EIN MODELL ZUR DEMONSTRATION VON IONENBEWEGLICHKEITS- UND ÜBERFÜHRUNGSMESSUNGEN.

Von B. D. Steele.

Die verschiedenen Modelle¹⁾, welche für den Zweck entworfen worden sind, die Bewegung der Ionen während der Elektrolyse zu veranschaulichen, dienen nur dazu, die Vorgänge in einer einzelnen, homogenen Elektrolytlösung zu zeigen und die Thatsache hervorzuheben, dass verschiedene Ionen sich unter demselben Potentialgefälle mit verschiedenartiger Geschwindigkeit fortbewegen.

Das in folgendem beschriebene Modell zeigt neben seiner Verwendbarkeit zur Veranschaulichung des einfachen Hittorfschen Ueberführungsversuches noch die Veränderungen in Konzentration und Geschwindigkeit, die auf beiden Seiten einer Grenze zwischen zwei Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion stattfinden unter der Voraussetzung, dass das spezifisch langsamere Ion dem schnelleren folgt²⁾.

Diese Veränderungen, welche von Masson³⁾ untersucht worden sind und von der Verschiedenheit der spezifischen Wanderungsgeschwindigkeit der beiden nicht gemeinsamen Ionen abhängen, stehen nach Masson in dem einfachen Verhältnis

$$\frac{n'}{n} = \frac{U + V}{U' + V'} = \frac{U + V}{U + V'},$$

da $U = U'$ ist.

In dieser Gleichung sind n und n' die Konzentrationen der Salze in der vorderen, resp. hinteren Lösung, U und U' sind die aktuellen Geschwindigkeiten der beiden Kationen, V ist die Geschwindigkeit des Anions in der vorderen, V' die desselben Anions in der hinteren Lösung; und da an der Grenze die beiden Kationen mit derselben Geschwindigkeit wandern, so ist $U = U'$. Andererseits bewegt sich das Anion in

den beiden Lösungen mit verschiedener Geschwindigkeit, da dieselbe vom Potentialgefälle abhängt. Jedes Anion, welches die Grenze überschreitet, befindet sich in einem Gebiet des Systems, wo die treibende Kraft grösser ist, wird daher beschleunigt und bewegt sich nun mit einer konstanten, aber anderen Geschwindigkeit, als vor der Grenze.

In dem Modell (Fig. 236) ist C ein hölzerner Rahmen, zwischen seinen Seitenwänden sind die beiden Messingdrähte a ausgespannt, die durch die Muttern b angespannt oder gelockert werden können. A und B sind zwei Schnurscheiben, die in anderem Schnitt in Fig. 237 und 238 dargestellt sind. Diese Scheiben drehen sich um Axen, die in Messingstützen D laufen. Auf den Drähten a sind die hölzernen Rollen i aufgereiht, welche die Kationen und Anionen darstellen. Eine lange, dünne, aber feste Schnur ist durch alle Rollen, dem Draht entlang, durchgezogen, geht über eine Rille der Schnurscheibe A und ist auf der kleineren Rille der Scheibe B befestigt. An den beiden Punkten g zweier Rollen ist die Schnur an einem Messingring befestigt, welcher auf dem Draht a gleitet, wie Fig. 239 zeigt. Zwischen je zwei Rollen ist auf den Draht a je ein Stück Messingrohr e aufgereiht. Es ist wichtig, dass alle Rollen, sowie diese Messingrohrstücke recht genau gleich lang sind.

Die vorderen Rollen des oberen Drahtes und die hinteren des unteren Drahtes sind ausserdem, wie in Fig. 239, miteinander verbunden.

Jede dieser Rollen ist mit einer Schraubenöse versehen, die zugleich den Ring je eines Messingdrahtes f festhält, dessen hakenförmiges Ende durch die Oese der benachbarten Rolle hindurchgeht, derart, dass die Rollen sich zwar ungehindert nähern, aber nicht weiter entfernen können, als die Länge des Drahtes gestattet. Die letzte Rolle auf dem oberen Drahte nächst B

1) E. Müller, diese Zeitschr. 6, 589; F. Kohlrausch, Ostw. Zeitschr. 34, 559; Lash Miller und Kenrick *ibid.* 35, 440 (1900).

