ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 17.

1. *Über die Diffusion naszierenden Wasserstoffs durch Eisen; von A. Winkelmann.¹⁾*

In zwei früheren Arbeiten²⁾ habe ich Untersuchungen über die Diffusion von Wasserstoff durch glühendes Palladium und durch glühendes Platin mitgeteilt. Aus den Ergebnissen, welche die Größe der Diffusion in ihrer Abhängigkeit von dem treibenden Druck darstellten, wurde hergeleitet, daß höchstwahrscheinlich nicht molekularer, sondern atomistischer Wasserstoff durch die beiden Metalle hindurchtritt. Es zeigte sich nämlich, daß die durch das glühende Metall diffundierende Menge Wasserstoff — die Diffusion fand aus einem mit Wasserstoff gefüllten Rohr in die freie Atmosphäre statt — nicht proportional dem Druck des Wasserstoffs im Innern des Rohres ist, sondern daß mit abnehmendem Druck im Innern des Rohres die Gasmenge größer wird als sie nach dem Gesetz der Proportionalität des Druckes sein sollte. Es ließ sich aber die diffundierte Gasmenge in ihrer Abhängigkeit vom Gasdruck darstellen unter der Voraussetzung, daß eine Dissoziation des Wasserstoffs eintritt und daß die diffundierte Gasmenge proportional dem Druck der dissoziierten Moleküle ist. Hiernach lag der Gedanke nahe, von vornherein atomistischen Wasserstoff zu verwenden und die Diffusion in ihrer Abhängigkeit vom Druck zu studieren.

Als Metall wurde Eisen verwendet, da von diesem Metall bekannt ist, daß es größere Mengen naszierenden Wasserstoffs als manche andere Metalle bei gewöhnlicher Temperatur hindurchläßt. Die Untersuchung des Eisens hatte ein besonderes Interesse dadurch, daß M. Bellati und S. Lussana³⁾ gleich-

1) In der Wüllnerschen Festschrift p. 36. Leipzig 1905 im Auszuge mitgeteilt.

2) A. Winkelmann, Ann. d. Phys. 6. p. 104. 1901; 8. p. 388. 1902.

3) M. Bellati u. S. Lussana, Atti del Reale Istituto Veneto die scienze ser. 7. 1. p. 1173. 1890; ser. 7. 2. p. 987. 1891; Beibl. 15. p. 333. 1891; 18. p. 434. 1894.

falls Diffusionsversuche des naszierenden Wasserstoffs mit einem Eisenzylinder durchgeführt und dabei das merkwürdige Resultat gefunden haben, daß eine Diffusion des Wasserstoffs auch dann noch von außen nach innen eintrat, wenn im Innern des Zylinders ein Druck des Wasserstoffs von 20 Atm. vorhanden war, während die Lösung, die den Eisenzylinder von außen umgab, unter dem Druck von nur 1 Atm. stand. Eine genauere Untersuchung der Diffusion in ihrer Abhängigkeit vom Druck ist von Bellati und Lussana nicht durchgeführt; dagegen suchten sie zu ermitteln, in welcher Weise die Diffusion von der Stromstärke und von der Temperatur abhängt; ich werde später hierauf zurückkommen.

Die folgende Darstellung umfaßt:

1. Apparat.
2. Vorversuche.
3. Abhängigkeit der Diffusion vom Druck im Innern des Rohres.
4. Abhängigkeit der Diffusion vom Druck außerhalb des Rohres.
5. Zusammenfassung und Folgerung; Untersuchung des diffundierten Gases.
6. Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur.
7. Abhängigkeit der Diffusion von der Stromstärke und der wirk-samen Potentialdifferenz.
8. Resultate.

1. Apparat.

Ein Glasrohr *ab* (Fig. 1) von 90 cm Länge, das in Milli-

Fig. 1.

meter geteilt war, trug oben ein seitliches, mit einem Hahn *c* versehenes Rohr, welches mit der Quecksilberpumpe verbunden war, und stand unten bei *a* in einem größeren Gefäß, das mit Quecksilber gefüllt war. An dem umgebogenen Ende des Glasrohres war bei *d* ein Eisenrohr durch Siegelack festgekittet. An das unten geschlossene Eisenrohr war oben ein Draht *f* angelötet. Das Eisenrohr tauchte in ein Glasgefäß; letzteres stand, um die Konstanz der Temperatur besser zu sichern, in einem weiteren Metallgefäß (in der Figur nicht gezeichnet). Das Glasgefäß war bis zu $\frac{2}{3}$ seiner Höhe mit Wasser gefüllt,

dem so viel Natronlauge zugesetzt war, daß sich eine 1 proz. Lösung gebildet hatte. Das Metallgefäß war ebenfalls mit Wasser gefüllt. Um die Verdunstung möglichst zu verkleinern, wurde in manchen Fällen in beiden Gefäßen auf das Wasser eine Schicht von flüssigem Paraffin geschichtet. In das Glasgefäß tauchte ferner ein Platindraht *g*, der unten mehrfach umgebogen oder mit einer Platinplatte verbunden war. Ein elektrischer Strom, dessen Stärke durch ein Präzisionsamperemeter, das 0,001 Amp. abzulesen gestattete, gemessen wurde, wurde so durchgeleitet, daß das Eisenrohr Kathode wurde.

Das Eisenrohr hatte eine Länge von 20,1 cm, einen Durchmesser von 1,0 cm; die Wandstärke war 0,0451 cm. Das Eisenrohr tauchte 7 cm tief in die Lösung.

2. Vorversuche.

Um zunächst die Dichtigkeit des Apparates zu prüfen, wurde derselbe mit der Pumpe leer gepumpt und nach Abschluß des Hahnes *c* sich selbst überlassen; ebenso wurde verfahren, nachdem der Strom die Lösung durchflossen hatte. Es zeigte sich hierbei folgendes: Vor Verwendung des Stromes hatte der Apparat keine Änderung der Stellung der Quecksilberkuppe in der Röhre *ba* nach Verlauf vieler Stunden gezeigt. War der Strom aber tätig gewesen, so zeigte sich nach Aufhören des Stromes jedesmal, daß die Quecksilberkuppe in dem Rohre etwas sank. Da diese Tatsache als Undichtigkeit des Apparates gedeutet wurde, wurde der Apparat auseinander genommen und neu gekittet. Wie man aber später konstatieren konnte, war die Ursache der eben angegebenen Erscheinung keine Undichtigkeit des Apparates; vielmehr wurde der von dem Eisenrohr während des Stromdurchganges absorbierte Wasserstoff nach Aufhören des Stromes allmählich wieder abgegeben und drang so teilweise in das Vakuum. Im folgenden ist eine Versuchsreihe angegeben, aus der dies hervorgeht und die gleichzeitig zeigt, daß, wie zu erwarten war, bei höherer Temperatur die Gasabgabe des Eisenrohres schneller erfolgt als bei tieferer Temperatur. Der Apparat wurde jedesmal nach der in der Tabelle angegebenen Versuchsdauer von *T* Stunden von neuem leer gepumpt.

Tabelle I.

Nummer des Versuches	Strom- stärke in Amp.	Temp. der Lösung	Dauer des Versuches in Stunden <i>T</i>	Die Quecksilberkuppe ist gefallen während	
				<i>T</i> Stunden cm	1 Stunde cm
1	1,3	20°	3,3	1,26	0,381
2	1,3	20	1,0	0,71	0,71
3	1,3	20	1,0	0,88	0,88
4	0	20	0,75	0,27	0,36
5	0	20	0,50	0,10	0,20
6	0	20	14,0	0,64	0,046
7	0	56	1,6	0,14	0,088
8	0	56	1,6	0,06	0,038
9	0	20	20,6	0,81	0,015
10	0	60	2,2	0,09	0,041
11	0	60	3,75	0,06	0,016
12	0	20	17,75	0,09	0,0051
13	0	60	6,7	0,05	0,0077
14	0	60	1,75	0,01	0,0058
15	0	60	15,0	0,02	0,0013
16	0	60	23,0	0,00	0,0000

In den ersten drei Versuchen, wo die Stromstärke 1,3 Amp. war, wächst die pro Stunde austretende Gasmenge mit wachsender Zeit, weil der stationäre Zustand noch nicht eingetreten ist. Von dem vierten Versuch an war die Stromstärke gleich Null; die austretende Gasmenge nimmt bei konstanter Temperatur von 20° mit wachsender Zeit ab. Die Temperatursteigerung von 20° auf 56° (Versuch 7) läßt die austretende Gasmenge wieder wachsen; dies wiederholt sich später zweimal (10. und 13. Versuch). Erst nach Verlauf von 86 Stunden ist die Gasabgabe des Eisenrohres gleich Null bez. so klein geworden, daß sie innerhalb 23 Stunden nicht zu erkennen war.

3. Die Abhängigkeit der Diffusion vom Druck im Innern des Rohres.

Nachdem mehrere Tage der Strom bei annähernd konstanter Temperatur gewirkt hatte, um einen stationären Zu-

stand eintreten zu lassen, wurde folgender Versuch ausgeführt. Das Rohr wurde leer gepumpt und dann täglich einmal in annähernd 24 Stunden Zeitdifferenz die Stellung des Quecksilberniveaus im Rohr nebst Temperatur und Barometer abgelesen. Da das Rohr vorher kalibriert war, konnte man das Volumen des eingetretenen Gases für jede Ablesung bestimmen.

Die Stromstärke war 0,33 Amp., die Temperatur der Lösung $42,0^{\circ}$, die Temperatur des Gases außerhalb des Metallgefäßes $20,0^{\circ}$; der Querschnitt q des Rohres 0,61 qcm. Die Angaben der folgenden Tabelle sind unmittelbar verständlich.

Tabelle II.

Apparat 1.

Nr.	Barometer in cm P	Druck des diffundierten Gases in cm a	Volumen des diffundierten Gases in ccm ($V + q \cdot a$)	Zeit, die ver- strichen ist bis zur Erreichung des Druckes a in Stunden T	nach Gleichung	
					A_1 (1)	A_2 (2)
1	73,46	16,11	33,56	22,4	0,880	0,328
2	73,00	27,73	40,94	46,7	0,433	0,333
3	73,20	37,18	46,58	70,7	0,494	0,335
4	73,80	45,23	51,12	94,7	0,554	0,330
5	74,30	52,18	55,06	118,9	0,626	0,325
6	74,00	59,08	59,45	144,7	0,760	0,328
7	74,28	64,76	62,81	167,5	0,927	0,327
8	74,17	70,45	66,34	191,0	1,333	0,330

Um die in vorstehender Tabelle enthaltenen Resultate, die die diffundierte Gasmenge zu berechnen gestatten, zu diskutieren, kann man von zwei verschiedenen Voraussetzungen ausgehen.

