

flussen, sind in dem Potential erhalten. Ob man den theoretisch so wichtigen Potentialwert auch stets als die praktisch in erster Linie zu berücksichtigende Grösse behandelt, ist eine andere Frage. Häufig wird man leicht unter Benutzung allgemeiner chemischer Erfahrungen durch Wahl des Elektrodenmaterials und des Elektrolyten zum Ziel kommen, oft lässt sich die geeignete Stromstärke durch Probieren ermitteln. Aber diese für einfache Fälle mögliche Arbeitsform lässt oft im Stich, und es ist keine Frage, dass der Fortschritt der organischen Elektrochemie, auch der präparativen, von der Einsicht in die physikalisch-chemischen Gesichtspunkte und von der Benutzung der physikalisch-chemischen Methodik massgebend abhängt. Praktisch bietet die Durchführung einer Elektrolyse bei begrenztem Potential keine Schwierigkeit. Die Grösse und zweckmässige Anordnung der Elektroden erlaubt stets die Verwendung brauchbarer Stromintensitäten. Die Elektrolyse bei konstantem Potential entspricht etwa den chemischen Reaktionen bei konstanter Temperatur oder konstanter Konzentration der Reagentien. Bei vielen Prozessen ist ihre genaue Beachtung überflüssig; andere, in grösstem Maassstabe durchgeführte Reaktionen (z. B. Diazotierungen) gelingen nur innerhalb eines begrenzten Temperaturintervalls. Auch die Temperaturregulierung ist eine Regulierung der Reaktionsgeschwindigkeiten.

6.

Zum Schluss noch eine formale Seite. Offenbar drängt die physikalisch-chemische Betrachtungsweise dazu, den Reaktionsverlauf begrifflich in Abhängigkeit vom elektrischen Potential zu setzen. Die oft angewandte, eben angedeutete praktische Arbeitsweise, durch Berücksichtigung rein chemischer Momente ohne Potentialmessung und Kontrolle zum Ziel zu gelangen, kann die umgekehrte Beziehung: der chemisch bedingte Reaktionsverlauf schafft dieses oder jenes Potential, als zweckmässiger erscheinen lassen. Nach meiner Ansicht mit Unrecht. Es ist eine Aufgabe der Naturwissenschaft, die Vorgänge nach

unserem Willen zu lenken. Dazu ist es notwendig, die Faktoren, die als von uns nicht zu verändernde Grössen gegeben sind, von denjenigen, deren Veränderung wir in der Hand haben, zu trennen. Eine chemische Reaktion ist in ihrem Gesamtverlauf durch die Natur der Stoffe und die Versuchsbedingungen bestimmt. Nur die letzteren unterliegen unserer Willkür, und daher nur der Teil der Reaktion, der durch sie modifizierbar ist. Es ist deshalb formal zweckmässiger, den speziellen Gang der Reaktion als eine Funktion der Versuchsbedingungen aufzufassen, als umgekehrt zu verfahren. Die in der Elektrochemie massgebendste Versuchsbedingung ist das Potential, mag es elektrisch reguliert werden oder durch Elektrodenmaterial, die Zusammensetzung des Elektrolyten, die Temperatur u. s. w. Die Aussage: „der Reaktionsverlauf hängt ab vom Potential“ ist von experimentellem Wert, sie betont, durch welche Versuchsbedingungen wir den Gang des Prozesses beeinflussen können, und ermöglicht die Anwendung energetischer und reaktionskinetischer Prinzipien. Die entgegengesetzte Aussage sieht, wenn die chemische Reaktion das Problem bildet, von der experimentellen Verwertung einer massgebenden Versuchsbedingung ab und stempelt diese zu einer nebensächlichen Begleiterscheinung.

Diese kurzen und die einzelnen Fragen nur streifenden Betrachtungen haben den Zweck, meine an anderer Stelle¹⁾ ausführlicher vertretene Ansicht, dass die organische Elektrochemie nicht nur eine grosse Anzahl sehr wichtiger physikalisch-chemischer Probleme birgt, sondern dass ihr Fortschritt von der Nutzbarmachung physikalisch-chemischer Prinzipien und Methoden weitgehend bedingt ist, auch vor den der organischen Elektrochemie ferner stehenden Fachgenossen zu begründen.

Bonn, Dezember 1905.

(Eingegangen: 14. Dezember.)

¹⁾ Die Elektrochemie der organischen Verbindungen. III. Aufl. Halle, 1905.

ÜBER OXYDATIONS- UND REDUKTIONSVORGÄNGE BEI DER ELEKTROLYSE VON EISENSALZLÖSUNGEN.

Von Z. Karaoglanoff.

II. Teil. Diffusion und Konvektion.

I. Allgemeines und Theoretisches.

Die im vorliegenden zweiten Teil beschriebenen Versuche beanspruchen keineswegs die Genauigkeit von Präzisionsmessungen. Sie wurden zu dem rein praktischen Zweck angestellt, das von mir im ersten Teil beschriebene Eisentitrationscoulometer näher kennen zu lernen. Insbesondere sollten die

relativen Anteile von Diffusion, Konvektion und chemischer Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden. Wie im folgenden gezeigt werden soll, ist diese Aufgabe bei nicht zu grossen Ansprüchen an Genauigkeit mit einfachen Laboratoriumshilfsmitteln durchführbar.

Es ist in der letzten Zeit wiederholt hervorgehoben worden, dass der zeitliche Verlauf elektrolytischer Vorgänge durch zwei Faktoren

beeinflusst wird. Erstens spielt die Nachdiffusion eine Rolle, zweitens kommt die chemische Reaktionsgeschwindigkeit in Betracht. Ferner ist es bekannt, dass hier, wie überhaupt bei chemischen Reaktionen (insbesondere heterogenen) der langsamste Vorgang der ganzen Erscheinung seinen Stempel aufdrückt.

An dem von mir untersuchten konkreten Beispiel will ich kurz die Sachlage schematisieren. Es werde die elektrolytische Reduktionsgeschwindigkeit eines Ferrisalzes, d. h. die pro Flächeneinheit der Elektrode und Zeiteinheit reduzierte Menge Ferrisalz untersucht.

1. Wenn der primäre Elektrodenvorgang in einer Reduktion von Ferrion zu Ferroion besteht, so kann in jedem Zeitmoment nur so viel Ferrosalz entstehen, als

a) durch Nachdiffusion des Ferrisalzes an die Elektrode geschafft wird, und

b) auf rein chemischem Wege, etwa durch Spaltung eines komplexen Ferrisalzes nachgeliefert wird.

2. Wenn der primäre Kathodenvorgang in einer Reduktion der Wasserstoffionen etwa zu Platinwasserstoff besteht, welcher sekundär rein chemisch das Ferrion reduziert, so können im wesentlichen zwei Fälle eintreten.

a) Die sekundäre, rein chemische Reaktion ist praktisch momentan. Dann hängt die Reduktionsgeschwindigkeit nur von der Nachlieferung des Ferrions ab. Dieser Fall ist also in keiner Weise von 1a und 1b zu unterscheiden.

b) Wenn die sekundäre, rein chemische Reaktion langsam im Vergleich zur Nachlieferung ist, so wird die elektrolytische Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich durch die Geschwindigkeit dieser sekundären Reaktion beeinflusst sein, die ihrerseits von der Konzentration des Ferrions, des Wasserstoffes, also indirekt vom Elektrodenpotential abhängt.

Prinzipiell spielen stets alle diese Faktoren eine Rolle, jedoch wird im allgemeinen entweder der eine oder der andere Einfluss vorwiegen. Es ist häufig theoretisch und praktisch von Interesse, zu wissen, ob die elektrolytische Reaktionsgeschwindigkeit, oder, was dasselbe ist, die sogen. Depolarisationsgeschwindigkeit, vorwiegend von der Diffusion oder der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit geregelt wird. Für die Theorie ist die Beantwortung dieser Frage insoweit von Wichtigkeit, als häufig Einblicke in den Chemismus des elektrolytischen Vorganges gewonnen werden. Für die Praxis ergeben sich Fingerzeige über den Einfluss des Rührens, der Temperatur, des Elektrodenmaterials, der Katalysatoren u. s. w. ¹⁾

1) Bei Elektrodenvorgängen, bei denen die rein chemische Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich ist, hat das Rühren keinen Einfluss, dagegen ist das Elektroden-

Die Möglichkeit, den Einfluss der chemischen Nachlieferung von dem durch Diffusion Bedingten zu trennen, ist, wie Cottrell zuerst hervorgehoben hat, dadurch gegeben, dass wir die Gesetze der Nachdiffusion theoretisch kennen. Da die Theorie von den bisher untersuchten einfacheren Fällen mit einer guten Annäherung durch die Versuche bestätigt wurde, so können wir aus einer Differenz zwischen der so berechneten elektrolytischen Reaktionsgeschwindigkeit und der experimentell gefundenen auf den Anteil der rein chemischen Nachlieferung schliessen.

Es gibt verschiedene Arten von Versuchsbedingungen, bei denen die Rolle der Nachdiffusion einer rechnerischen Behandlung zugänglich ist.

Salomon ¹⁾, Danneel ²⁾, Witkowsky ³⁾, Christiansen ⁴⁾, Cottrell ⁵⁾ und Grassi ⁶⁾ untersuchten die Stromstärke im stationären Zustande, zum Teil die zeitliche Veränderung der Stromstärke bei konstanter EMK in einer ungerührten Flüssigkeit unter dem Einfluss der Diffusion.

Luther und Brislee ⁷⁾, E. Brunner ⁸⁾ bestimmten die stationäre Zersetzungsspannungskurve, wobei der Elektrolyt heftig gerührt wurde. Die Diffusion beschränkte sich auf eine Schicht von geringer, resp. messbarer veränderlicher Dicke.

H. J. B. Sand ⁹⁾ elektrolysiert in einem ungerührten Elektrolyten mit konstanter Stromdichte und misst direkt oder indirekt die zeitliche Änderung des Elektrodenpotentials. Die indirekte Messung besteht darin, dass man bei verschiedenen Stromdichten die Zeit beobachtet, bei der an Stelle des ursprünglichen elektrolytischen Vorganges ein anderer auftritt (meist Sauerstoff- oder Wasserstoffentwicklung).

Die Methode von Sand hat einige technische Vorzüge vor den anderen. Die Schicht, in welcher sich der Diffusionsvorgang abspielt, ist sehr dünn, die Zeitdauer der Versuche gering, daher ist keinerlei erschütterungsfreie Aufstellung

material, die Temperatur, die Katalysatorenwirkung von Bedeutung. Für Diffusionsvorgänge ist der Einfluss der Temperatur nicht so gross und der des Elektrodenmaterials und der Katalysatoren ohne Bedeutung. Im Gegenteil ist die Wirkung des Rührens sehr gross.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 55 bis 80 (1897) und **25**, 366 bis 371 (1898).

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 227 (1897).

3) Wied. Ann. **11**, 759 bis 771 (1880).

4) Drudes Ann. **8**, 787 bis 797 (1902).

5) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 385 bis 431 (1903).

6) ib. **44**, 460 (1903).

7) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 216 bis 234 (1903).

8) ib. **47**, 257 bis 335 (1904).

9) Phil. Mag. (6), **1**, 45, auch Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 641 (1901). Hierher gehören auch die Versuche von C. L. Weber (Beibl. zu Wied. Ann. **18**, 220 [1894]) und Uhlemann (diese Zeitschr. **3**, 516 bis 527 [1897]).

erforderlich, wie bei Cottrell, Weber u. s. w. Andererseits braucht die Dicke der Diffusionsschicht nicht messbar konstant zu sein, daher ist keine Rührung, resp. Aichung der Rührung notwendig wie bei Brunner¹⁾. Die Versuche können dabei ohne besondere Vorbereitungen jederzeit angestellt werden.

Auch ich habe die Sandsche Methode für meinen Zweck (die Erforschung der Oxydations- und Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse von Eisensalzlösungen) benutzt und will daher in kurzen Zügen den Inhalt der Sandschen Rechnung wiedergeben.

Bezeichnen wir mit $C_{Lsg.}$ die Konzentration der Lösung in einem unendlich langen prismatischen Gefäss am Anfang des Versuches, mit $C_{Elektr.}$ ihre Konzentration an der Elektrode, mit S die Menge des Salzes, welche pro Zeiteinheit und Flächeneinheit an der Elektrode oxydiert, resp. reduziert wird, mit κ die Diffusionskonstante des betreffenden Salzes. Werden dann Zeiten nach Beginn des Versuches mit t , Entfernungen von der Elektrode mit x bezeichnet, so führt die Aufgabe, vorausgesetzt, dass die Diffusion nach dem Fickschen Gesetze stattfindet, zu folgenden Gleichungen:

$$(1) \quad \text{für } x = 0, S = \kappa \left(\frac{dC}{dx} \right),$$

$$(2) \quad \text{für } t = 0, C_{Elektr.} = C_{Lsg.}$$

zwischen $x = 0$ und $x = \infty$

$$(3) \quad \frac{dC}{dt} = \kappa \cdot \frac{d^2 C}{dx^2}.$$

Das Integral dieser Gleichungen lautet:

$$(4) \quad C_{Elektr.} = C_{Lsg.} - \frac{S}{\sqrt{\pi \kappa}} \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4 \kappa t}}.$$

Für $x = 0$, d. h. für die Konzentration an der Elektrode erhält man das einfache Resultat:

$$(5) \quad \begin{aligned} C_{Elektr.} &= C_{Lsg.} - 2 S \sqrt{\frac{t}{\pi \kappa}} \\ &= C_{Lsg.} - 1,1284 S \sqrt{\frac{t}{\kappa}} \end{aligned}$$

Da $S = \frac{i \cdot \eta_a}{\nu F} = \frac{i(1 - \eta_u)}{\nu F}$ in Grammäquivalent pro Quadratcentimeter und Sekunde, wenn i in Ampère pro Quadratcentimeter, νF in Coulombs angegeben sind und η_a und η_u die Ueberführungszahlen des Anions, resp. des Kations sind. Wenn $C_{Elektr.}$ im Laufe des Versuches sehr klein wird, so muss, bei konstanter Stromstärke, ein neuer Vorgang eintreten (z. B. Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung). Die Zeit (θ), welche dazu erforderlich ist, d. h. damit $C_{Elektr.}$ praktisch gleich 0 wird, ergibt sich aus der Gleichung:

1) Für Dauerversuche scheint die Herstellung einer konstanten Rührung, die mittels einer Elektrolyse (z. B. von Br oder KBr) geacht wird, sehr geeignet zu sein.

$$(6) \quad \begin{aligned} C_{Lsg.} &= \frac{1,1284 \cdot i \cdot \eta_a}{\nu F} \sqrt{\frac{\theta}{\kappa}} \\ &= \frac{1,1284 \cdot i \cdot (1 - \eta_u)}{\nu F} \sqrt{\frac{\theta}{\kappa}} \end{aligned}$$

oder

$$(7) \quad i \cdot \sqrt{\theta} = C_{Lsg.} \times \text{konst.}$$

Für den zeitlichen Verlauf der Aenderung des Potentials muss die Nernstsche osmotische Theorie herangezogen werden. Ich will sie nur für den von mir untersuchten speziellen Fall entwickeln, da dieser insofern etwas Neues bietet, als sowohl die Konzentration des elektrolytisch veränderten Stoffes, wie die seines Reaktionsproduktes in Betracht kommen.

Nimmt man in erster Annäherung bei äquivalenter¹⁾ Konzentration die Dissoziationsgrade bei Ferri- und Ferrosalz angenähert gleich gross an, so ist nach Peters die EMK

$$(8) \quad E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{Fe'''\text{-Salz}}{Fe''\text{-Salz}}.$$

Betrachten wir die Reduktion eines Ferri-salzes durch Elektrolyse mit konstanter Stromstärke. Es wird hierbei nicht bloss die Konzentration des Fe''' -Salzes nach Gleichung (5) vermindert, sondern gleichzeitig die Konzentration des Ferrosalzes vergrössert. Für die letzte kann ganz analoge Gleichung aufgestellt werden, nur, wie leicht ersichtlich, mit umgekehrten Vorzeichen. Es gelten also die Gleichungen:

$$(Fe'''\text{-Salz})_{Elektr.} = (Fe''\text{-Salz})_{Lsg.}$$

$$(9) \quad - \frac{1,1284 \cdot i \cdot (1 - \eta''')}{F} \sqrt{\frac{t}{\kappa'''}} =$$

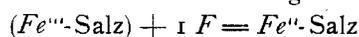
$$(Fe''\text{-Salz})_{Elektr.} = (Fe''\text{-Salz})_{Lsg.}$$

$$(10) \quad + \frac{1,1284 \cdot i \cdot (1 - \eta'')}{F} \sqrt{\frac{t}{\kappa''}}$$

(wo $\eta''' = \eta_{Fe''''}$, $\eta'' = \eta_{Fe''}$ und κ''' und κ'' die Diffusionskonstanten von Ferri-, resp. Ferrosalz bedeuten). Für den Fall, dass die Lösung ursprünglich von Ferrosalz frei ist, gilt

$$(11) \quad (Fe''\text{-Salz})_{Elektr.} = \frac{1,1284 \cdot i \cdot (1 - \eta'')}{F} \sqrt{\frac{t}{\kappa''}}$$

Der Faktor ν (Gleichung 6) ist hier $= 1$, weil die Reaktion nach der Gleichung



erfolgt.

