

Als dritter Fall wird der des Ueberganges der Elektrizität aus einem Metall in einen Elektrolyten behandelt, und zwar im Besonderen die beiden Fälle der vollkommen unpolarisirbaren und der vollkommen polarisirten Elektroden.

Um bei den unpolarisirbaren Elektroden den Zustand an der Elektrode als constant annehmen zu können, führt Verf. hier wieder die Diffusion ein, durch welche die bei der Wanderung der Ionen nothwendig erfolgende Konzentrationsänderung ausgeglichen wird. Sonst ergibt sich dieselbe Ausgangsgleichung wie in dem vorigen Falle, nur mit dem Unterschiede, dass in der Entropie auch der elektrische Theil auftritt, da die elektromoleculare Energie eine andere sein wird, wenn die freien Elektrizitäten an den Metallmoleculen haften, als wenn dieselben zu den Ionen übergegangen sind.

Bei den polarisirbaren Elektroden hängt die Potentialdifferenz nur von der Menge der durchgegangenen Elektrizität ab; die Diffusionserscheinungen und sonstige Aenderungen an den Elektroden sind daher ausser Acht zu lassen. Aber nicht die Elektrizitätsmenge für sich, sondern die Dichtigkeit derselben bestimmt die Potentialdifferenz. Durch die Vorgänge an den Elektroden kann die Grösse der Oberflächen verändert werden; hierbei werden die neu gebildeten Theile im Augenblicke des Entstehens als mit dem Potentiale Null behaftet angenommen. Die mechanische Arbeit beim Entstehen dieser Oberflächentheile lässt sich durch die Capillarconstante ausdrücken. Gleichung 1) führt dann zu der bekannten Beziehung zwischen Dichte der Elektrizität und Aenderung der Capillarconstante mit der Aenderung des Potentials.

Zum Schluss bespricht Verf. die Stellung seiner Theorie zu denen von LIPPMANN, VON HELMHOLTZ und WARBURG. *Nn.*

---

L. NATANSON. Thermodynamische Bemerkungen. Wied. Ann. 42, 178—186 †. [ZS. f. phys. Chem. 8, 143.

Der von v. HELMHOLTZ eingeführte Begriff der freien Energie  $F$  resp. gebundenen  $G$  wird verallgemeinert, indem andere Bedingungen, wie die nach v. HELMHOLTZ gültigen einer constanten Temperatur, eingeführt werden. So würde bei constantem Druck  $J = -pv$  die freie und  $H = U + pv$  die gebundene Energie sein. Setzt man  $-vdp = dV$ , ferner  $-sdt = dR$  ( $s$  Entropie), so ergeben sich aus dem thermodynamischen Potential  $K = U - ts + pv$  folgende Beziehungen: