Dann wird Formel (3) begründet und — in obiger Weise — Formel (1). Nunmehr wird für u und v auch die Bedingung $u = FU$ und $v = FV$ eingeführt, wodurch die Formel (1a) erhalten wird und, mit Hilfe von (3), auch die Formel (2):

$$u = n \cdot \Lambda_{\infty} \text{ und } v = (1 - n) \cdot \Lambda_{\infty},$$

wonach u und v aus den experimentell ermittelten Ueberführungszahlen sowie Λ_{∞} berechnet werden können. Dann hat man einfach:

$$U = \frac{u}{F}; V = \frac{v}{F}.$$

So ist z. B. für KCl gefunden $\Lambda_{\infty} = 131$ und $n = 0,497$, wonach

$$u_{Ka} = n \cdot \Lambda_{\infty} = 0,497 \cdot 131 = 65,1$$

und

$$U_{Ka} = \frac{65,1}{96540} = 0,00067 \text{ cm/sec.}$$

Ich glaube auf diese äusserst einfache Ableitung der absoluten Geschwindigkeiten der Ionen aufmerksam machen zu müssen, da ein Bedürfnis für eine solche einfache Ableitung vorhanden zu sein scheint¹⁾.

¹⁾ Vergl. z. B. L. Bruner, Z. f. Elektroch. **12**, 188 (1906).

EIN MODELL UND EIN VERSUCH ZUR DEMONSTRATION DER KONZENTRATIONSÄNDERUNGEN WÄHREND DER ELEKTROLYSE.

Von Wilh. Palmaer.

Um die relativen und absoluten Geschwindigkeiten der Ionen zu bestimmen, muss man ja die sogen. Ueberführungszahlen kennen, die zuerst von Hittorf durch Untersuchung der Konzentrationsänderungen im Elektrolyten während des Stromdurchganges bestimmt

auf jeden Draht. Sechs schwarze Kugeln auf Draht I (a—f) und sechs weisse Kugeln auf Draht II (a—f) sind mit einer Bohrung versehen (vergl. Fig. 182, wo die Kugeln durchgeschnitten sind). Die vier Eisendrähte ruhen auf kleinen Haken (h), die in vier Holzständen A, B, C, D befestigt sind, die wiederum in der

Fig. 182.

wurden. Um diese Konzentrationsänderungen zu veranschaulichen, sind in den letzten Jahren eine Reihe von Modellen vorgeschlagen worden¹⁾; ich glaube jedoch, dass das hier beschriebene Modell wegen seiner Einfachheit und Anschaulichkeit erwähnt zu werden verdient.

Zu dem Apparate braucht man 36 weisse und 36 schwarze Holzkugeln von etwa 2 cm Durchmesser. Diese werden in genau gleichem Abstände von etwa 6 cm zwischen den Mittelpunkten auf vier starken Eisendrähten (I, II, III, IV) befestigt, je 18 weisse oder schwarze Kugeln

Holzplatte L eingesetzt sind. Zwischen A und B, B und C, C und D befinden sich an jedem Eisendraht je sechs weisse, bzw. schwarze Kugeln. A mag die Anode vorstellen und D die Kathode, was durch daran befestigte Papierscheiben mit +-, bzw. —-Zeichen markiert werden mag. B und C repräsentieren zwei die elektrolytische Zelle senkrecht schneidende Ebenen, wodurch dieselbe in drei Räume geteilt wird: Anodenraum (A—B), Mittelraum (B—C) und Kathodenraum (C—D).

Die Drähte III und IV werden bei der Demonstration in Ruhe gelassen, um den ursprünglichen Zustand des Elektrolyten zu markieren.

Wir setzen als bekannt voraus, dass die Ionen sich im allgemeinen mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen. Wir stellen uns Salz-

¹⁾ E. Müller, Zeitschr. f. Elektroch. **6**, 589 (1900); F. Kohlrausch, Zeitschr. f. phys. Chemie **34**, 559 (1900); Lash Miller und Kenrick, Zeitschr. f. phys. Chemie **35**, 440 (1900); Steele, Z. f. Elektroch. **7**, 729 (1901); vergl. auch Jahrb. f. Elektroch. **7**, 15 (1900).

säure als Elektrolyt vor und wir nehmen an, dass die Wasserstoffionen, die durch die weissen Kugeln repräsentiert werden mögen, sich fünfmal schneller als die durch schwarze Kugeln repräsentierten Chlorionen bewegen, was in der Tat der Wirklichkeit nahe entspricht.