1. Die durchtretende Gasmenge ist proportional der Druckdifferenz des Wasserstoffs an der äußeren und inneren Wandung des Eisenrohres. Setzt man den äußeren Druck P gleich dem jeweiligen Druck der Atmosphäre, so kann man denselben in erster Annäherung als konstant betrachten. Der Druck des Wasserstoffs im Innern des Rohres ist zu Beginn des Versuches Null und wächst allmählich mit fortschreitender Zeit. Ist dieser innere Druck zur Zeit t gleich x , so ist die Druck-

differentz von außen und innen gleich $(P - x)$ und die in der Zeit dt durchtretende Gasmenge ist

$$C(P - x) dt,$$

wo C eine Konstante ist, die von den geometrischen Dimensionen des Rohres etc. abhängt.

Nach Verlauf der Zeit t ist die abgeschlossene Gasmenge

$$\frac{c \cdot x (V + x \cdot q)}{76 (1 + \alpha \tau)}.$$

Hier bedeutet, wie oben, x den Druck des Gases im Rohr; V ist das Volumen des leeren Raumes zu Anfang des Versuches, q ist der Querschnitt des Rohres, $(V + xq)$ also das Volumen des abgeschlossenen Gases, τ ist die Temperatur des Gases, c das Gewicht von 1 ccm Wasserstoff bei 0° und 76 cm Druck. Die in der Zeit dt durchtretende Gasmenge ist deshalb:

$$\frac{c (V + 2 x q) dx}{76 (1 + \alpha \tau)}.$$

Daher hat man

$$\frac{c (V + 2 x q) dx}{76 (1 + \alpha \tau)} = C \cdot (P - x) dt.$$

Integriert man diese Gleichung zwischen den Grenzen 0 und T für t , und 0 und a für x , so erhält man:

$$(1) \quad (V + 2 P q) \log \text{nat.} \frac{P}{P - a} - 2 q a = \frac{C \cdot 76 \cdot (1 + \alpha \tau)}{c} \cdot T = A_1 \cdot T,$$

wo A_1 eine Konstante bezeichnet.

Berechnet man nach dieser Gleichung die Konstante A_1 für die einzelnen Versuche der Tab. II, so erhält man die Werte, die in der vorletzten Vertikalreihe der Tabelle stehen. Man sieht, daß A_1 nicht annähernd konstant ist, sondern mit wachsendem Gasdruck a im Innern des Rohres ganz beträchtlich zunimmt: der letzte Wert für $A_1 = 1,333$ ist mehr als dreimal so groß, als der erste 0,380. Es folgt hieraus, daß die der Gleichung (1) zugrunde liegende Annahme, nach welcher die durchtretende Gasmenge proportional der Druckdifferenz $(P - x)$ ist, nicht zutrifft.

2. Wenn das Gas in atomistischer Anordnung durch die Metallwand geht und nach dem Durchtritt im Innern des Rohres sich zu Molekülen vereinigt, so ist der Gegendruck, den die Atome von innen her erfahren, gleich Null zu setzen.

Die Druckdifferenz von außen und innen ist deshalb konstant gleich dem äußeren Druck P , und man erhält die einfache Gleichung

$$\frac{c(V + 2xq)dx}{76(1 + \alpha\tau)} = C \cdot P \cdot dt,$$

deren Integral ist:

$$(2) \quad \frac{(V + \alpha q)x}{P} = \frac{C}{c} \cdot 76 \cdot (1 + \alpha\tau) \cdot T = A_2 \cdot T.$$

Berechnet man nach dieser Gleichung die Konstante A_2 aus den einzelnen Versuchen der Tab. II, so erhält man die Werte, die in der letzten Vertikalreihe angegeben sind. Ein Gang derselben mit wachsendem Druck im Innern ist nicht zu erkennen; sämtliche Werte liegen zwischen 0,325 und 0,335. Die Differenzen der Werte von A_2 sind hauptsächlich durch Schwankungen der Temperatur der Lösung und des Gases zu erklären. Da das Eisenrohr teilweise in der warmen Lösung steckte, läßt sich, selbst wenn die Temperatur der Lösung ganz konstant gewesen wäre, die mittlere Temperatur der Gasmasse nicht genau bestimmen; es wurde deshalb von einer Korrektur für die Temperatur ganz abgesehen. Jedenfalls kann man aus der obigen Berechnung den Schluß ziehen, daß die Gleichung (2) die Versuche gut darstellt.

Ein zweiter Apparat, der ein Eisenrohr gleicher Größe besaß, lieferte folgende Resultate.

Die Stromstärke war 0,33 Amp., die Temperatur der Lösung 42,0°, die Temperatur des Gases 20,0°, der Querschnitt q des Rohres 0,575 qcm.

Auch die Versuche der Tab. III zeigen durch die Übereinstimmung der Werte von A_2 , daß durch die Gleichung (2) die Beobachtungen dargestellt werden.

Es möge hier gleich bemerkt werden, daß die Diffusionsgeschwindigkeit unter scheinbar gleichen äußeren Umständen Änderungen erfahren kann, die nicht unbedeutend sind. So wurde z. B. für den Apparat 2 unter den gleichen Bedingungen wie bei den Versuchen in Tab. III bei einer anderen Versuchsreihe für die Konstante A_2 der Mittelwert 0,288 gefunden, während die Tab. III den um 9 Proz. größeren Wert 0,315 liefert. Die Ursache für diese Differenz wird vermutlich in einer Oberflächenänderung des Eisenrohres liegen. Auch

Tabelle III.

Apparat 2.

Nr.	Barometer in cm P	Druck des diffundierten Gases in cm a	Volumen des diffundierten Gases in cm ($V + q \cdot a$)	Zeit, die ver- strichen ist bis zur Erreichung des Druckes a in Stunden T	A_2 nach Gleichung (2)
1	74,37	13,40	88,80	22,2	0,315
2	74,77	24,40	44,92	46,5	0,315
3	74,96	33,59	50,09	70,7	0,317
4	75,71	49,04	58,53	119,9	0,318
5	75,58	54,31	61,62	140,7	0,315
6	75,51	60,82	65,54	167,6	0,315
7	75,41	65,44	68,15	189,3	0,313
8	75,23	70,36	71,07	213,6	0,311

Bellati und Lussana haben solche Veränderungen (in noch viel stärkerem Maße) gefunden, die sie auf Oberflächenänderungen zurückführen. Ferner haben die genannten Forscher, wie schon in der Einleitung angegeben, gezeigt, daß selbst, wenn im Innern des Rohres ein Druck von 20 Atm. herrscht, noch eine Diffusion des naszierenden Wasserstoffs entgegen diesem Druck von außen nach innen stattfindet.

Um zu untersuchen, ob auch bei stärkeren Drucken, als etwa 70 cm (vgl. Tab. III), im Innern des Rohres noch die Gleichung (2) genügt, wurde an das Versuchsrohr unten bei a eine Röhre angeschmolzen und in die Höhe gebogen, so daß das Rohr unten die U-Form erhielt. Man konnte so zu Drucken gelangen, die größer als eine Atmosphäre waren. Hätte man nun die Versuche mit dem Innendruck Null begonnen und die höchsten Drucke durch Diffusion herbeigeführt, so hätten die Versuche sehr lange Zeit in Anspruch genommen und eine etwaige Änderung der Größe A_2 in Gleichung (2) könnte ebensowohl durch eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit des Eisenrohres, wie auch durch den größeren Druck bei den späteren Versuchen bedingt sein. Es wurde deshalb zunächst das Rohr leer gepumpt und der Versuch in der gleichen Weise wie früher bis zu dem Druck von 30 cm fortgeführt; dann

wurde aus einem Gasentwicklungsapparat Wasserstoff in den Apparat eingelassen bis zu dem Druck von 75 cm und darauf die Beobachtung fortgesetzt, bis der Druck auf 89 cm gestiegen war. Die Resultate waren folgende.

Die Stromstärke war 0,16 Amp., die Temperatur der Lösung 40,5. Die Temperatur des Gases wurde durch ein an der Glasröhre angelegtes Thermometer bestimmt und ist in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle IV.

Apparat 1.

Nr.	Barometer in cm P	Druck des Gases in cm a	Volumen des Gases im Rohr in cm V'	Temperatur des Gases t	Zeit, die ver- strichen ist bis zur Erreichung des Druckes a in Stunden T	A' nach Gleichung (3) bez. (3a)
1	74,44	9,71	26,51	18,5	23,6	0,137
2	74,64	17,51	29,01	18,0	47,9	0,133
3	74,75	25,03	31,45	18,0	75,1	0,132
4	74,40	30,24	33,28	18,0	95,8	0,132
5	74,44	75,79	48,14	19,5	0	—
6	74,65	79,19	49,19	19,5	23,6	0,131
7	74,75	83,68	50,61	20,5	54,3	0,131
8	75,12	86,20	51,31	19,7	73,0	0,131
9	75,21	89,10	52,22	19,0	94,9	0,132

In dem vorliegenden Fall läßt sich das Volumen des Gases nicht wie früher, durch $(V + q \cdot a)$ berechnen, weil das untere Quecksilberniveau nicht konstant ist. Aus den Ablesungen ergibt sich aber das Volumen unmittelbar mit Hilfe der Kalibrierungstabelle; es ist oben mit V' bezeichnet. Um den Einfluß der Temperatur zu berücksichtigen, erhält man die Gleichung:

$$(3) \quad \frac{V' \cdot a}{P(1 + \alpha t)} = \frac{C}{c} \cdot 76 \cdot T = A' \cdot T.$$

Nach dieser Gleichung sind die vier ersten Beobachtungen der Tab. IV berechnet.