Setzen wir die Gleichungen (9) und (11) in Gleichung (8) ein, so erhalten wir

$$E = E_0 + \frac{RT}{F}$$

1) Wie aus der Kurve (Fig. 1) hervorgeht, ist nur das Gebiet angenähert äquivalenter Konzentrationen der Messung zugänglich. Bei grossem Ueberschuss der einen Komponente ändert sich die EMK so rasch, d. h. die Kurve ist in diesem Teil so steil, dass genaue Zeitbestimmungen nicht möglich sind.

$$(12) \quad \ln \frac{(Fe^{III}\text{-Salz})_{Lsg.} - \frac{1,1284 i (1 - \eta^{III})}{F} \sqrt{\frac{t}{\chi^{III}}}}{\frac{1,1284 i (1 - \eta^{III})}{F} \sqrt{\frac{t}{\chi^{III}}}}$$

Ganz analog erhalten wir für Oxydation von Ferrosalzlösungen:

$$(13) \quad E = E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{1,1284 i (1 - \eta^{II})}{F} \sqrt{\frac{t}{\chi^{II}}} \frac{(Fe^{II}\text{-Salz})_{Lsg.} - \frac{1,1284 \cdot i (1 - \eta^{II})}{F} \sqrt{\frac{t}{\chi^{II}}}}{\frac{1,1284 \cdot i (1 - \eta^{II})}{F} \sqrt{\frac{t}{\chi^{II}}}}$$

Mit den experimentellen Resultaten lassen sich diese Formeln nicht vergleichen, da die Dissoziationsgrade, die Diffusionskonstanten und die Ueberführungszahlen des Ferri-, resp. Ferro-

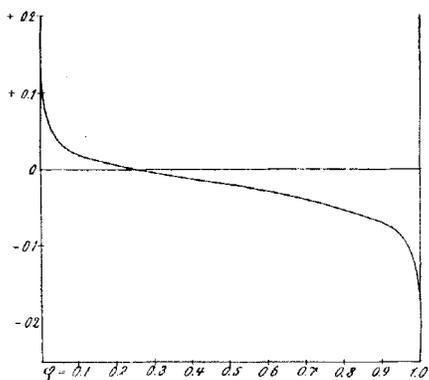


Fig. 1.

salzes unbekannt sind. Wohl aber lässt sich bis zu einem gewissen Grade eine andere theoretische Folgerung durch die Versuche in erster Annäherung bestätigen. Drücken wir die Zeiten nicht in Sekunden aus, sondern in Bruchteilen der Zeit ϑ , welche bis zur Wasserstoff-, resp. Sauerstoffentwicklung vergeht, so vereinfachen sich die Formeln. Wir führen die „reduzierten“ Zeiten $\varphi = \frac{t}{\vartheta}$ ein; dann nehmen die Gleichungen die Gestalt an

$$(14) \quad E = E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{(1 - \eta^{III})}{(1 - \eta^{II})} \sqrt{\frac{\chi^{II}}{\chi^{III}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1 - \sqrt{\varphi}}{\sqrt{\varphi}},$$

oder wenn wir die drei ersten Glieder zu einer einzigen Variablen E zusammennehmen:

$$(15) \quad E = \frac{RT}{F} \ln \frac{1 - \sqrt{\varphi}}{\sqrt{\varphi}}.$$

Ganz analoge Beziehungen ergeben sich für Oxydation von Ferrosalzlösungen. Die entsprechende Gleichung lautet:

$$(16) \quad E = E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{(1 - \eta^{III})}{(1 - \eta^{II})} \sqrt{\frac{\chi^{II}}{\chi^{III}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{\varphi}}{1 - \sqrt{\varphi}},$$

resp.

$$(17) \quad -E = \frac{RT}{F} \ln \frac{1 - \sqrt{\varphi}}{\sqrt{\varphi}}.$$

Dies Resultat lautet in Worten: Wird E als Funktion von φ in Koordinaten eingetragen, so sind sämtliche Kurven unabhängig von der Konzentration und der Stromdichte identisch, vorausgesetzt, dass E für Ferrireduktion und Ferrooxydation mit umgekehrten Vorzeichen gezählt wird. Die Gestalt dieser Kurve ist in Fig. 1 abgebildet.

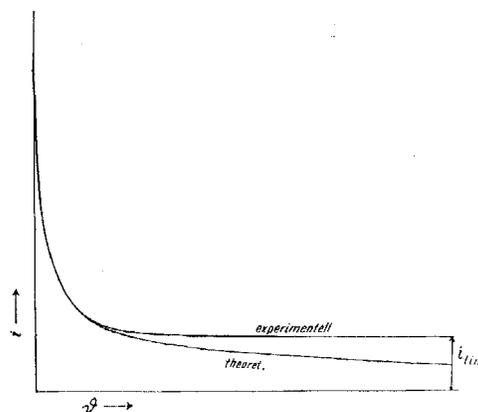


Fig. 2.

Die experimentellen Untersuchungen befassen sich teils mit der Prüfung dieser Beziehung, teils mit der Prüfung der Formel (7)

$$i \sqrt{\vartheta} = C_{Lsg.} \times \text{konst.}$$

Die Abweichungen von der Theorie müssen zum Teil auf die keineswegs genaue Annahme der Gleichheit der Dissoziationsgrade von Ferri- und Ferrosalzen geschoben werden, teils auf die Tatsache, dass neben der reinen Diffusion noch Konvektion eintritt.

Diese Betrachtungen gelten nämlich nur für den Fall, dass die Nachlieferung des zu reduzierenden Ferrisalzes oder zu oxydierenden Ferrosalzes nur durch Diffusion erfolgt. Bei grosser Stromdichte, resp. kurz dauernden Versuchen ist die Schichtdicke, innerhalb der eine messbare Konzentrationsänderung erfolgt, so gering, dass während der kurzen Versuchsdauer die Lösung als ruhend angenommen werden kann. Bei lange dauernden Versuchen mit geringer Stromdichte tritt dagegen unter dem Einfluss der Dichteunterschiede eine Zirkulation der Lösung ein, wodurch die Nachlieferung in jedem Falle begünstigt wird — sogen. Konvektion. Dementsprechend sinkt die zur Wasserstoffentwicklung

erforderliche Stromdichte mit zunehmender Zeit nicht gegen O , sondern gegen einen konstanten Grenzwert (i_{limes}), bei welcher auch nach sehr langer Zeit Gasentwicklung erfolgt. Fig. 2 stellt diese Verhältnisse schematisch dar.

A priori lässt sich die Abhängigkeit von i_{limes} von der Konzentration gegenwärtig kaum berechnen¹⁾. Dagegen kann man versuchen, die Erfahrung der Wärmeleitung auf unser Gebiet zu übertragen. In der Wärmeleitung spielt die Konstante der äusseren Wärmeleitung eine Rolle. Die äussere Wärmeleitung ist aber so gut wie sicher im wesentlichen durch konvektive Wärmeabfuhr infolge von Luftströmungen bedingt, die ihrerseits durch die Dichtedifferenz der verschieden warmen Luft hervorgerufen werden. Die Verhältnisse liegen also ganz analog wie in unserem Fall, wenn man für Temperatur Konzentration setzt. Die Tatsache, dass der Koeffizient der äusseren Wärmeleitung praktisch konstant ist²⁾, bedeutet, dass die pro Zeiteinheit vom Körper abgegebene Wärmemenge proportional der Temperaturdifferenz zwischen diesem Körper und der äusseren Luft ist. Auf unseren Fall übertragen, würde das bedeuten, dass die pro Zeiteinheit an die Elektrode gelangende Menge des Ferrisalzes und mithin die Stromstärke proportional der Konzentrationsdifferenz $C_{\text{Lsg.}} - C_{\text{Elektr.}}$ ist. Da i_{limes} einem Zustand entspricht, wo $C_{\text{Elektr.}}$ praktisch = 0 ist, so erhalten wir für den Einfluss der Konvektion die einfache Formel

$$i_{\text{limes}} = \text{Konst. } C_{\text{Lsg.}}$$

Die Versuche bestätigen diese Vermutung und es ist von Interesse, dass die Konvektion so weit regelmässig erfolgt, dass eine Konvektionskonstante (K) aufgestellt werden kann.

