Herr Prof. Dr. Julius Wagner-Leipzig:

EIN VORLESUNGSVERSUCH ZUM MASSENWIRKUNGSGESETZ.

Der Versuch soll zeigen, daß in einem dissoziierten Stoffe Vergrößerung der Konzentration sowohl des einen als des anderen Bestandteiles einen Rückgang der Dissoziation bewirkt und es bei genügend gesättigten Lösungen zur Ausscheidung des nicht dissoziierten Stoffes kommt. Solche Versuche sind mehrfach angegeben, so von Nernst (Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 372), wegen der anderen einschlägigen Literatur verweise ich auf Nernst, „Lehrbuch“, 6. Aufl., S. 535. Bei allen diesen Versuchen handelt es sich aber um Elektrolyte, und es können die Bestandteile nicht rein, sondern nur in Form eines Elektrolyten zugesetzt werden. Das verwickelt die Erscheinung und läßt bei dem Lernenden die Annahme aufkommen, als gelte die Erscheinung und das ganze Massenwirkungs-

gesetz nur für Elektrolyte. Ich habe mich deshalb auf die bekannten schönen Versuche von Robert Behrend gestützt, nur wegen der Löslichkeitsverhältnisse statt Anthracenpikrat das Naphthalinpikrat benutzt.

Man mischt je 50 ccm absolut alkoholische, etwa $n/6$ Lösungen von Pikrinsäure und Naphthalin und filtriert von dem nach kräftigem Schütteln sich abscheidenden Naphthalinpikrat. Zu je 25 ccm Filtrat setzt man — am einfachsten in Meßzylindern mit Stopfen — je 5 ccm gesättigte, absolut alkoholische Pikrinsäure- bzw. Naphthalinlösung und schüttelt kräftig. In beiden Fällen erfolgt dann eine reichliche Abscheidung von Naphthalinpikrat.

(Fortsetzung des Berichtes folgt.)

BEITRAG ZUR KENNTNIS DER KINETIK DER SCHNELLEN CHEMISCHEN REAKTIONEN SOWIE DER IONENREAKTIONEN. OSZILLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG.

I. Mitteilung.

Von D. Reichinstein.

ird ein Metall anodisch in einem solchen Elektrolyten, in welchem es primär¹⁾ Ionen zu bilden vermag, elektrolysiert, so kann man sich die gebildeten Ionen auf drei Wegen von der Anodenoberfläche sich entfernen denken.

Erstens können die Ionen mit dem Anion des Elektrolyten undissoziierte Molekeln bilden. Zweitens entfernen sich die Ionen durch Diffusion von der Elektrode. Und schließlich können solche Fälle vorkommen, wo das Kation sich mit dem Elektrolyten zu komplexen Ionen vereinigt. Während der erste und der letzte Fall — vom Standpunkte der Geschwindigkeit, mit welcher die Ionen sich von der Elektrodenoberfläche entfernen, betrachtet — untereinander sehr ähnlich sind, gehört der Diffusionsfall einer anderen Größenordnung an. Es war das Verdienst von Le Blanc und Schick²⁾, zu zeigen, daß diese beiden Gruppen von Erscheinungen experimentell voneinander zu trennen sind. Weiter geben die genannten Forscher eine Methode an, die Geschwindigkeiten der Komplexbildung zu bestimmen.

Ich will unten versuchen, auf einem anderen Wege die Ionenreaktionsgeschwindigkeiten, die

Tagesfrage der modernen Elektrochemie, zu messen.

Es soll ein spezieller Fall besprochen werden: Man denke sich eine Silberelektrode anodisch in KCN behandelt. Die Tatsache, daß die elektrische Reaktion, d. h. die Ueberführung der Silberatome in Ionenzustand (bei der Bedingung, daß der Vorgang primär vor sich geht), viel schneller als alle denkbaren chemischen, inkl. Ionenreaktionen, verläuft, kann sich in unserem Falle nur so äußern, daß nach dem Stromschlusse die Silberionen an der Elektrode sich anhäufen werden; dabei wächst aber der Umsatz des Vorganges:

Das Steigen der Silberionenkonzentration wird so weit vor sich gehen, bis schließlich durch den Strom so viel Silberionen gebildet werden, wie durch die Ionenreaktion weggenommen werden. Das Steigen der Polarisationsspannung, das mit dem Wachsen der Silberionenkonzentration verbunden ist, hört jetzt auf: die Polarisationsspannung hat ihren stationären Wert erreicht. Aus dieser Ueberlegung ist ohne weiteres ersichtlich, daß der stationäre Polarisationswert nur bei Gleichstrom erreichbar ist; ist aber die Stromamplitude eine Zeitfunktion, so kann nur von den Momentwerten der Polarisationsspannung gesprochen werden.

