykket $\frac{u}{u + v} = n$ findes

$$\frac{u}{v} = \frac{n}{1-n} \quad (18)$$

Hvis vi altsaa er i Stand til at bestemme n , kan vi deraf beregne Forholdet mellem Ionernes Vandringshastigheder. Dette er først gjort af Hittorf (1853), og man kan dertil benytte et Apparat, som vist i Fig. 3. Det slangebøjede

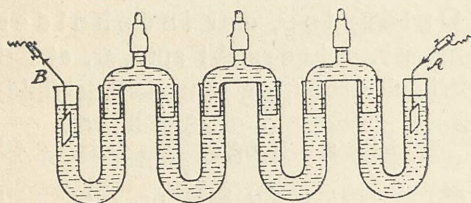


Fig. 3.

Glasrør fyldes helt med den Elektrolyt, man vil undersøge, f. Eks. CuSO_4 opløst i Vand. Gennem Elektroderne A og B sendes en Strøm gennem Elektrolyten, og efter en passende Tids Forløb analyseres de Opløsninger, der findes omkring Elektroderne. For at man kan være sikker paa, at Koncentrationsændringerne ikke delvis er udlignede ved Diffusion, maa man tillige analysere Indholdet af det midterste Rør, hvis Koncentration ikke maa være ændret.

Lad os eksempelvis antage, at vi oprindeligt havde opløst 1 Gramækvivalent CuSO_4 altsaa 69,8 g CuSO_4 i 1 l Vand, og vi har sendt Elektricitetsmængden F gennem Apparatet. Der vil da paa B være udfældet 31,8 g Cu og af B være opløst 31,8 g Cu. Analyserer vi derefter Opløsningerne ved A og B, vil vi finde, at Koncentrationen ved B svarer til 0,375 Gramækvivalenter Cu pr. l og ved A til 1,625 Gramækvivalenter SO_4 pr. l. I Henhold til det i § 35 udviklede vil

$$\frac{u}{u + v} = n = 0,375; \quad \frac{v}{u + v} = 0,625$$

Forholdet mellem Ionernes Vandringshastigheder eller deres Overføringstal er:

$$\frac{I_{\text{Cu}}}{I_{\text{SO}_4}} = \frac{n}{1-n} = \frac{0,375}{1-0,375} = \frac{0,375}{0,625}$$

Overføringstallene er ikke absolutte Konstanter; men de afhænger af Elektrolytens Koncentration og Temperatur.

37. Elektrolytens Ledningsevne. Ved en Elektrolyts specifikke Ledningseve forstaar man den omvendte Værdi af Modstanden i en Vædskesøjle med 1 cm Længde og 1 cm^2 Tværnsnitareal. Værdien af den specifikke Ledningsevne er meget ringe i Sammenligning med Metallernes; thi medens den for Kob-

ber er $640000 \frac{1}{\text{Ohm}}$, er den for normal Saltsyre kun

$$0,0982 \frac{1}{\text{Ohm}}.$$

Maaling af en Elektrolyts Ledningsevne kan ikke foretages med Jævnstrøm, fordi denne vil frembringe Koncentrationsændringer og kemiske Udfældninger i Elektrolyten. Man maa derfor anvende Vekselstrøm, og man benytter sig af en almindelig Telefonmaalebro i Forbindelse med det af Arrhenius angivne Apparat (Fig 4). To Platinplader A og B er anbragt vandret over hinanden og danner Elektroderne, til hvilke Strømmen føres gennem isolerede Traade. Som Vekselstrømskilde kan man bruge et lille Induktionsapparat. Hele Opstillingen til Maalingen bliver da som vist i Fig 5, hvor a er Elektrolysekarret, R den Reostat, hvormed dettes Modstand sammenlignes, J Induktionsrullen, B Maalebroen og E Strømkilden til J. Hvis Maaletraaden er

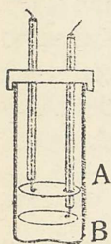


Fig. 4.

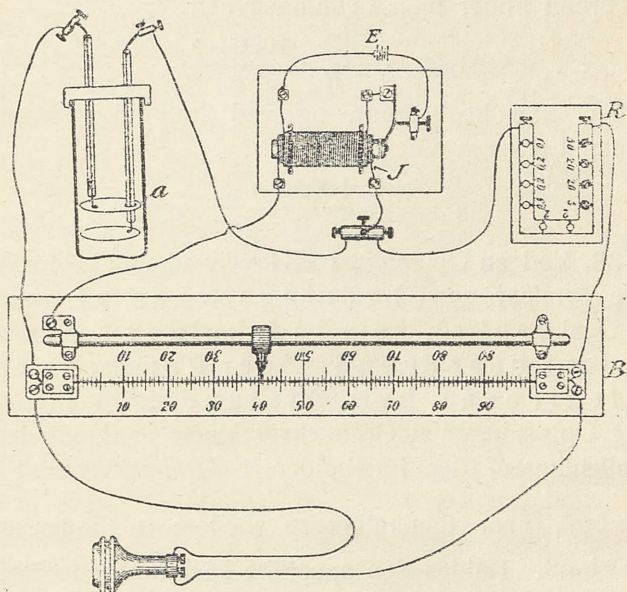


Fig. 5.

1000 mm lang, og Skydekontakten staar ved a , har man som ved en almindelig Wheatstones Bro, den specifikke Modstand

$$\frac{1}{x} = r = \frac{F}{L} \cdot \frac{a}{1000-a} \cdot R,$$

naar F er Elektrodernes Areal i cm^2 og l deres Afstand i cm. Da L og F altid er konstante for samme Apparat,

kan man én Gang for alle bestemme $C = \frac{L}{F}$ ved Maaling af en Vædske af kendt Modstand. Hertil kan man bruge en mættet NaCl -Opløsning, der fremstilles ved at opløse 360 g NaCl i 1 l Vand. Før Opløsningen maa Klornatriummet ophedes for at fjerne Vand, og det til Opløsningen benyttede Vand maa være meget rent. Led-

ningsevnen for denne Opløsning er $0,2161 \frac{1}{\text{Ohm}}$, og har man arbejdet nogenlunde omhyggeligt, vil Fejlen være mindre end 1 ‰ . Naar man udfører et Forsøg med Maalebroen finder man Ledningsevnen

$$0,2161 = \frac{C}{R} \cdot \frac{1000-a}{a},$$

hvoraf C kan bestemmes, og ved fremtidige Maalinger har man Ledningsevnen

$$x = \frac{C}{R} \frac{1000-a}{a} \quad (19)$$

38. Ved en Opløsnings Ækvivalentlednings-
evne forstaar man Ledningsevnen af saa me-
get Opløsning, som indeholder 1 Gramæk-
vivalent, naarden udfylder Rummet mellem
to Elektroder, hvis Afstand er 1 cm. Inde-
holder Opløsningen n Gramækvivalenter pr. l, vil den Del
af Opløsningen, der indeholder 1 Gramækvivalent fylde
 $\frac{1000}{n} \text{ cm}^2$, naar den udbredes mellem to Plader med 1
cm Afstand. Kaldes den specifikke Ledningsevne for x og

Ækvivalentledningsevnen for Λ , har man, idet x er Ledningsevnen for 1 cm³

$$\Lambda = \frac{1000}{n} x \quad (20)$$

Naar Elektrolyten fortyndes, vil x aftage og Λ vokse. Det første er umiddelbart indlysende; thi Ledningsevnen er proportional med Ionkoncentrationen, c : med Antallet af Ioner pr. l, og naar Opløsningen fortyndes, vil dette Antal formindskes. Derimod vil en vis Stofmængde være desto stærkere dissocieret, jo svagere Opløsningen er. Hvis Opløsningen var uendelig tynd, vilde alle Molekulerne være dissocierede (Dissociationsgraden = 1). Lad os kalde den tilsvarende Ækvivalentledningsevne Λ_{∞} , Da nu Ækvivalentledningsevnen er proportional med Ionantallet og dette igen med Dissociationsgraden α , vil

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = \frac{\alpha}{1} \quad (21)$$

Hvis man nu kendte Λ og Λ_{∞} kunde man deraf bestemme Dissociationsgraden. Λ kan bestemmes af (20), naar man foretager en Maaling af den paagældende Elektrolyts x , som angivet paa S. 32. Derimod kan man ikke bestemme Λ_{∞} paa denne Maade; thi man kan ikke fremstille en uendelig tynd Opløsning. For stærkt dissocierede Opløsninger viser det sig, at Λ nærmer sig til en Grænseværdi ved voksende Fortynding, og naar man maaler x og beregner Λ for stedse tyndere Opløsninger kan man ekstrapolere sig til Grænseværdien, f. Eks. ved at tegne en Kurve, hvis Abscisser er Fortyndingen (den omvendte Værdi af Koncentrationen c) og hvis Ordinater er Λ . Denne Kurve vil have et uendelig fjernt Maximum, hvor Tangenten er vandret. Denne Tangent kan vi indtegne og dens Afstand fra Abscisseaksen er den søgte Grænseværdi. I omstaaende Tabel er anført Værdierne af α og Λ for forskellige Koncentrationer af KCl- og NaCl-Opløsninger samt disse Opløsningers Dissociationsgrad, beregnet af (21)

C	NaCl		KCl		Dissociations-grad α	
	κ	Λ	κ	Λ	NaCl	KCl
1,0000	10 ⁻² 7,44	74,4	10 ⁻² 9,82	98,2	0,668	0,748
0,5000	10 ⁻² 4,05	80,9	10 ⁻² 5,12	102,5	0,726	0,769
0,1000	10 ⁻³ 9,25	92,5	10 ⁻³ 1,12	111,9	0,830	0,853
0,0500	10 ⁻³ 4,80	95,9	10 ⁻³ 5,80	115,9	0,861	0,883
0,0100	10 ⁻³ 1,03	102,8	10 ⁻³ 1,23	122,5	0,923	0,934
0,0050	10 ⁻⁴ 5,24	104,8	10 ⁻⁴ 6,23	124,6	0,941	0,949
0,0010	10 ⁻⁴ 1,08	107,8	10 ⁻⁴ 1,28	127,6	0,968	0,972
0,0005	10 ⁻⁵ 5,48	108,5	10 ⁻⁵ 6,42	128,3	0,974	0,978
0,0001	10 ⁻⁵ 1,08	109,7	10 ⁻⁵ 1,30	129,5	0,985	0,987

Hvis man ekstrapolerer, finder man for

NaCl, $\Lambda_{\infty} = 111,4$ og for KCl, $\Lambda_{\infty} = 131,2$

39. Den her angivne Beregningsmaade kan ikke bruges for svagt dissocierede Elektrollyter, fordi Λ ved disse varierer i langt større Spring. Hvis de Ioner, der indgaar i de svagt dissocierede Elektrollyter imidlertid hver for sig findes i andre Forbindelser, der er saa stærkt dissocierede, at man kan ekstrapolere for dem, kan Λ_{∞} bestemmes ad anden Vej. Ledningsevnen er nemlig proportional med Antallet af Ioner og med disses Bevægelighed. Kalder vi som før Bevægelighederne u og v , vil hvert Kationækvivalent transportere Elektricitetsmængden

$$\left. \begin{aligned} k_K &= 96540 u = I_K \\ \text{og hvert Anionækvivalent} \\ k_A &= 96540 v = I_A. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Hvis Opløsningen ikke er uendelig tynd, vil den have en Dissociationsgrad α , og Ækvivalentledningsevnen vil da være

$$\Lambda = \alpha (I_K + I_A).$$

For den uendelig tynde Opløsning er $\alpha = 1$, og

$$\Lambda_{\infty} = I_K + I_A.$$

Hvis vi derfor kan bestemme l_k og l_A hver for sig, kan man beregne Λ_∞ af ovenstaaende Ligning. Hvis vi f. Eks. vilde bestemme Λ_∞ for den svagt dissocierede Eddikesyre, kan vi benytte os af, at eddikesurt Natron er stærkt dissocieret, og at vi for en Opløsning af dette kan ekstrapolere os til Λ_∞ og finder

$$\Lambda_\infty = 79,2$$

Endvidere kan vi ved Maaling af Overføringstallene finde $n = 0,57$.