Wenn der Strom geschlossen wird, fängt die Bewegung der Ionen bekanntlich überall gleichzeitig mit konstanter Geschwindigkeit an. Um die Bewegung der Chlorionen zu

trodienabstände zu entsprechen, ungeheuer verlängert werden müsste, und dass ein Abstand von fünf Ionenabständen in der Wirklichkeit sehr klein ist, so dass wir unbedenklich annehmen können, dass auch die Ionen, die sich fünf Schritte von der Elektrode befinden, unmittelbar entladen werden, und dass übrigens die Diffusion und Konvektion innerhalb des Anoden-, bzw. Kathodenraumes ohne Belang sind, sofern nur nicht Diffusion von der Zwischen-

Fig. 183.

veranschaulichen, verschieben wir den Draht I um einen Schritt (= Abstand zwischen zwei Kugeln) nach der Anode hin, also nach links. Das überschüssige Chlorion Ia in AB wird entladen und ausgeschieden; es wird dies durch Einsetzen eines Holzsplitters in der Bohrung der Kugel Ia markiert. Gleichzeitig wird aber das Wasserstoffion IIa in CD überschüssig; es

schicht in merklichem Maasse stattfindet, so beobachten wir:

1. dass an jeder Elektrode äquivalente Elektrizitätsmengen (6 H, bzw. 6 Cl) ausgeschieden worden sind, dem Faradayschen Gesetz entsprechend;

2. dass also die Lösung 6 Mol HCl verloren hat;

Fig. 184.

wird also, den Forderungen des Faradayschen Gesetzes entsprechend, entladen und markiert. Die Veränderung wird durch Fig. 183 verdeutlicht.

Wenn die Chlorionen einen Schritt nach der Anode hin sich bewegt haben, sollen aber die Wasserstoffionen, nach unserer Annahme, sich fünf Schritte nach der Kathode hin bewegen. Wir verschieben also den Draht II fünf Schritte nach rechts, und markieren mit Splittern die überschüssigen an D entladenen Wasserstoffionen IIb, c, d, e, f und ebenso die im Anodenraum hinterlassenen und entladenen Chlorionen Ib, c, d, e, f, wonach die Anordnung folgendes Aussehen hat (Fig. 184).

Indem wir bemerken, dass das Modell, um der Wirklichkeit auch bei sehr geringem Elek-

3. dass die Zwischenschicht ungeändert geblieben ist;

4. dass der Verlust von HCl sich ungleichmässig verteilt hat, indem der Anodenraum 5 Mol HCl verloren hat und der Kathodenraum nur 1 Mol HCl; die Verluste verhalten sich wie 5:1, oder wie die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations zu der des Anions (nach unserer oben gemachten Annahme).

In diesem speziellen Falle haben wir also folgendes demonstriert: wenn bei der Elektrolyse die beiden Bestandteile des Elektrolyten aus der Lösung entfernt werden, so verteilt sich der Verlust an Elektrolyt so, dass der Verlust an Elektrolyt im Anodenraum (a) sich zum Verlust im Kathodenraum (b) verhält wie die

Wanderungsgeschwindigkeit des Kations zu der des Anions oder $\frac{a}{k} = \frac{u}{v} = \frac{U}{V}$.

Diese Formel kann bekanntlich leicht verallgemeinert werden, so dass sie alle Fälle von Elektrolysen umfasst, wobei die beiden Ionen aus der Lösung abgeschieden werden. Darauf soll jedoch hier nicht eingegangen werden.

Ich möchte nun auch einen Versuch beschreiben, durch den die betreffenden Konzentrationsänderungen bei der Elektrolyse der Salzsäure demonstriert werden.