In folgendem sollen bedeuten:

1) D. Reichinstein, „Das Amphoteritätsproblem und die elektromotorische Wirksamkeit“, S. 36, Frankfurt a. M., Druck von Gebr. Knauer.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 46.

x die gesamte Silberionenkonzentration, die bis zur Zeit t vom Strome gebildet ist.

x_1 die Silberionenkonzentration, die bis zur Zeit t von den CN' zu „Komplex“ gebunden ist.

$c = x - x_1$ die Silberionenkonzentration, die zur Zeit t sich an der Elektrodenoberfläche befindet.

k_0 der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion $Ag^+ + 2(CN)' \rightarrow Ag(CN)_2'$.

$i_{(t)}$ eine variable Stromstärke.

π die Polarisationsspannung.

Ist zur Zeit t an der Elektrodenoberfläche eine Konzentration:

$$c = x - x_1$$

vorhanden, so ist zur Zeit $t + dt$ die Silberionenkonzentration durch den Ausdruck:

$$c + dc = x + dx - (x_1 + dx_1)$$

gegeben.

Aus diesen beiden Gleichungen folgt:

$$dc = dx - dx_1 \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Nun ist dx , d. h. die Zunahme der durch den Strom gelieferten Silberionenkonzentration für die Zeit dt bei konstantem Volum nach Faradayschem Gesetz der Strommenge proportional:

$$dx = ki_{(t)} dt,$$

wo k ein Proportionalitätsfaktor ist, der dem elektrochemischen Äquivalent gleich wird, falls die durch den Strom gebildeten Silberionen an der Silberelektrode das Volum $= 1$ einnehmen. (Es soll gesucht werden, dieses Volum irgendwie experimentell zu finden.) $i_{(t)}$ kann eine beliebige Zeitfunktion sein; nur darf die Stromamplitude nicht ins Negative umschlagen: bei Wechselstrom gilt die Beziehung nicht. dx_1 ist nach den Regeln der chemischen Kinetik proportional der in jedem Momente vorhandenen Silberionen- und CN' -Konzentration. Wird aber die CN' -Konzentration sehr groß gegenüber der Ag^+ -Konzentration gedacht, so dürfen wir den Vorgang als monomolekular betrachten und

$$\frac{dx_1}{dt} = k_0 c;$$

nun ist $c = x - x_1$, folglich:

$$dx_1 = k_0(x - x_1) dt.$$

Die Gleichung (1) bekommt jetzt die Form:

$$dc = (ki_{(t)} - k_0 c) dt \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Die Lösung der Differentialgleichung ist:

$$c = e^{-k_0 t} \left\{ \Sigma + \int_0^t e^{k_0 t} ki_{(t)} dt \right\} \quad . \quad . \quad (3)$$

Hier ist Σ die Integrationskonstante. Aus den Anfangsbedingungen bei $t=0$ ist $c=0$, folgt, daß $\Sigma=0$ ist, und somit nimmt Gleichung (3) die Form an:

$$c = k e^{-k_0 t} \int_0^t e^{k_0 t} i_{(t)} dt \quad . \quad . \quad (4)$$

Betrachten wir nun einen speziellen Fall, wo $i_{(t)} = i = \text{konst. ist.}$

Streng konstant kann $i_{(t)}$ nicht sein. Auch wenn wir von einer Stromquelle mit konstanter Spannung ausgehen, ändert sich doch bei den zeitlichen Aenderungen der Silberionenkonzentration (c) die Polarisationsspannung und somit auch die Stromstärke. Wir können aber den Ohmschen Widerstand des Kreises selbstinduktionsfrei und dabei so groß wählen, daß die Stromstärke praktisch konstant bleibt.

Ist also $i_{(t)} = i$, so kommen wir schließlich zu dem Ausdruck:

$$c = \frac{ki}{k_0} \left\{ 1 - e^{-k_0 t} \right\} \quad . \quad . \quad (5)$$

Wird z. B. die Konzentrationskette:

mit einem Gleichstrome, der die Zelle in der Pfeilrichtung passiert, behandelt, so gilt für die Polarisationsspannung der Zelle bekanntlich:

$$\pi = RT \ln \frac{c_0}{c},$$

wo R die „elektrolytische“ Gaskonstante¹⁾, T die absolute Temperatur, c_0 die Ag^+ -Konzentration der $AgNO_3$ -Lösung und c die in jedem Momente an der rechten Seite der Kette herrschende Ag^+ -Konzentration. Schreiben wir an Stelle von c den Ausdruck der Gleichung (5), so erhalten wir:

$$\pi = RT \ln \frac{c_0}{\frac{ki}{k_0} \left\{ 1 - e^{-k_0 t} \right\}} \quad . \quad . \quad (6)$$

Das heißt: die Polarisationspannung ist eine Zeitfunktion; sie verläuft nach dem Stromschluß logarithmisch-exponential; sie nähert sich dabei einem asymptotischen Wert, der desto schneller erreicht wird, je größer die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist.