Af de to Ligninger

$$\Lambda_\infty = l_{Na} + l_{C_2H_3O_2} = 79,2 \text{ og } \frac{l_{Na}}{l_{C_2H_3O_2}} = \frac{n}{1-n} = \frac{0,57}{1-0,57}$$

kan vi da beregne l_{Na} og $l_{C_2H_3O_2}$. Paa samme Maade kunde vi finde l_H og vi vilde altsaa derved have

$$\Lambda_\infty = l_H + l_{C_2H_3O_2}$$

Paa denne Maade har man beregnet Tabeller over de forskellige Ioners l -Værdier, af hvilke følgende skal anføres her:

Kationer		Anioner	
K·	65,5	Cl'	65,9
Na·	45,5	NO ₃ '	60,8
NH ₄ ·	64,2	C ₂ H ₃ O ₂ ,	33,7
H·	318	OH'	174
Ag·	55,7	F'	46,6
Ca··*)	51	Br'	66,7
Cu··	46	J	66,5
Pb··	61	SO ₄ '	68

Af Tabellen kan man beregne Λ_∞ for enhver Kombination af de deri forekommende Ioners. For f. Eks.:
 NaCl er $\Lambda_\infty = 45,5 + 65,9 = 111,4$
 AgNO₃ er $\Lambda_\infty = 55,7 + 60,8 = 116,5$

40. Ledningsevnsens Variation med Temperatur.

Som tidligere nævnt afhænger Ionernes Bevægelighed af Temperaturen, idet den vokser med denne. Da Dissociationsgraden ogsaa afhænger af Temperaturen, maa Opløsningernes Ledningsevne variere med Temperaturen.

*) De divalente Ioners l -Værdier er unøjagtigere end de monovalentes.

Kaldes Ledningsevnen ved 0°C for α_0 , vil den ved $t^{\circ}\text{C}$ være

$$\alpha_t = \alpha_0 (1 + \alpha t).$$

Temperaturkonstanten α afhænger kun i meget ringe Grad af Koncentrationen og Elektrolytens Sammensætning. For Saltopløsninger ligger den mellem $0,02$ — $0,023$; for Syrer og sure Salte er den $0,009$ — $0,016$ og for Baser $0,019$ — $0,02$. Ledningsevnen vokser altsaa med Temperaturen, og Stoffer, der i fast Tilstand er Isolatorer, kan i smeltet Tilstand være gode Ledere, f. Eks. Glas. Dette skyldes dog ikke alene Temperaturstigningen, men ogsaa den ved Smeltningen opstaaede Dissociation.

41. **Ionernes absolutte Vandringshastighed.** I § 34 satte vi

$$I_K = 96540 u$$

$$I_A = 96540 v$$

hvor u og v var Hastighederne for Kraften 1.

Vi har imidlertid ikke defineret denne Kraft; men hvis vi vedtager, at Ohms Lov, som omtalt i § 29, ogsaa skal gælde for Opløsninger, har man

$$E = ri = \frac{1}{\alpha} \cdot i; \quad \alpha = \frac{i}{E}$$

For uendelig tynde Opløsninger vil efter (20)

$$\alpha = \frac{n}{1000} \Lambda = \frac{n}{1000} (I_K + I_A) = \frac{96540 n}{1000} (u + v)$$

der indført i Ohms Lov giver

$$\frac{96540 n}{1000} (u + v) = \frac{i}{E}$$

Her er Faktoren uden for Parentesen af Dimensionen Amperesek, selve Parentesen af Dimensionen cm/Sek . Kraft. Indfører man nu Dimensionerne ogsaa paa højre Side, ser man, at Kraften skal maales i Volt. Nu har man bestemt I_K og I_A ved Maalinger efter Ohms Lov, og

man kan derfor beregne u og v af disse Værdier (Tabellen S. 35), idet

$$u = \frac{I_K}{96540} = 0,00010868 I_K \text{ og } v = 0,00010868 I_A$$

Hastigheden er meget ringe, idet den f. Eks. f. K-Ionen kun er $0,000670$ cm/Sek.

Naar Ionerne bevæger sig med saa uhyre ringe Hastighed, kan det synes uforstaaeligt, at Udskillelsen kan begynde ved Elektroderne umiddelbart, efter at Strømmen er sluttet. Man maa da heller ikke opfatte Ionernes Tiltrækning til Elektroderne saaledes, at naar en Kation vandrer til Katoden, gaar den med denne Kation oprindelig forbundne Anion til Anoden; dette behøver nemlig ikke at finde Sted. Lad i Fig. 6 de smaa Cirkler betyde Kationer,



Fig. 6.

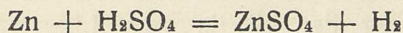
de smaa Pletter Anioner. Sender vi nu en Strøm gennem Opløsningen behøver Ionerne kun at forskyde sig et ganske lille Stykke (Fig. 7), for at der kan blive udskilt Ioner paa Elektroderne.



Fig. 7.

Elektromotoriske Kræfter.

42. **Frembringelse af galvanisk Strøm.** Det første galvaniske Apparat var som bekendt Voltasøjlen, der senere ændredes til Voltas Bægerapparat. Den elektriske Strøm opstaar paa Grund af den kemiske Proces, der foregaar i Apparatet



Der udfældes altsaa Brint ved Hjælp af Zink. Senere ændrede Daniell dette Element, idet han anbragte en

Zinkstang eller -cylinder i en Opløsning af $ZnSO_4$, og i denne Opløsning stillede han en porøs Lercelle, der indeholdt en Kobberstang i en $CuSO_4$ -Opløsning. Vi vil senere behandle dette Element mere indgaaende, og vil derfor indskrænke os til at erindre om, at der vil gaa en Strøm fra Kobberet til Zinken, naar vi forbinder, de to Metaller med en Traad. Under Strømafgivelsen opløses der Zink af Zinkstangen og udfældes Kobber paa Kobberstangen. Den kemiske Proces i Elementet kan vi skrive som



eller hvis vi bruger Ionreaktionerne (§ 22)



Denne Ligning udsiger, at det metalliske Zink opløses som Ioner i Stedet for Kobberionerne, der udfældes som Metal, og en lignende Virkning vil altid finde Sted i galvaniske Elementer. Vi kan i al Almindelighed skrive Ligningen der for



Kalder vi de Radikaler, hvortil P og Q er bundne i Elementet for M og N, kan Elementets Konstitution skrives $P/PM \rightarrow QN/Q$, der viser at Metallet P paa venstre Side gaar i Opløsning som Ioner, medens Metallet Q udfældes paa højre Side. Under denne Proces vil P-Ionerne borttage lige saa meget positiv Elektricitet, som Q-Ionerne afgiver. P-Elektroden bliver derved negativ og Q-Elektroden positiv ladet. Der opstaar følgelig en Spændingsdifferens mellem Elektroderne, som vi kalder Elementets elektromotoriske Kraft. Saalænge Elektroderne ikke er forbundne med en Ledning, vil den positive Q-Elektrode frastøde de positive Q-Ioner med en lige saa stor Kraft som kemiske Reaktionsmotoriske Kraft, og der vil da være Ligevægt. Forbindes Elektroderne, vil deres Elektricitetsmængder udlignes, og Ionudskillelsen kan da foregaa uhindret I et Daniell-Ele-

ment er Reaktionens motoriske Kraft lig 1,1 Volt, der altsaa ogsaa er Elementets elektromotoriske Kraft.

43. **Beregning af den elektromotoriske Krafts Størrelse** er kun mulig, hvis den kemiske Proces er reversibel, \circ : hvis den kemiske Energi fuldstændig omdannes til Elektricitet. I dette Tilfælde kan vi anvende den under den mekaniske Varmeteoris Hovedsætninger fundne Energiligning (3)

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

Det elektriske Arbejde er Produktet af Spænding og Elektricitetsmængde. Hvis der i Elementet er udfældet n Gramækvivalenter af Q , vil den dertil svarende Elektricitetsmængde være nF , og er den elektromotoriske Kraft E , er Arbejdet idet S betyder den kemiske Energi maalt i Wattsekunder.

$$A = EnF = S + T \frac{dA}{dT},$$

hvoraf
$$E = \frac{S}{nF} + T \frac{dE}{dT} \quad (23)$$

Denne Ligning kaldes den Gibbs-Helmholzske Formel. Vi vil som Eksempel beregne EMK af et Daniel-Element. Naar der er opløst et Gramækvivalent Zink vil der derved udvikles en Energi, der svarer til 25263 Cal. Dette Tal kan f. Eks. findes ved at lade Strømmen omsætte sig til Varme i et Kalorimeter. Vi har da, idet n her er 1, og $1 \text{ Cal} = 4,188 \text{ Wattsekunder}$,

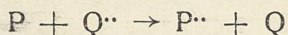
$$E = \frac{25263 \cdot 4,188}{96540} + T \frac{dE}{dT}$$

$$E = 1,096 + T \frac{dE}{dT}$$

Det sidste Led paa højre Side er Produktet af den absolutte Temperatur og Temperaturkoefficienten (Se § 3).

44. Da den EMK fremkommer som Resultat af en

kemisk Proces, kan vi ogsaa beregne dens Størrelse af van't Hoff's Energiligning (12). Lad os kalde P-Ionernes Koncentration før Processen for c_P og Q-Ionernes for c_Q , og lad os antage, at Elementet afgiver al den Energi, det er i Stand til. Ved Processens Ophør vil næsten alt Kobberet være udfældet. Lad os kalde de da tilstedeværende Koncentrationer c_{oP} og c_{oQ} . Vi anvender nu Energiligningen paa



hvor Koncentrationerne af P og Q er konstante og lige store, fordi disse er faste Stoffer

$$A = RT \ln \frac{k_P \cdot c_Q \cdot c_{oP}}{c_P \cdot c_{oQ} \cdot k_Q} = RT \ln \frac{c_Q \cdot c_{oP}}{c_{oQ} \cdot c_P}$$

Hvis der udfældes n Gramækvivalenter, vil vi som før have

$$A = nF = RT \ln \frac{c_{oP} \cdot c_Q}{c_{oQ} \cdot c_P}$$

Her er $R = 0,08206$ LA = $8,916$ Wattsekunder. Endvidere kan vi ved Multiplikation med $2,3026$ forandre de naturlige Logaritmer til Briggske. Vi faar derved

$$nF = 8,416 \cdot 2,3026 T \log \frac{c_{oP} \cdot c_Q}{c_{oQ} \cdot c_P},$$

eller for Stuetemperatur ($T = 273 + 18$) og ved at indføre $F = 96540$

$$E = \frac{0,0577}{n} \log \frac{c_{oP} \cdot c_Q}{c_{oQ} \cdot c_P} \quad (24)$$

45. Størrelserne c_{oP} og c_{oQ} kalder man Lige vægtskoncentrationerne, og teoretisk betragtet skulde man kunne finde dem ved en kemisk Analyse, naar man lader Reaktionen forløbe saa længe, til den ophører af sig selv. Vore kemiske Analysemetoder er i Reglen langtfra tilstrækkelig nøjagtig til at bestemme de smaa Koncentrationer, der her er Tale om, og man bestemmer derfor

hyppigst $\frac{c_{oP}}{c_{oQ}}$ ad elektrisk Vej, idet man maaler E ved et Element med kendte Koncentrationer af c_P og c_Q og beregner $\frac{c_{oP}}{c_{oQ}}$ af (24.)

Hvis man f. Eks. gør Koncentrationerne c_P og c_Q lige store i et Daniells Element, finder vi ved Maaling $E = 1,1$ Volt og af (24) faar vi, (Zn og Cu er 2-gyldige)

$$1,1 = \frac{0,0577}{2} \log \frac{c_{oP}}{c_{oQ}}$$

$$\text{hvoraf } \log \frac{c_{oP}}{c_{oQ}} = 38 \text{ eller } \frac{c_{oP}}{c_{eQ}} = 10^{38}$$

Hvis vi dypper et Stykke Zink i en CuSO_4 -Opløsning, vil der udfældes Kobber og opløses Zink, indtil der er 10^{38} Gange saa mange Zn-Ioner som Cu-Ioner. Dette vil praktisk talt sige, at alt Kobberet udfældes; men teoretisk set betyder det, at vi faar en endelig Energiudvikling, idet denne vilde blive uendelig stor hvis $\frac{c_{oQ}}{c_{oP}} = 0$.

Vi kan nu beregne EMK for et Daniell-Element med kendte Begyndelseskonzentrationer. Hvis f. Eks. $c_P = 1$ og $c_Q = 0,001$, er

$$E = \frac{0,0577}{2} \cdot \log 10^{38} \cdot 0,001 = 1,013$$

46. Opløsningstendens. Ethvert Stof har Tilbøjelighed til at forandre sin øjeblikkelige Tilstandsform, og denne Tilbøjelighed kaldes Fugasiteten. Vand vil have Tilbøjelighed til at fordampe og Damp til at fortættes. Fugasiteten er afhængig af Temperaturen, og ved konstant Temperatur af Koncentrationen. Bringer man f. Eks. Kogsalt i Vand, vil Saltet have Tilbøjelighed til at opløse sig. Da faste Stoffers Koncentration er konstant, er Saltets Fugasitet konstant ved konstant Temperatur. Det opløste Salt vil have Tilbøjelighed til at udskilles, og da Fugasiteten vokser med Koncentrationen, vil der udskilles mere,

jo større Koncentrationen er. Den Kraft, hvormed Opløsningen sker, er Differensen mellem de to Fugasiteter, og den bliver derfor mindre, jo større Koncentrationen er. Naar de to Fugasiteter er lige store, er Opløsningen mættet.

