

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 26.

1. *Elektrochemisches Äquivalent und Temperatur;*
von Friedrich Kohlrausch
und Rudolf H. Weber.

Der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Auszuge mitgeteilt
am 15. November 1907. Vgl. Verhandlungen 1907. p. 681.

Ausgeführt mit Mitteln der Jagor-Stiftung in Berlin.

Die fundamentale Frage, ob das Faraday-Webersche elektrochemische Äquivalent, der Quotient aus Ionenäquivalent und der an dieses gebundenen Elektrizitätsmenge, eine unveränderliche Naturkonstante ist, konnte man bezüglich eines etwaigen Einflusses der Stromdichte, der Wertigkeit der Ionen und der Temperatur aufwerfen. Die Unabhängigkeit von der Stromdichte darf wohl innerhalb weiter Grenzen durch zahlreiche Versuche, u. a. von Quincke, als genügend nachgewiesen gelten. Daß zweitens die Wertigkeit der Ionen ohne merkliche Einwirkung zu sein scheint, wurde kürzlich noch für zwei, je aus ein- oder zweiwertigen Ionen bestehende Salze, Silbernitrat und Kupfersulfat, aus sehr genauen Messungen von Richards, Collins und Heimrod gefolgert. Aufklärungsbedürftig bleiben freilich noch manche, besonders an mehrwertigen Ionen beobachtete Erscheinungen bei dem Stromübergang zwischen ungleich verdünnten Lösungen.

Daß die dritte mögliche, nicht von vornherein zu beurteilende Abhängigkeit, nämlich von der Temperatur, nicht erheblich sein kann, folgte schon aus Faradays eigenen Beobachtungen an geschmolzenen und gelösten Salzen; auch würde ein grober Einfluß in den unzähligen Fällen, wo Lösungen ungleicher Temperatur zusammenstoßend elektrolysiert wurden, längst erkannt worden sein. Die erste, und lange Zeit einzige auf diesen Punkt gerichtete feinere Untersuchung verdanken wir Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick, welche gelegentlich ihrer großen silbervoltametrischen Arbeit vergleichende Mes-

sungen bei 4° und 50° ausführten.¹⁾ Der damals gefundene Temperaturkoeffizient von rund $+1/_{100\,000}$ wurde noch in neuester Zeit als eine bei genauen Beobachtungen zu berücksichtigende Zahl angenommen.²⁾

Die neulich (seit der Ausführung und der früheren Veröffentlichung unserer Beobachtungen) kurz mitgeteilten Resultate des National Physical Laboratory³⁾ haben aber am Silvervoltmeter diesen Einfluß der Temperatur nicht bestätigt.

Die Elektrolyse des Silbernitrats gilt, wohl mit Recht, als das zuverlässigste voltametrische Mittel. Eine, stellenweise recht scharfe Kritik, welche dem Vorgange eine Zeitlang zu Teil wurde, seitdem nämlich die umsichtigen Untersuchungen der Herren Schuster und Crossley auf eine früher nicht bemerkte Fehlerquelle hingewiesen hatten, darf jetzt als eine übertriebene bezeichnet werden. Immerhin ist jene Fehlerquelle von Anderen bestätigt worden⁴⁾ und noch nicht völlig aufgeklärt; jedenfalls läßt sich nicht sicher sagen, wie sie in verschiedenen Temperaturen wirkt. Die beiden genannten Messungen, jede von Beobachtern herrührend, die an Sorgfalt und Erfahrung in der Messung schwerlich übertroffen werden können, haben zu widersprechenden Ergebnissen geführt. Man ist also nicht sicher, ob kleine Variationen, die man etwa findet, nicht mit den Fehlerquellen zusammenhängen, und ist folglich auch nicht sicher darüber, ob Änderungen, die unter einwurfsfreien Bedingungen hätten eintreten sollen, nicht vielleicht durch die Fehlerquellen verdeckt worden sind.

Wir versuchen die Frage mit anderen Mitteln zu beantworten.

Zuvor sind aber noch die, durch ein interessantes Verfahren von den Herren Th. W. Richards und W. N. Stull⁵⁾

1) Lord Rayleigh u. Mrs. Sidgwick, Phil. Trans. 2. p. 457. 1884. Auch Richards, Collins und Heimrod (Zeitschr. f. physik. Chem. 32. p. 343. 1900) fanden früher Änderungen von gleicher Ordnungsgröße.

2) Verhandl. d. Intern. Konferenz üb. Elektr. Einh., Berlin 1906, p. 22.