Es ist die Sache des Experiments, in jedem speziellen Falle festzustellen, wie schnell der asymptotische Spannungswert erreicht wird. Die neuerdings von Eucken²⁾ diskutierte Frage über den Unterschied einer endlichen Reaktionsgeschwindigkeit von einer unendlich großen Reaktionsgeschwindigkeit äußert sich in unserem Falle so, daß bei einer unendlich großen Reaktionsgeschwindigkeit π keine Zeitfunktion wäre: im ersten Momente nach dem Stromschluß hätten wir also schon mit dem asymptotischen Spannungswerte zu tun. Ein Blick auf die unten gegebenen oszillographischen Aufnahmen besagt, daß es keineswegs der Fall ist. Bezeichnen wir den asymptotischen Wert mit π_0 , so gilt für ihn:

$$\pi_0 = RT \ln \frac{c_0 k_0}{ki} \quad . \quad . \quad (7)$$

1) R = die Gaskonstante, dividiert durch 96580.

2) Eucken, Zeitschr. f. physik. Chemie 64 (1908).

Schon aus diesem asymptotischen Polarisierungsspannungswert kann man den Koeffizienten der Geschwindigkeit der Ionenreaktion ($= k_0$) bestimmen. Nun fehlt uns aber noch, wie oben angedeutet, die Kenntnis des k .

Man muß nach einem Wege suchen, der eine Beziehung zwischen den oben erwähnten Größen gäbe, ohne daß der Wert k in eine solche Formel mit hineinkommt. Ein solcher Weg, glaube ich, ist das Abklingen der Polarisierungsspannung nach dem Unterbrechen des Stromes. Man denke den Strom, nachdem die Ag -Elektrode anodisch sehr kurze Zeit in KCN behandelt ist, unterbrochen. Falls das Verschwinden der durch den Stromstoß gebildeten Ag^+ -Ionen nur durch die Reaktion:

geschieht, d. h. die Diffusion des Ag^+ dabei keine wesentliche Rolle spielt, was immer durch den Vorgang von Le Blanc und Schick ermittelt

monomolekularen Reaktion vor sich geht, verläuft die Polarisierungsspannung als eine geradlinige Zeitfunktion.

Verläuft aber die Reaktion bimolekular, so besitzt bekanntlich k_0 den Wert¹⁾:

$$k_0 = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}.$$

Aus dieser Gleichung berechnet sich der Wert von $c = a - x$:

$$a - x = \frac{(a-b) \cdot a \cdot e^{k_0 t(a-b)}}{a e^{k_0 t(a-b)} - b} \quad (11)$$

oder umgeformt:

$$a - x = \frac{a - b}{1 - \frac{b}{a} e^{-k_0 t(a-b)}} \quad (12)$$

Führen wir die rechte Seite der Gleichung in die Formel der Konzentrationskette ein, so erhalten wir:

$$\pi = RT \ln \left\{ \frac{c_0 \left(1 - \frac{b}{a} e^{-k_0 t(a-b)} \right)}{a - b} \right\} \quad (13)$$

In Worten: Hat das Abklingen der Konzentration der durch den Strom gebildeten Ionen nach dem Unterbrechen des Stromes einen bimolekularen Verlauf, so verläuft die Polarisierungsspannung als eine logarithmisch-exponentiale Zeitfunktion; sie nähert sich dem asymptotischen Werte desto schneller, je größer der Geschwindigkeitskoeffizient ist. Ist b sehr groß gegen a , so wird das Glied $\frac{b}{a} e^{-k_0 t(a-b)}$ sehr groß gegen 1 werden, und π wird etwa geradlinig mit der Zeit verlaufen.

Zu der Besprechung der Gleichungen (10) und (13) kommen wir noch bei der Behandlung der Versuche zurück.

Dieses Abklingen der Konzentration der durch den Strom gebildeten Ionen, sowie das Abklingen der Konzentration der Entladungsprodukte will ich oszillographisch untersuchen.

Versuchsanordnung.