2. Experimenteller Teil.

A) Potentialmessungen.

a) Methode.

Um die Aenderung der EMK mit der Zeit zu verfolgen, wurde die übliche Methode benutzt. Im Stromkreis (einer 110 Volt-Leitung) waren ein Widerstandskasten, ein Präzisions-Milliamperemeter (Dr. Th. Horn, Grosszschocher-Leipzig) und die Zersetzungszelle eingeschaltet. Die letzte hatte die gleiche Gestalt, wie das „Eisenzelltitrations-Coulometer“ (siehe Teil I, diese Zeitschr. 11, 489 [1905]). In unmittelbarer Nähe der Arbeitselektrode befand sich die kapillare Mündung einer $\frac{1}{10}$ n. Kalomelektrode. Die Zersetzungszelle wurde mit 100 ccm der zu

1) Am nächsten erscheint eine Beziehung

$$i_{\text{limes}} = \text{konst. } \frac{C^2}{\gamma \cdot S}$$

wo C die Konzentration, γ die innere Reibung und S das spezifische Gewicht der Lösung ist.

2) Tatsächlich steigt er mit steigender Temperaturdifferenz.

untersuchenden Lösung beschickt. Durch die derart vorbereitete Zelle leitete ich eine bestimmte Stromstärke und maass von Zeit zu Zeit die resultierende EMK mit dem Kapillarelektrometer als Nullinstrument.

b) Versuche mit Eisenaun.

Die Lösung wurde mit H_2SO_4 angesäuert (10 ccm konzentrierte H_2SO_4 in 1 Liter Lösung). In den nachstehenden Tabellen bedeutet t die Zeit in Sekunden vom Stromschluss, E die zugehörige Potentialdifferenz, welche angibt, um wieviel Volt die Arbeitselektrode positiver ist als die Dezinormalelektrode ($E_{\text{Elek.}} - E_{0,1 \text{ N.E.}}$). Die Konzentration der Lösung ist in Gramm $Fe_2(SO_4)_3$ pro 100 ccm Lösung und die Stromstärke (i) in Milliampère angegeben. Die beiderseitige Elektrodenfläche betrug bei allen Versuchen 9 qcm, die Temperatur 21 bis 22°.

Tabelle 1.

$$C = 2,074 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3.$$

1		2		3		4	
$i = 47$ Milli-Amp.		$i = 39$ Milli-Amp.		$i = 23$ Milli-Amp.		$i = 13$ Milli-Amp.	
t	E	t	E	t	E	t	E
Ohne Strom	+0,373	Ohne Strom	+0,439	Ohne Strom	+0,399	Ohne Strom	+0,389
5	-0,031	5	+0,089	5	+0,119	5	+0,139
10	-0,161	10	+0,049	10	+0,089	10	+0,129
15	-0,341	15	-0,021	20	+0,055	20	+0,123
17	-0,6	20	-0,111	30	+0,019	40	+0,103
Ohne Strom	+0,367	24	-0,6	40	-0,021	80	+0,067
$\vartheta = 17$ Sek.		Ohne Strom	+0,405	50	-0,081	120	+0,019
		$\vartheta = 24$ Sek.		60	-0,161	180	-0,025
				70	-0,6	240	-0,051
				Ohne Strom	+0,387	300	-0,055
				$\vartheta = 70$ Sek.		600	-0,061
						900	-0,071
						1000	-0,081
						Ohne Strom	+0,373
						$(\vartheta = \infty)$	

Tabelle 2.

$$C = 4,147 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3.$$

5		6		7		8	
$i = 92$ Milli-Amp.		$i = 72$ Milli-Amp.		$i = 40$ Milli-Amp.		$i = 30$ Milli-Amp.	
t	E	t	E	t	E	t	E
Ohne Strom	+0,377	Ohne Strom	+0,409	Ohne Strom	+0,385	Ohne Strom	+0,375
5	-0,051	5	+0,009	5	+0,079	5	+0,089
10	-0,141	10	-0,027	10	+0,059	20	+0,069
15	-0,6	15	-0,081	15	+0,049	40	+0,049
Ohne Strom	+0,376	20	-0,181	20	+0,041	90	-0,011
$\vartheta = 15$ Sek.		25	-0,6	30	-0,035	120	-0,031
		Ohne Strom	+0,389	40	+0,009	240	-0,101
		$\vartheta = 25$ Sek.		60	-0,081	300	-0,111
				85	-0,6	420	-0,121
				Ohne Strom	+0,379	540	-0,131
				$\vartheta = 85$ Sek.		660	-0,136
						840	-0,153
						1020	-0,165
						1200	-0,201
						Ohne Strom	+0,359
						$(\vartheta = \infty)$	

Die Versuche 1 bis 8 sind in Fig. 3 graphisch dargestellt. Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Versuchsnummer.

c) Versuche mit Ferroammoniumsulfat.

Die Versuche wurden genau ebenso ausgeführt wie mit Ferrialaun, mit dem Unterschied, dass jetzt die Anodenspannung gemessen wurde. E bedeutet wieder den Betrag in Volt, um den die Anode positiver als die Dezinormalelektrode ist.

In Fig. 4 sind die Versuche 9 bis 15 graphisch dargestellt¹⁾.

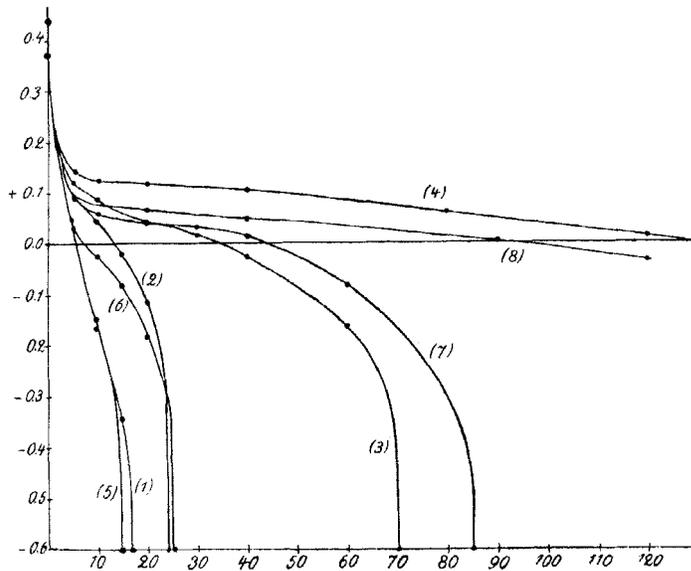


Fig. 3.

Tabelle 3.

$C = 1,452 \text{ g FeSO}_4 \text{ pro } 100 \text{ ccm Lösung.}$

9 $i = 41 \text{ Milli-Amp.}$		10 $i = 18 \text{ Milli-Amp.}$		11 $i = 13,5 \text{ Milli-Amp.}$	
t	E	t	E	t	E
Ohne Strom	0,210	Ohne Strom	0,220	Ohne Strom	0,226
5	0,350	5	0,304	5	0,290
10	0,388	10	0,316	10	0,300
15	0,430	20	0,330	60	0,334
20	0,540	30	0,340	120	0,364
25	1,4	60	0,386	240	0,410
Ohne Strom	0,220	80	0,432	300	0,420
$\vartheta = 25 \text{ Sek.}$		100	0,460	600	0,430
		110	0,600	720	0,432
		120	1,4	900	0,440
		Ohne Strom	0,224	1200	0,456
		$\vartheta = 120 \text{ Sek.}$		Ohne Strom	0,228
				$(\vartheta = \infty)$	

1) Theoretisch sollte für eine „reine“ Ferrosalzlösung die anfängliche EMK = $-\infty$ sein. Der endliche Wert ist natürlich durch einen schwer vermeidbaren Ferrisalzegehalt bedingt. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, lassen sich Ferrisalzlösungen etwas weitgehender von Ferrosalzen befreien.

Wie ersichtlich, entsprechen die gefundenen Kurven, soweit Diffusion allein in Frage kommt (also mit Ausnahme von den Versuchen 4 und 11), in ihrer Gestalt der theoretischen Forderung. Noch besser tritt das hervor, wenn man die

reduzierte Zeit $\varphi = \frac{t}{\delta}$ einführt. Fig. 5 stellt sowohl die Reduktion von Ferrisalzlösungen, als die Oxydation von Ferrosalzlösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Stromdichten dar¹⁾ (vergl. S. 8).

Damit die Reduktionskurven mit den Oxydationskurven zusammenfallen, muss

$$E_0 = RT \ln \frac{1 - \eta'''}{1 - \eta''} \sqrt{\frac{x''}{x'''}}$$

gleich etwa 0,200 Volt gesetzt werden. Da E_0 auf Dezinormalelektrode bezogen, etwa den Wert von 0,2 hat, so ergibt sich daraus, wie zu erwarten, dass $\frac{1 - \eta'''}{1 - \eta''} \sqrt{\frac{x''}{x'''}}$ von 1 nicht sehr verschieden ist.

Bei geringerer Stromstärke und längerer Zeit tritt, wie erwähnt, die Konvektion in den Vordergrund. Die EMK bleibt in diesem Gebiet praktisch konstant, was für konstante Rührung spricht.

Die Kurven in Fig. 5 verlaufen steiler als die theoretische φ, E -Kurve, d. h. die Elektrodenpotential ändert sich rascher, als es die Theorie erwarten lässt. Dies kann entweder von der

Tabelle 4.

$C = 2,905 \text{ g FeSO}_4.$

12 $i = 85 \text{ Milli-Amp.}$		13 $i = 71 \text{ Milli-Amp.}$		14 $i = 35 \text{ Milli-Amp.}$		15 $i = 28 \text{ Milli-Amp.}$	
t	E	t	E	t	E	t	E
Ohne Strom	0,186	Ohne Strom	0,202	Ohne Strom	0,210	Ohne Strom	0,220
5	0,368	5	0,352	5	0,304	5	0,290
10	0,436	10	0,380	10	0,320	20	0,306
15	0,660	15	0,420	20	0,340	40	0,326
17	1,4	20	0,560	40	0,360	120	0,388
Ohne Strom	0,202	25	1,4	60	0,484	240	0,440
$\vartheta = 17 \text{ Sek.}$		Ohne Strom	0,210	80	0,422	300	0,448
		$\vartheta = 25 \text{ Sek.}$		100	0,520	400	0,450
				110	0,680	600	0,452
				120	1,40	780	0,460
				Ohne Strom	0,220	900	0,470
				$\vartheta = 120 \text{ Sek.}$		1022	0,480
						1200	0,484
						Ohne Strom	0,224
						$(\vartheta = \infty)$	

1) Es sind nur die Versuche mit $\vartheta = 25$ bis 120 Sekunden gewählt, da bei geringerer Zeit die Versuchsfehler zu gross werden, während bei längerer Zeit, wie schon erwähnt, die Konvektion in den Vordergrund tritt.

Tabelle 5.
Elektrodenmaterial: blankes Platin. Temperatur: 0 bis 1°.

$C = 2,073 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$			$C = 4,147 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$			$C = 6,222 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$			$C = 8,294 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$									
40	13,5	147,0	74,5	13	273,7	79	18	335,2	104	19	442,9
33	19	143,0	66	16	264,0	74	20	330,9	95	22	445,6
30	24	147,0	58	21	268,1	65	28	343,9	89	25	445,0
27	29,5	146,6	53	25	265,0	58	35	343,1	74,5	36	447,0
23	41	147,2	47,5	30	260,1	54,5	40	344,7	70	39	437,2
19,5	55	144,6	43,5	35	255,0	50	49	350,0	66	45	442,7
16	85	147,5	35	55	259,5	43	64	344,0	57	60	441,5
13,5	120	147,9	30	72	254,5	36	108	374,0	52	75	450,3
10	240	—	25	105	256,2	31	180	—	48	90	455,4
8	1200	—	19,5	240	302,1	28	270	—	42	120	460,1
			16,5	1200	—	24	1200	—	38	180	—
									34,5	600	—

Tabelle 6.

$t = 20^{\circ}$ $C = 2,073 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$			$t = 22^{\circ}$ $C = 4,147 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$			$t = 22^{\circ}$ $C = 6,222 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$			$t = 23^{\circ}$ $C = 8,294 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$									
47	17	192,8	102	12	353,3	125	16	500,0	175	15	677,7
39	24	191,1	92	15	357,2	113	20	509,8	160	18	663,3
36	29	193,4	85	18	360,6	93	29	500,8	155	20	693,2
34,5	31	192,1	79	20	353,3	86	34	501,5	133	25	665,0
30	41	192,1	72	25	360,0	79	41	505,9	118	32	667,5
27	50	190,9	65	32	367,7	72	49	504,0	107	40	676,7
23	70	192,0	60	35	354,9	69	58	525,5	97	50	685,8
18	120	197,2	53	48	367,2	61	76	—	89	61	—
15	240	216,9	46	63	365,1	53	130	—	81	80	—
13	1200	450,3	40	85	368,8	47	300	—	71	145	—
			35	137	409,7	45	540	—	67	1200	—
			30	1200	—	42,5	1200	—			

Tabelle 7.
Temperatur: 42°.

$C = 2,073 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$			$C = 4,148 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$			$C = 6,222 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$			$C = 8,294 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$									
65	16	260,0	134	12	464,2	152	18	644,9	210	13	757,1
58	20	259,4	117	16	468,0	133	24	651,5	185	18	786,8
53	24	259,6	105	19	457,6	119	30	651,8	175	22	820,8
48	28	253,9	93	24	455,6	108	36	648,0	150	34	873,7
44	34	256,6	79	33	447,0	98	45	657,4	140	50	990,0
42	37	255,8	69	45	452,3	90	75	679,5	130	90	—
38	42	246,3	65	49	455,0	77	96	—	121	840	—
34	53	247,5	58	70	485,2	72	1200	—			
26	120	281,5	52	110	—						
23	1200	—	49	1200	—						

Tabelle 8.
Temperatur: 57 bis 58°.

$C = 2,073 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$			$C = 4,148 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$			$C = 6,222 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$			$C = 8,294 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$									
78	17	313,3	140	16	560,0	193	17	784,0	250	13,5	918,6
67	22	314,2	124	20	568,2	175	20	782,6	235	17,5	983,0
60	27	311,8	112	25	560,0	160	25	800,0	215	22	1000,0
54,5	33	313,1	100	32	567,7	150	30	821,5	205	25	1025,0
46	46	312,0	91	40	575,5	138	36	828,0	190	30	1041,0
38	66	308,7	84	50	594,0	131	43	854,0	170	40	1075,0
34	120	368,2	78	150	—	118	80	—	155	50	1095,0
31	1200	—	74	600	—	108	200	—	145	60	—
			72	1200	—	105	500	—	138	1200	—

nur angenäherten Gültigkeit der Petersschen Formel im verwendeten Konzentrationsgebiet herrühren, oder aber — und das ist wahrscheinlicher — von der keineswegs momentanen Reaktion zwischen H_2 und Fe^{III} , resp. O_2 und Fe^{II} . Wahrscheinlich ist in verdünnten Lösungen die Abweichung der experimentellen φ, E -Kurve von der theoretischen ein sehr feines Hilfsmittel, um selbst geringe Reste des Einflusses der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit nachzuweisen.

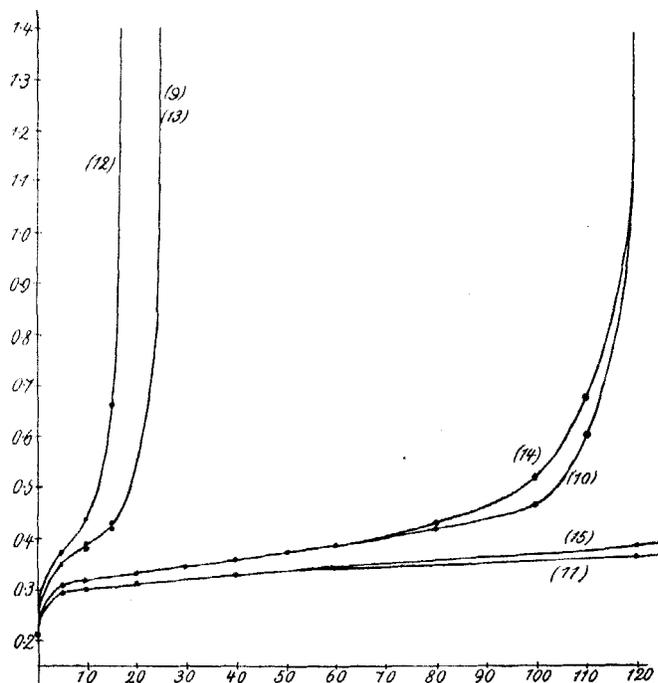


Fig. 4.