Ein U-förmiges Glasrohr von 5 mm innerem Durchmesser und etwa 70 cm Höhe der Schenkel wird mit etwa vierfach normaler Salzsäure bis a gefüllt. In den einen Schenkel wird als Kathode ein Platindraht von etwa 35 cm Länge gesteckt und in den anderen Schenkel ein als Anode dienender Silberdraht von derselben Länge. Dann wird mit einer Spannung von etwa 100 Volt elektrolysiert. Es scheidet sich am Platin Wasserstoff aus, an der Silberanode bildet sich Chlorsilber (eine Platinanode ist weniger verwendbar, weil dadurch Chlor in die Flüssigkeit kommt und das spezifische Gewicht der Anodenflüssigkeit erhöht). An einem blanken Silberdraht

entweicht etwas Chlor; am besten wirkt ein schon benutzter Silberdraht, welcher, nachdem das von einem vorhergehenden Versuche stammende Chlorsilber abgeschabt worden ist, eine raue Oberfläche darbietet. Die Stromstärke beträgt anfangs etwa 0,02 Amp.; nachdem die Anode mit Chlorsilber bedeckt worden ist, geht sie auf etwa 0,015 Amp. herab. Man beobachtet, wenn man nach 5 Minuten den Strom unterbricht, dass die Flüssigkeit im Anodenschenkel etwa 4 mm höher steht als im Kathodenschenkel, wie durch die gestrichelten Linien in der Fig. 185 angedeutet; nach 15 Minuten beträgt die Differenz etwa 6 mm. Es ist also die Anodenflüssigkeit spezifisch leichter geworden, was darauf beruht, dass sie mehr Chlorwasserstoff als die Kathodenflüssigkeit verloren hat.

Fig. 185.

EINE DER REGEL VON TROUTON FÜR DIE LATENTE VERDAMPFUNGSWÄRME ANALOGUE REGEL FÜR DIE KAPILLAREN ERSCHEINUNGEN.

Von Professor Wl. Kistiakowsky.

In einer Untersuchung: „Ueber den Zusammenhang zwischen den Koeffizienten, welche die Eigenschaften der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt bestimmen¹⁾“ bin ich bei Gelegenheit der Diskussion der theoretischen Beziehungen zwischen latenter Verdampfungswärme und kapillarer Steighöhe zum Schluss gekommen, dass für die kapillare Steighöhe eine Regelmässigkeit analog der Regel von Trouton bestehen muss²⁾.

Es hat sich nämlich ergeben, dass bei dem Siedepunkt der Flüssigkeit $a^{II} \cdot M = Ks \cdot T_B$ ist, analog der Troutonschen Regel $\lambda \cdot M = Trt \cdot T_B$ (a^{II} ist die Poissonsche Kapillarkonstante, das ist die auf ein Rohr mit dem Radius Eins bezogene Steighöhe, in diesem Falle beim Siedepunkt, M das Molekulargewicht, T_B Siedetemperatur nach absoluter Skala; λ latente Verdampfungswärme, Ks und Trt Konstanten). Diese Folge-

rung wurde durch Experimentaldaten vollkommen bestätigt, wie Tabelle 1 zeigt. Es ist nicht recht einzusehen, warum diese einfache Regelmässigkeit bis heute noch nicht bemerkt worden war. Es bleibt als einzige Erklärung, dass der unglückliche Vorschlag von Mendelejew, den Ausdruck $\frac{a^{II}}{M}$ („gehobene Molekülzahl“) zu studieren, auf diesem Gebiet hemmend gewirkt hat.

R. Schiff¹⁾ hat der Grösse $\frac{a^{II}s}{M}$ ²⁾ einige Seiten seiner bekannten Untersuchungen „Ueber Kapillaritätskonstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt“ gewidmet, doch hätte es gerade einer Multiplikation mit M bedurft, um eine Konstanz des Ausdrucks $\frac{a^{II} \cdot M}{T_B}$ für die Mehrzahl der Flüssigkeiten zu konstatieren, nämlich für diejenigen Flüssigkeiten, welche wir jetzt zu den nicht associierten zählen.

Man kann für unassoziierte Flüssigkeiten $a^{II} \cdot M = 0,0116 T_B$ setzen (Tabelle 1). Beim Vergleich dieser Formel mit der Troutonschen

1) Wl. Kistiakowsky, Sur les corrélations entre les coefficients qui déterminent les propriétés des liquides à leurs températures d'ébullition. Annales de l'Institut Polytechnique de St. Petersburg 1, 424 bis 454 (1904).

2) Dabei ist nötig, vorauszusetzen, dass $\frac{\gamma}{K} = \text{konst.}$; γ ist die Kapillaritätskonstante, K der Molekulardruck.

1) Ann. 223, 47 bis 106 (1884).

2) s = spezifisches Gewicht.