In der Fig. 489 bedeuten: S_1, S_2, S_3, S_4, S_5 und S_6 Stromschlüssel, k Kommutator, Z Versuchszelle, W_1 und W_2 selbstinduktionsfreie Widerstände, W_3 selbstinduktionsfreier Brückenwiderstand aus Nicolindraht, W_4 geeichter Nicolinwiderstand, E und J Meßapparate des Oszillographen (= Spannungs- und Strommeßschleifen), A_1 ein Akkumulator, A_2 zwei Akkumulatoren, V Präzisionsvoltmeter, A Ampere-meter, T Klemmen des Schalttafelbrettes und schließlich U ein Stromunterbrecher, der auf der Achse der photographischen Trommel des Oszillographen sitzt, wodurch er so eingestellt werden konnte, daß der Strom geschlossen und

Fig. 489.

werden kann, und falls die CN^- -Ionenkonzentration viel größer als die Ag^+ -Ionenkonzentration ist, dann hat der Vorgang einen monomolekularen Verlauf, und

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a - x) \quad (8)$$

Hier bedeuten: x die umgesetzte Silberionenkonzentration, t die Zeit, k_0 den Geschwindigkeitskoeffizienten des Vorganges und a die Anfangskonzentration der Silberionen; falls der Stromstoß sehr kurz ist, kann a gleich der Silberionenkonzentration nach dem Stromunterbrechen gesetzt werden.

Aus der Gleichung (8) folgt:

$$a - x = \frac{a}{e^{k_0 t}} \quad (9)$$

Setzen wir in der Gleichung der Konzentrationskette (siehe oben) $c = a - x$, so bekommen wir:

$$\pi = RT \ln \frac{c_0 e^{k_0 t}}{a} = RT \ln \left(\frac{c_0}{a} \right) + RT k_0 t \quad (10)$$

In Worten: Falls das Abklingen der Ionenkonzentration an der Elektrodenoberfläche nach dem Unterbrechen des Stromes nach einer

1) Hier ist b die Anfangskonzentration der CN^- .

unterbrochen wird, während der kurzen Zeit, in welcher das Photographieren der Kurven vor sich geht. Man denke den Unterbrecher geschlossen und die Klemmen 5 und 6 des Kommutators mit den Klemmen 2 und 4 in Kontakt. So geht der Strom (städtisches Gleichstromnetz von 220 Volt Spannung) durch U , $K-4$, Z , S_1 , W_3 , A , W_1 und schließlich durch den Kommutator zurück. Werden dabei die Schlüssel S_4 , S_5 und S_6 des Oszillographen geschlossen, so fließt durch die Stromschleife J ein Teil des Stromes W_3 , und die Spannungsschleife wird durch die Klemmenspannung von Z erregt. Die Zuleitungen zu E sind dabei so zu wählen, daß ihre Widerstände sehr klein gegen W_4 sind. Zu dieser Schaltung ist aber zu bemerken: um den Strom zu unterbrechen, müssen, zuerst die Schlüssel S_4 , S_5 und S_6 ausgeschaltet werden, und erst dann darf man Schlüssel S_1 ausschalten. Schaltet man aber zuerst den Schlüssel S_1 aus, so liegt die volle Spannung bei E , wodurch die Spannungsschleife leicht durchschmelzen kann, wenn sie nicht genügend durch eine Sicherung geschützt wird. Weiter ist noch zu dem Schaltungsschema zu betonen, daß in dem Amperemeter A die Summe der Ströme, die durch die Versuchszelle und durch die Spannungsschleife fließen, angezeigt wird. Hat man also mit zu geringen Strömen zu tun, so können daraus erhebliche Fehler entstehen, und es empfiehlt sich dann, A zwischen Z und S_1 zu schalten.

Meine Versuche sind mit dem Duddellschen Oszillographen, gebaut von der Firma The scientific Instrument Co. Ltd., Cambridge, ausgeführt. Die Meßschleifen des Oszillographen verbrauchen leider zu viel Strom — für den maximalen Ausschlag nach einer Seite (etwa 40 mm) sind 0,05 bis 0,06 Amp. nötig —, wodurch die Spannung eines galvanischen Elementes mit einem nicht unerheblichen inneren Widerstand nicht genau angezeigt wird. Und da die Versuchszelle nach dem Unterbrechen des Stromes ein solches galvanisches Element ist, so sind meine Versuche nicht streng quantitativ; sie geben vielmehr eine qualitative Uebersicht der geschilderten Verhältnisse. Es existiert aber in der Technik eine sehr empfindliche Meßschleife (Siemens & Halske), die schon mit ein paar Milliampere genügend große Ausschläge gibt, und somit kann die hier gegebene Methode quantitativ verwertet werden. Mir war leider die empfindliche Meßschleife nicht zugänglich.