B) Bestimmung des Diffusions- und des Konvektionsgebietes.

Zwecks Feststellung der Beziehungen zwischen der Stromstärke und der Zeit des Eintrittes der Gasabscheidung einerseits und der Diffusion und Konvektion andererseits, wurde der schon oben erwähnte „Eisenzelltitrations-Coulometer“ benutzt, welcher zu diesem Zweck mit einem Thermometer versehen wurde. Die Elektrode, welche bei dem zu untersuchenden Vorgang zur Anwendung gelangte, war möglichst glatt und rein. Die Ausführung der Versuche geschah auf die gleiche Weise wie bei den Potentialmessungen, doch beobachtete ich mit einer Lupe den Moment der Gasentwicklung. Für ein und dieselbe Lösung wurden mehrere Versuche mit verschiedenen Stromstärken gemacht¹⁾. Um die Schwankungen des Stromes während der Versuche zu vermeiden, habe ich

1) Die am Ende des Versuches mit einer Lösung angestellte Konzentrationsbestimmung ergab, dass dieselbe sich nicht wesentlich verändert hatte, d. h. dass sie als konstant angenommen werden konnte.

stets mit 110 Volt-Leitung gearbeitet. Die Regulierung der Temperatur geschah wie bei den entsprechenden Versuchen im ersten Teil dieser Arbeit.

Auf diese Weise wurden Versuche mit verschiedenen Eisensalzlösungen bei verschiedenen Elektrodenmaterialien und verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Die Prüfung der Resultate erfolgte mittels der einfachen Formel:

$$i\sqrt{t} = \text{konst.} \cdot C_{\text{Lösung}}$$

Die Elektrodenoberfläche betrug, wie bereits schon oben erwähnt, stets 9 qcm. Die Lösungen waren, wie bei den Potentialmessungen, mit konzentrierter H_2SO_4 angesäuert. Jedoch habe ich mich erst vergewissert, dass ihre Anwesenheit keinen Einfluss auf die Resultate ausübt (vergl. die Tabellen 5 bis 15).

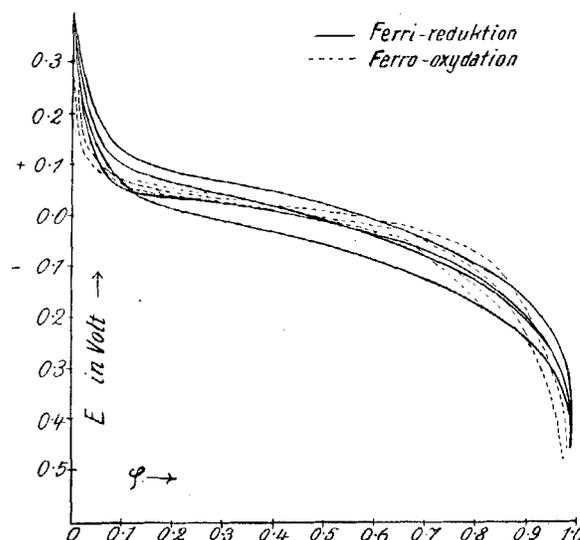


Fig. 5.

1. Versuche mit Ferrisalzen.

a) Eisenaun.

Um die Abhängigkeit der Stromstärke von der Zeit möglichst klar zu veranschaulichen, seien hier noch folgende, für alle anderen Versuche als typisch geltende Kurven (Fig. 6 u. 7) angegeben.

b) Ferrichlorid.

Tabelle 10.

Elektrodenmaterial: blankes Platin. Temperatur: 20°.

C = 2,068 g FeCl ₃			C = 4,137 g FeCl ₃			C = 8,274 g Fe ₂ Cl ₃		
i	t	i√t	i	t	i√t	i	t	i√t
60	17	247,4	120	16	480,0	232	16	928,0
49	27	254,6	110	20	491,9	212	20	948,1
45	31	250,5	93,5	26	476,7	177	30	947,4
40	39	246,9	85	32	480,8	156	36	936,0
36	47	246,8	77	38	474,7	133	50	940,2
33	60	255,6	68	49	476,0	119	64	952,0
30	70	251,0	63	58	479,8	105	95	1024,0
27	90	256,1	56,5	75	489,3	100	120	—
23	140	272,1	51	98	504,9	96	600	—
21	240	—	46	180	—	93	1200	—
19,5	1200	—	42	1200	—			

Tabelle 9.
Elektrodenmaterial: Platinschwarz.

$t = 21^{\circ}$ $C = 2,073 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$			$t = 21^{\circ}$ $C = 4,148 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$			$t = 19^{\circ}$ $C = 6,222 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$			$t = 20^{\circ}$ $C = 8,294 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$									
110	19	479,5	150	21	687,4	218	15	844,3	250	15	968,2
92	23	431,5	129	26	657,8	180	19	784,6	170	30	932,5
67	36	402,0	114	31	634,6	152	25	760,0	145	39	905,5
60	39	374,7	93	41	595,5	134	31	746,0	125	50	883,9
45	60	348,5	69	74	593,6	114	41	730,0	112	63	887,9
38	90	360,5	59	95	575,1	104	49	728,0	94	93	902,3
34	123	377,1	50	137	585,2	88	70	736,0	75	230	1138,0
25	250	395,3	40	290	681,6	76	105	778,8	68	360	—
18	660	—	34	900	—	64	150	—	64	1200	—
16	1200	—	32	1200	—	51	400	—			
						47	1200	—			

Tabelle 11.
Elektrodenmaterial: blankes Platin. Temperatur: 0 bis 1°.

$C = 1,452 \text{ g } FeSO_4$			$C = 2,905 \text{ g } FeSO_4$			$C = 4,357 \text{ g } FeSO_4$			$C = 5,810 \text{ g } FeSO_4$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$									
41	20	183,4	90	11	298,1	115	11	381,4	151	11	500,8
36	24	176,4	64	21	294,3	86	18	364,9	130	15	503,5
33	28	174,6	54	26	275,3	75	26	382,4	107	21	484,4
30	33	172,2	45	35	266,2	68	30	372,5	28	25	490,0
26,5	39	165,5	40	44	265,3	61	37	371,1	83	33	476,8
23	46	156,0	36	60	278,2	55	45	369,0	67	46	454,4
15,5	90	147,1	30	80	268,3	45	70	376,5	54	76	470,8
12	150	147,0	26	105	266,4	40	90	379,5	48	95	467,8
10	280	167,3	22	160	278,3	35	120	383,3	37	180	489,7
8	1200	270,7	19	240	294,3	30	170	391,1	33	280	—
			18	300	329,1	25	1200	—	31	1200	—
			16	1200	—						

Tabelle 12.

$t = 21^{\circ}$ $C = 1,452 \text{ g } FeSO_4$			$t = 21^{\circ}$ $C = 2,905 \text{ g } FeSO_4$			$t = 22^{\circ}$ $C = 4,357 \text{ g } FeSO_4$			$t = 20^{\circ}$ $C = 5,810 \text{ g } FeSO_4$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$									
52	16	208,0	90	18	382,0	113	21	505,3	170	14	636,1
41	25	205,0	83	22	389,0	100	25	500,0	150	18	636,4
33	36	198,0	77	24,5	381,1	92	30	503,9	128	25	640,0
30	43	196,7	72	27	374,1	85	35	502,9	115	32	650,5
25	60	193,6	66	31	367,5	79	41	505,9	94	45	630,6
23	77	201,8	55	45	368,9	73	48	505,8	85	56	637,5
20	95	194,9	46	65	370,9	68	55	504,3	80	66	649,9
18	120	197,2	40	85	368,8	62	70	518,7	75	78	662,4
16	185	217,6	35	118	380,2	90	90	513,2	65	108	—
14	560	331,3	30	360	569,2	51	120	—	59	160	—
13	1200	450,3	28,5	1200	—	46	170	—	55	1200	—
						43	1200	—			

Tabelle 13.
Temperatur 42°.