2) Siehe diese Zeitschr. 7, 618 (1901), Versammlungsberichte von Freiburg.

3) Ostw. Zeitschr. 29, 515 (1899).

ist mit einer Schnur d an der grösseren Rille der Scheibe B befestigt.

Dreht man nun den Handgriff h dieser Scheibe, so erteilt die kleinere Rille dem Ring g , der hinter der letzten Rolle liegt, eine bestimmte Geschwindigkeit. Der Ring drückt gegen die letzte Rolle, und diese vermittelt der Messingrohr auf die vorderen, so dass dadurch alle Rollen der oberen Reihe mit dieser Geschwindigkeit in Bewegung gesetzt werden. Die Bewegung überträgt sich durch die Scheibe A auf

Rolle, und auf die folgenden immer dann, wenn ihre Entfernung die Länge des Drahtes F erreicht.

So wird eine Zunahme der Geschwindigkeit hervorgerufen und gleichzeitig eine Verminderung der Konzentration veranschaulicht, die durch die Anzahl Rollen pro Längeneinheit des Drahtes gemessen werden kann.

Der Punkt, wo diese Konzentrationsänderung beginnt, muss sich in entgegengesetzter Richtung verschieben, als die, nach der die Rollen

Fig. 236.

den Ring g , und somit auch auf die links davon befindlichen Rollen des unteren Drahtes. Die rechts befindlichen Rollen werden erst nachgezogen, sobald ihre Entfernung von jeder der links stehenden die Länge des Drahtes f er-

sich bewegen, und muss immer mit dem Punkt g auf der unteren Reihe korrespondieren.

Dies wird erreicht, wenn die oben erwähnte, von Masson aufgestellte Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Anionen (Rollen auf

Fig. 237.

Fig. 239.

Fig. 238.

reicht hat. Die Rollen dieses unteren Drahtes entsprechen den beiden Kationenarten von verschiedener spezifischer Beweglichkeit, die aber infolge des verschiedenen Potentialgefälles gleiche aktuelle Geschwindigkeit ($U=U'$) erhalten. Der Punkt g entspricht der Grenze zwischen den beiden Elektrolyten.

Während nun allen Rollen der unteren, und den hinteren der oberen Reihe diese Geschwindigkeit erteilt wird, werden die vordersten (nächst B) der oberen Reihe mit derjenigen grösseren Geschwindigkeit fortbewegt, die ihnen ihre Befestigung an der grösseren Rille von A erteilt. Diese wirkt anfangs allein auf die erste

dem oberen Draht) und der Konzentration (Anzahl Rollen auf der Längeneinheit) gilt.

Dies muss durch die Wahl des Rillendurchmessers und die f -Drahtlängen erreicht werden. Es ist in Praxis leichter, die Rillengrösse auf die Drahtlängen, als umgekehrt, zu adjustieren.

Das Modell zeigt so vollkommen deutlich die Fortbewegung der Grenze, indem die Punkte der Konzentrationsänderung in beiden Reihen korrespondieren; und durch passende Wahl der Rillendurchmesser und Drahtlängen lässt sich jegliche derartige Grenze verdeutlichen.

Ein sehr einfaches Verhältnis ist das folgende, wenn $U = U' = V = 1$ und $V' = 2$ ist, so ist

$$\frac{n'}{n} = \frac{1+1}{1+2} = \frac{2}{3}.$$

Dies ist nahezu das Verhältnis der Konzentrationen bei einer Lösung von Kupfersulfat, welche einer Lösung von Kaliumsulfat folgt.

Bedeckt man mit einem Schirm die beiden Enden der Horizontaldrähte bis m und m' , so können wir die beiden Enden als die Elektroden, den dazwischen liegenden Teil als eine Elektrolytlösung zwischen ihnen betrachten; dann sieht man sofort, dass die Konzentrationszunahme an jeder Elektrode der Geschwindigkeit des zuwandernden Ions proportional ist, und ferner, dass die Anzahl der abgeschiedenen Ionen an beiden Elektroden die gleiche, und proportional der Summe beider Wanderungsgeschwindigkeiten ist.