Den rotierenden Stromunterbrecher habe ich so angeordnet, daß die Zeit, während welcher der Strom geschlossen ist, 14 mal kleiner bleibt, als die Zeit, während welcher der Strom unterbrochen ist. Dauert z. B. der Stromstoß bei dem Versuch 3 0,011865 Sekunden, so bleibt nachdem der Strom 0,1661 Sekunden unter-

brochen. Bei diesen Bedingungen kann sich die Flüssigkeitsschicht bei der Elektrode während des Stromunterbrechens erneuern. Handelt es sich um streng quantitative Versuche, so kann man den Elektrolyten dicht an der Elektrode durchfließen lassen, sowie beliebig die Stromstoßdauer verkleinern. Die bei meinen Versuchen gewählten Bedingungen erlauben es, sowohl die Aenderung der Polarisationsspannung bei Stromstoß fast bis zu dem asymptotischen Wert, wie auch das Abklingen der Polarisationsspannung nach dem Unterbrechen des Stromes auf ein und derselben photographischen Aufnahme zu fixieren, die 8,5 cm breit und etwa 45 cm lang ist.

Das Eichen der Zeitachse einer Aufnahme ist folgendermaßen geschehen: Mit Hilfe eines Uhrzahnradsystems eines Musikwerkes wurde eine Aluminiumscheibe, auf welcher ein langes Aluminiumblättchen befestigt war, in schnelle

Fig. 490.

Eichung des Uhrwerkes.

In dieser, wie in den folgenden Figuren bedeuten LS zwei benachbarte Lichtunterbrechungen.

Rotation versetzt. Der Apparat war so angeordnet, daß das Aluminiumblättchen bei jeder Umdrehung die in den Oszillographen hineinfallenden Lichtbogenstrahlen schneiden konnte. In diesem Moment zeigt die photographierte Kurve eine kleine Oeffnung. Die Zeit von einer bis zur nächstfolgenden Oeffnung habe ich so feststellen können, daß ich bei in Gang befindlichem Uhrwerke einen Wechselstrom mit der Stromschleife photographierte (Fig. 490); die Frequenz des Wechselstromes ließ sich mit dem Frequenzmesser von Hartmann & Braun genau feststellen. Dabei muß für einen regelmäßigen Gang des Wechselstromgenerators gesorgt werden. Ist das benutzte Uhrwerk frisch aufgezogen, so ergibt sich die Zeit von einer bis zur nächstfolgenden Kurvenöffnung = 0,032 Sekunden. Ist die Feder des Uhrwerkes abgespannt, so ist die Zeit gleich 0,034 Sekunden, folglich der Mittelwert (LS):

$$LS = 0,033 \text{ Sekunden.}$$

Bei dem Versuch 3 ist z. B. $LS = 157,0 \text{ mm}$, also $1 \text{ mm} = 0,000210 \text{ Sekunden}$. Andere Eichungsmethoden der Zeitachse kann man bei M. E. Rothé¹⁾ finden. Rothé hat zuerst, soviel mir bekannt ist, den Oszillographen zur

¹⁾ M. E. Rothé, „Sur la Polarisation des électrodes“. Journ. de Phys., Paris 1904, 4. Serie, Tome 3.

Untersuchung der elektrolytischen Polarisation benutzt.

Sind Strom- und Spannungsverlauf bei einem Versuch aufgenommen, so müssen noch auf demselben photographischen Papier die Strom- und Spannungseichungslinien aufgenommen werden.

Zuerst werden die Schlüssel S_4 , S_5 und S_6 , dann S_1 ausgeschaltet, die Klemmen 5 und 6 des Kommutators mit 1 und 3 in Verbindung gesetzt; weiter werden S_2 und S_3 eingeschaltet, und schließlich durch Verschieben von W_1 und W_2 die gewünschte Stromstärke und Spannung er-

Fig. 491. Versuch 1.

Fig. 492. Versuch 2.

zielt. Dabei müssen aber selbstverständlich W_3 und W_4 nicht verändert werden.

Als Vergleichselektrode bei allen Versuchen wurde die Elektrode $Cu | 1 \text{ n. } CuSO_4 |$ Diaphragma benutzt. Die Cu -Oberfläche habe ich sehr groß gewählt, damit die Konzentration der Cu^{++} -Ionen während des Durchganges des Stromes in der einen oder der anderen Richtung sich nicht wesentlich verändert und der Potentialsprung $Cu - CuSO_4$ nahezu konstant bleibt. Die Oberfläche der Cu -Elektrode betrug 280 qcm. Sie bestand aus chemisch reinem elektrolytischen Kupfer.

Versuch 1. Es wird die Geschwindigkeit der Kupfercyanionenkomplexbildung untersucht, und dazu wird durch die Zelle:

ein Strom in der Richtung des Pfeiles geschickt. Die in KCN hineintauchende Cu -Elektrode be-

steht aus chemisch reinem Kupfer (Kahlbaum); die zum Diaphragma gewendete Kupferoberfläche ist gleich 12 qcm. Die Rückseite der Elektrode sowie die Ränder und der Zuleitungsdraht sind mit Wachs überzogen, um gut definierbare Stromdichte zu erhalten. Die Fig. 491 stellt die auf oszillographischem Wege erhaltene photographische Aufnahme der Zelle dar. Die eingezeichneten Buchstaben bedeuten: a die Spannung der Zelle, sie fällt nach dem Stromschluß bis zum Wert a_1 ; bei a_1 wird der Strom unterbrochen; jetzt fällt nach und nach die Konzentration der Kupferionen, und die Spannung erreicht bei a_2 ihren maximalen Wert. E bedeutet die Eichungslinie der Spannung $= 0,88 \text{ Volt}$. Es berechnet sich $1 \text{ mm} = 0,0363 \text{ Volt}$. J ist die Eichungslinie der Stromstärke $= 0,50 \text{ Amp.}$; daraus berechnet sich $1 \text{ mm} = 0,50 : 12 \text{ Amp.}$; b ist die Kurve des Stromes, der die Zelle passiert; aus den Abständen b und J berechnet sich die Stromdichte zu $0,37 \text{ Amp. pro } 12 \text{ qcm.}$ Zwischen zwei Lichtunterbrechungen¹⁾ ist $144,0 \text{ mm} = 0,033 \text{ Sekunden}$, folglich ist $1 \text{ mm} = 0,000230 \text{ Sekunden}$. Folgende Tabelle gibt eine Uebersicht über den zeitlichen Verlauf der Spannung nach dem Unterbrechen des Stromes:

Zeit nach dem Unterbrechen des Stromes in Sekunden	Spannung der Zelle in Volt
0,001380	1,089
0,001840	1,161
0,002530	1,197
0,004140	1,233
0,01449	1,269

Man sieht, daß in etwa 0,014 Sekunden nach dem Unterbrechen des Stromes annähernd die gesamte Cu' -Menge mit dem CN' zu Komplex verbunden ist. Der Strom — aus der b -Länge bestimmt — dauert 0,01380 Sekunden; und in dieser Zeit ist noch der asymptotische Wert der Polarisationsspannung nicht erreicht, was man aus der Verfolgung der Kurve a bis a_1 sieht.

Versuch 2. Es wird die Geschwindigkeit der Reaktion:

untersucht.

Durch die Zelle:

wird ein Strom in der Richtung des Pfeiles geschickt. In der Fig. 492, die die Kurven des Versuches 2 darstellt, haben die angegebenen Buchstaben dieselbe Bedeutung, wie in der Fig. 491. Zwischen zwei Unterbrechungen ist $118 \text{ mm} = 0,033 \text{ Sekunden}$:

1) Man sieht die Lichtunterbrechungen auf der Fig. 491 nicht, weil die Figur nur einen Teil der photographischen Aufnahme darstellt.

1 mm = 0,000 255 Sekunden. $E = 32,5$ mm = 0,80 Volt; 1 mm = 0,0246 Volt. $J = 10,5$ mm = 0,10 Amp.; 1 mm = 0,0095 Amp.

Die Stromdichte berechnet sich zu 0,08 Amp. pro 3 qcm. Die Silberelektrode bestand aus chemisch reinem Silber; ihre Rückseite, Ränder und Zuleitungsdraht waren — wie bei dem Versuch 1 — mit Wachs überzogen. Der Stromdurchgang dauerte 0,0147 Sekunden, aber, wie man aus der Fig. 492 erkennt, ist der asymptotische Polarisierungsspannungswert schon nach 0,005 Sekunden erreicht. Schon aus dem Vergleich dieses Wertes mit dem entsprechenden Werte des Versuches 1 sieht man, daß die Reaktion:

viel schneller als die entsprechende Cu^+ -Reaktion vor sich geht. Die Stromdichte und die CN^- -Konzentration sind in beiden Versuchen nahezu gleich. Noch bessere Uebersicht über die Geschwindigkeit der Silberionenkonzentration gibt uns folgende Tabelle:

Zeit nach dem Unterbrechen des Stromes in Sekunden	Spannung der Zelle in Volt
0,000 765	0,713
0,002 04	0,738
0,003 31	0,743
0,007 14	0,750

Versuch 3 ist bei denselben Bedingungen wie der Versuch 2 ausgeführt worden, nur mit dem Unterschied, daß die KCN -Konzentration 20mal kleiner gewählt worden ist, nämlich = 0,2 n. Die erhaltenen Kurven sind in der Fig. 493 dargestellt. Zwischen zwei Lichtunterbrechungen ist 157 mm = 0,033 Sekunden:

1 mm = 0,000 210 Sekunden. $E = 41,0$ mm = 0,78 Volt; 1 mm = 0,0190 Volt. $J = 11,5$ mm = 0,20 Amp.; 1 mm = 0,0174 Amp.

Die Stromdichte berechnet sich aus dem b -Wert zu 0,087 Amp. pro 3 qcm.

Zeit nach dem Unterbrechen des Stromes in Sekunden	Spannung der Zelle in Volt	Spannung, berechnet für $Ag^+ 1 n. Ag^+ KCN Ag$	Konzentration der Silberionen an der Elektrode
0,000 525	0,152	0,594	$3,80 \cdot 10^{-11}$ n.
0,001 15	0,180	0,620	$1,33 \cdot 10^{-11}$ n.
0,002 20	0,200	0,642	$5,46 \cdot 10^{-12}$ n.
0,008 50	0,228	0,670	$1,76 \cdot 10^{-12}$ n.
0,012 60	0,237	0,679	$1,22 \cdot 10^{-12}$ n.

Die Werte der zweiten Spalte von links bedeuten die aus der Kurve Fig. 493 bemessenen Spannungen, welche in der dritten Spalte auf die Kette:

umgerechnet sind. Bei dieser Umrechnung ist gesetzt worden:

$$E_{Ag | 1 n. Ag^+ | 1 n. Cu^{++} | Cu} = + 0,442 \text{ Volt}^1).$$

Die Werte der vierten Spalte geben Bruchteile einer normalen Konzentration an, berechnet aus der Nernstschen Gleichung der Konzentrationsketten. Weiter ergibt sich für die Klemmenspannung der untersuchten Zelle in

Fig. 493. Versuch 3.

dem Moment vor der Unterbrechung des Stromes die Spannung:

$$a_1 = 0,418 \text{ Volt.}$$

Aus diesem Werte, nach dem Abziehen der Spannung, die dem Ohmschen Widerstande der Zelle zukommt, berechnet sich die Konzentration der Silberionen annähernd gleich $1,0 \cdot 10^{-5}$ n. Somit herrscht im Momente des Stromunterbrechens an der Silberelektrode eine $1,0 \cdot 10^{-5}$ n. Silberionenkonzentration, die in etwa 0,01 Sekunde nach dem Stromunterbrechen bis zu etwa $1,2 \cdot 10^{-12}$ n. heruntersinkt; sie verkleinert sich 10^7 mal.

Was die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten betrifft, so will ich es ohne die erwähnte Meßschleife nicht machen. Aus der Kurvenform können wir aber den Schluß ziehen, daß in der ersten Zeit nach dem Unterbrechen des Stromes die Reaktion als monomolekular angesehen werden darf, denn die Kurve verläuft zuerst fast geradlinig. Es bedeutet das, daß bei der angewandten Stromdichte die 0,2 n. KCN -Lösung noch eine zu konzentrierte CN^- -Lösung darstellt und die Aenderung der CN^- -Konzentration ihren Einfluß auf die Kurvenform nur gegen das Ende der Reaktion bekommt, was mit dem Umstande zusammenhängt, daß die CN^- -Konzentration schneller als die Ag^+ -Konzentration bei der Reaktion $Ag^+ + 2(CN)^- \rightarrow Ag(CN)_2^-$ abnimmt.

Versuch 4 stellt das Abklingen der entladenen H^+ -Konzentration an einer Pb -Elektrode dar. Es wurde durch die Zelle:

ein Strom in der Richtung des Pfeiles geschickt.

1) Lehrbuch der Elektrochemie von M. Le Blanc, 3. Aufl., S. 215.

In der Fig. 494 bedeuten: *a* die Spannungskurve, *b* den Primärstrom¹⁾, *E* die Eichungsspannungslinie = 11,0 mm = 0,38 Volt, *J* die Eichungsstromlinie = 35,0 mm = 0,50 Amp., *L* und *S* zwei benachbarte Lichtunterbrechungen = 117 mm = 0,033 Sekunden. Man sieht, daß

Fig. 494. Versuch 4.

in etwa 0,04 Sekunden die Spannung einen stationären Zustand erreicht. Diesen stationären Wert behält die Spannung noch in Bruchteilen von einer Sekunde, wonach sie sehr langsam, nämlich im Laufe von Minuten und Stunden, weiter herunterfällt. Das erste Stadium des Sinkens der Spannung kann nur infolge einer chemischen Reaktion vor sich gehen (etwa Umwandlung der elektrolytisch gebildeten *H*-Atome in *H*₂-Molekel), wenn das zweite Stadium einem langsamen Diffusionsvorgang zugeschrieben wird. Während das erste Stadium nur einer oszillographischen Untersuchung zugänglich ist, kann das zweite Stadium galvanometrisch mit sehr großer Genauigkeit, was in der letzten Zeit R. Lorenz²⁾ gezeigt hat, verfolgt werden.