$C = 1,452 \text{ g } FeSO_4$			$C = 2,905 \text{ g } FeSO_4$			$C = 4,357 \text{ g } FeSO_4$			$C = 5,810 \text{ g } FeSO_4$		
i	ϑ	$i\sqrt{\vartheta}$									
63	19	274,9	120	16	480,0	195	12	675,5	184	20	822,9
56	24	274,3	109	20	487,5	168	17	692,7	174	24	852,4
47	31	261,7	97	24	475,2	139	24	680,9	157	28	830,8
41	39	256,1	89	30	487,4	126	28	666,7	146	23	838,7
37	51	270,3	81	34,5	475,8	112	34	699,7	133	40	841,1
32	64	272,0	76	40	480,7	94	52	677,8	124	49	868,0
30	90	284,6	72	45	483,0	82	75	710,0	106	70	886,9
27	110	283,1	65	56	486,4	73,5	100	—	90	120	—
24	200	339,4	58	95	565,3	67	1200	—	88	600	—
22	1200	—	54	115	—						
			51	135	—						
			46	1200	—						

Tabelle 14.
Temperatur 58°.

C = 1,452 g FeSO ₄			C = 2,905 g FeSO ₄			C = 4,357 g FeSO ₄			C = 5,810 g FeSO ₄		
i	θ	i√θ	i	θ	i√θ	i	θ	i√θ	i	θ	i√θ
79	16	316,0	145	15	561,6	205	15	763,9	225	20	1006
70	20	313,1	128	49	570,9	190	17	783,5	208	25	1039
61	25	305,0	111	26	567,2	175	20	782,7	187	29	1007
56,5	33	324,6	100	31	556,7	155	27	805,4	174	34	1014
50	40	316,2	93	43	567,2	138	32	780,6	160	41	1025
44	60	340,8	79	53	575,1	124	42	803,6	152	47	1042
40	80	357,8	73	70	610,6	114	60	883,0	133	75	1152
36	160	—	69	115	—	103	85	—	126	100	1260
33	200	—	66	240	—	94	135	—	117	500	—
31	1200	—	63	570	—	91	1200	—			
			61	1200	—						

Tabelle 15.
Elektrodenmaterial Platinschwarz. Temperatur 19 bis 20°.

C = 1,452 g FeSO ₄			C = 2,905 g FeSO ₄			C = 4,357 g FeSO ₄			C = 5,810 g FeSO ₄		
i	θ	i√θ	i	θ	i√θ	i	θ	i√θ	i	θ	i√θ
131	16	524,0	255	14	954,1	275	14	1029,0	275	18	1167,0
105	20	469,6	210	18	891,0	220	20	983,8	220	26	1122,0
83	31	462,1	155	23	743,3	185	25	925,0	180	35	1041,0
68	38	419,2	134	30	733,9	155	33	890,4	153	44	1015,0
52	50	367,7	119	35	704,0	136	40	860,1	134	55	993,7
38	70	317,9	98	50	693,0	110	65	886,8	111	80	992,8
32	95	311,9	83	62	656,5	97	78	858,6	99	100	990,0
27	135	313,7	67	75	580,2	83	95	808,9	83	150	1017
20	400	400,0	52	150	636,8	71	138	834,1	72	225	—
16	840	—	42	270	690,1	63	180	854,2	62,5	420	—
14,5	1200	—	33	660	—	51	330	926,4	55	1200	—
			30	1200	—	43	900	—			
						41	1200	—			

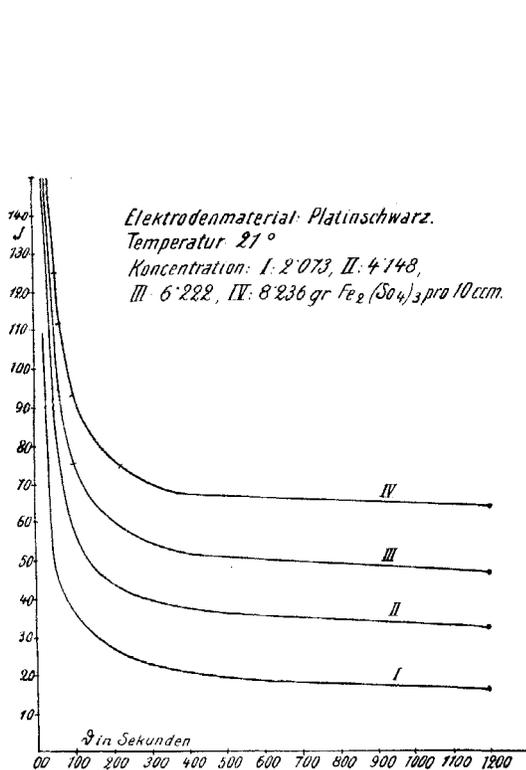


Fig. 6.

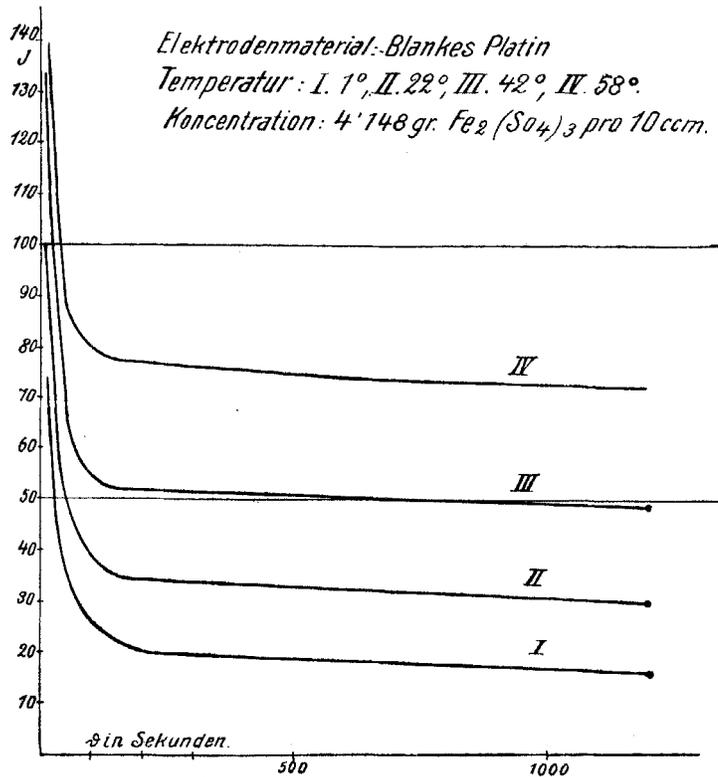


Fig. 7.

2. Versuche mit Ferrosalzen.

c) Eisenammoniumsulfat
(Mohrsches Salz).

Versuche, die mit Ferri- und Ferrosulfaten angestellt wurden, ergaben die gleichen Resultate wie die mit Eisenalaun und Mohrschem Salz. Daraus geht hervor, dass die Anwesenheit von $(NH_4)_2SO_4$ keinen Einfluss auf die Oxydations- und Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse von Eisensalzlösungen ausübt.

C) Diskussion der Resultate.

Diffusion.

Es ergibt sich, dass innerhalb einer Konzentration die theoretisch abgeleitete Formel $i\sqrt{t} = \text{konst.} \cdot C$ (vergl. S. 7).

gültig ist. Da diese Konstante proportional der Quadratwurzel aus der Diffusionskonstante ist (vergl. Gleichung 6), so können wir aus deren Aenderung den Einfluss von verschiedenen Faktoren auf die Diffusionskonstante selbst ermitteln.

Einfluss der Temperatur.

Angenommen die Ueberführungszahl des Ferriionso,6, so ergeben sich aus der Gleichung (1) folgende Diffusionskonstanten für $Fe_2(SO_4)_3$ ($C_0 = 0,0415$ pro 1 ccm):

$$\begin{array}{ll} x_{10} : 258,6 \cdot 10^{-4} & \text{---} \\ x_{22} : 410,2 \cdot 10^{-4} & 7,0 \cdot 10^{-4} (36,9) \\ x_{42} : 632,1 \cdot 10^{-4} & 9,3 \cdot 10^{-4} (27,8) \\ x_{58} : 994,8 \cdot 10^{-4} & 12,9 \cdot 10^{-4} (20,0) \end{array}$$

Die in Klammer stehenden Zahlen geben die Temperatur an, welche zur Verdoppelung von x_1 nötig ist. Diese Zahlen, sowie die Temperaturkoeffizienten zeigen, dass mit der Erhöhung der Temperatur die Diffusionskonstante nicht linear, sondern schneller zunimmt. Das gleiche Verhalten zeigen die anderen Konzentrationen von Eisenalaun und auch das Ferroammoniumsulfat. Dieses Ergebnis stimmt übrigens auch mit den Untersuchungen von F. Voigtländer¹⁾ überein.