Paa en ganske lignende Maade forholder det sig med Metallerne. Naar de anbringes i en Opløsning, vil de have Tilbøjelighed til at udskille Ioner, og disse vil omvendt have Tilbøjelighed til at udskille sig som Metal. Den Kraft, hvormed Metallerne udsender Ioner, er konstant, da faste Stoffers Koncentration er konstant. Den kaldes Opløsningstendensen. Udsendelsen af Ioner vil forøge Ionkoncentrationen, og Opløsningstendensen vil derfor modvirkes af den Kraft, hvormed Ionerne søger at hindre Koncentrationens Forøgelse; men denne Kraft er netop Ionerne osmotiske Tryk.

47. Naar Metallerne udsender Ioner har disse jo en positiv Elektricitetsmængde, og Metallet vil derfor ved Udskillelsen blive negativt ladet. Hvis der paa Metallet udskilles Ioner, vil disse afgive deres positive Ladning til Metallet, der da bliver positivt. Hvis vi dypper et Metal i rent Vand, vil der straks udskilles Ioner, men paa Grund af den Ladning, Metallet derved faar, vil det atter virke tiltrækkende paa Ionerne, saa at der indtræder en Ligevægt

Metal \rightleftharpoons Ioner,

inden der er udskilt saa meget Metal, at vi kan paavise det kemisk. Hvis der i Forvejen var Metalioner af samme Art i Opløsningen, kan man faa den omvendte Proces, saa der udfældes Metal.

Hvis vi paa en eller anden Maade er i Stand til at fjerne Metallets Ladning, kan der ske en langt stærkere Ionudskillelse, og hvis vi kalder Opløsningstendensen P , det osmotiske Tryk p , vil den Kraft, hvormed Ionerne udskilles være $P-p$. Det Arbejde, der udføres herved kan beregnes efter Gaslovene (Se § 8) som

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

Til at udskille et Gramækvivalent Metal kræves F Coulomb, til Udskillelse af et Grammolekule Metal med Valensen n kræves nF. Da $A = EnF$, finder vi, idet vi som i § 41 regner med 18° C. og Briggske Logaritmer

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

Man maa nu kunne beregne en Koncentration c_0 , ved hvilken $p' = P$, og kalder vi den til den vilkaarlige

Værdi p svarede Koncentration for c. maa $\frac{c_0}{c} = \frac{p'}{p} = \frac{P}{p}$,

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

Hvis Opløsningen har Koncentration 1, altsaa indeholder et Grammolekule Ioner pr. Liter, bliver Spændingen

$$E = \frac{0,0577}{n} \log c_0 \quad (25)$$

Størrelsen E kaldes Metallens elektrolytiske Potential.

48. I et Kar nedsænker vi to Metaller a og b i en Vædske og deler Vædskerummet ved en porøs Væg P

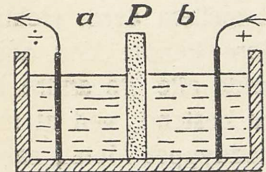


Fig. 6.

(Fig 6), der lader Strømmen passere, men vanskeliggør Diffusion af Ionerne. Vi antager da, at a faar negativ Ladning, fordi dets Opløsningstendens P_a er større end det osmotiske Tryk p_a , medens b bliver

positiv, fordi dets Opløsningstendens P_b er mindre end det osmotiske Tryk p_b . Hvis vi nu forbinder a og b med en Ledning, vil deres Elektriciteter udlignes, og der vil vedblivende udsendes Ioner fra a og udfældes Metal paa b. En saadan Anordning har vi f. Eks. i det foran omtalte Daniells

Element. Den elektromotoriske Kraft af et saadant Element maa være

$$E = E_a - E_b = \frac{0,0577}{n} \left(\log \frac{P_a}{p_a} - \log \frac{P_b}{p_b} \right) \\ = \frac{0,0577}{n} \log \frac{P_a p_b}{P_b p_a}$$

naar vi forudsætter, at begge Metaller har samme Valens

n. Sætter vi nu som før $\frac{P}{p} = \frac{c_o}{c}$, faar vi

$$E = \frac{0,0577}{n} \log \frac{c_{oa} c_b}{c_a c_{ob}}, \quad (26)$$

der er identisk med van't Hoff's Ligning (24).

Hvis $P > p$ ved begge Metaller, vil de begge blive negativt ladede; men ulige stærkt, og ved Strømslutningen udlignes Ladningerne; men dette faar ingen Indflydelse paa (26). Hvis begge Opløsningerne har samme Koncentration, bliver $p_b = p_a$, og vi faar

$$E = \frac{0,0577}{n} \log \frac{P_a}{P_b} \quad (27)$$

49. Hvis vi maaler E i et saadant Element, kan vi

beregne $\frac{P_a}{P_b}$, og ved efterhaanden at tage forskellige Metaller, kunde vi bestemme Forholdet mellem deres elektrolytiske Potentialer. Hvis vi endvidere kendte den absolute Værdi af blot eet af disse, kunde alle de andre beregnes. Denne Værdi kunde tænkes bestemt, ved at man fremstillede en Opløsning med et neddyppet Metal, saaledes at $P = p$; men en saadan Kombination kender man ikke med Sikkerhed. Efter Nernst's Forslag har man sat Brintens Opløsningstendens = 1, altsaa

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

og vi kan derefter maale de andre Potentialer paa følgende Maade.

50. En Brintelektrode i Normal-Opløsning af H-Ioner kan fremstilles af en Platinplade, som man lader omskylle af Brintbobler. En Opløsning af dobbelt normal Svovlsyre (2 . 98 g H_2SO_4 i 1 l Vand) viser sig at have en H-Ionkoncentration paa 1. En saadan Brintplatinelektrode i dobbelt normal Svovlsyre lader man være den ene Pol i et galvanisk Element af Type som Fig 5. Den anden Elektrode lader man bestaa af det Metal, hvis Potential man vil bestemme, og lader det dyppe i en normal Opløsning af et af dets Salte, f. Eks. Zink i normal Zinksulfat.

Paa denne Maade kan man bestemme de elektrolytiske Potentialer for de forskellige Metaller, og man har saaledes fundet følgende Værdier for Potentialet:

Zn	+	0,770
Fe	+	0,660
Ni	+	0,600
Cd	+	0,404
Pb	+	0,151
H	±	0,000
Cu	-	0,330
Hg	-	0,750
Ag	-	0,798

Man ser af Tabellen, at en Del af Metallerne har negativt Potential. Disse vil sammen med Brintnormalelektroden danne Elementets positive Pol.

Af Tabellen kan man beregne den EMK af et Element, der arrangeres som et Daniell-Element med to Metaller, der staar i Opløsninger med samme Koncentration.

F. Eks. vil et Jern-Kobber Element $Fe/FeSO_4 - CuSO_4/Cu$ have en EMK

$$E = 0,660 - (-0,330) = 0,990 \text{ Volt}$$

Daniell-Elementet ($Zn/ZnSO_4 - CuSO_4/Cu$) vil have

$$E = 0,770 - (-0,330) = 1,100 \text{ Volt.}$$

51. **Gaselektroder.** Som nævnt i Materialkemiens § 148 er Platinsvamp i Stand til at fortætte en Mængde Luft, f. Eks. Brint, paa sin Overflade, og saadan Brint virker langt stærkere end Brint i Almindelighed. Dette skyldes rimeligvis, at Brintmolekulerne er spaltede i Atomere i Platinsvampen ($H_2 = H + H$), og at saadanne Atomere reagerer langt kraftigere end Molekulerne. Den

Mængde Brint, der kan opløses i Platinsvampen, afhænger af det Tryk, Brinten er underkastet.

Hvis vi nu anbringer en Platinplade, hvis Overflade er dækket af Platinsvamp, i en Opløsning, der indeholder H-Ioner, og lader Brint boble op om den, vil den forholde sig som en Elektrode af Metallet H, og vi kan beregne dens elektrolytiske Potential, idet man dog maa erindre, at medens de faste Stoffers Koncentration, altsaa Elektroderne, ellers er konstant, er dette ikke Tilfældet her, idet Brintens Koncentration som nævnt afhænger af Trykket. Lad os endvidere antage, at vi har to saadanne Brintelektroder staaende i en H-Opløsning med Koncentration c_1 , og at vi holder Trykkene ved de to Elektroder konstant lig P og p. Lad os kalde de tilsvarende Brintkoncentrationer paa Elektroderne for C_P og C_p . Efter (24) har vi da

$$E = \frac{0,0577}{n} \log \frac{c_{oP} \cdot c_Q \cdot k_P}{c_{oQ} \cdot c_P \cdot k_Q}$$

I dette Tilfælde $n = 2$, fordi H_2 er 2-gyldig, og $c_{oP} = c_{oQ}$, fordi det er samme Stof. Endvide er $c_Q = c_P = c_1$, hvorefter

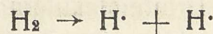
$$E = 0,029 \log \frac{k_P}{k_Q}; \quad (28)$$

men som ovenfor nævnt vil Koncentrationen af Brint i Platinsvamp være proportional med Trykket, altsaa

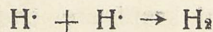
$$\frac{k_P}{k_Q} = \frac{P}{p}, \text{ og}$$

$$E = 0,029 \log \frac{P}{p}.$$

Hvis Elektroderne forbindes med en Ledning, vil der gaa en Strøm fra det højeste Tryk til det laveste. Ved P vil den kemiske Virksomhed være



og ved p



indtil Trykket er udlignet. Udtrykket for E gælder naturligvis ogsaa for andre Luftarter, der er „opløselige“ i Platinsvamp f. Eks. Klor og Ilt, idet man dog for den sidstes Vedkommende maa erindre, at $n = 4$, idet O_2 er 4-gyldig.

52. Hvis man danner et Element af to forskellige Gaselektroder, bliver $c_P \cong c_Q$ fordi der nu er Tale om forskellige Ionkoncentrationer i samme Vædske. Man har da

$$E = \frac{0,0577}{n} \log \frac{k_P \cdot c_Q}{k_Q \cdot c_P} = \frac{0,0577}{n} \log \left(\frac{k_P}{c_P} \right) : \left(\frac{k_Q}{c_Q} \right)$$

$$= \frac{0,0577}{n} \log \frac{k_P}{c_P} - \frac{0,0577}{n} \log \frac{k_Q}{c_Q}$$

Hvis vi lader den ene Elektrode være H og den anden O, faar vi det saakaldte Groves Gaselement, hvis EMK = 1,12 Volt, naar Brintionkoncentrationen er 1.

53. **Legeringers Potential.** Hvis vi fremstiller et Element af to Elektroder, hvis Overflade bestaar af Zinkamalgam med forskellig Koncentration af Zink i Kvægsølv, vil vi finde

$$E = \frac{0,0577}{n} \log \frac{c_2}{c_1}$$

hvor c_2 og c_1 er Zinkens Koncentration i Kvægsølv. Denne Formel, der er verificeret ved Forsøg, stemmer godt overens med (22), hvis man antager, at Zinkmolekulerne i Kvægsølvopløsning kun indeholder 1 Atom. Det gælder i det hele taget for alle Amalgame, at det i Kvægsølv opløste Metal kun har 1 Atom i Molekulet.

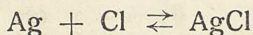
Vi kan i Almindelighed sige følgende om Legeringers Potential:

- 1) Hvis Legeringen er en mekanisk Blanding af flere Metaller, vil dens Potential være lig med det af Metallernes, der har det største Potential. En mekanisk Blanding af Zn og Fe vil have Zn's Potential, af Cu og Ag Cu's Potential o. s. v. (se Tabellen § 50).
- 2) Hvis Legeringen er en egentlig Legering, o.:

en Opløsning af et Metal i et andet, vil dens Potential være mindre end den Komponents, der har det største Potential, og Potentialet vil aftage, jo større Energiforbrug der medgaar til Legeringens Dannelse.

- 3) Hvis Legeringen er en kemisk Forbindelse, vil den have sin særlige Opløsningstendens, og Metallet vil udskille Ioner, der svarer til den kemiske Sammensætning.

54. **Potentialet af kemiske Forbindelser.** Det ovenfor under (3) omtalte Tilfælde gælder ikke blot for Metaller, men ogsaa alle andre Stoffer. Et hvilket som helst Stof vil have et andet Potential i fri Tilstand end i bunden, og Ændringen er desto større, jo mere Energi der frigøres ved Forbindelsens Dannelse. Dette kan let indses; thi enhver Proces forløber jo kun til en Ligevægtstilstand, og jo større Energiudviklingen er, desto fuldstændigere vil Processen forløbe. Vi ved f. Eks. at Processen



kun forløber til en vis Grad, saa at der bliver en lille Klorrest tilbage, der virker som en Klorelektrode med meget ringe Koncentration.

Et Element Metal/Metalkloridopløsning/Klor vil derfor have en større EMK, og Klorret vil i en saadan Klorforbindelse have desto mindre Potential, jo fuldstændigere Processen forløber.

Et saadant Element er reversibelt med Hensyn til Klor. Sender man en Strøm gennem det fra venstre til højre, dannes der Metalklorid, og den frie Klormængde aftager; sendes Strømmen fra højre til venstre, udfældes der Metal og den frie Klormængde forøges. Saadanne Elektroder, der er reversible med Hensyn til Anionen, kaldes Elektroder af II Art i Modsætning til Elektroder af I Art, der er Metalelektroder i Berøring med Opløsninger af deres Salte. Elektroderne af II Art ud-

mærker sig ved deres konstante Potential, og de bruges derfor ofte til Normalelektroder ved Bestemmelse af det elektrolytiske Potential, idet man derved kan undgaa at bruge den temmelig uhandelige Brint-Platinelektrode. I Reglen bruger man Kalomelelektroden, hvis Potential omtrent er $\div 0,288$ i Forhold til Brint ($= 0$). Kalomelelektroden bestaar af $\text{Hg}/\text{HgCl} + n \text{KCl}$ eller $\text{Hg}/\text{HgCl} + \frac{1}{10} n \text{KCl}$, hvor n betyder, at Opløsningen er normal. Den indrettes i Reglen som vist i Fig 8, der bestaar af en

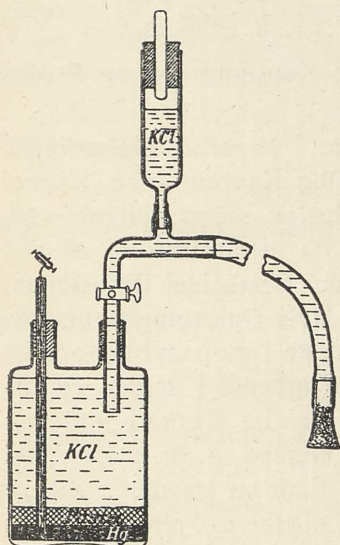


Fig. 8.

Flaske, paa hvis Bund der hældes et Lag Kvægsølv, hvorover der udbredes en Pasta af Kalomel, sammenrevet med Kvægsølv. Over denne Pasta findes KCl-Opløsningen. Gennem den ene af Flaskens to tilproppede Halse er der ført en Platinelektrode isoleret ned i Kvægsølvet. Gennem den anden Flaskehals er der ført et Glasrør, der fortsættes i en med et Mundstykke forsynet Gummislange, der er fyldt med KCl-Opløsning. Mundstykket indeholder Asbest eller Glasuld.

Naar Elektroden skal bruges, stikkes Slangens Mundstykke ned i den normale Saltopløsning, f. Eks. $n \text{ZnSO}_4$ -Opløsning, hvori det paagældende Metal, altsaa her Zn staar, og man maaler EMK af det saaledes dannede Element. Kalomelelektrodens Potential er

$$e = 0,288 + 0,0008 (t - 18^{\circ}) \text{ Volt}$$

Undertiden anbringer man en Beholder paa det med Gummislangen forbundne Glasrør for derved at sætte KCl-Opløsningen under Tryk og forhindre; at der diffunderer fremmed Salt ind i den.

55. **Koncentrationselementer.** Som omtalt i § 47 vil det Potential, som et Metal i Metalopløsning faar, afhænge af Forholdet mellem Metallets Opløsningstendens og Opløsningens osmotiske Tryk. Hvis vi derfor danner et Element af to Elektroder, der begge bestaar af samme Metal i en Opløsning af samme Metalsalt, men med forskellige Koncentrationer af Opløsningerne, vil dette Element faa en EMK, der efter (26) er

$$E = \frac{0,0577}{n} \left(\log \frac{P}{c_1} - \log \frac{P}{c_2} \right) = \frac{0,0577}{n} \log \frac{c_2}{c_1}, \quad (29)$$

hvor c_1 og c_2 er Opløsningernes Koncentration og P Metallets Opløsningstendens.

56. **Diffusionspotentiallet.** Naar to Opløsninger af samme Stof, men med forskellig Koncentration berører hinanden, vil Koncentrationsforskellen søges udlignet ved, at det opløste Salt diffunderer fra den stærkere til den svagere Opløsning. Den Kraft, der fremkalder Diffusionen, er det osmotisk Overtryk. Hvis Opløsningen bestaar af dissocierede Elektrolyter, vil dette Tryk paavirke Ionerne lige stærkt; men da deres Bevægeligheder i Reglen er forskellige, vil den ene af Ionerne vandre stærkere end den anden. Hvis Kationens Bevægelighed u er større end Anionens v , vil der vandre flere Kationer fra den stærkere Opløsning end Anioner, og den stærkere Opløsning lades derfor negativt, den svage positivt. Der vil altsaa mellem de to Opløsninger opstaa en Potentialforskel, der kaldes Diffusionspotentiallet. Denne Forudilen af Ionerne naar dog ikke saa store Værdier, at Ionerne kan paavises kemisk; thi der opstaa hurtigt saa store elektrostatiske Kræfter, at Ion-Forskydningen modsættes, og Saltet diffunderer som saadant, idet det opstaaede Potential accelererer den langsommere og retarderer den hurtigere Ion. Naar den stationære Tilstand er opnaaet, vil Ionens Bevægelighed multipliceret med den

bevægende Kraft være den samme for begge Ioner. Kaldes Kraften r , vil altsaa

$$u r_K = v r_A \quad (29)$$

Paa Grundlag heraf kan man beregne Diffusionspotentialet for monovalente Ioner. Lad os betragte en Opløsning, som mellem to konsekutive Tværsnit med Areal M^*) og Afstand dx indeholder 1 Grammolekule Salt, der er fuldstændig dissocieret. Lad det osmotiske Trykoverskud svarende til Afstanden dx være dp g/cm² og det ved Ionernes forskellige Bevægelighed fremkaldte Potential f . Et Gramækvivalent Kationer vil da paavirkes af en Kraft, der er Differensen mellem det osmotiske Overtryk og den elektriske Kraft, der er Produktet af Ladning og Potential

$$r_K = Mdp - Ff$$

hvor $F = 96540$ Coulomb. Nu er fdx Potentialvæksten de , og Rumfanget af et Grammolekule $Mdx = \frac{1}{c}$ hvor c er Koncentrationen; følgelig er

$$r_K = \frac{1}{c} \frac{dp}{dx} - F \frac{de}{dx}.$$

Naar vi anvender de samme Betragtninger paa Anionen, idet vi bemærker, at Potentialet, der virker hæmmende paa Kationens Bevægelse, virker accelererende paa Anionens, finder vi

$$r_A = \frac{1}{c} \frac{dp}{dx} + F \frac{de}{dx},$$

og (29) giver da

$$u \left(\frac{1}{c} \frac{dp}{dx} - F \frac{de}{dx} \right) = v \left(\frac{1}{c} \frac{dp}{dx} + F \frac{de}{dx} \right) \quad (30)$$

Nu er imidlertid efter § 9

$$pv = \frac{p}{c} = RT, \text{ altsaa } p = RTc \\ dp = RTdc,$$

som indsat i (30) giver

*) Naar dx konvergerer mod Nul, vil M vokse mod ∞ .

$$u \left(\frac{RT}{c} \frac{dc}{dx} - F \frac{de}{dx} \right) = v \left(\frac{RT}{c} \frac{dc}{dx} + F \frac{de}{dx} \right)$$

hvoraf

$$de = \frac{RT}{F} \cdot \frac{u - v}{u + v} \frac{dc}{c}$$

$$e = \frac{RF}{F} \cdot \frac{u - v}{u + v} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

Vil man have e udtrykt i Volt, maa man erindre, at $R = 0,08206$ LA, og 1 LA = $101,8$ Watsekunder, altsaa $R = 0,08206 \cdot 101,8$ Wattsek. = $8,316$ Wattsek. Endvidere kan man ved at multiplicere med $2,3026$ forandre \ln til \log , saa

$$e = 0,000\ 1983 \ T \frac{u - v}{u + v} \log \frac{c_1}{c_2}$$

Polarisation og Elektrolyse.

57. Naar man sender en Strøm gennem en Elektrolyt, vil der som tidligere omtalt ske Forandringer i Elektrolyten, Disse Forandringer kan være af forskellig Art, idet de dels kan være Forandringer af Elektroderne og dels Ændringer i Elektrolyten. Disse Ændringer vil fremkalde en Potentialforskel mellem Elektroderne af en saadan Art, at Strømmens Gennemgang vanskeliggøres. Hvis man f. Eks. sender en Strøm gennem en Saltsyreopløsning og f. Eks. har en Spændingsdifferens mellem Elektroderne paa $0,7$ Volt, vil Katoden dækkes af et tyndt Lag Brint og Anoden af et tyndt Lag Klor. Der dannes altsaa et Gaselement $H_2/HCl/Cl_2$, i hvilket H_2 's og Cl_2 's Koncentrationer er saa store, at Elementets EMK er $0,7$ Volt. Nu er Klorets elektrolytiske Potential $\div 1,35$ og Brintens

0, og hvis Luftarterne havde 1 Atm. Tryk, vilde Gaselementet have en EMK paa $0 - (-1,35) = 1,35$ V. Luftarterne paa Elektroderne vil altsaa staa under et mindre Tryk end 1 Atm.

Hvis vi altsaa i ovennævnte Eksempel slutter Strømmen med 0,7 V., vil den gaa en kort Tid, nemlig saa længe, til der er udskilt saa meget Brint og Klor, at det dannede Gaselement har Spændingen 0,7 V. Forøges Spændingen til 1 Volt, gentager det samme Fænomen sig. Der udvikler sig mere Luft, indtil Trykket er i Stand til at fremkalde en Spænding paa 1 V. Forhøjes Spændingen til 1,5 V., vil Gaselementet ikke mere kunne forhindre Strømmens Gennemgang; thi hvis det skulde ske, maatte Luftarterne have mere end 1 Atm. Tryk; men naar de opnaar dette Tryk, vil de udskille sig som Luftblærer. Naar Strømmen har en Spænding E , og den ved Polarisationen opstaaede Modspændinger ϵ , vil

$$E - \epsilon = r i,$$

hvor r og i er henholdsvis Ledningsmodstanden i Elektrolyten og Strømstyrken.

58. Noget lignende finder Sted, naar vi elektrolyserer Saltopløsninger. Hvis vi f. Eks. elektrolyserer en CuSO_4 -Opløsning mellem Platinelektroder, vil der dannes et Element $\text{Pt}_{\text{Cu}}/\text{CuSO}_4/\text{Pt}_{\text{SO}_4}$. Desuden vil der jo ved Elektrolysen opstaa Koncentrationsændringer, der tillige gør Elektrolysekarret til et Koncentrationselement.

Den Strømmængde, der kræves til at polarisere Elektroderne, kaldes Elektrodernes Polarisationselementkapacitet. Den vokser naturligvis med Elektrodernes Areal og afhænger desuden af Elektrodernes Evne til at optage det udskilte Stof. Platinsvamp har større Polarisationselementkapacitet, naar der udskilles Brint paa det, end Jærn, fordi det har større Opløsningsevne overfor Brint, end Jærn har.

59. Hvis vi paa en eller anden Maade forhindrer Polarisationen, f. Eks. ved at det udskilte Stof atter oplø-

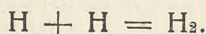
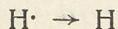
ses eller tilintetgøres ad kemisk Vej, siger man, at der foregaar en *Depolarisation*. Dette sker f. Eks. ved Elektrolyse af saadanne Stoffer, der giver opløselige Gasarter, eller naar man omgiver Elektroderne med et Reduktionsmiddel, der reducerer de udskilte Stoffer. Hvis man f. Eks. ved Elektrolyse af fortyndet H_2SO_4 , hvor der udskilles O paa Anoden, omgiver denne med en Opløsning af et Ferrosalt, f. Eks. $FeCl_2$, vilde dette optage Ilten under Dannelse af et Ferrisalt. Hvis man paa samme Maade omgiver Katoden med et Iltningmiddel, f. Eks. $FeCl_3$, vil dette af Brinten reduceres til $FeCl_2$. Stoffer der kan frembringe disse Virkninger, kaldes *Depolarisatorer*, og saadanne finder navnlig Anvendelse ved galvaniske Elementer.

60. Ved Elettrolyse af Saltopløsninger frembringer Stofudskillelsen paa Elektroderne ligeledes en Polarisation, hvis EMK kaldes *Saltets Sønderdelingsspænding*. Denne har følgende Værdier:

Svovlsyre	1,67 Volt.	Zinksulfat	2,85 Volt.
Salpetersyre	1,69 „	Nikkelsulfat	2,09 „
Saltsyre	1,31 „	Sølvnitrat	0,70 „

Iøvrigt vil man uden videre kunne beregne Sønderdelingsspændingerne af de paa S. 45 anførte Værdier for Potentialerne.