3) Proc. Roy. Soc. A. 80. p. 78. 1907. (Anm. bei d. Korr.: auch Phil. Trans. A. 207. p. 569. 1908; daselbst s. auch weitere Literatur.)

4) Unter Anderen von Myers, Kahle, Richards, van Dijk, Bose, während sie sich bei den Messungen des National Laboratory, wenn überhaupt, doch in kleinem Maße zeigte.

5) Th. W. Richards u. W. N. Stull, Zeitschr. f. physik. Chem. 42. p. 621. 1903.

gewonnenen Resultate hervorzuheben, die wir bei der früheren Veröffentlichung leider übersehen hatten. Diese Versuche haben den Vorzug, ein viel größeres Temperaturintervall als das mit dem gewöhnlichen Silbervoltmeter verfügbare zu umfassen, indem nämlich eine wässrige Silbernitratlösung von Zimmertemperatur mit einem geschmolzenen Gemisch äquivalenter Mengen von Kalium- und Natriumnitrat und 10 Proz. Silbernitrat bei 250° verglichen wurde. Es sind also nicht zwei gleiche Prozesse bei verschiedener Temperatur ausgeführt worden, sondern das durch die elektrolytische Wanderung von Ag und NO₃ in wässriger Lösung entstandene Produkt wurde mit der Silbermenge verglichen, die sich aus dem direkt vom Strom abgeschiedenen Silber und den Silbermengen zusammensetzt, welche durch die an die Elektrode gelangenden Ionen K und Na reduziert werden.

Als interessantes Resultat ergab sich, daß die Niederschläge, nachdem sie wegen der, analytisch ermittelten Einschlußmengen korrigiert worden waren, in beiden Voltametern bis auf einige Hundertel Milligramm gleich gefunden wurden, bei 1,1 g Gesamtniederschlag nämlich mit einem mittleren Überschuß von nur $\frac{1}{30}$ mg in der geschmolzenen Mischung. Vorausgesetzt, daß das elektrolytisch gewanderte Kalium und Natrium an der Elektrode durch die genau äquivalente Silbermenge ersetzt worden ist und ferner, daß den Einzelprozessen ein und derselbe Temperaturkoeffizient zukommt, berechnet sich dieser auf $1/(5 \cdot 10^6)$, d. h. er liegt innerhalb der Grenze der Versuchsfehler.

1. Elektrochemisches Äquivalent und Konstitution der Elektrizität und des Körperatoms.

Eine Inkonstanz des elektrochemischen Äquivalentes würde die Frage im Gefolge haben, in welcher Weise die stöchiometrischen Äquivalentzahlen an der Veränderlichkeit teilnehmen.

Ein variables elektrochemisches Äquivalent bedeutet ein variables Verhältnis der Masse eines chemischen Äquivalentes (bei einwertigen Elementen des Atoms) zur Valenzladung. Ins einzelne ausgeführt sind nun verschiedene Vorstellungen möglich. Die beiden einfachsten würden sein: 1. die Masse des Atoms

bleibt konstant, aber die Valenzladung ändert sich mit der Temperatur; oder 2. die Valenzladung ist unveränderlich, aber die Masse des Atoms hängt von der Temperatur ab. Trifft die Änderung alle Ionen in gleichem Verhältnis, so führen bei der Elektrolyse beide Annahmen zum gleichen Resultat: Das elektrochemische Äquivalent hat einen für alle Elektrolyte gleichen Temperaturkoeffizienten; das Faradaysche Gesetz bleibt in jeder Temperatur bestehen. Das *relative* Atom- oder Äquivalentgewicht ist temperaturunabhängig; eine in beliebiger Temperatur gesättigte chemische Verbindung bleibt, insofern ihre Teile stets dieselbe Temperatur haben, in allen Temperaturen gesättigt.

Andersartige Schlüsse ergeben sich, wenn die Veränderlichkeit nach den chemischen Elementen oder Ionen individualisiert ist. Dann läßt die Annahme Nr. 1 das Faradaysche Gesetz höchstens bei einer bestimmten Temperatur als ein streng gültiges zu, während Nr. 2 zu der Folgerung führt, daß die Äquivalentverhältnisse mit der Temperatur variabel sind und daß eine chemische Verbindung von bestimmtem Massenverhältnis im allgemeinen nur bei einer bestimmten Temperatur gesättigt ist. Das wären Schlüsse von weittragendem Inhalt.