Für die Veranschaulichung des Hittorfschen Ueberführungsversuches mit einem einzigen Elektrolyten kann das Modell in folgender Weise verwendet werden:

Alle Rollen auf beiden Seiten werden fest zusammengeschoben, so dass sie nur noch durch die Messingröhren e getrennt sind. Die Schnur auf der unteren Reihe wird von g abgelöst und bei n befestigt, die Schnur d wird vom Rade B entfernt. Dreht man jetzt an h , so wird am Punkte g der oberen und n der unteren Reihe Antrieb erteilt, der sich durch die Messingröhren e allen übrigen Rollen mitteilt, ohne dass eine Aenderung ihres anfänglichen Zwischenraumes eintritt. Verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten lassen sich nun einfach dadurch darstellen, dass man die Schnuren der

Kationen- und Anionenreihe an verschiedenen Nuten des Rades A befestigt.

Die Berechnung der Ueberführungszahl aus den Konzentrationsänderungen an den Elektroden ist an dem Modell in der bekannten Weise direkt abzulesen.

Die Dimensionen eines hier ausgeführten Modells sind die folgenden: Ganze Länge von C ohne Schnurscheiben 3 m; Höhe = ca. 25 cm; jeder Draht trägt 36 Rollen, die zur Darstellung der speziellen Grenze $K_2SO_4|CuSO_4$ verschiedenfarbig angemalt sind, nämlich auf dem unteren Draht die dem höheren Konzentrationsgebiet zugehörigen weiss (K), die übrigen blau (Cu), auf dem oberen Draht alle rot (SO_4). Die Rollen sind je 2,5 cm lang und ca. 2 cm dick, die trennenden Messingrohrstücke e je 2,6 cm lang, so dass der Teil des Drahtes, der das Gebiet höherer Konzentration darstellt, je eine Rolle in je 5,1 cm enthält. Die Drähte f sind so lang, dass die grösste durch sie begrenzte Entfernung der Rollen, welche die geringere Konzentration darstellt, je eine Rolle auf je 7 cm ergibt. Das Verhältnis der Rillendurchmesser der Schnurscheibe B , welches nötig ist, um die Grenzen auf den beiden Drähten genau in Richtung übereinander zu erhalten, ergab sich zu 1 : 1,745, und die wirklichen Durchmesser wurden möglichst nahe gleich 4 cm und 6,98 cm gemacht. Die Rillendurchmesser der Schnurscheibe A haben die Radienverhältnisse 1 : 2 : 3 : 5, welche die Darstellung der Beweglichkeitsverhältnisse für die Ionen der verschiedensten Salze erlauben.

Breslau, Physik.-chem. Abt. d. Chem. Univ.-Labor., 2. Mai 1901.

(Eingegangen: 2. Mai.)

BEITRAG ZUR THEORIE DES AKKUMULATORS.

Von Dr. E. Abel.

Während die Theorie des Akkumulators vom Standpunkte der Thermodynamik durch die neueren Arbeiten, insbesondere durch die Dolezaleks, bis in alle Details vollkommen feststeht, existieren bekanntlich zwei Auffassungen hinsichtlich der osmotischen Wirkungsweise des Akkumulators. Die ältere, Le Blancsche Auffassung betrachtet die Superoxydelektrode umkehrbar bezüglich der

Pb^{IV} -Ionen, während dieselbe nach Liebenows Ansicht reversibel ist bezüglich der PbO_2 -Ionen. Beide Auffassungen führen zu den gleichen Resultaten und sind gleich berechtigt. Die Liebenowsche Theorie scheint nur, wie von Dolezalek jüngst¹⁾ hervorgehoben wurde, den

¹⁾ Dolezalek, Die Theorie des Bleiakkumulators, S. 20.