Für die späteren Beobachtungen bei stärkerem Innendruck hat man

$$(3a) \quad \left\{ \frac{V_2' \cdot a_2}{1 + \alpha \tau_2} - \frac{V_1' \cdot a_1}{1 + \alpha \tau_1} \right\} \frac{1}{P} = A' (T_2 - T_1).$$

Die Werte mit dem Index (1) beziehen sich auf den Versuch Nr. 5, die Werte mit dem Index (2) auf die Versuche Nr. 6 bis 9. Man hat deshalb für das Resultat A' des Versuches Nr. 6 in Zahlen:

$$\left\{ \frac{49,19 \cdot 79,19}{1 + \alpha \cdot 19,5} - \frac{48,14 \cdot 75,79}{1 + \alpha \cdot 19,5} \right\} \frac{1}{74,65} = A' \cdot 23,6.$$

In der Tab. IV stimmen die Werte von A' in den ersten Versuchen (Nr. 1—4) hinreichend mit den Werten der letzten Versuche (Nr. 5—9), bei denen der Druck des Gases im Innern des Rohres bis 89 cm ansteigt, überein. Hieraus geht hervor, *daß die Diffusionsgeschwindigkeit unabhängig ist von der Größe des Druckes, den der im Innern des Rohres befindliche Wasserstoff besitzt*; es ist dies nachgewiesen für Innendrucke von 0 bis 89 cm Quecksilber.

4. Die Abhängigkeit der Diffusion vom Druck, der außerhalb des Rohres herrscht.

Es ist im vorigen nachgewiesen, daß der Druck, den der Wasserstoff im Innern des Apparates besitzt, keinen merkbaren Einfluß auf die Diffusionsmenge ausübt. In der Gleichung (2) stellt

$$(V + a q)$$

das diffundierte Gasvolumen in Kubikzentimetern dar, das unter dem Drucke von a cm Quecksilber steht. Wenn deshalb die Temperatur konstant bleibt, wie es tatsächlich der Fall war, so ist

$$(V + a q) a$$

der diffundierten Gasmenge proportional. Die Gleichung (2) liefert

$$(2) \quad (V + a \cdot q) a = A_2 \cdot P \cdot T.$$

Die diffundierte Gasmenge ist hiernach der Zeit T und dem äußeren Druck P proportional. Die Größe P ist bei den bisherigen Versuchen fast konstant, da sie gleich dem Atmo-

sphärendruck gesetzt ist, der nur wenig variierte. Die bisherigen Versuche beweisen also *nur*, daß die diffundierte Gasmenge proportional der Zeit und unabhängig von dem Drucke ist, der im Innern des Rohres herrscht.

Um zu erfahren, wie sich der äußere Druck verhält, wurde folgende Anordnung getroffen. Ein Glasgefäß *AA*, das bis *BB* die früher erwähnte einprozentige Lösung enthielt, wurde durch einen Kork, der drei Durchbohrungen besitzt, luftdicht abgeschlossen. Das mittlere Rohr *CD* ist das früher benutzte

Fig. 2.

Eisenrohr, das zur Diffusion dient; es ist oben mit dem Glasrohr verbunden, das nur teilweise in der Zeichnung wiedergegeben ist. Das Rohr *EF* besteht aus Glas, dasselbe kann oben geschlossen werden; es hat den Zweck, Lösung in *AA* nachzufüllen und eventuell Luft zuzulassen. Das Rohr *HJK* hat eine Abzweigung *JL* nach unten, die als Manometer benutzt wurde. Das offene Ende *K* führt zu einer Wasserpumpe. *MM* ist ein Platindraht, der unten eine Platinplatte trägt; *MM* führt den Strom in die Lösung. Der Draht *NN* ist an das Eisenrohr *CD* angelötet und führt den Strom aus der

Lösung. Der Apparat *AA* befand sich in einem größeren Gefäß (in der Figur nicht gezeichnet), das mit Wasser gefüllt war.

Wenn die Wasserpumpe in Gang gesetzt wurde, trat über der Lösung *BB* Druckverminderung ein; die Größe des noch vorhandenen Druckes konnte durch das Manometer *JL* bestimmt werden. Der einzelne Versuch nahm lange Zeit in Anspruch und es war wünschenswert, daß während dieser Zeit der Druck über der Lösung sich möglichst wenig änderte. Ein sehr geringer Druck ließ sich mit der Wasserpumpe annähernd konstant erhalten; ein solcher bietet aber dadurch bedeutende Nachteile, daß die Lösung stark verdampft und sich deshalb abkühlt. Ein mittlerer Druck von etwa $\frac{1}{2}$ Atm. war für längere Zeit mit der Pumpe nicht direkt genügend konstant zu erzielen. Man erreichte dies aber dadurch, daß in der Leitung, die zur Wasserpumpe führte, in unmittelbarer Nähe dieser Pumpe eine Abzweigung eingesetzt wurde, die in ein langes, kapilläres Rohr mündete. Bei dieser Einrichtung saugte die Pumpe Luft durch die Kapillare an und gleichzeitig die Zersetzungsprodukte des Stromes (Wasserstoff und Sauerstoff) von der Lösung.

Die Versuche wurden so angestellt, daß zuerst die Diffusion beobachtet wurde, wenn der äußere Druck gleich dem Luftdruck war, dann unter vermindertem Druck, dann wieder unter Atmosphärendruck etc.

Die Tab. V gibt die Übersicht der Resultate.

Zu dieser Tabelle ist zunächst folgendes zu bemerken.

Das in der letzten Vertikalreihe angegebene reduzierte Volumen, daß das pro Stunde diffundierte Gasvolumen angibt, ist nach der Formel berechnet:

$$\frac{v \cdot p}{(1 + \alpha \tau) 76 \cdot T},$$

wobei $\tau = 18,0^\circ$ war.

Die Stromstärke ist, wie die Tabelle angibt, während der ganzen Versuchsdauer konstant und gleich 0,28 Amp.

Die Temperatur der Lösung sollte auch konstant sein, sie schwankt aber um 28°C. , der Maximalwert ist $30,5^\circ$ bei Nr. 5; der Minimalwert ist $26,5^\circ$ bei Nr. 13.

Tabelle V.

Rohr 3.

Nr. d. Versuches	Vol. des diff. Gases in ccm	Druck d. diff. Gases in cm	Temp. d. Lösung, in der das Eisen steht	Diffusionszeit T in Stunden	Stromstärke in Amp.	Äußerer Druck auf Lösung in cm	Diffund. Vol. pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in ccm
1	27,09	11,53	28,0	1,7	0,28	74,8	2,34
2	44,02	64,12	28,0	14,8	0,28	75,4	2,35
3	26,12	9,48	27,5	1,2	0,28	38,4	2,45
4	29,75	20,54	28,5	3,0	0,28	38,4	2,47
5	38,65	30,02	30,5	5,1	0,28	75,4	2,80
6	44,75	65,81	27,5	14,6	0,28	75,7	2,47
Hier eine längere Pause ohne Strom.							
7	47,62	74,63	28,0	18,0	0,28	74,9	2,44
8	26,70	10,32	29,0	1,4	0,28	35,8	2,43
9	36,09	38,89	28,5	7,1	0,28	36,8	2,44
10	45,00	66,40	27,0	15,3	0,28	36,9	2,41
11	28,53	16,14	27,0	2,3	0,28	75,1	2,47
12	37,34	42,90	29,0	7,8	0,28	75,1	2,53
13	52,33	91,00	26,5	24,1	0,28	75,0	2,47

Nach Vollendung des Versuches Nr. 6 wurde der Strom abgestellt und die in den Apparat eintretende Gasmenge beobachtet; es traten ein

in der ersten Stunde: 0,736 ccm auf 0° und 76 cm Druck red.

„ „ zweiten „ 0,310 „ „ 0° „ 76 „ „ „

„ „ achten „ 0,0528 „ „ 0° „ 76 „ „ „

„ den ersten 8 Stunden im ganzen 1,693 ccm.

Dann wirkte der Strom von 0,28 Amp. während 22 Stunden, ehe eine konstante Diffusion eintrat; hierauf ergab sich fast der gleiche Wert wie früher; der Versuch Nr. 7 beweist dies.

Nach dem Versuch Nr. 7 wurde die Wasserpumpe wieder in Gang gesetzt, so daß die Diffusion unter dem verminderten Druck $P = 35,8$ cm bis 36,9 cm während mehr als 23 Stunden stattfand.

Nach Vollendung des Versuches Nr. 13 wurde der Strom abgestellt, die Temperatur der Lösung aber konstant gehalten

um die Dichtigkeit des Apparates zu prüfen. Nach Ablauf von 24 Stunden drang in den Apparat pro Stunde nur mehr 0,000236 ccm; in dieser kleinen Zahl liegt der Beweis, daß der Apparat dicht geblieben; denn die schließlich noch eintretenden kleinen Mengen kommen ebenso wie die größeren Mengen unmittelbar nach Abstellung des Stromes aus der Wendung des Eisens, wo sie absorbiert waren.

Die Versuche der Tab. V unterscheiden sich im wesentlichen nur durch den Druck P , der auf der Lösung lastet; die Nummern 1 und 2, ferner 5—7 und 11—13 sind unter dem Druck einer Atmosphäre (es schwankte der Druck zwischen 74,8 und 75,7 cm) angestellt; die Versuche Nr. 3 und 4, dann 8—10 liefern die Resultate unter dem Druck von etwa $\frac{1}{2}$ Atm. (der Druck lag zwischen 38,4 und 35,8 cm). Trotz dieser Druckänderung im Verhältnis von 1 zu $\frac{1}{2}$ ist das pro Stunde diffundierte Volumen (vgl. die letzte Vertikalreihe) das gleiche. Die Versuche sind in der gleichen Reihenfolge angestellt, wie sie in Tab. V angegeben sind. Um den Einfluß etwaiger Änderungen des Eisenrohres zu eliminieren, vergleicht man am besten das Resultat bei dem kleineren Druck, abgeleitet aus Nr. 3 und 4, mit den Resultaten bei dem größeren Druck, die den Versuchen Nr. 3 und 4 vorangehen und nachfolgen; ebenso bei den späteren Versuchen. Das Gewicht der einzelnen Versuche ist proportional der Diffusionszeit T . Hat man deshalb eine Reihe von Versuchen, die die Volumina $v_1, v_2 \dots$ mit den zugehörigen Zeiten $T_1, T_2 \dots$ ergeben haben, so erhält man das Mittel durch die Formel

$$(4) \quad \frac{v_1 \cdot T_1 + v_2 \cdot T_2 + \dots}{T_1 + T_2 + \dots}.$$

Man findet so folgende Resultate:

Tabelle Vb.