Aber auch, wenn man den gemeinschaftlichen Temperaturkoeffizienten für alle Elektrolyte festhält, bleiben die Folgen tief einschneidend. Die eine Alternative, daß das chemische Atomgewicht der Elemente sich ändere, muß von der alten Vorstellung der Atome unbedingt abgelehnt werden. Der elektrischen Theorie der Materie freilich wird sie nicht von vornherein widersinnig erscheinen.

Dagegen wird die letztere Theorie nun, insofern sie das konstante elektrochemische Äquivalent als einen der wichtigsten Ausgangspunkte für die Hypothese des elektrischen Elementarquantums benutzt, welche sich anschickt, die Grundvorstellungen über die Natur zu beherrschen, die Vorstellung ablehnen müssen, daß die Valenzladung variere; denn dem Elementarquantum wird seine charakteristische Eigenschaft entzogen, wenn seine Größe veränderlich ist.

In jedem Falle erscheint der Satz von der Konstanz des elektrochemischen Äquivalentes als ein Fundament unserer

Naturanschauungen und — mit den Worten Bessels bei seinen Pendeluntersuchungen zu reden — „es wird immer ein Interesse haben, die Wahrheit des Satzes so scharf zu prüfen, wie die Hilfsmittel jeder Zeit erlauben“.

2. Verfahren. Allgemeines; die ersten Versuche.

Unsere Beobachtungen beziehen sich nicht auf Elektroden, sondern auf die Übergangsstelle eines Stromes zwischen ungleich warmen Strecken einer Lösung. Eine solche Stelle wirkt für die *Differenz* der auf der warmen und auf der kalten Seite mit dem Strom wandernden Ionen ähnlich wie eine Elektrode¹⁾; ein beiderseitiger Unterschied des elektrochemischen Äquivalentes \mathcal{E} muß sich im Freiwerden eines Ions äußern, nämlich des positiven, falls \mathcal{E} in der Stromrichtung abnimmt, und umgekehrt. Das Abscheiden ist hier aber nicht mit einem Freiwerden von Elektrizität verbunden; die vermöge eines Wechsels von \mathcal{E} überflüssig werdenden wandernden Körper würden als gewöhnliche Massen abgeschieden werden.

Für die Einzelfälle ist folgendes anzunehmen. Von den *Kationen* würden wasserbeständige Metalle als solche sichtbar werden. In unseren Beispielen (NaNO_3 , NaClO_3 , KJ , KBr) müßten durch freiwerdendes Alkalimetall OH -Verbindungen entstehen und alkalische Reaktion bewirken. Von den *Anionen* NO_3 und ClO_3 ist zu erwarten, daß sie durch ihr Freiwerden im Wasser zu saurer Reaktion führen würden. — Der bei den Umsetzungen freiwerdende Wasserstoff oder Sauerstoff würde, wenn in hinreichender Menge entwickelt, als Gas sichtbar werden; vom Sauerstoff wäre vielleicht ein Angriff auf die anwesenden organischen Stoffe zu vermuten. *Die gebildeten Alkalien oder Säuren würden an der Stromwanderung teilnehmen.*

Anders liegen die Verhältnisse für freiwerdendes *Jod*, welches ja schon in einer gewöhnlichen wässerigen Jodkaliumlösung wesentlich als solches ausgeschieden wird und an der Elektrolyse nicht weiter teilnimmt. In Gegenwart von Amylum,

1) Mit eingeschobenen Metallelektroden würden Anordnungen möglich sein, welche die Differenz durch Wägung bestimmen lassen, wenn man ein edles Metall hätte, bei dem der Kathoden- und der Anodenvorgang ineinander umkehrbar verlaufen, was beim Silber bekanntlich nicht der Fall ist.

wie bei uns, bildet es Jodamylum und darf dann als liegen bleibend angenommen werden, was für die Empfindlichkeit der Reaktion von Bedeutung ist. *Brom* endlich mag einesteils Bromamylum entstehen lassen, andernteils etwas Farbstoff zerstören und vielleicht ein wenig Bromwasserstoff bilden.

Als Reagenzien auf die Vorgänge dienten Farbindikatoren. Man beobachtete gleichzeitig an je einer Übergangsstelle des Stromes von kalt zu warm und von warm zu kalt.

Erste Versuche. Hierüber werde kurz berichtet. Die Versuche wurden noch in der Erwartung eines Temperaturkoeffizienten von der Ordnung des von Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick gefundenen begonnen.

Die zu elektrolysierende Lösung befand sich in einem W-förmigen Rohr, dessen mittlere Schenkel in der oberen Hälfte verengt sind. Diese oberen Teile erhitzen sich durch den Strom. Die Elektroden sitzen in den Seitenschenkeln. Mochte nun aber das Ganze in Luft stehen oder mochten die unteren, weiteren Teile durch ein Bad gekühlt werden, in beiden Fällen entstanden (erkannt an der Wanderung von zugesetzten Färbungsmitteln) Strömungen in der Flüssigkeit, welche die Grenzschichten so stark vermischten, daß die aus der Veränderlichkeit des elektrochemischen Äquivalentes zu erwartende kleine Reaktion erheblich gestört werden mußte. Bei langer Stromdauer führten die Strömungen sogar Elektrodenprodukte bis an die kritischen Schichten.

Da wegen der schlechten Wärmeleitung der Lösungen der Wärmeaustausch mit den Wänden wesentlich durch Strömungen erfolgen muß, so war dieses Hindernis vorauszusehen; es war aber nicht so stark erwartet worden. Besserung ließe sich wohl schaffen entweder mittels Verringern der Wärmeabgabe nach außen durch Umgeben der erhitzten Strecke mit einem Vakuum, oder vielleicht dadurch, daß man auf die elektrische Heizung verzichtend, also mit schwachem Strom arbeitend, den Temperatursprung durch Bäder von Dampf und Eis bewirkte. Solche Anordnungen wurden allerdings hergestellt¹⁾, dann aber nicht in Gebrauch genommen, da man

1) Die Glaswerkstätte von Kobe in Marburg leistete bei der Anfertigung der Glasapparate vortreffliche Dienste.

schon bei den früheren Versuchen auf die Vermutung gekommen war, daß der etwaige Temperaturkoeffizient des elektrochemischen Äquivalentes erheblich unter dem erwarteten Werte liege, so daß auch nach der Verbesserung seine Größe sich mit solchen Mitteln nicht hätte bestimmen lassen. Es war demnach vorerst zu suchen, ob überhaupt eine Reaktion eintrat; zu diesem Zweck wurden die Strömungen durch Gelatinieren der Lösung ausgeschlossen.

Bleibt jede Reaktion aus — wie die Erfahrung später ergab —, so ist gegen die Einführung von Gelatinierungsmitteln kaum etwas einzuwenden. Denn wenn solche vielleicht die genaue quantitative Deutung einer Reaktion erschwert haben würden, so enthalten sie bei bloß negativen Resultaten keine ersichtliche Fehlerquelle. Die Gelatinierungsmittel geben, gereinigt, schließlich an Wasser so wenige leitende Teile ab, daß diese den starken Salzlösungen der Versuche gegenüber nicht in Betracht kommen. Daß die nach dem Gelatinieren in der Lösung ruhig liegenden, nicht leitenden festen Teile den Ionentransport nicht wesentlich ändern, kann man aus der von Lodge zuerst und seitdem vielfach gebrauchten direkten Methode der Messung von Überföhrgeschwindigkeiten schließen, die auch in versteiften Lösungen nahe richtige Resultate geliefert hat.

3. Theorie des Vorganges.

Ein Elektrolyt bestehe aus zwei aneinanderstoßenden Gebieten von den Temperaturen θ und θ' , durch deren Trennungsschicht ein Strom J von θ' zu θ fließe. Das elektrochemische Äquivalent — definiert als die Summe der vom Strome 1 in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt geföhrten Gramm-äquivalente — habe beiderseitig die Werte \mathfrak{E}' und \mathfrak{E} ; für das Überföhrverhältnis des Anions gelte, nach Hittorfs Bezeichnung, der Wert n' bzw. n , also für das Kation $1-n'$ bzw. $1-n$.

Hiernach treten in der Zeit t an die Trennungsschicht heran die Anzahl Äquivalente

	des Anions	des Kations
aus dem Gebiete θ'	$-Jt\mathfrak{E}'n'$	$+Jt\mathfrak{E}'(1-n')$,
aus dem Gebiete θ	$+Jt\mathfrak{E}n$	$-Jt\mathfrak{E}(1-n)$,
zusammen also	$Jt[\mathfrak{E}n - \mathfrak{E}'n']$	$Jt[(\mathfrak{E}n - \mathfrak{E}'n') + (\mathfrak{E}' - \mathfrak{E})]$.

Die Gesamtwirkung besteht demnach aus einer Zunahme um

(1a) $Jt(\mathcal{E}' - \mathcal{E})$ Äquivalente des Kations,
und um

(1b) $Jt(\mathcal{E}'' - \mathcal{E}'')$ Salzäquivalente.

Ist $\mathcal{E}' < \mathcal{E}$, so bedeutet Gleichung (1a) eine Zunahme des Anions.

