

s_0 Druck und spezifisches Volumen des gesättigten Dampfes, p Druck des nicht gesättigten Dampfes, folgende Gleichung zu treten hat:

$$dQ_1 - A\theta \frac{\partial q}{\partial \theta} = 0,$$

wo q den osmotischen Druck bedeutet.

v. U.

D. TOMMASI. Remarque sur le principe du travail maximum. Bull. soc. chim. (3) 19, 439—441, 1898 †.

Werden die mit einander gemischten Lösungen von Kupfer- und Silbernitrat elektrolysiert, so wird das Kupfer ausgeschieden, wenn die Lösung mindestens 30 Mol. Kupfernitrats auf 2 Mol. Silbernitrat (bei 100 Mol. Lösungswasser) enthält. Man kann durch weitere Vermehrung der Menge des Kupfersalzes Metallniederschläge darstellen, die auf 1 Atom Kupfer 2 Atome Silber enthalten, und wenn die Lösung auf 2 Mol. Silbernitrat 87 Mol. Kupfernitrats enthält, besteht das abgeschiedene Metall aus 1 Atom Kupfer und 1 Atom Silber. Nach dem Principe vom Arbeitsmaximum sollte aber die Ausscheidung des Kupfers erst beginnen, wenn das gesamte Silbernitrat zerlegt ist, weil die Bildungswärme des Kupfernitrats weit grösser ist, als die des Silbernitrats. — Eine Lösung von Kaliumchlorat, welche gleichzeitig der Einwirkung von elektrolitisch dargestelltem Sauerstoff und Wasserstoff ausgesetzt wird, sollte eher reducirt, als oxydirt werden, weil bei der Reduction eine weit grössere Wärmemenge frei wird, als bei der Oxydation. Thatsächlich geht dabei das Kaliumchlorat in das Perchlorat über.

Bei der Elektrolyse einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd wird an der Kathode Wasserstoff frei, ohne dass das Wasserstoffsuperoxyd reducirt wird, und doch würde diese Reduction unter Wärmeentwicklung stattfinden. Ebenso wird in einem Elemente Zn | verd. Schwefelsäure | Thonzelle | H_2O_2 mit etwas $CuSO_4$ | Platin bei Kurzschluss Kupfer niedergeschlagen, noch ehe das Wasserstoffsuperoxyd reducirt ist; und doch würde dieser Vorgang unter Wärmeentwicklung erfolgen, während bei jenem Wärme verbraucht wird. Diese Thatsachen stehen demnach in strictem Gegensatze zu dem Principe vom Arbeitsmaximum. Der Verf. schlägt vor, dieses Princip durch das folgende zu ersetzen: Diejenige chemische Reaction, zu deren Einleitung die geringste Energiemenge erforderlich ist, findet vorzugs-