Mittelwerte aus den Versuchen Nr.	Äußerer Druck in cm P	Diffund. Volumen pro Stunde, auf 0° und 76 cm red., in ccm
1, 2, 5, 6	75,3	2,43
3, 4	38,4	2,46
7, 11, 12, 13	75,0	2,47
8, 9, 10	36,5	2,42

Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, daß die diffundierte Menge sich nicht in erkennbarer Weise ändert, wenn der äußere Druck von einer Atmosphäre auf eine halbe reduziert wird.

**5. Zusammenfassung der Resultate und Folgerung;
Untersuchung des diffundierten Gases.**

Das in der Lösung befindliche Eisenrohr diente bei der Stromzuführung als Kathode, so daß sich Wasserstoff an der äußeren Oberfläche des Rohres entwickelte. Wenn dies geschah, trat alsbald eine Diffusion des Wasserstoffs durch das Rohr von außen nach innen ein; nach genügend langer Zeit, wenn das Eisenrohr den vorliegenden Verhältnissen entsprechend sich mit Wasserstoff gesättigt hatte, stellte sich ein stationärer Zustand her, bei dem pro Zeiteinheit eine konstante Gasmenge durch das Rohr nach innen diffundierte. Man konnte den Gasdruck im Innern des Rohres von 0 bis 89 cm Quecksilber ändern; ferner war es möglich, den äußeren Druck, der auf der Lösung, in welcher das Eisenrohr stand, lastete, innerhalb der Grenzen von einer bis zu einer halben Atmosphäre zu variieren. Beide Arten von Druckänderungen hatten keinen erkennbaren Einfluß auf die Diffusionsmenge. Aus diesen Tatsachen ergeben sich zunächst Folgerungen negativer Natur; nämlich

a) Bezeichnet man den äußeren Druck, der auf der Lösung lastet, mit P , den Gasdruck im Innern des Apparates mit x , so ist die treibende Druckdifferenz nicht gleich $(P - x)$; denn die Größe von x ist innerhalb weiter Grenzen ohne Einfluß auf die Diffusionsmenge; selbst wenn x größer als P ist, wird die Diffusionsmenge hiervon nicht berührt.

b) Die unter a) hervorgehobene Unabhängigkeit der Diffusionsmenge von dem im Innern des Apparates herrschenden Druck könnte man dadurch erklären, daß man annimmt: nur die Ionen des Wasserstoffs gehen durch die Metallwandung des Rohres; im Innern des Apparates ist der Gegendruck gegen die Ionen — weil dort nur Moleküle vorhanden sind — als Null zu betrachten; an der äußeren Wandung des Rohres ist der Druck gleich dem jeweiligen Barometerstand. Bezeichnet man den letzteren mit P , so ist also die treibende Druckdifferenz gleich P . Um diese Auffassung zu prüfen, sind einige Versuchsgruppen (vgl. § 4) ausgeführt, bei denen nur

der äußere Druck (und zwar im Verhältnis von 1 zu $\frac{1}{2}$) geändert wurde. Es zeigte sich, daß die Diffusionsmenge unabhängig von der Größe des äußeren Druckes P war; die treibende Druckdifferenz ist also auch nicht gleich P , und die Annahme, daß nur die Ionen durch die Metallwandung gehen, findet in den Versuchen keine Stütze.¹⁾

Aus a) und b) folgt, daß der treibende Druck ganz anderer Art ist, wie man zuerst anzunehmen geneigt ist. Bezeichnet man den äußeren Druck (nicht Atmosphärendruck), der den Wasserstoff in das Eisenrohr hineintreibt, mit y , den Druck, der im Innern des Rohres herrscht und als Gegendruck wirkt, mit x , so ist die wirksame Druckdifferenz $(y - x)$. Da die Größe von x (nach den obigen Versuchen bis 89 cm Quecksilber) keinen erkennbaren Einfluß auf $(y - x)$ ausübt, so muß y sehr groß sein. Nimmt man an, daß die Endresultate keine Versuchsfehler enthalten, die größer als 2 Proz. sind, so muß y wenigstens 4450 cm Quecksilber, oder wenigstens 58 Atm. groß sein. Hierdurch wird es auch verständlich, daß die Versuche keinen Einfluß erkennen lassen, wenn der äußere Luftdruck auf die Hälfte vermindert wird. Auf die Entstehung des hier mit y bezeichneten Druckes komme ich später zurück.

Es schien nicht ohne Interesse, das diffundierte Gas in bezug auf seine Reinheit zu untersuchen. Es geschah dies durch die Bestimmung der Wärmeleitung mit Hilfe eines Glasapparates, der ebenso konstruiert war wie die früher von mir benutzten Apparate²⁾, mit denen die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur ermittelt war. Die Dimensionen des Apparates waren etwas andere, als die dort angegebenen, was aber hier ohne Bedeutung ist. Um die Füllung des Apparates mit dem diffundierten Gas zu erreichen, war hinter dem Hahn c (vgl. Fig. 1) eine Abzweigung angebracht, die zu dem Apparat führte. Nach vollendeter Füllung wurde der Apparat von der Abzweigung abgeschmolzen und dann die

1) W. Nernst u. A. Lessing (Gött. Nachr. 1902. p. 146) haben gezeigt, daß durch Palladium nicht bloß das durch Elektrolyse (Wasserstoff) erzeugte Potential, sondern auch das durch gasförmigen gegen das Palladium geleiteten Wasserstoff hervorgebrachte Potential diffundiert.

2) A. Winkelmann, Wied. Ann. 44. p. 177. 1891.

Wärmeleitung in siedendem Wasser untersucht. Nachdem dies geschehen war, wurde der Apparat mit möglichst reinem Wasserstoff, der aus einem Wasserstoffentwicklungsapparat stammte, gefüllt und gleichfalls die Wärmeleitung des Inhaltes untersucht. Das Resultat war folgendes. Die Beobachtungen sind nach der Formel (2), die auf p. 187, l. c., für $v \cdot \log e$ angegeben ist, berechnet.

Als Mittel aus drei Beobachtungen, die mit dem diffundierten Gas ausgeführt waren, ergab sich

$$v \cdot \log e = 0,0011689,$$

während für den Wasserstoff aus dem Wasserstoffentwicklungsapparat als Mittel aus vier Beobachtungen sich fand

$$v \cdot \log e = 0,0011669.$$

Die Differenz ist nur 0,17 Proz. und zwar hat das diffundierte Gas den etwas größeren Wert. Man darf aus den vorliegenden Beobachtungen schließen, daß das diffundierte Gas reiner Wasserstoff war.

6. Die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur.

Diese Bestimmung ist, wie schon Bellati und Lassana hervorgehoben haben, mit sehr großen Schwierigkeiten verknüpft, da das Eisenrohr bei länger dauernden Versuchen leicht Veränderungen erleidet, die man nicht verhindern kann. Führt man bei einer bestimmten Temperatur t_1 eine Beobachtungsreihe durch, dann bei einer zweiten Temperatur t_2 und schließlich wieder bei der früheren Temperatur t_1 , so wird man aus diesen Beobachtungen nur dann mit einer genügenden Sicherheit die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur ermitteln können, wenn der erste und letzte Beobachtungswert nicht zu weit auseinander liegen. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so ist die ganze Beobachtungsreihe nicht zu verwerten. Die Ermittlung der Temperaturkoeffizienten erfordert deshalb viel Zeit.

In der Tab. VIa ist eine Versuchsreihe angegeben, bei der die Temperatur der Lösung zwischen 15° und 61° variierte. Die Stromstärke war konstant gleich 0,14 Amp. Der Barometerstand, der nach den früheren Versuchen keinen Einfluß ausübt und nur wenig variierte, wurde zwar abgelesen, ist aber nicht

Tabelle VIa.

Nr. des Versuches	Vol. des diff. Gases in ccm v	Druck des diff. Gases in cm p	Temp. des diff. Gases τ	Diffusions- zeit in Stunden T	Temperatur der Lösung t	Diffund. Vol. pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm
1	25,60	7,61	17,0	24,0	17,6	0,1008
2	26,44	13,79	17,5	48,0	18,2	0,0942
3	29,62	20,24	18,0	72,0	18,9	0,1029
4	25,90	7,58	20,0	14,6	42,7	0,1649
5	27,09	11,61	20,0	23,4	43,3	0,1648
6	29,78	19,45	20,0	43,9	43,3	0,1587
7	25,19	5,73	19,0	17,0	18,6	0,1045
8	27,40	12,51	19,0	40,4	18,6	0,1045
9	27,25	11,47	20,5	23,9	43,7	0,1601
10	29,69	18,96	20,5	42,2	43,3	0,1680
11	25,48	6,04	17,0	17,1	17,5	0,1115
12	27,73	12,54	17,0	41,3	17,4	0,1043
13	26,09	8,77	18,0	17,9	39,6	0,1543
14	28,92	17,16	18,0	39,1	39,0	0,1568
15	31,67	25,36	18,0	62,8	38,7	0,1580
16	26,76	10,12	19,0	15,0	60,8	0,2220
17	30,84	22,46	19,0	39,6	60,4	0,2151
18	31,97	26,23	19,0	47,8	61,1	0,2157
19	27,25	12,70	16,0	23,9	39,7	0,1799
20	26,03	8,66	16,0	15,1	38,8	0,1855
21	29,78	19,60	16,0	39,2	39,1	0,1850
22	25,28	5,41	15,0	16,1	15,8	0,1059
23	27,46	12,53	15,0	40,0	15,1	0,1070
24	26,33	9,48	15,0	18,2	38,3	0,1710
25	29,20	18,87	15,0	38,4	36,7	0,1695
26	27,31	12,17	17,0	18,8	59,1	0,2190
27	31,12	23,24	17,0	41,2	58,1	0,2174
28	27,28	11,58	16,0	22,9	39,5	0,1714
29	29,47	18,70	16,0	39,8	39,5	0,1721
30	24,96	5,59	15,0	16,5	16,3	0,1055
31	27,15	12,49	15,0	40,1	15,6	0,1055
32	29,01	18,41	15,0	63,2	15,6	0,1054

für jeden Versuch angegeben. In der letzten Vertikalreihe ist das auf 0° und 76 cm Druck reduzierte Volumen in Kubikzentimetern angegeben, das in einer Stunde bei der Temperatur t diffundierte; dasselbe wurde nach der Formel

$$(5) \quad \frac{v \cdot p}{(1 + \alpha \tau) \cdot 76 \cdot T}$$

berechnet. Hier bedeutet v das in T Stunden diffundierte Volumen, das unter dem Drucke p steht und die Temperatur τ hat. τ wurde durch Anlegen eines Thermometers an das Glasrohr ermittelt; in dem Werte τ ist eine gewisse Unsicherheit vorhanden, die später besprochen wird.