Ved Udskillelse af Luftarter maa man skelne mellem de to Processer, selve Udskillelsen og Dannelsen af Luftarten. Disse Processer kan f. Eks. for Brint udtrykkes saaledes:



Den sidste Proces foregaar imidlertid ulige let ved de forskellige Metaller, idet disse virker mere eller mindre katalytisk. Luftudviklingen foregaar lettest ved Platinsvamp, hvor den allerede finder Sted ved Brintens Potential 0. For de andre Metaller kræves der en

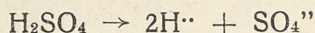
Spændingsforøgelse til at bevirke Luftdannelsen, og denne Spændingsforøgelse kaldes Luftartens Overspænding. Forholdet har størst Betydning ved Udviklingen af Ilt og Brint, og for disse er Overspændingerne følgende:

Dannelse af Ilt		Dannelse af Brint	
Metal	Overspænding	Metal	Overspænding
Platin, blankt	1,67	Platinsvamp	0,00
Sølv	1,63	Jærn i NaOH	0,08
Bly	1,53	Platin, blankt	0,09
Kobber	1,48	Sølv	0,15
Jærn	1,47	Nikkel	0,21
Platinsvamp	1,47	Kobber	0,23
Nikkel, blankt	1,35	Tin	0,53
— svampet	1,28	Bly	0,64
		Zink	0,70
		Kvægsølv	0,78

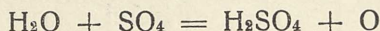
61. I de fleste Opløsninger kan der udskilles mere end een Art Ioner, og der kan i Reglen foregaa mere end een Proces ved Elektroderne. *I saadanne Tilfælde vil der fortrinsvis foregaa den Proces, der kræver den mindste Spænding.* Hvis vi f. Eks. har en Opløsning, der indeholder $ZnCl_2$, $CuCl_2$ og HCl , vil der ikke kunne ske nogen Sønderdeling ved Spændinger under 1 Volt; thi saa stor er $CuCl_2$'s Sønderdelingsspænding. Sønderdelingsspændingen for HCl er 1,4 Volt, og ved Spændinger mellem 1—1,4 Volt, vil der kun udskilles Cu . Ved Spændinger over 1,4 Volt skulde der kunne udskilles baade H og Cu . Imidlertid vil der udelukkende udskilles Cu , saalænge der er tilstrækkeligt af det. Ved Anvendelse af en stærk Strøm kan vi imidlertid opnaa, at Kobberkoncentrationen om Katoden bliver saa lille, at der opstaar et Diffusionspotential, der bevirker, at Brinten lettere udskilles. Forøges Spændingen til over 2,2 Volt, der er $ZnCl_2$'s Sønderdelingsspænding, kan der ved Anvendelse af stærk Strøm

ogsaa udskilles Zn, saa at vi faar et Nedslag af baade Cu- og Zn-Ioner, o: der udskilles Messing paa Elektroderne.

62. **Sekundære Processer.** Naar man elektrolyserer en Saltopløsning, sker det ikke altid, at de ved Elektrolysen afspaltede Stoffer udskilles ved Elektroderne; men de kan give Anledning til kemiske Processer i Elektrolyten. Hvis man f. Eks. elektrolyserer fortyndet Svovlsyre, skulde Processen være



Syreradikalet SO_4 vil imidlertid reagere med Svovlsyreopløsningens Vand, saaledes at



Vi faar derfor udskilt Brint ved Katoden og Ilt ved Anoden. Saadanne Processer, der foregaar jævnsides med de af Elektrolysen fremkaldte, kaldes **sekundære Reaktionen**.

De primære galvaniske Elementer.

63. Ved et primært galvanisk Element forstaar vi et Apparat, der kan omsætte kemisk Energi til elektrisk Energi. De bestaar altid af to Metaller*), der er anbragte i Elektrolyter, og vi har allerede gennem det foregaaende vundet Forstaaelse af, hvorledes der derved kan opstaa en elektrisk Strøm. Vi har imidlertid ogsaa set, at der ved simple galvaniske Elementer hurtigt vil opstaa en Polarisation, der nedsætter Elementets EMK. Denne Polarisation kan dog ophæves ved Anvendelse af dertil egnede Depolarisa-

*) Brint henregnes i denne Henseende til Metallerne.

torer, og man faar da de saakaldte konstante galvaniske Elementer. Af saadanne findes der en stor Mængde Konstruktioner, af hvilke kun nogle faa af de vigtigste skal omtales her. Det skal dog bemærkes, at de elektrokemiske Forhold ved de galvaniske Elementer ikke er nøjagtigt kendte og undersøgte, og at de galvaniske Elementer i det hele taget har mindre Interesse nutildags, fordi den Strøm, de leverer, er alt for dyr.

65. **Bunsens Element** (Fig. 9) kan betragtes som et

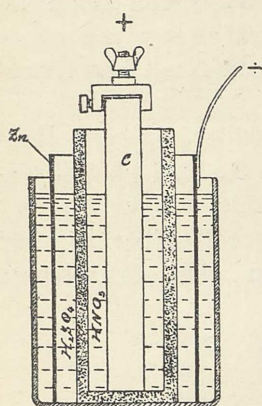
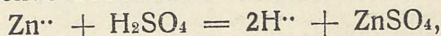


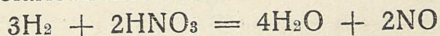
Fig. 9.

faa et ret betydeligt negativt Potential i Forhold til Zn, hvorved Elementet EMK forøges.

Det egentlige Bunsens Element bestaar af et Glas, hvori der er stillet en Zinkcylinder Zn i fortyndet Svovlsyre. Inden i Cylinderen staar en porøs Lercelle, hvori der er koncentreret Salpetersyre, og i denne er stillet et Stykke Kul (C). Naar Elementet afgiver Strøm, vil der udskilles positive Zn-Ioner, og den frigjorte Brint iltes af Salpetersyren under Dannelse af Kvælstofilte og Vand. Den egentlig strøm-givende Proces er



medens Depolarisationen fremkalder den sekundære Proces



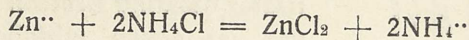
Zn/H₂SO₄/H₂ Element med Depolarisator. Efter den paa S. 45 anførte Tabel skulde dets Spænding være Differensen mellem Zn's og H's Spændinger, altsaa ca. 0,8 Volt. Vi har imidlertid set (§ 48), at Brintens Potential er afhængigt af dens Tryk og aftager med dette. Naar vi derfor anbringer en Polarisator omkring Brinten, kan vi opnaa, at denne udskilles med et meget ringe Tryk, ja, at den endog slet ikke frigøres. Den kan derfor

De to Ligninger kan kombineres til

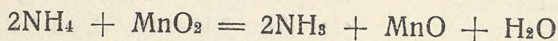
$$3\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = 3\text{ZnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO},$$

der fremstiller hele Processen. Under Strømafgivelsen udvikler Apparatet NO, der forener sig med Luftens Ilt til NO₂ (Kvælstofoverilte). Dette er en Ulempe ved Elementet, idet de brune Dampe baade er giftige og angriber Metaller i de Rum, hvor Elementerne er anbragt. Det er ligeledes en Ulempe, at Zinken ogsaa opløses af Svovlsyren, naar Elementet ikke afgiver Strøm. Man kan i nogen Grad raade Bod paa dette ved at amalgamere Zinkpladerne, og overtrække dem med et tyndt Lag Kvægsølv.

65. **Leclanchés Element** adskiller sig ved Bunsens Element ved, at Zinken staar i en Salmiakopløsning, og ved, at der som Iltningmiddel bruges Brunstenen. Det udmærker sig ved sin store Holdbarhed, idet Elektrolyten hverken angriber Zinken eller Brunstenen. Den egentlig strømgivende Proces er



og Depolariseringsprocessen er



Det dannede NH₃ vil dog ikke frigøres; men det forbinde sig med Klorzinken til Klorzinkammoniak ZnCl₂, 2NH₃, der lægger sig paa Bunden som farveløse Krystaller. Leclanchéelementer udføres ofte som Tørellementer, i hvilke Elektrolyten er gelatineret eller forklistret ved Til sætning af organiske Stoffer. Leclanchéelementets EMK er 1,5 V.

66. **Normalelementer.** Ved Normalelementer forstaar man Elementer, hvis EMK ikke paavirkes af fysiske eller kemiske Forandringer. Saadanne Elementer bruges navnlig ved Maalinger, hvor man har Brug for en nøjagtig kendt EMK.

Hvis det ikke kommer an paa særlig stor Nøjagtighed, kan man bruge Daniells Element (Fig. 10),

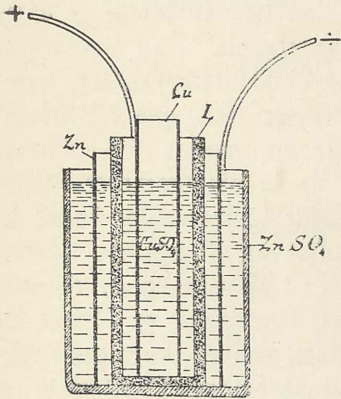


Fig. 10.

hvis elektrokemiske Forhold er omtalt i § 47. Det bestaar af en Zinkcylinder Zn, der er anbragt i et Glas med fortyndet Svovlsyre. Inden i Zinkcylinderen staar en porøs Lercelle, som indeholder Kobbervitriolopløsning, og i denne er er stillet en Kobbercylinder Cu. Zinkcylinderen bør ligesom ved Bunsens Element være amalgameret, for at den ikke skal opløses af Svovlsyren, naar Elementet ikke afgiver Strøm. Den elektrokemiske Proces kan skrives



Elementets EMK afhænger af Opløsningernes Koncentration, og den forandrer sig derfor under Brugen. Ved nøjagtige Maalinger foretrækker man de egentlige Normalelementer, hvis EMK er mere konstant, og af saadanne anvendes navnlig Clarks eller Westons Elementer.

Elementets EMK afhænger af Opløsningernes Koncentration, og den forandrer sig derfor under Brugen. Ved nøjagtige Maalinger foretrækker man de egentlige Normalelementer, hvis EMK er mere konstant, og af saadanne anvendes navnlig Clarks eller Westons Elementer.

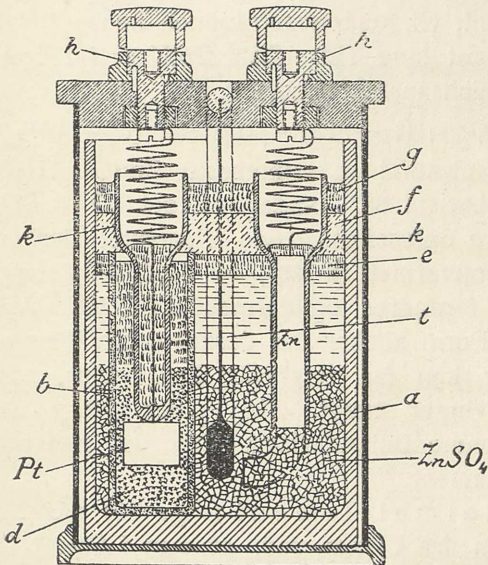


Fig. 11.

Clark's Normal Element (Fig. 11)

Clark's Normal Element (Fig. 11)

har Konstitutionen $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{ZnSO}_4/\text{Zn}$. Det bruges i flere noget forskellige Former. Det her afbildede er angivet af Feussner og er transportabelt. Paa Bunden af et cylindrisk Kar a ligger et Lag Zinksulfatkrystaller, hvori den ombøjede Zinkstang Zn, der er den ene Elektrode, dypper. Over Krystallerne staar en mættet Zinksulfatopløsning. Den anden Elektrode er et amalgameret Platinblik Pt, der er anbragt i en Lercelle b, hvori der findes en Dejs d af Merkurosulfat, Zinksulfat og Kvægsølv. Karret a er lukket foroven, først med et Lag Parafin e, derover en Korkprop f og øverst et Lag Harpikskit g. Disse tre Lag holder tillige Elektroderne fast, saa at deres gensidige Stilling ikke forandres. Poltraadene er ført til Klemskruer h gennem de isolerende Glasrør k. Endelig er der i Elementet anbragt et Termometer t til Aflæsning af Temperaturen. Den kemiske Proces kan udtrykkes ved



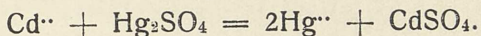
Da Opløsningerne er mættede, og der findes ZnSO_4 -Krystaller i Overskud, vil Ionkoncentrationen kunne holde sig uforandret i meget lang Tid. Dets EMK er i „Physikalisch-technische Reichsanstalt“ bestemt til

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

Det normale Zinksulfat er sammensat $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$; men ved Opvarmning til 39° omdannes det til $\text{ZnSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$, der er lettere opløseligt. Hvis Elementet derfor i nogen Tid holdes opvarmet til 40° , vil ZnSO_4 -Opløsningens Koncentration forandres og dermed det EMK. Ved den her beskrevne Form klæber der desuden den Ulempe, at de to Elektroder kan faa forskellig Temperatur, naar Lufttemperaturen svinger stærkt. Man giver derfor ofte Clarks Element samme Beholderform som det nedenfor omtalte Westons Element.

Westons Normalelement (Fig. 12) adskiller sig i Princippet kun fra Clarks ved, at man i Stedet for Zink bruger Metallet Cadmium (Cd); dets Konstitution er

altsaa $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{CdSO}_4/\text{Cd}$, og den kemiske Virksomhed



Det udføres i Reglen som vist i Fig. 12, idet det be-

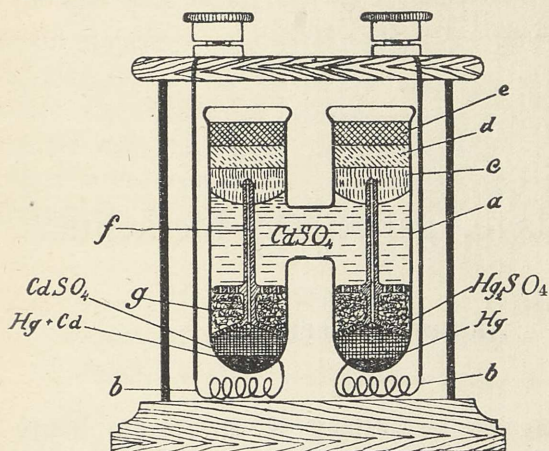


Fig. 12.

staar af en H-formet Beholder a, hvori der er indsmeltet to Platintraade b, som tjener til Ledninger. I Bunden af den ene Gren er der tørt, rent Kvægsølv, hvorover der ligger et Lag Merkursulfatkrystaller. I Bunden af den anden Gren er der en Dejj af zinkfrit Cadmiumamalgam, hvorover der ligger et Lag Cadmiumsulfatkrystaller. Iøvrigt er hele Beholderen fyldt med en Cadmiumsulfatopløsning, og begge Grenene er lukkede foroven, først med et Lag Paraffin c, derover en Korkprop d og øverst et Lag Segllak e. For at gøre Elementet transportabelt er der anbragt et Par gennemhullede Porcellænslegemer f, der fastholder et Lag Glasuld eller Asbest g. Weston Elementets EMK er

$$E = 1,0186 - 0,000038(t - 20) - 0,00000065(t - 20)^2 \text{ V.}$$

Dets Temperaturkoefficient er kun ca. $\frac{1}{20}$ af Clark-elementets, og det er ligeledes en Fordel ved mange Maalinger, at dets EMK er omtrent 1 Volt. The European Weston Co. fremstiller et Element, der ikke indeholder CdSO_4 -Krystaller, og hvis CdSO_4 -Opløsning er mættet ved 4° og altsaa umættet ved almindelig Temperatur. Det ud-

mærker sig ved at være praktisk talt uafhængig af Temperaturen ved de Grænser, hvorved det almindeligvis bruges, og dets EMK er

$$E = 1,0190 \text{ Volt.}$$

Om alle Normalelementer gælder, at de kun maa afgive Strøm meget kort Tid ad Gangen.

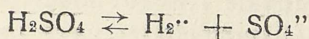
De sekundære, galvaniske Elementer.

Akkumulatorer.

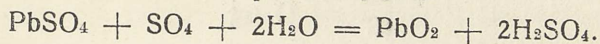
67. Da man ikke er i Stand til at oplagre større Elektricitetsmængder som saadanne, og da det paa den anden Side er meget vigtigt i økonomisk Henseende at kunne opsamle den af elektriske Generatorer frembragte Energi, maa man gaa den Vej, at man først omdanner den elektriske Energi til kemisk Energi, og senere, naar Energien skal udnyttes, paany omsætter den kemiske Energi til elektrisk Energi. De Apparater, der er i Stand til at udføre saadanne Omsætninger, kalder man elektriske Akkumulatorer eller sekundære galvaniske Elementer. Teoretisk set skulde ethvert galvanisk Element, der arbejder med en fuldstændig reversibel elektrokemisk Proces kunne bruges hertil. Man skulde f. Eks. kunne anvende Daniells Element; thi hvis vi sender en Strøm gennem det fra Cu til Zn, vil der udfældes Zn og opløses Cu, og hvis vi derpaa lader det virke som Element under Strømafgivelse, vil den reciproke Proces finde Sted. I Praksis lader dette sig dog ikke gøre; thi dels vil Elementets indre Modstand være for stor, og dels vil

de to Metaller ikke udfældes jævnt. Opgaven kan kun siges at være helt løst ved Blyakkumulatoren, hvis Konstruktion og Anvendelse m. m. forudsættes bekendt, saa at vi her kun behøver at beskæftige os med de elektro-kemiske Forhold i den.

68. I sin simpleste Form bestaar Blyakkumulatoren af to Blyplader, der er nedsænkede i et Kar med fortyndet Svovlsyre. De vil straks angribes af Svovlsyren, og deres Overflader vil dækkes af et tyndt Lag Blyulfat. Sender man en Strøm gennem Karret, vil der ved den negative Pol foregaa følgende Proces, idet man erindrer, at Svovlsyren er dissocieret efter



Processen ved den positive Pol er



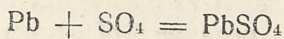
Der vil altsaa dannes svampet Bly paa den negative Plade, Blyoverilte paa den positive, medens der i begge Tilfælde frigøres Svovlsyre. Det sidste viser sig bl. a. ved, at Syreblandingens Vægtfylde stiger under Ladningen. Naar alt PbSO_4 er omdannet, vil der udvikles Brint ved den negative og Ilt ved den positive Pol, idet vi da faar en almindelig Elektrolyse af fortyndet Svovlsyre med den ledsagende sekundære Proces (§ 62). Elementet vil da „koge“, og Ladningen er endt.

Under Afladningen vil Strømmen gaa i den modsatte Retning, og de kemiske Processer vil være:

ved den positive Pol,



ved den negative Pol,



Begge Pladernes Overflader omdannes til PbSO_4 under Forbrug af Svovlsyre. Syrens Koncentration aftager

derfor under Afladning, og denne er endt, naar begge Plader er helt dækkede med PbSO_4 .

69. Man kan ad teoretisk Vej paa forskellig Maade paavise, at det netop er disse Processer, der foregaar. Efter Varmeteorien Hovedsætninger har vi

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

og da ved elektrisk Arbejde $A = EF$ Wattsek., har man

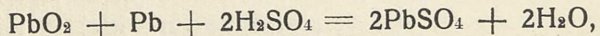
$$E = \frac{U}{0,239 F} + T \frac{dE}{dT} = \frac{U}{23083} + T \frac{dE}{dT}$$

idet 1 Wattsek. = 0,239 cal. Hvis man anvender en Syreblanding med Vægtfylde 1,044 (o: med 0,70 Grammolekuler H_2SO_4 pr. l), vil Akkumulatoren være uafhængig af Temperaturen. I dette Tilfælde — og kun i dette — er

$$\frac{dE}{dT} = 0 \text{ og}$$

$$E = \frac{U}{23073}.$$

Her er U den Varmemængde, der frembringes ved de kemiske Processer i Akkumulatoren under Udladningen. Disse Processer kan skrives

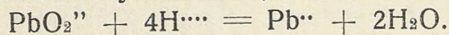


Den Varmemængde, der udvikles under denne Proces kan findes ved Forsøg, og er af Streintz fundet at være 42850 cal og af Tscheltzow til 43859 cal. Heraf findes

$$U = \frac{U}{23073} = \begin{cases} 1,86 \\ 1,89, \end{cases}$$

hvad der svarer godt til de foretagne Maalinger af EMK.

70. Man kan ogsaa anvende Ionteorien paa Akkumulatorenne, og en Ionteri er først fremsat af Le Blanc og senere ændret af Liebenow. Efter denne sidste gaar der togyldige, negative PbO_2 -Ioner i Opløsning, der reagerer med Svovlsyrens Brint, idet



Derefter forener det dannede Pb sig med Radikalet SO_4 til
 $\text{Pb} \cdot + \text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4$.

Det SO_4 -Radikal, der hører til de øvrige 2 Brintioner i den første Ligning, forener sig derefter med den negative Pols Blyion til PbSO_4 . Det skal tilføjes, at de Forsøg, der er anstillede for at bevise denne Teoris Rigtighed, har været bekræftende for den.

71. Jungner-Edison Akkumulatoren. De mange Ulemper, der klæber ved Blyakkumulatoren, navnlig dens store Vægt, Svovlsyreindholdet, dens Ømfindtlighed over for mekaniske Paavirkninger og hurtig Afladning, har bevirket, at man har forsøgt at konstruere Akkumulatører efter andre Principper. Den eneste, der har faaet nogen Betydning, er Jungner-Edison Akkumulatoren. Princippet i denne, der er angivet af Svenskeren Jungner, er at man til Elektrolyt bruger KOH- eller NaOH-Opløsning og til Elektroder saadanne Metaller, der hverken alene eller i Forbindelse med Ilt ændrer Elektrolytens Sammensætning eller Koncentration. Elektrolyten tjener derfor kun som Leder mellem Elektroderne, og det er det i Elektrolyten værende Vand, der ved Spaltning i Ilt og Brint frembringer de reversible Processer. Edison benytter dette Princip, idet han som positiv Elektrode bruger Nikkelforiltehydrat $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ og til negativ Elektrode en Blanding af Jærn og Jærnilte. Under Ladningen iltes Nikkelforiltehydratet til Nikkeliltehydrat $[\text{Ni}(\text{OH})_3]$, medens Jærniltet reduceres til Jærn. Under Afladningen sker den omvendte Proces.

Edisonakkumulatorens Spænding er kun 1,36 Volt og og falder under Afladningen til 1,15 Volt. Dens Virkningsgrad er ca. 0,52 mod Blyakkumulatorens 0,90. Da Prisen tilmed er betydelig højere end Blyakkumulatorens, har Edisonakkumulatoren ikke kunnet vinde frem, uagtet den i andre Henseender har store Fordele. Det skal f. Eks. nævnes, at den er langt mere modstandsdygtig over for mekaniske Paavirkninger, og den taaler langt bedre dybtgaaende Afladninger og Overladninger end Blyakkumulatoren.

Elektrokemiens Anvendelser.

72. Elektrokemien har gennem de talrige videnskabelige Arbejder, som er foretagne i de senere Aar, faaet en uhyre Betydning for Teknikken, og har vundet Indgang paa en Mængde forskellige Omraader. Man kan dele disse Anvendelser i to Grupper, nemlig de teknologiske og de kemisk-industrielle. De teknologiske Anvendelser gaar ud paa at udfælde — eller opløse — Metallerne i bestemte Brugsformer. Det er altsaa Galvanostegi, Galvanoplastik og Galvanogravure. Den kemisk-industrielle Anvendelse gaar derimod ud paa at fremstille selve Stofferne af deres Forbindelser, og denne Del af den anvendte Elektroteknik er langt den vigtigste. Vi behøver kun at tænke paa den Betydning som den elektrolytiske Fremstilling af Staal, Kobber, Aluminium, Carborundum, Calciumcarbid, Salpetersyre m. m. har for Industrien. Det vilde imidlertid føre for vidt at komme nærmere ind paa alle disse sidste Anvendelser, og der skal derfor kun henvises til de talrige — navnlig tyske — Specialværker, der omhandler disse Forhold.

Galvanostegi.

73. Galvanostegi er den Arbejdsmetode, ved hvilken man ad elektrolytisk Vej overtrækker et Metal med et andet. Det er altsaa de Arbejder, vi kalder Fornikling, Forkobring, Elektroplettering osv.

Processen beror paa, at man ved Elektrolyse af en Metalsaltopløsning under visse Omstændigheder kan faa Metallet til at udskille sig som et massivt, sammenhængende Lag, der under Processen stadig vokser i Tykkelse. Metallet udfælder sig i Form af Krystaller, og jo mindre

disse er, og jo tættere de er lejrede, desto tættere bliver det udfældede Metal. Det vil dog aldrig faa samme Struktur som valset eller trukket Materiale, og det vil altid være mere eller mindre porøst. Heraf følger for det første, at et galvanisk udfældet Metallag ikke vil virke saa godt beskyttende mod kemiske Angreb som et paavalset eller paa-støbt Lag, og for det andet vil Krystaldannelsen medføre, at Nedslagets Overflade stadig vil afvige mere og mere fra Katodeoverfladen, jo tykkere det bliver. Selv om Katodeoverfladen oprindeligt var poleret, vil Nedslagets Overflade blive mere og mere ru, efterhaanden som det vokser i Tykkelse, og der kan endog danne sig Knopper og Udvækster langs Kanterne. Denne Ulempe kan man dog i nogen Grad undgaa, naar man nu og da tager Genstandene op af Badet og børster dem med en Kradsbørste eller glatter dem ved Presning. Det sidste bevirker samtidig, at Metallaget bliver tættere.

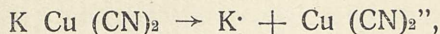
74. Ved Galvanostegi er det af allerstørste Betydning, at det udfældede Metallag sidder meget fast paa den Overflade, hvorpaa det er udfældet. Den Metallflade, der skal dækkes galvanisk, maa derfor være fuldstændig ren, den maa være befriet for ethvert Spor af Støbeskal, Ilte, Fedt o. s. v. Mangler i denne Henseende bevirker, at Nedslaget sidder løst eller bliver misfarvet og grimt. Selv om Overfladen er fuldstændig ren, er det dog ikke afgjort, at Overtrækket vil hæfte paa det. Man kan nemlig ikke overtrække ethvert Metal med et hvilket som helst andet Metal paa en saadan Maade, at Overtrækket sidder fast. Det maa nemlig betragtes som fastslaaet, at Grænselaget mellem de to Metaller bestaar af en Legering af dem, og man kan derfor kun faa fastsiddende Overtræk med de Metaller, som let legerer sig med det Metal, der skal overtrækkes. Hvis en Genstand af et bestemt Metal skal overtrækkes med et andet bestemt Metal, der ikke eller kun vanskeligt legerer sig med det første, kan det være nødvendigt at indskyde et tredje Metal, der let legerer sig med dem begge,

imellem dem. Hvis man f. Eks. skal forsøve Jærn, maa man først forkobre det, fordi Sølvet ikke legerer sig med Jærn.

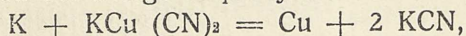
75, Nedslagets Beskaffenhed afhænger iøvrigt af en hel Række Omstændigheder, og man maa derfor nøje overholde de Forskrifter, der i hvert enkelt Tilfælde gives, hvis man vil være sikker paa et godt Resultat. De væsenligste Forhold, der gør sig gældende er:

- 1) Badenes (Elektrolyternes) S sammensætning.
- 2) Katodens Strømtæthed.
- 3) Elektrolytens Temperatur og Bevægelsesforhold.

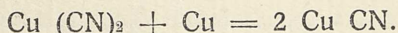
76. **Sammensætningen af de fleste gavaniske Bade** sker efter Recepter, der er fundne ved Forsøg, og hvis man har faaet dem fra paalidelige Kilder, staar man sig i Reglen bedst ved at følge dem med pinlig Nøjagtighed. S sammensætningen er som oftest temmelig kompliceret, og under Elektrolysen sker der i Reglen flere sekundære Processer. Hvis man vilde bruge Opløsninger af alminde-Metalsalte, vilde man nemlig ofte faa Metallet udskilt som et løst eller endog pulverformet Lag. Af denne Grund maa Metaludskillelsen undertiden foregaa som den sekundære Proces. Naar man f. Eks. forkobrer med Kuprocyankalium, vil dette være dissociert i



og ved Elektrolysen vil der altsaa udskilles Kalium, der reagerer med det øvrige Kuprocyankalium efter Ligningen



saa at der udskilles Kobber ved Katoden paa Grund af denne sekundære Proces. Ved Anoden vil der dannes Cyankobber, idet

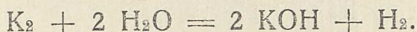


Cyankobberet er et hvidt Slam, der naar Badet ikke bruges, atter vil opløses af det ved Katoden dannede Cyankalium.

Man kan som ovenfor nævnt nok selv fremstille Badene; men da de i Handelen gaaende Kemikalier i Reglen

er mere eller mindre forurenede med fremmede Stoffer, opstaar der let Forstyrrelser, der foraarsages af disse Urenheder. Hvis det derfor ikke drejer sig om meget store Virksomheder, kan det i Reglen betale sig at købe Badene færdige fra Specialfabrikker,*) der leverer dem som Salte, der blot skal opløses i Vand.

77. **Strømtætheden** er af mindst lige saa stor Vigtighed som Badenes Sammensætning; thi man kan med samme Bad faa højst forskellige galvaniske Nedslag. Dette skyldes flere sammenstødende Forhold. Ved for stor Strømtæthed vil Badets Koncentration omkring Elektroderne hurtigt ændres, og de sekundære Processer kan da forløbe anderledes end under normale Forhold. I det ovenfor omtalte Eksempel med Elektrolyse af Kuprocyankalium kan man ved for stor Strømtæthed faa udskilt mere Kalium, end der kan reduceres af $K\ Cu\ (CN)_2$ og man kan da faa følgende Proces



Der kommer altsaa en Brintudvikling, og en Del af Brinten vil opløses i det udfældede Kobber og gøre det skørt. Er Brintudviklingen meget stærk, kan Kobberet endog udfældes som et løst Pulver. I al Almindelighed kan man sige, at en for lille Strømtæthed giver et ujævnt Nedslag og en for stor Strømtæthed et usammenhængende eller endog pulverformet Nedslag.

Strømtætheden angives altid i Amp. pr. dm^2 , og den er forskellig ved de forskellige Metaller. Da Strømtætheden er af stor Betydning, er det naturligvis vigtigt at kunne kontrollere den. Man kan ikke maale den direkte; men hvis man altid holder samme Afstand mellem Elektroderne og bruger samme Bad, vil Strømtætheden være proportional med Spændingen. Er nemlig Strømtætheden Q Amp/ dm^2 , Elektrodernes Areal f , Spændingen E og

*) Saadanne Bade leveres f. Eks. af A/G. Langbein - Pfannhauser - Werke, Leipzig.

Modstanden af Badet r Ohm pr. dcm^2 Elektrode, vil efter Ohms Lov

$$E = RJ = \frac{r}{f} Qi = rQ = \text{konst } Q.$$

Vi har her forudsat, at begge Elektroder har samme Areal, og dette bør altid overholdes baade af denne og andre Grunde.

Den Spænding, man skal arbejde med, afhænger altsaa af Strømtætheden og Elektrodernes Afstand. Den er Summen af Elektrolytens Sønderdelingsspænding og den Spænding, der kræves til Overvindelse af Elektrolytens ohmske Modstand. Den afhænger af den elektrokemiske Proces, der skal foregaa, og vokser i Reglen med aftagende Pris paa det Metal, der udfældes. Den er f. Eks. høj ved Zink og Nikkel, lav ved de ædle Metaller.

78. Galvaniske Anlæg. Beholderne, i hvilke de galvaniske Processer foregaa, maa være af et Materiale, der hverken angribes af eller angriber Badene. Til Elektrolyter, der indeholder Cyankalium, bruger man Kar af Fajance, Glas, emallieret Støbejern eller Træ, der er beget indvendigt. Til Fornikling maa man ikke bruge Egetræskar paa Grund af deres Garvesyreindhold. Til svovlsure Opløsninger bruger man bedst blyforede Trækar.

Paa Karrets Rande lægges et Antal Kobberskinner,

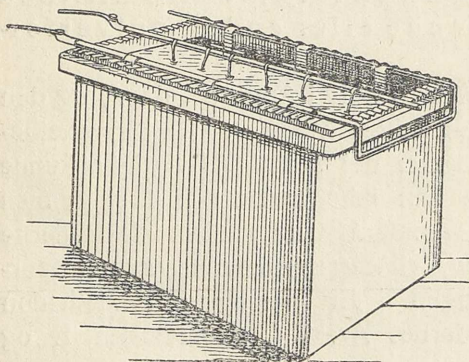


Fig. 13

ved mindre Kar 3, ved større et Multipulum af 3, der enten hviler i Udkæringer i Karrets Rand (Fig 13) eller paa Trælister. I Reglen er de to yderste Anodeledninger og den midterste Katodeledning. Da der ikke

udfældes Metal paa det Sted, hvor Traadene rører Varerne, maa Traaden enten fastgøres paa et Sted, der senere skjules, eller den maa flyttes i Løbet af Processen.

Anoderne er saa godt som altid af samme Metal, som det der skal udfældes. Kun ved Forgyltning bruger man undertiden Kulanoder. Anoderne kan enten være støbte eller valsede; men da de sidste vanskeligere opløses, vil Badet let blive for surt. Undertiden bruger man baade støbte og valsede Anoder samtidigt i et saadant Forhold, at Badets Surhedsgrad ikke forandres.

Strømmen. Da et galvanisk Bad kun kræver ringe Spænding, højst 4—5 Volt, maatte Produktionen være meget stor, hvis man direkte vilde bruge Centralspænding (220 Volt), idet man da maatte sætte ca 50 Bade i Serie. Dette vilde imidlertid være ubekvemt af mange Grunde, og man anvender derfor lavspændt Strøm. Ved større Anlæg bruger man en Omformer eller en Dynamo, der trækkes fra Slibemaskinernes Transmissionsaksel. Ved smaa Anlæg kan man hjælpe sig med Bunsens Elementer eller Akkumulatører. Hvert Bad bør have sit særlige Voltmeter, hvormed man kan kontrollere Strømtætheden, som omtalt i § 72.

79. Varernes Tilberedning. Forinden Varerne kommer i Badet, maa de undergaa en Forbehandling, der afhænger af det Udseende, som Overtrækket paa den færdige Genstand skal have. Som Regel skal Overtrækket være blankt poleret som f. Eks. ved Fornikling; men det kan ogsaa forekomme med mat Overflade f. Eks. ved Forkobring eller Forgyltning. I første Tilfælde maa Genstandene slibes og undertiden poleres. Slibningen foregaar i Reglen paa Slibeskiver af Filt, der roterer meget hurtigt. For Jærn, Staal og Nikkel er Periferihastigheden ca. 30 m/Sek., for Messing, Bronze og Kobber 25 m/Sek. og for Zink, Tin, Britanniametal og Aluminium 20 m/Sek. Som Slibemiddel bruger man Smergel, der udrøres i smeltet Tælle. Denne Blanding udstøbes i et glat

Messingrør (i Reglen $1\frac{1}{2}$ "), og naar Røret efter Blandings Stærkning varmes lidt, kan Fedtproppen skydes ud.

Undertiden poleres Genstandene, før de overtrækkes, og dette gøres navnlig naar Overtrækket skal være meget tyndt. Ellers er det unødvendigt, og Overtrækket hæfter bedre paa en finsleben end paa en poleret Flade. Poleringen sker paa Polerskiver, der bestaar af en Stabel cirkulære Lærredsskiver, som er sammenspændt mellem to Jærnskiver. Som Poleringsmiddel bruger man Polerrødt (Fe_2O_3), der udrøres i Tælle ligesom Smergelpulveret. Til Matslibning af Zink bruges en Messingkradsbørsteskiye.

Derefter maa Genstandene omhyggeligt affedtes, og man maa anvende megen Omhu paa dette Arbejde; thi Overtrækkets Godhed afhænger i meget høj Grad af, hvor godt Affedtningen er foretaget. Dette kan gøres ved at børste dem med en 10 % Natronlud (for Zink, Tin og Genstande med Tinlodninger dog kun med en 5 % eller 3 % Natronlud.) Børsten maa være af Plantietrevler, da Haar ødelægges af Luden. Man kan ogsaa affedte ved at paa-smøre et Lag læsket Kalk; men denne Maade er mindre effektiv end den foregaaende. Efter Affedtningen bør Genstanden befries for den tynde Iltehinde, der lægger sig paa dem, ved Bejdsning. Jærngenstande bejdses med 5 % Cyankaliumopløsning.

Raat støbte Genstande af Kobber eller Kobberlegeringer kan vanskeligt slibes, da de i Reglen er ornamenterede. I Reglen glødes de først, idet Fedtet derved brænder bort, og man underkaster dem derefter en Bejdsning, der kaldes „Gelbbrænding“. Den foregaaer bedst i 3 Processer. Først bejdses Genstandene i en 10 % Svovlsyreopløsning, indtil al Glødskal er fjernet. Er den vanskelig at faa bort, kan man børste den med en Straaltraadsbørste eller i slemme Tilfælde skure den med Sand og Vand eller Smergel. Derefter skylles i rigeligt Vand, og man kan nu foretage den egentlige Gelbbrænding. Man fremstiller et „Forbrændingsbad“, bestaaende af 2 l Sal-

petersyre og 20 cm³ Saltsyre, og et „Glansbrændingsbad“ af

1 l Salpetersyre

1 l Svovlsyre

20 cm³ Saltsyre

10 g Glanssod (den faste Sod i Røgrør.)