Es wurde noch ein Kontrollversuch ausgeführt, um zu bestimmen, welche Veränderung eine Ionenkonzentration während der geschilderten Zeiten durch Diffusion erleiden kann.

1) Die Bleielektrode hatte 3 qcm Oberfläche; ihre Rückseite, die Ränder und der Zuleitungsdraht waren mit Wachs überzogen.

2) Z. f. Elektroch. 14, 48 (1908). Siehe auch folgende Abhandlung in der Z. f. Elektroch. von R. Lorenz.

Eine Zelle:

wurde mit Strom behandelt. Nach dem Unterbrechen des Stromes fällt die Spannung bis zum Werte Null: die in *H*₂*SO*₄ befindliche *Cu*-Elektrode besitzt jetzt an ihrer Oberfläche beinahe eine normale Ionenkonzentration. Nach und nach diffundieren die *Cu*⁺⁺-Ionen von der Oberfläche weg, und die *H*₂*SO*₄-*Cu*-Elektrode ladet sich negativ gegen die Vergleichselektrode. Es ergibt sich, daß in 0,434 Sekunden die Spannung der Zelle auf 0,027 Volt steigt¹⁾.

Man kann daraus den Schluß ziehen, daß die Diffusion bei meinen Messungen keine wesentliche Rolle zu spielen vermag, und es braucht weiter keiner besonderen Erwähnung, welche Anzahl von Reaktionen sich mit Hilfe dieser Methode auf ihre Geschwindigkeit prüfen läßt.

Göttingen, den 17. März 1909.

(Eingegangen: 27. März.)

1) Bemerkung. Der Kontrollversuch wurde nicht besonders glücklich gewählt.

Der Kontrollversuch sollte nämlich — im Gegenteil zu den Fällen, wo die Produkte des Primärstromes durch eine Innenreaktion oder durch eine irgendwelche „schnelle“ chemische Reaktion von der Elektrodenoberfläche entfernt werden — sich dadurch von den erwähnten Fällen unterscheiden, daß nach dem Stromunterbrechen die Spannung plötzlich einen bestimmten Wert annehmen soll; und dieser Wert darf sich nur langsam (Diffusionsvorgang) ändern.

Nun fällt aber die Spannung nach dem Stromunterbrechen bei meinen Kontrollversuchen mit der Elektrode *Cu*—1 n. *H*₂*SO*₄ verschieden schnell (also nicht plötzlich) bis zu etwa dem Werte = 0, und nur von diesem Nullwerte sind die verschiedenen Versuche reproduzierbar untereinander. Ich betone aber, daß dieser Kontrollversuch der Annahme einer Abwesenheit von Diffusionsvorgängen in obigen vier Versuchen keineswegs widerspricht. Es sind vielmehr manche fremde Vorgänge (z. B. sekundäre Bildung von *Cu*-Ionen in dem System *Cu*—1 n. *H*₂*SO*₄ oder Kupferoxydbildung), die den Kontrollversuch verwischen. Uebrigens will ich hoffen, daß es gelingen soll, einen reinen Kontrollversuch zu finden.

BERICHTIGUNG.

Von Heinrich Goldschmidt.

Ich habe nicht entfernt die Absicht, auf die Rechnungen einzugehen, mit denen Herr A. Kailan¹⁾ die Fehler in einigen seiner Versuchsreihen fort erklären möchte. Auch will ich mich nicht mit ihm in eine Diskussion über die Theorie der Esterbildung einlassen. Was mich ver-

anlaßt, noch einmal in der Kontroverse mit Herrn Kailan die Feder zu ergreifen, ist der Wunsch, einige seiner Angaben bezüglich der Prioritätsfrage zu berichtigen.

Da Herr Kailan angibt, daß er bereits im Juli 1905 die Wasserwirkung bei der Esterifizierung der Benzoesäure quantitativ bestimmt hat, so gebührt in diesem Punkte ihm die Priorität; denn ich habe erst im Dezember desselben

1) Z. f. Elektroch. 15, 500.