Einfluss der Konzentration.

Die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Konzentration zeigt sich bei den verschiedenen Eisensalzen verschieden. Während für $FeCl_3$ fast proportional der Konzentration, nimmt sie für Eisenalaun und Ferroammoniumsulfat mit der Konzentration rasch ab. Es ergibt sich gleichzeitig die interessante Tatsache, dass bei äquivalenten (in Bezug von Fe) Lösungen von Ferri- und Ferroammoniumsulfat für gleiche Temperaturen und Stromstärken nach gleicher Zeit Gasabscheidung beobachtet wird,

mit anderen Worten, dass die Ferri- und Ferroionen dasselbe Diffusionsvermögen haben. Fast das gleiche Resultat ergibt sich bei Grahams¹⁾ Versuchen, welcher die Diffusion von Ferri- und Ferrocyankalium untersucht hat. Hingegen ist dies nicht der Fall bei solchen Lösungen von $Fe_2(SO_4)_3$ und $FeCl_3$. Die folgenden Tabellen stellen die Abhängigkeit der Konstante $i\sqrt{t}$ von der Konzentration dar.

Tabelle 16.

Eisenalaun.

Temperatur in Grad	Konzentration pro 100 ccm			
	2,073 g $Fe_2(SO_4)_3$	4,147 g $Fe_2(SO_4)_3$	6,222 g $Fe_2(SO_4)_3$	8,294 g $Fe_2(SO_4)_3$
	$i\sqrt{t}/C = \text{konst.}$			
1	70,70	63,13	54,91	53,53
22	93,10	86,86	81,12	81,46
42	123,0	110,2	104,6	—
58	150,7	136,0	125,8	—

Tabelle 17.

Ferrichlorid.

Temperatur in Grad	Konzentration pro 100 ccm		
	2,068 g	4,137 g	8,274
	$i\sqrt{t}/C = \text{konst.}$		
20	121,4	116,3	114,3

Tabelle 18.

Ferroammoniumsulfat.

Temperatur in Grad	Konzentration pro 100 ccm			
	1,452 g $FeSO_4$	2,905 g $FeSO_4$	4,357 g $FeSO_4$	5,810 g $FeSO_4$
	$i\sqrt{t}/C = \text{konst.}$			
1	114,0	93,46	87,65	82,96
21	147,3	129,4	118,2	110,2
42	186,3	166,0	159,2	—
58	216,9	198,4	183,6	175,2

Einfluss des Elektrodenmaterials.

Die meisten der oben angegebenen Versuche wurden auch mit Iridium, vergoldeter und teilweise mit versilberter Elektrode wiederholt. Die Resultate entsprachen denen mit blankem Platin. Dagegen nimmt Platinschwarz eine Ausnahmestellung ein. Wie zu erwarten war, zeigte sich die Menge der die Elektrodenoberfläche unmittelbar berührende Depolarisationsmenge, bei gleichen Dimensionen für platinirtes Platin grösser, infolgedessen war auch die Konstante $i\sqrt{t}$ grösser. Mit Verminderung der Stromstärke und Vergrößerung der Zeit nimmt die Konstante aber ab, weil von da ab nur die Fläche der normalen Projektion für die Diffusion in Frage kommt.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 316 bis 335 (1889).

1) Lieb. Ann. d. Chemie 77, 56 bis 89 und 129 bis 160 (1851).

Konvektion.

Wie im theoretischen Teil erwähnt wurde, kann aus der Abweichung von der Formel $i\sqrt{\beta} = \text{konst.}$, sowie aus der Grösse von $i_{\text{limes}/C}$ auf den Betrag der Konvektion geschlossen werden.

Die Versuche ergeben einen um so stärker hervortretenden Einfluss der Konvektion, je konzentrierter und je wärmer die Lösung ist. Dieses qualitative Resultat ist durch die verminderte innere Reibung, sowie vergrösserte Dichtedifferenz erklärlich.

Für i_{limes} ergaben theoretische Betrachtungen eine Proportionalität mit der Konzentration des elektrolysierten Salzes. Diese Vermutung wird durch folgende Tabellen bestätigt:

Tabelle 19.
Eisenaalaun.

Temperatur in Grad	Konzentration				pro 100 ccm Elektrodenmaterial
	2,073 g $Fe_2(SO_4)_3$	4,147 g $Fe_2(SO_4)_3$	6,222 g $Fe_2(SO_4)_3$	8,294 g $Fe_2(SO_4)_3$	
	$i_{\text{limes}/C}$				
1	3,6	3,98	3,86	4,16	Blankes Platin $\omega = 9 \text{ qcm.}$
22	6,75	7,21	6,83	8,07	
42	11,9	11,81	11,57	—	Platin schwarz.
58	14,96	17,39	16,87	16,75	
21	7,72	7,72	7,72	7,72	

Tabelle 20.
Ferroammoniumsulfat.

Temperatur in Grad	Konzentration pro 100 ccm				Elektrodenmaterial
	1,452 g $FeSO_4$	2,905 g $FeSO_4$	4,357 g $FeSO_4$	5,810 g $FeSO_4$	
	$i_{\text{limes}/C}$				
1	5,522	5,522	5,738	5,336	Blankes Platin.
21	8,953	9,810	9,869	9,686	
42	15,512	15,84	15,38	—	Platin schwarz.
58	21,135	21,00	29,84	—	
20	9,991	10,33	94,11	96,87	

Tabelle 21.
Ferrichlorid.

Temperatur in Grad	Konzentration pro 100 ccm			Elektrodenmaterial
	2,068 g	4,137 g	8,274 g	
	$i_{\text{limes}/C}$			
20	9,429	10,39	11,24	Blankes Platin.

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass die Konstante $i_{\text{limes}/C}$ sich in der Grenze der Versuchsfehler gut bewährt. Ihre in geringem Maasse vorhandene Tendenz, mit der Konzen-

tration zu steigen, ist wohl auf vergrösserte Dichtedifferenz und mithin verstärkte Rührung zurückzuführen (vergl. Fussnote S. 9). Wie zu erwarten, steigt $i_{\text{limes}/C}$ mit der Temperatur, was teils auf vergrösserte Diffusionsgeschwindigkeit, teils auf Verminderung der inneren Reibung zu schieben ist. Für Platinschwarz bewährte sich diese Konstante noch besser und, wie zu erwarten war, näherte sich ihr Wert fast vollständig dem des blanken Platins¹⁾.

Hauptergebnisse.

Es wurde die elektrolytische Reduktion und Oxydation von Eisenaalaun, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, Mohrschem Salz und $FeSO_4$ untersucht. Durch zahlreiche Versuche ergab sich:

1. Dass die E. K. während der Elektrolyse eine Funktion der Zeit ist und sich bis zu einem gewissen Grade aus der Petersschen Formel für die E. K. und der Formel Sands für die Aenderung der Konzentration während der Elektrolyse, ableiten lässt.

2. Dass die Sandsche Methode eine Trennung der Konvektion von der Diffusion erlaubt.

3. Dass für die Diffusion in diesem Falle die Gleichung von Sand und für die Konvektion die Gleichung $i_{\text{limes}/C} = \text{Konst.}$ gültig sind.

4. Es ist höchst wahrscheinlich, dass die Oxydations- und Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse von Eisensalzlösungen im wesentlichen nur durch Diffusion geregelt wird. Weitere Untersuchungen, welche ich mit anderen Depolarisatoren anzustellen beabsichtige, werden, wie ich vermute, zur weiteren Klärung dieser Frage beitragen.

Zum Schluss sei es mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. R. Luther für das lebhafteste Interesse und für die zahlreichen Ratschläge und Anregungen, mit welchen er mich bei meiner Arbeit unterstützte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut,
11. August 1905.

(Eingegangen: 1. Oktober.)

1) Bei einigen Versuchen mit grosser Konzentration und hoher Temperatur habe ich mit blankem Platin folgende Anomalie beobachtet: Die Gasabscheidung trat bei einer Stromstärke ein, welche viel geringer war als die erwartete. Bei Verminderung und Erhöhung derselben konnte ich keine reproduzierbaren Resultate mehr bekommen. Auch das Kochen der Elektrode mit Säuren und Basen, sowie die Veränderung der Elektrode haben nicht geholfen. Es scheinen unter diesen Verhältnissen die Lösungen von Ferri- und Ferroammoniumsulfat eine Veränderung erlitten zu haben, weil neue Lösungen ein normales Verhalten zeigten.