Ved Gelbbrænding af meget tynde Genstande maa begge Bade fortyndes med $\frac{1}{2}$ l Vand. Genstandene dyppes et Par Sekunder i Forbrændingsbadet, skylles hurtigt i Vand, dyppes 1—2 Sekunder i Glansbrændingsbadet og skylles paany hurtig i Vand. Efter Gelbbrændingen kan Genstandene umiddelbart hænges i Badet; men det anbefales at give dem endnu en svag Bejdsning med Vinsyre opløst i Vand.

Efter endt Udfældning tørres Genstandene i Savspaaner, og i Reglen poleres de derefter. De ædle Metaller poleres i Reglen for Haanden med Polerstaal, Agat eller Blodsten. De uædle Metaller poleres paa Polerskiver med Wienerkalk.

80. Badenes Sammensætning og de udfældede Overtræks Egenskaber. a) Fornikling har i de senere Aar faaet en uhyre Anvendelse, navnlig som Rustbeskyttelsesmiddel for finere Jærnvarer. Det er dog ikke ideelt i saa Henseende; thi det er elektronegativt i Forhold til Jærn. Hvis Nikkellaget altsaa skal beskytte mod Rust, maa det være meget tæt og Forniklingen omhyggeligt udført. Hvis Rustbeskyttelsen skal være særlig effektiv, bør man først formessinge Jærnet og derefter fornikle det.

Den udstrakte Anvendelse, som Fornikling har faaet, skyldes Nikkelets mange gode Egenskaber. Det er smukt hvidt, lader sig polere fint og holder sig godt i Luften. Af denne Grund anvendes Fornikling i udstrakt Grad til Service, der fremstilles af Messing, idet dette er billigere og lettere at forarbejde end massivt Nikkel.

Til Fornikling anvender man næsten altid svovlsure Nikkelsalte, og man sætter Natrium-, Ammonium- eller Magniumforbindelser til Badet for at gøre det bedre le-

dende. Nikkelets Farve bliver hvidere ved Tilsætning af svage Syrer som Citronsyre, Eddikesyre eller Borsyre. Jærn, Kobber og Messing kan direkte fornikles, medens Zink, Tin, Bly og Britanniametal først maa forkobres. Af de mange Opskrifter paa Nikkelbade skal der her anføres følgende (angivne af Pfannhauser)

1 l Vand

75 g Nikkelammoniumsulfat

Strømtæthed 0,3 Amp/dmc², Spænding ved 15 cm Elektrodeafstand 3,5 Volt. For hver 5 cm større Elektrodeafstand forøges Spændingen med 0,37 Volt. Man bruger støbte Nikkelanoder, hvis Areal er 0,5—0,75 Gange Varenernes Areal. Badet egner sig godt til Fornikling af Jærn og Staal.

Til Fornikling af Instrumenter og Smaating med skarpe Kanter anbefaler Pfannhauser

1 l Vand

40 g Nikkelsulfat

35 g citronsur Natron

Strømtæthed 0,27 Amp/dcm², Spænding ved 15 cm Elektrodeafstand 3,6 Volt. For hver 5 cm større Elektrodeafstand forøges Spændingen med 0,7 Volt. Man bruger valsedede Anoder, hvis Areal er mindst dobbelt saa stort som Varenes.

En særlig smuk Fornikling, der dog vanskelig kan blive ret tyk, uden at den skaller af, faas med følgende S sammensætning:

1 l Vand

55 g Nikkelammoniumsulfat

40 g Borsyre

Strømtæthed 0,55 Amp/dcm², Spænding ved 15 cm Elektrodeafstand 3,6 Volt. For hver 5 cm større Elektrodeafstand forøges Spændingen med 0,52 Volt. Hertil bruges støbte Anoder, hvis Areal omtrent er det halve af Varenernes. Badenes Temperatur skal være 15—20° C.

Man maa her som overalt i Opskrifterne bruge destil-

leret Vand til Fremstillingen, da Kulsyre og kulsure Salte ellers giver Bundfald.

b) Forkobring udføres saa godt som altid med Bade, der indholder Cyankalium; thi Kobber kan vanskeligt udfældes af sædvanlige Kobbersalte som et tæt Lag paa andre Metaller. Forkobring bruges dels som Underlag for andre galvaniske Overtræk, f. Eks. ved Forsøvning af Jærn, og dels bruges det til at forskønne Overfladen af billigere Metaller f. Eks. Zink. Pfannhauser anbefaler følgende Bad:

1 l Vand

20 g Krystalsoda

20 g Natriumbisulfat

20 g rent, pulveriseret Kobberacetat

20 g rent Cyankalium

Strømtæthed 0,3 Amp/dcm², Spænding ved 15 cm Elek-

trodeafstand { for Jærn 2,9 Volt
for Zink 3,4 Volt. For hver 5 cm større

Elektrodeafstand forøges Spændingen med 0,29 Volt. Badtemperatur 15—20° C.

Sodaen opløses først i 140 cm³ Vand af 50°; derefter opløses Natriumbisulfatet i 160 cm³ varmt Vand og sættes forsigtigt til Sodaopløsningen. Kobberacetatet opløses i 200 cm³ kogende Vand og sættes til Blandingen af de foregaaende Opløsninger. Cyanalium opløses i 1/2 l Vand, og blandes med det øvrige. Hvis Badet skulde være grønt eller blaat, maa det tilsættes lidt mere Cyankalium.

Anoderne bør være af Elektrolytkobber og deres Areal mindst lige saa stort som Varernes. Hvis man bruger almindelig Kobberplade, maa det udglødes og bejdses. Anoderne kan godt blive i Badet til Stadighed. Hvis de dækkes af grønt Slam, er det et Tegn paa, at deres Areal er for lille. Det grønne Slam børstes ned i Badet, hvori det opløser sig. Hvis der under Slammet ligger et chokoladebrunt Overtræk, maa dette fjernes ved Bejdsning med Syre. Hvis de overtrækkes med hvidt Slam, er der for lidt Cy-

ankalium ved Anoderne. Det hjælper da tit at røre om i Badet, eventuelt maa der tilsættes lidt mere Cyankalium. Hvis der er for meget Cyankalium, kan Nedslaget blive grimt, mat, pulverformet, ja helt udeblive. Det viser sig ogsaa ved Anoderne, der i saa Fald er helt blanke, medens de under normal Drift er dækkede af et tyndt Lag grønt Slam. Hvis Badet bliver blaat eller grønt, tilsættes forsigtigt saa meget Cyankalium, at Farven netop forsvinder. Naar Kobberbadet passes omhyggeligt kan det vare i flere Aar.

c) Formesning er i de senere Aar blevet meget almindeligt, idet den bruges i Stedet for Forkobring, da den har flere Fordele fremfor denne. Da Messing indeholder Zink, er det et bedre Rustbeskyttelsesmiddel end Kobber, og da det ligesom Kobber kan udfældes paa alle Metaller, men har en mindre iøjnefaldende Farve end det røde Kobber, foretrækkes det som Mellemlag under andre Metaller, idet det ikke „griner“ saa stærkt, naar det yderste Lag slides af. Messingbadenes Sammensætning er ret indviklet. I Reglen staar man sig ved at købe dem færdige som Salt, der blot opløses i Vand. Man kan dog ogsaa fremstille dem selv. Roseleur angiver følgende Sammensætning:

1 l Vand
 10 g calcineret Soda
 14 g Natriumbisulfat
 14 g rent, pulv. Kobberacetat
 14 g smeltet, syrefrit Klorzink
 2 g krystaliseret Klorammonium.

Sodaen opløses i 200 cm³ Vand og blandes med 1/2 l Vand. Hertil sættes Natriumbisulfatet forsigtigt under Omrøring. Kobberacetatet og Klorzinken opløses sammen i 280 cm³ kogende Vand og hældes i den forrige Opløsning, og i Blandingen opløses den angivne Mængde Cyankalium. Tilsidst opløses de 2 g Klorammonium i 20 cm³ Vand og

sættes til Blandingen. Strømtætheden er 0,3 Amp, Spændingen for 15 cm Elektrodeafstand $\left\{ \begin{array}{l} \text{for Jærn 2,7 Volt,} \\ \text{for Zink 3,2 Volt.} \end{array} \right.$ For hver 5 cm større Elektrodeafstand forøges Spændingen med 0,2 Volt. Der bruges støbte Anoder af 7 Dele Kobber og 3 Dele Zink, mindst 5 mm tykke. De maa renses godt efter Støbningen ved Slibning og Bejdsning, og deres Areal maa mindst være lige saa stort som Varernes.

Galvanoplastik.

81. Naar man sørger for, at Nedslaget kan fjernes fra Elektroden, og det har en tilstækkelig stor Tykkelse, vil man faa en Metalgenstand med et nøjagtigt, men omvendt Aftryk af denne. Man kalder i Reglen her den negative Elektrode for Matricen, og denne fremstilles hyppigt ved Afstøbning af den Genstand, man ønsker at kopiere ad galvanisk Vej. Afstøbningen sker ofte med ikke-ledende Stoffer som Gibs eller Guttaperka, og saadanne maa da gøres ledende ved Overbørstning med Grafit eller fint Metalpulver. Matricer af Gibs maa desuden gøres vandtætte ved Imprægnering med Paraffin eller Voks. Man kan naturligtvis godt bruge de samme Bade som til Galvanostegi, men i Reglen nøjes man med simple sammensatte Bade. Til Fremstilling af Kobbergenstande bruger man f. Eks.

1 l Vand

200 g Kobbervitriol

30 g koncentreret Svovlsyre.

Nedslagets Udseende afhænger af Strømtætheden, og man arbejder i Reglen med Strømtætheder fra 0,05 — 3,00 Amp/dcm², hvortil svarer Spændinger paa 0,70—4,20 Volt ved 15 cm Elektrodeafstand.

Litteraturfortegnelse.

- J. N. Brøndsted: Grundrids af den fysiske Kemi, Kbhvn. 1912.
W. Bernbach: Elektrochemie, Leipzig 1907.
R. Albrecht: Die Akkumulatoren für Elektrizität, Berlin 1912.
H. Danneel: Elektrochemie, I.—II., Leipzig 1911.
K. Arndt: Elektrochemie, Leipzig 1909.
W. Nernst: Theoretische Chemie, Stuttgart 1913.
P. Ferchland: Elektrochemie, Hannover 1908.
W. Pfannhauser, jr.: Die elektrolytischen Metallniederschläge,
Berlin 1910.
W. Løb: Grundzüge der Elektrochemie, Leipzig 1910.
W. Pfannhauser: Herstellung von Metallgegenstände auf
elektrolytischen Wege, Halle 1913.
F. Dolezalek: Die Theorie des Bleiakкумуляtors, Halle.
-

Trykfejl.

- S. 4, Lin. 4 f. o. „at reversibel“ læs „at være reversibel“.
- „ 15, „ 5 f. n. „(11)“ læs „(14)“.
- „ 28, „ 11 f. n. „ $E_k + E_a =$ “ læs „ $E_k + E_a =$ “.
- „ „ 13 f. n. „ $E_k =$ “ læs „ $E_k =$ “.
- „ „ 15 f. n. „ $E_k =$ “ læs „ $E_k =$ “.
- „ 29, „ 5 f. o. „70,8 g CuSO_4 “ læs „79,8 g CuSO_4 “.
- „ 30, „ 15 f. o. „69,8 g CuSO_4 “ læs „79,8 g CuSO_4 “.
- „ 33, „ 3 f. n. „ α “ læs „ κ “.
- „ 40, „ 11 og 14 f. n. sættes $R = 8,316$ Wattsekunder.
- „ 46, „ 13 f. n. „Endvide“ læs „Endvidere“.
- „ 47, „ 13 f. n. „(22)“ læs „(28)“
- „ 49, „ 6 f. n. „Kalomelektrodens Potential er“ læs „Kalomelektrodens Potential er for $\frac{1}{10}$ n KCl-Opløsning“.
- „ 49, „ 7 f. n. „ $\epsilon =$ “ læs „ $\div \epsilon =$ “.
- „ 52, „ 3 f. o. „ $e = \frac{RF}{F}$ o. s. v.“ læs „ $e = \frac{RT}{F}$ o. s. v.“.
- „ 64, „ 8 f. n. „ U “ læs „ E “.

Ved en beklagelig Fejlregning er der paa Side 40 angivet, at man faar de Briggske Logaritmer ved Multiplikation med 2,3026 i Stedet for 0,4343. Derved ændres Konstanten 0,0577 til 0,0106, hvilket bedes rettet her og i det følgende. Herved bliver paa S. 41, Lin. 8 f. o.

$$\log \frac{C_{0P}}{C_{0Q}} = 10^{207}$$

Den samme Fejl har desværre gentaget sig S. 52, og Koefficienten paa højre Side af Ligningen ændres derved til 0,00373.