Zunächst wurden aus den vorstehenden Resultaten die zusammengehörigen Mittelwerte gebildet, und zwar nach der Formel (4), die schon bei Herstellung der Tab. Vb gedient hatte. Man erhält dann folgende Resultate.

Tabelle VIb.

Nr. des Versuches	Temperatur der Lösung	Diffundiertes Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in cem
1, 2, 3	18,4°	0,1006
4, 5, 6	43,2	0,1616
7, 8	18,6	0,1045
9, 10	43,4	0,1620
11, 12	17,4	0,1064
13, 14, 15	39,0	0,1572
16, 17, 18	60,8	0,2164
19, 20, 21	39,2	0,1835
22, 23	15,3	0,1067
24, 25	37,2	0,1700
26, 27	58,4	0,2178
28, 29	39,5	0,1718
30, 31, 32	15,7	0,1055

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß zwei Werte eine große Differenz zeigen, ohne daß die Temperatur wesentlich verschieden wäre; es sind dies die Werte 0,1572 und 0,1835, die für 39,0° und 39,2°, entsprechend der Nr. 13—15 bez. 19—21, gelten; die Differenz beträgt 15 Proz. Zwischen diesen

beiden Beobachtungen liegt eine Versuchsreihe, die bei der Temperatur $60,8^{\circ}$ angestellt ist. Diese Temperatursteigerung ist wahrscheinlich die Ursache für die genannte Verschiedenheit. Ich habe später die Erfahrung gemacht, daß es vorteilhaft ist, vor Ausführung der definitiven Versuche mehrfach Temperatursteigerungen und Temperaturabnahmen eintreten zu lassen. Bei der späteren hohen Temperatur $58,4^{\circ}$ (für Nr. 26 und 27) ist ein Einfluß auf die nachfolgenden Werte nicht mehr wahrzunehmen.

Man könnte nun in verschiedener Weise der Differenz von 0,1572 und 0,1835 Rechnung tragen, um sämtliche Versuchsreihen in Tab. VI bei der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten zu berücksichtigen; ich glaube aber, daß man zu einem zuverlässigeren Resultat gelangt, wenn man die Versuche in zwei voneinander unabhängige Gruppen zerlegt und die Versuche Nr. 13 bis 21 nicht verwertet. Man erhält dann folgende zusammengehörige Werte.

Tabelle VIc.

Nr. des Versuches	Temperatur der Lösung t	Diffundiertes Volumen	
		beob.	ber.
1, 2, 3, 7, 8, 11, 12	18,1	0,1038	0,1038
4, 5, 6, 9, 10	43,3	0,1618	0,1618

Tabelle VI d.

Nr. des Versuches	Temperatur der Lösung t	Diffundiertes Volumen		Differenz beob.-ber.
		beob.	ber.	
22, 23, 30, 31, 32,	15,0	0,1061	0,1061	0,0000
24, 25, 28, 29	38,3	0,1709	0,1677	+0,0032
26, 27	58,4	0,2178	0,2220	-0,0042

Berechnet man aus den vorstehenden Werten der Temperaturkoeffizienten β nach der Formel

$$D_t = D_0(1 + \beta t),$$

so erhält man aus den Werten der Tab. VIc das Resultat

$$D_0 = 0,0622; \quad \beta = 0,037$$

und aus den Werten der Tab. VID

$$D_0 = 0,0643; \quad \beta = 0,042.$$

Bei der Tab. VIc ist die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung naturgemäß gleich Null; bei der Tab. VID erreicht die Differenz die Größe von 2 Proz. Die Temperaturkoeffizienten β sind sehr bedeutend; ich komme hierauf später zurück.

Eine zweite Versuchsreihe wurde mit einem anderen Eisenrohr angestellt und zwar mit demselben, das für die Versuchsreihe Tab. V gedient hatte. In der folgenden Tabelle war die Stromstärke konstant 0,28 Amp.; die Lufttemperatur τ schwankte nur wenig und wurde zur Reduktion auf 0° gleich 18,0° gesetzt.

Tabelle VIIa.

Rohr 3.

Nr. des Versuches	Volumen des diffund. Gases in ccm <i>v</i>	Druck des diffund. Gases in cm <i>p</i>	Diffusionszeit in Stunden <i>T</i>	Temperatur der Lösung <i>t</i>	Diffund. Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in ccm
1	50,18	82,01	34,1	27,9	1,490
2	38,44	45,96	14,5	27,4	1,504
3	33,10	29,74	5,6	47,3	2,170
4	43,01	60,20	14,9	47,7	2,143
5	25,63	6,71	1,0	47,7	2,123
6	42,13	57,71	20,3	26,5	1,478
7	43,29	61,23	16,3	48,1	2,007
8	26,09	8,66	1,3	47,5	2,114
9	24,62	3,88	1,0	18,6	1,152
10	41,43	55,26	22,7	19,5	1,245
11	25,06	5,33	1,3	20,7	1,268
12	43,90	63,32	22,7	28,6	1,511

Bildet man die Mittelwerte für die beiden letzten Vertikalreihen, entsprechend Gleichung (4), so erhält man:

Tabelle VIIb.

Nr. des Versuches	Temperatur	Diffundiertes Volumen		Differenz beob.-ber.
		beob.	ber.	
1, 2	27,7°	1,493	1,488	+0,010
3, 4, 5	47,6	2,150	2,077	+0,073
6	26,5	1,478	1,447	+0,031
7, 8	48,0	2,017	2,089	-0,072
9, 10, 11	19,5	1,241	1,239	+0,002
12	28,6	1,511	1,509	+0,002

Man sieht aus dieser Reihe, daß der erste und letzte Wert, die für annähernd gleiche Temperatur gelten, nur eine kleine Differenz zeigen.

Stellt man die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur durch die Gleichung

$$D_t = D_0(1 + \beta t)$$

dar, so findet man

$$D_0 = 0,656.$$

$$\beta = 0,0455.$$

Mit diesen Werten sind die unter „berechnet“ angegebenen Werte in der vorigen Tabelle ermittelt; die Differenzen gegenüber den Beobachtungen sind nur klein.

Die Temperaturkoeffizienten der drei Tabellen VIb, VIc, und VIIb sind folgende:

$$\beta = 0,037; \quad 0,042; \quad 0,0455.$$

Während die Werte D_0 sind:

$$D_0 = 0,0622; \quad 0,0643; \quad 0,656.$$

Die beiden ersten Werte (Tabb. VIb und VIc) beziehen sich auf das gleiche Eisenrohr. Es ist bemerkenswert, daß, ob-
schon D_0 für das letzte Rohr (Tab. VIIb) etwa 10 mal so groß ist, wie für das andere (Tabb. VIb und VIc) die Temperaturkoeffizienten keine großen Unterschiede zeigen; das Verhältnis des größten und kleinsten der gefundenen Temperaturkoeffizienten ist 1,23.

Schon bei Besprechung der Formel, die zur Reduktion des Gasvolumens auf 0° dient, wurde bemerkt, daß die Tem-

peraturbestimmung τ des Gases mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Das diffundierte Gas befindet sich zum Teil in dem Eisenrohr, das in der Lösung von der Temperatur t steht, zum Teil in dem Glasrohr, das in seinen verschiedenen Teilen eine verschiedene Temperatur besitzt. Die Temperatur τ wurde durch Anlegen eines Thermometers an das Glasrohr ermittelt; die so bestimmte Temperatur ist in allen Fällen, wo t größer als τ ist, kleiner als die Mitteltemperatur des Gases. Infolgedessen sind die oben bestimmten Werte von β sämtlich zu groß. Um über die Größe des Betrages einen Einblick zu gewinnen, ist für den größten und kleinsten der oben angegebenen Werte von β unter bestimmten Voraussetzungen die Rechnung durchgeführt. Nimmt man an, daß die mittlere Temperatur τ' des Gases sich dadurch bestimme, daß ein Drittel des Gasvolumens die Temperatur t der Lösung und zwei Drittel die Temperatur τ habe, so daß $\tau' = 2\tau + t/3$ die Temperatur des Gases darstellt, so erhält man folgendes:

Tabelle	Bisherige Werte			Neue Werte		
	τ	t	β	τ'	t	β'
VIb	20,2	43,3	0,0370	27,9	43,3	0,0328
VIIb	18,0	47,8	0,0455	27,9	47,8	0,0389

Der kleinste Wert, den β' unter der angegebenen Annahme erhält, wird also 0,0328. Dieser Wert ist sicher zu klein, die mittlere Temperatur des abgeschlossenen Gases sicher niedriger ist als 27,9°, das oben für τ' der Rechnung zugrunde gelegt wurde.

Aus den Werten für β geht deutlich hervor, daß die Diffusion sehr stark mit wachsender Temperatur zunimmt. Würde man die Diffusion proportional einer Potenz der absoluten Temperatur setzen, so würde sich diese Potenz mindestens (wenn man für β' 0,0328 setzt) gleich 4,97 ergeben.

Bellati und Lussana haben viel kleinere Temperaturkoeffizienten angegeben, nämlich 0,0042 und 0,0039, die also etwa nur $\frac{1}{10}$ der von mir gefundenen Werte sind. Die beiden Angaben von Bellati und Lussana sind aus Beobachtungen abgeleitet, die sehr starke Korrekturen erhalten haben, da

die in der Zeiteinheit diffundierten Volumina mit wachsender Zeit bedeutend abnehmen. Die Beobachtungen erstrecken sich bei konstant bleibender Stromstärke von 0,061 Amp. auf die Temperaturen 9,3°, 32,8°, 40,2°, 11,9°. Nimmt man das Mittel aus den pro Zeiteinheit durchtretenden Volumina, so findet man:

Temperatur	Volumen, auf 0° und 76 cm red., das pro Zeiteinheit diffundierte, in ccm (Nach Bellati und Lussana)
9,3°	0,276
32,8	0,293
40,2	0,244
11,9	0,112

Diese Beobachtungen zeigen, daß die durchtretende Gasmenge am Schluß des Versuches bei 11,9° weniger als die Hälfte von derjenigen war, die im Anfang bei 9,3° diffundierte. Hätte sich das Rohr mit wachsender Zeit nicht geändert, so hätte die letzte Zahl nicht kleiner, sondern etwas größer sein müssen, als die erste. Die aus den obigen Beobachtungen (nach den angebrachten Korrekturen) abgeleiteten Werte der Temperaturkoeffizienten haben nach Bellati und Lussana nur den Charakter einer groben Annäherung. Ich möchte dazu bemerken, daß solche Beobachtungen, wie die oben angegebenen, m. E. sich überhaupt nicht dazu eignen, um Temperaturkoeffizienten daraus abzuleiten.

7. Die Abhängigkeit der Diffusion von der Stromstärke.

In der folgenden Versuchsreihe wurde die Stromstärke im Verhältnis von 1 zu 4 variiert; die Stromstärke betrug 0,07 bis 0,28 Amp. Die Temperatur der Lösung wurde möglichst konstant gleich 28° gehalten.

Die Versuche beginnen mit der größten Stromstärke 0,28 Amp., gehen dann durch 0,14, 0,07, 14 Amp. und schließen mit dem Anfangswerte, um etwaige Veränderungen des Rohres in Betracht ziehen zu können.

Die Werte in der vorletzten Vertikalreihe für das diffundierte Volumen sind nach Formel (5) berechnet, wobei die Temperatur τ des Gases gleich 18° gesetzt wurde. Die Mittelwerte in der letzten Vertikalreihe sind nach Formel (4) berechnet.

Tabelle VIII a.

Rohr 3.

Nr. des Versuches	Volumen des diff. Gases in cem <i>v</i>	Druck des diff. Gases in cem <i>p</i>	Diffusionszeit in Stunden <i>T</i>	Stromstärke in Amp.	Diffundiertes Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in cem	
					Einzelwerte	Mittelwerte
1	43,90	63,32	22,7	0,28	1,511	1,511
2	37,83	44,85	24,1	0,14	0,869	0,872
3	36,76	41,30	21,4	„	0,875	
4	26,39	9,77	6,2	0,07	0,513	0,489
5	29,33	18,43	13,8	„	0,482	
6	24,38	3,64	2,3	„	0,476	
7	27,79	14,25	5,7	0,14	0,858	0,888
8	34,29	33,41	15,7	„	0,901	
9	29,53	18,92	7,8	„	0,884	
10	41,21	54,56	17,7	0,28	1,568	1,575
11	31,15	23,78	5,8	„	1,576	
12	39,75	50,33	15,6	„	1,583	

Vergleicht man die Mittelwerte für die gleiche Stromstärke, so findet man, daß für 0,28 Amp. die beiden Werte sich um 4,2 Proz. unterscheiden; bei 0,14 Amp. beträgt der Unterschied 1,8 Proz. Die Diffusion wächst mit wachsender Zeit. Da die Beobachtungen sich um 0,07 Amp. gleichmäßig gruppieren, so genügt es die Mittelwerte zu bilden. Man erhält

Tabelle VIII b.

	Stromstärke in Amp.		
	0,28	0,14	0,07
Das pro Stunde diffundierte Volumen, auf 0° und 76 cm reduziert. . .	1,543	0,880	0,489
Quotient benachbarter Werte . . .	1,75	1,80	

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die diffundierte Menge langsamer als die Stromstärke wächst. Vergleicht man die beiden Werte für 0,28 und 0,07 Amp., so erhält man für das

Verhältnis der diffundierten Mengen 3,16, während das Verhältnis der Stromstärken 4 ist.

Um auch für kleinere Stromstärken eine Beobachtungsreihe zu erhalten, wurde die Beobachtung zwischen 0,16 und 0,04 Amp. durchgeführt.

Tabelle IX a.

Rohr 3.

Nr. des Versuches	Volumen des diff. Gases in cm	Druck des diff. Gases in cm	Diffusionszeit in Stunden	Stromstärke in Amp.	Temperatur der Lösung	Diffundiertes Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm Druck		
						Direkt beobachtet	berechnet für die Diffusions-temp. 23,5°	Mittelwerte
1	26,47	8,08	7,9	0,08	23,0	0,8342	0,8379	} 0,8400
2	26,10	7,45	6,9	„	23,2	0,8399	0,8421	
3	25,39	5,33	9,2	0,04	23,6	0,1816	0,1812	} 0,1836
4	25,31	5,25	8,8	„	23,6	0,1864	0,1860	
5	26,21	8,07	7,5	0,08	23,5	0,8481	0,8481	0,8481
6	26,51	9,03	5,2	0,16	22,6	0,5682	0,5796	} 0,5888
7	26,45	8,99	5,0	„	23,4	0,5870	0,5881	
8	26,06	7,92	7,0	0,08	24,0	0,8639	0,8599	} 0,8574
9	25,92	7,36	6,6	„	23,8	0,8572	0,8549	
10	38,77	45,77	112,0	0,04	23,5	0,1913	0,1913	} 0,1920
11	25,23	5,31	8,6	„	23,4	0,1923	0,1927	
12	31,27	22,75	15,0	0,16	23,0	0,5754	0,5918	} 0,5929
13	28,53	13,85	8,3	„	23,0	0,5876	0,5940	
14	25,55	5,71	9,1	0,04	23,6	0,2014	0,2010	} 0,1979
15	26,22	8,36	14,2	„	22,5	0,1906	0,1948	

Die Temperatur der Lösung sollte konstant gleich 23,5° sein; sie schwankt aber um diese Temperatur herum; die Temperatur τ des Gases ist 18° gesetzt. Um die Werte auf die gleiche Diffusionstemperatur 23,5° zu reduzieren, wurde die Beobachtung in § 6 benutzt, nach der der Diffusionskoeffizient pro Grad um 4,5 Proz. des Wertes bei 0° zunimmt. Die so berechneten Werte sind in der vorletzten Vertikalreihe angegeben.

Die Werte in der letzten Vertikalreihe vorstehender Tabelle zeigen, daß auch hier der Diffusionskoeffizient mit wachsender Zeit wächst. Vergleicht man die Mittelwerte für die gleiche Stromstärke, so erhält man:

Nummer des Versuches	Stromstärke in Amp.	Diffundiertes Volumen pro Stunde, auf 0° und 76 cm reduziert
3, 4	0,04	0,1836
10, 11	0,04	0,1920
14, 15	0,04	0,1979
1, 2	0,08	0,3400
5	0,08	0,3481
8, 9	0,08	0,3574
6, 7	0,16	0,5838
12, 13	0,16	0,5929

Um vergleichbare Werte für die verschiedenen Stromstärken zu erhalten, wurden solche Werte gleicher Stromstärke zusammengefaßt, die einen Wert anderer Stromstärke einschließen; z. B. die Versuche Nr. 1, 2, 5 beziehen sich auf die Stromstärke 0,08 Amp. und schließen die Versuche Nr. 3, 4 ein, die 0,04 Amp. entsprechen.

Tabelle IXb.

Nummer des Versuches	Diffundiertes Vol. auf 0° und 76 cm reduz. pro Stunde in ccm	Stromstärke in Amp.	Quotient der diffundierten Volumen	Quotient der Strom- stärken
1, 2, 5	0,3440	0,08	1,87	2,0
3, 4	0,1836	0,04		
6, 7	0,5838	0,16	1,66	2,0
5, 8, 9	0,3527	0,08		
5, 8, 9	0,3527	0,08	1,88	2,0
3, 4, 10, 11	0,1878	0,04		
6, 7	0,5838	0,16	3,11	4,0
3, 4, 10, 11	0,1878	0,04		
12, 13	0,5929	0,16	3,03	4,0
10, 11, 14, 15	0,1954	0,04		
6, 7, 12, 13	0,5883	0,16	1,65	2,0
8, 9	0,3574	0,08		

Auch diese Werte zeigen, daß die Diffusion langsamer als die Stromstärke wächst. Wenn die Stromstärke von 0,04 auf 0,08 Amp. steigt, wächst die diffundierte Menge bloß um 87 bez. 88 Proz.; wenn die Stromstärke von 0,08 auf 0,16 Amp. steigt, wächst die diffundierte Menge nur um 65 bez. 66 Proz. Um zu sehen, ob mit abnehmender Stromstärke eine Annäherung an die Proportionalität mit der diffundierten Menge eintritt, wurden noch Versuche bei 0,04 und 0,02 Amp. ausgeführt. Da die Diffusion bei 0,02 Amp. schon sehr langsam vor sich geht, wurde die Temperatur der Lösung auf 32,5° gesteigert; auch hier ist die Temperatur τ des Gases (Gleichung (5)) gleich 18° gesetzt.

Tabelle Xa.

Rohr 3.

Nr. des Versuches	Volumen des diff. Gases in cm ³	Druck des diff. Gases in cm	Diffusionszeit in Stunden	Stromstärke in Amp.	Temperatur der Lösung	Diffundiertes Volumen pro Stunde, reduziert auf 0° und 76 cm Druck		
						Direkt beobachtet	Berechnet für die Temperatur 32,5°	Mittel
1	26,17	8,84	13,9	0,04	30,0	0,2054	0,2146	} 0,2211
2	25,51	6,29	8,7	0,04	32,5	0,2276	0,2276	
3	24,34	3,72	8,8	0,02	32,7	0,1270	0,1265	} 0,1244
4	24,30	3,31	8,1	0,02	32,5	0,1223	0,1223	
5	24,98	4,85	6,5	0,04	32,5	0,2301	0,2301	} 0,2267
6	24,99	5,86	7,4	0,04	32,5	0,2234	0,2234	
7	23,92	3,29	8,0	0,02	32,5	0,1214	0,1214	} 0,1240
8	24,21	3,61	8,5	0,02	32,6	0,1269	0,1267	
9	25,86	6,83	9,0	0,04	33,5	0,2422	0,2378	} 0,2324
10	25,28	5,60	7,5	0,04	32,7	0,2330	0,2323	
11	25,31	6,73	9,2	0,04	32,7	0,2286	0,2276	
12	25,07	5,92	7,9	0,04	32,5	0,2319	0,2319	

Kombiniert man die vorstehenden Versuche so, daß die Beobachtungen für eine Stromstärke von den Beobachtungen für die andere Stromstärke eingeschlossen werden, so erhält man folgende Zusammenstellung.

Tabelle Xb.

Nr. des Versuches	Diffund. Volumen auf 0° und 76 cm reduz. pro Stunde in ccm	Stromstärke in Amp.	Quotient der diffund. Volumina	Quotient der Strom- stärke
1, 2, 5, 6	0,2239	0,04	} 1,80	2,00
3, 4	0,1244	0,02		
5, 6	0,2267	0,04	} 1,83	2,00
3, 4, 7, 8	0,1242	0,02		
5, 6, 9, 10, 11, 12	0,2295	0,04	} 1,85	2,00
7, 8	0,1240	0,02		

Die Werte in der vorletzten Vertikalreihe, die den Quotienten der entsprechenden Volumina ergeben, stimmen bis auf 2,7 Proz. überein. Der Quotient ist hier für die Stromstärken 0,04 und 0,02 Amp. etwas kleiner als nach Tab. IX b für die Stromstärken 0,08 und 0,04 Amp.; es kann dies in Beobachtungsfehlern begründet sein. Jedenfalls zeigen die sämtlichen Versuche übereinstimmend, daß die diffundierte Menge langsamer als die Stromstärke wächst.

Weshalb ist aber die diffundierte Menge nicht der wirksamen Stromstärke proportional? Da die Oberfläche des Eisenrohres, soweit es in die Lösung eintauchte, etwa 25 qcm betrug, so war die Stromdichte pro Quadratcentimeter bei 0,04 Amp. nur 0,0016 Amp. Auch wenn die Stromstärke von 0,02 Amp. auf 0,04 Amp. steigt, ist die diffundierte Menge bei 0,04 Amp. nur 1,83 von jener bei 0,02 Amp. Die Stromdichte wird man deshalb nicht für die Abweichung von der Proportionalität verantwortlich machen. Die Erscheinung steht vielmehr im Zusammenhange mit der früher nachgewiesenen Tatsache, daß der Wasserstoff durch einen sehr großen äußeren Druck (in § 5 mit y bezeichnet) durch das Eisenrohr hindurchgetrieben wird. Eine Aufklärung über die ganze Erscheinung ergibt sich aus einer Betrachtung von Nernst¹⁾, die er bei der Be-

1) W. Nernst, Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 30. II. p. 1561. 1897 und Theoret. Chemie II. Aufl. p. 675. 1898.

handlung der elektrolytischen Zersetzung wässeriger Lösungen anstellt. Hier heißt es: „Ein Punkt hat bisher nicht die Beachtung gefunden, die er verdient. Der Druck, mit dem das abgeschiedene Ion gasförmig entweicht, oder die Konzentration, mit der es sich löst, hängt lediglich von der Spannung ab, mit der man elektrolysiert; mit anderen Worten, man kann die aktive Masse (im Sinne des Gesetzes der chemischen Massenwirkung von Guldberg und Waage) in ganz beliebiger Weise durch Anwendung verschiedener polarisierender Kräfte variieren. Wir haben es also beispielsweise in der Gewalt, das Chlor an der Anode im Zustande einer mehr als homöopathischen Verdünnung auftreten, oder aber mit Drucken, die nach Millionen von Atmosphären zählen, sich entwickeln und chemisch einwirken zu lassen.“

Um zu erfahren, ob die diffundierten Mengen in einfachem Zusammenhange mit der Spannung stehen, die bei der Elektrolyse wirksam ist, wurde ein Präzisionsgalvanometer verwendet, das bei *M* und *N* (Fig. 2) an die beiden Elektroden Platin und Eisen angelegt wurde. Es wurde die Spannung sowohl während des Stromdurchganges als auch unmittelbar, nachdem der Strom abgestellt war, gemessen. Die erste Messung bot keine Schwierigkeit, wohl aber die zweite, weil die Polarisationsspannung außerordentlich schnell abnimmt, auch wenn das Eisen und das Platin stromlos in der Lösung steht. Bezeichnet man die Potentialdifferenz an den Elektroden während des Stromdurchganges mit V , jene nach Abstellung des Stromes mit V' , so ist die wirksame Potentialdifferenz, welche den Strom durch den Elektrolyten treibt, gleich $(V - V')$. Berücksichtigt man, daß infolge der schnellen zeitlichen Abnahme von V' dieses zu klein gemessen sein kann, so wird $(V - V')$ etwas zu groß sein können. Das Voltmeter ließ 0,1 Volt direkt ablesen und 0,01 Volt sicher schätzen. Die Unsicherheit in $(V - V')$ wird auch bei Berücksichtigung der schnellen Abnahme von V' doch nicht 0,10 Volt überschreiten.

Bei den Beobachtungen, die in den Tabellen IX und X mitgeteilt sind, wurden die Potentialdifferenzen gemessen. Im folgenden ist eine Zusammenstellung gegeben, und zwar zuerst eine Tab. IXa', welche für je zwei Versuche mit den Nummern in Tab. IX a die Potentialdifferenzen angibt; ferner

eine Tab. IX b', welche in der Anordnung Tab. IX b entspricht.

Tabelle IXa'.

Nr. des Versuches	Potentialdifferenz in Volt		
	V	V'	$V - V'$
1, 2	5,00	2,84	2,16
3, 4	4,03	2,83	1,20
5	5,00	2,84	2,16
6, 7	6,70	2,86	3,84
8, 9	5,05	2,85	2,20
10, 11	4,07	2,84	1,23
12, 13	6,77	2,88	3,89
14, 15	4,08	2,86	1,22

Tabelle IXb'.

Spalte 1	2	3	4	5	6	7
Nr. des Versuches	Pot.-Diff. $V - V'$	Quotient			Differenz (in Proz.)	
		der Pot.- Diff.	der diff. Vol.	der Strom- stärken	von Spalte 4 und 3	von Spalte 4 und 5
1, 2, 5	2,16	} 1,80	1,87	2,0	+ 3,7	- 6,9
3, 4	1,20					
6, 7	3,84	} 1,75	1,66	2,0	- 5,4	- 20,5
5, 8, 9	2,19					
5, 8, 9	2,19	} 1,80	1,88	2,0	+ 4,8	- 5,8
3, 4, 10, 11	1,215					
6, 7	3,84	} 3,16	3,11	4,0	- 1,3	- 28,6
3, 4, 10, 11	1,215					
12, 13	3,89	} 3,18	3,03	4,0	- 5,0	- 32,0
10, 11, 14, 15	1,225					
6, 7, 12, 13	3,865	} 1,75	1,65	2,0	- 6,0	- 21,4
8, 9	2,20					

Für die Versuche, die in Tab. Xa angeführt sind, und die sich auf die Stromstärken 0,04 und 0,02 Amp. beziehen, ergaben sich folgende Potentialdifferenzen.

Tabelle Xa'.

Nr. des Versuches	Potentialdifferenz in Volt		
	V	V'	$V - V'$
1, 2	4,03	2,87	1,16
3, 4	3,55	2,87	0,68
5, 6	4,05	2,87	1,18
7, 8	3,55	2,87	0,68
9, 10, 11, 12	4,10	2,87	1,23

Die folgende Tabelle ist ebenso angeordnet wie die Tab. IXb'.

Tabelle Xb'.

Spalte 1	2	3	4	5	6	7
Nr. der Versuche	Pot.- Diff. $V - V'$	der Pot.- Diff.	Quotient der diff. Vol.	der Strom- stärken	Differenz (in Proz.) von Spalte 4 und 3	von Spalte 4 und 5
1, 2, 5, 6	1,17	} 1,72	1,80	2,00	+ 4,4	- 11,1
3, 4	0,68					
5, 6	1,18	} 1,74	1,83	2,00	+ 4,9	- 9,3
3, 4, 7, 8	0,68					
5, 6, 9, 10, 11, 12	1,205	} 1,77	1,85	2,00	+ 4,3	- 8,1
7, 8	0,68					

Die vorstehenden Beobachtungen in den Tabellen IXb' und Xb' zeigen deutlich, was schon früher hervorgehoben wurde, daß die Diffusion langsamer als die Stromstärke wächst; in Spalte 7 sind die in Prozenten ausgedrückten Differenzen sämtlich negativ und steigen bis zu sehr hohen Werten (einmal kommt 32 Proz. in Tab. IXb' vor) an.

Die Frage, inwieweit die diffundierten Mengen den wirkamen Potentialdifferenzen proportional sind, läßt sich aus Spalte 6 beantworten. In Tab. IXb' ist die Maximaldifferenz 6 Proz., die Vorzeichen der Differenzen wechseln. In Tab. Xb' wächst die Differenz bis 4,9 Proz., das Vorzeichen ist bei den drei Versuchen in Spalte 6 das gleiche. Diese Versuche be-

ziehen sich auf die gleichen Änderungen der Stromstärke; alle Versuche sind nämlich bei 0,04 bez. 0,02 Amp. angestellt; die drei Gruppen in Tab. Xb' sollten deshalb in ihren Werten übereinstimmen. Daß dies nicht der Fall ist, beweist, daß Beobachtungsfehler vorliegen. Die Potentialdifferenz wird hier schon so klein, daß ein Fehler in V' einen sehr großen Einfluß ausübt. Setzt man z. B. bei der Stromstärke von 0,02 Amp. für $(V - V')$ den Wert 0,65 an Stelle von 0,68, das den Beobachtungen entspricht, so erhält man für die drei Quotienten der Potentialdifferenzen (Spalte 3 der Tab. Xb') 1,80, 1,82, 1,85; hiermit werden die Differenzen, die der Spalte 6 entsprechen, 0,0; -0,5; 0,0 Proz. Es ergibt sich also, daß die diffundierte Menge bei konstanter Temperatur der wirksamen Potentialdifferenz wenigstens annähernd proportional ist.

Nachdem die im obigen angegebenen Versuche vollendet waren, wurden noch einige Versuche ausgeführt, bei denen die Anode aus einem großen platinirten Platinblech (6 × 8 cm) bestand.

Die Versuche zerfallen in zwei Gruppen; bei der einen Gruppe (Nr. 1—8 der Versuche) war die Stromstärke 0,30 bez. 0,15 Amp., bei der zweiten Gruppe (Nr. 9—16) war dieselbe 0,20 bez. 0,10 Amp. Die Temperatur der Lösung war 32,5°. Die Resultate sind im folgenden gekürzt wiedergegeben.

Tabelle XI.

Nr. des Versuches	Stromstärke in Amp.	Potential in Volt			Mittelwert von $(V - V')$	Diffundiertes Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in ccm	
		V	V'	$(V - V')$		Einzelwert	Mittelwert
1	0,30	4,70	2,58	2,12	2,115	0,7277	0,7176
2	"	4,71	2,60	2,11		0,7075	
3	0,15	3,80	2,55	1,25	1,25	0,4346	0,4358
4	"	"	"	"		0,4425	
5	"	"	"	"		0,4347	
6	"	"	"	"		0,4314	
7	0,30	4,70	2,62	2,08	2,085	0,7262	0,7229
8	"	"	2,62	2,09		0,7197	

Tabelle XI (Fortsetzung).

Nr. des Versuches	Stromstärke in Amp.	Potential in Volt			Mittelwert von $(V - V')$	Diffundiertes Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in ccm	
		V	V'	$(V - V')$		Einzelwert	Mittelwert
9	0,10	3,50	2,55	0,95	0,925	0,3364	0,3363
10	"	3,50	2,60	0,90		0,3368	
11	0,20	4,14	2,67	1,47	1,47	0,5361	0,5367
12	"	4,16	2,68	1,48		0,5370	
13	"	4,16	2,68	1,48		0,5359	
14	"	4,18	2,68	1,45		0,5380	
15	0,10	3,50	2,60	0,90	0,90	0,3329	0,3340
16	"	"	"	0,90		0,3351	

Die vorstehenden Versuche sind in der gleichen Reihenfolge angestellt, wie sie oben angegeben sind, so daß der Wert für 0,15 Amp. (Nr. 3, 4, 5, 6) eingeschlossen ist von den Werten für 0,30 Amp. (Nr. 1, 2, 7, 8); ähnlich für die zweite Gruppe.

Ermittelt man aus den Werten der Tab. XI die Mittelwerte, die für die gleiche Stromstärke gelten, so erhält man:

Tabelle XIa.

Nr. der Versuche	Stromstärke in Amp.	Potentialdifferenz in Volt	Diffund. Volumen pro Stunde, red. auf 0° und 76 cm, in ccm
1, 2, 7, 8	0,30	2,10	0,7202
3, 4, 5, 6	0,15	1,25	0,4358
11, 12, 13, 14	0,20	1,47	0,5376
9, 10, 15, 16	0,10	0,912	0,3351

Hieraus ergeben sich folgende Quotienten für die Potentialdifferenzen, die diffundierten Volumina und die Stromstärken.

Tabelle XIb.

Spalte 1	2	3	4	5	6	7
Nr. der Versuche	Strom- stärke in Amp.	der Potential- differenzen ($V - V'$)	Quotient der diffun- dierten Volumina	der Strom- stärken	Differenz in Prozenten von Spalte 4 und 3 von Spalte 4 und 5	
1, 2, 7, 8	0,30	1,68	1,65	2,00	- 1,8	- 21,2
3, 4, 5, 6	0,15					
11, 12, 13, 14	0,20	1,61	1,60	2,00	- 0,6	- 25,0
9, 10, 15, 16	0,10					

Durch die beiden letzten Spalten 6 und 7 der vorstehenden Tabelle wird das früher erhaltene Resultat durchaus bestätigt: die diffundierte Menge ist nahe proportional der Potentialdifferenz ($V - V'$), die sich ergebende Maximaldifferenz ist nur 1,8 Proz.; die diffundierte Menge wächst entschieden langsamer, als die Stromstärke, hier geht die Differenz bis 25 Proz.

Bellati und Lussana fanden, daß bei geringen Stromdichten die diffundierte Menge der Stromstärke proportional ist. Dies Resultat wird durch die obigen Versuche, welche zeigen, daß die diffundierte Menge langsamer, als die Stromstärke wächst, in dem Beobachtungsbereich nicht bestätigt. Die kleinste der von mir angewandten Stromstärken war 0,02 Amp., der eine Stromdichte von 0,0008 Amp. pro Quadratcentimeter an dem Eisenrohr entsprach.

Da durch die obigen Versuche in § 7 nachgewiesen ist, daß die diffundierte Menge nicht proportional der Stromstärke, sondern annähernd proportional der wirksamen Potentialdifferenz wächst, so ist es zweckmäßig, die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur unter der Bedingung zu ermitteln, daß die wirksame Potentialdifferenz konstant gehalten wird. In den Versuchen des § 6 wurde bei konstanter Stromstärke die pro Zeiteinheit diffundierte Menge bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Mit wachsender Temperatur nimmt aber die wirksame Potentialdifferenz bei konstanter Stromstärke ab. Für das Rohr 3, das in den Versuchen der

Tab. VIIa verwendet wurde, habe ich nachträglich die Änderung der Potentialdifferenz mit der Temperatur bei konstanter Stromstärke ermittelt. Es ergab sich dabei, daß die prozentische Änderung fast unabhängig von der angewandten Stromstärke war. Bezeichnet man die wirksame Potentialdifferenz mit $(V - V')$, so ergaben sich folgende Werte:

Stromstärke in Amp.	Temperatur t	Potentialdifferenz $(V - V')$ in Volt
0,059	15,0°	2,35
„	52,1	1,30
0,28	17,0	9,45
„	51,9	5,15

Stellt man die Potentialdifferenz als Funktion der Temperatur durch die Gleichung

$$(V - V')_t = (V - V')_0 (1 + \delta \cdot t)$$

dar, so erhält man für die

$$\begin{aligned} \text{Stromstärke} = 0,059 \text{ Amp.} \quad (V - V')_0 &= 2,77, \\ \delta &= -0,0102, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Stromstärke} = 0,28 \text{ Amp.} \quad (V - V')_0 &= 11,5, \\ \delta &= -0,0106. \end{aligned}$$

Obschon die Potentialdifferenz $(V - V')_0$ auf etwa den 4fachen Wert steigt, wenn die Stromstärke von 0,059 bis 0,28 Amp. wächst, ändert sich der Temperaturkoeffizient δ nur um 4 Proz.

Da die Versuche in Tab. VIIa bei der konstanten Stromstärke von 0,28 Amp. angestellt sind, ist für den Temperaturkoeffizienten der Potentialdifferenz $(V - V')$ der Wert $-0,0106$ einzusetzen. Bei konstanter Stromstärke ergab sich für die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Temperatur aus den Beobachtungen der Tab. VII

$$D_t = D_0 (1 + 0,0455 \cdot t).$$

Soll die Potentialdifferenz konstant bleiben, so wird die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur durch die Gleichung

$$D'_t = \frac{D'_0 (1 + 0,0455 \cdot t)}{1 - 0,0106 \cdot t}$$

oder in erster Annäherung durch:

$$D'_t = D'_0 (1 + 0,0561 \cdot t)$$

dargestellt. Diese starke Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur ist im wesentlichen durch das Eisenrohr selbst bedingt; denn die Eigenschaften des Gases (Molekulargeschwindigkeit etc.) ändern sich gegenüber dem großen Koeffizienten 0,0561 nur wenig.

8. Resultate.

Ein unten geschlossenes, oben mit einem Glasrohr verbundenes Eisenrohr, das in einer einprozentigen wässerigen Lösung von Natronlauge stand, diente als Kathode bei einer Stromzuführung, die durch Platin stattfand. Der an der äußeren Oberfläche des Eisenrohres entwickelte Wasserstoff diffundierte in das Innere des Rohres. Es dauerte lange, bis sich ein stationärer Zustand hergestellt hatte; war dieser erreicht, so diffundierte pro Zeiteinheit eine konstante Wasserstoffmenge von außen nach innen.

1. Diese Menge war unabhängig von dem Druck, der im Innern des Rohres herrschte, soweit eine solche Druckänderung (von 0 bis 89 cm Quecksilber) herbeigeführt wurde. Ferner änderte sich die diffundierte Menge nicht, wenn der äußere Druck, der auf der Lösung und damit auf dem Eisenrohr lastete, von einer auf eine halbe Atmosphäre vermindert wurde. Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, daß der wirksame Druck, der den Wasserstoff durch das Rohr von außen nach innen treibt, ganz anderer Art ist, als man zunächst voraussetzen möchte; es läßt sich aus den Versuchen, mit Rücksicht auf die Genauigkeit derselben, eine untere Grenze für den treibenden Druck ableiten; diese Grenze ergibt sich gleich 58 Atm.

2. Die Diffusion wächst mit zunehmender Temperatur bei konstanter Stromstärke ganz bedeutend; setzt man die Diffusion proportional einer Potenz der absoluten Temperatur, so ist diese Potenz wenigstens gleich 5.

3. Die Diffusion wächst bei konstanter Temperatur mit zunehmender Stromstärke, aber nicht dieser proportional, sondern langsamer.

4. Die unter 1 und 3 angegebenen Tatsachen lassen sich verstehen durch eine von Nernst angegebene Betrachtung, nach welcher der Druck, mit dem bei der elektrolytischen Zersetzung die abgeschiedenen Ionen gasförmig auftreten,

sehr groß werden kann und nur von der Potentialdifferenz abhängt, durch welche man elektrolysiert. Wenn man bei den unter 1 erwähnten Versuchen einen großen elektrolitisch hervorgerufenen Druck voraussetzt, der das Gas durch das Rohr treibt, so ist es verständlich, daß eine Druckänderung von einer halben Atmosphäre an der äußeren Wandung, oder von etwa 1,2 Atm. im Innern des Rohres, keinen erkennbaren Einfluß ausübt. Ferner ist auch der von Bellati und Lussana angegebene Versuch, nach welchem eine Diffusion von außen nach innen stattfindet, obschon im Innern ein Gegendruck von 20 Atm. vorhanden ist, nicht mehr auffallend.

5. Bei konstanter Temperatur und bei sonst gleichen Bedingungen (gleiche Lösung und gleiche Elektroden) wurde die diffundierte Menge der wirksamen Potentialdifferenz annähernd proportional gefunden.

Jena, Mai 1905.

(Eingegangen 25. Mai 1905.)