Ungleichheit der beiderseitigen Überführverhältnisse bewirkt also in der Grenzschicht nur eine Änderung des Salzquantums, aber niemals eine Ausscheidung eines einzelnen Ions, was schon bei einer anderen Frage früher betont wurde.¹⁾

Eine Unsymmetrie des elektrochemischen Äquivalentes hingegen durchbricht nach Gleichung (1a) den sonst im Innern von Lösungen herrschenden Grundsatz, indem sie sich in der Ausscheidung eines Ions äußert, und zwar ist dieser, uns interessierende Teil der Wirkung (ebenso wie die Ausscheidung an einer Elektrode) unabhängig von dem Wanderungsquotienten.

Das Ausbleiben der Reaktion würde beweisen, daß $\mathcal{E}' = \mathcal{E}$ ist.

4. Anpassung der Theorie an die Versuche.

Der Wechsel von \mathcal{E} findet in Wirklichkeit nicht sprungweise, sondern stetig in einem Übergangsgebiete der Temperatur statt. Man sieht ohne weiteres, daß die Ausdrücke (1) dann die Zunahmen innerhalb einer beliebigen Strecke darstellen, wenn \mathcal{E}' und \mathcal{E} usw. an der Ein- und Austrittsstelle des Stromes gelten.

Für die Strecke zwischen den Punkten x und $x+dx$ einer nach der Richtung der elektrolysierten Säule gelegten Abszissenachse x gilt also das folgende, wobei angenommen werde, das Kation trete bei $x+dx$ ein, d. h. *der Strom fließe nach negativem x* ; seine Stärke sei J , der Querschnitt q .

I. Wenn das ausgeschiedene Ion nicht mit dem Strom wandert

Infolge der Veränderlichkeit von \mathcal{E} nach x wird in der Zeit dt innerhalb dx gemäß dem Ausdruck (1a) überschüssig die Menge $Jdt(\partial \mathcal{E}/\partial x)dx$, und zwar Kation, wenn der Ausdruck positiv ist, und umgekehrt. Division durch das Volum-

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 210. 1885.

element $q dx$ gibt die Konzentrationszunahme des Ions, welche mit $d\sigma$, bezeichnet werde. Hiernach kommt

$$(I) \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_I = + \frac{J}{q} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x}.$$

II. Wenn das sich ausscheidende Ion mit dem Wasser einen neuen Elektrolyt bildet.

Dann geht gleichzeitig eine zweite Konzentrationsänderung $(\partial \sigma / \partial t)_{II}$ durch Ionenwanderung vor sich. Um der Anschaulichkeit willen werde $\partial \mathfrak{E} / \partial x$ positiv angenommen, so daß tatsächlich Kation überschüssig wird; als Beispiel mag eine Lösung von NaNO_3 gedacht werden, in welcher also als Produkt der Abscheidung NaOH auftritt.

Es wandern jetzt in der Lösung: Na nach abnehmendem, NO_3 sowie OH nach wachsendem x ; die Ionenbeweglichkeiten mögen bzw. a , r und s heißen. Die Konzentrationen seien η für NaNO_3 und σ für NaOH . Dann gilt für die durch Wanderung entstehende Konzentrationsänderung von σ , wenn κ das Leitvermögen der Lösung bezeichnet¹⁾:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_{II} = - \frac{J}{q} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{s \sigma}{\kappa} \right).$$

Wir vernachlässigen den als relativ sehr klein vorausgesetzten Teil des Leitvermögens κ , welcher von dem gebildeten NaOH herrührt. Dann würde, wenn wir die Konzentration η , so wie l. c. geschehen ist, nach elektrochemischen Äquivalenten zählen würden, $\kappa = (a + r) \eta$ sein; vgl. l. c. p. 213, Gleichung (5). Da wir aber hier, wo die Veränderlichkeit des elektrochemischen Äquivalentes \mathfrak{E} zur Untersuchung steht, η nach gewöhnlichen Massenäquivalenten zählen mußten, so wird

$$\kappa = (a + r) \frac{\eta}{\mathfrak{E}}$$

und man erhält also:

$$(II) \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_{II} = - \frac{J}{q} \frac{\partial}{\partial x} \left(\mathfrak{E} \frac{s}{a + r} \frac{\sigma}{\eta} \right).$$

1) Vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 62. p. 224 (Gl. 20). 1897. Der daselbst gebrauchten Stromdichte i entspricht hier J/q ; die Umkehrung des Vorzeichens rührt davon her, daß wir die Stromrichtung nach fallendem x eingeführt haben.

Die Gesamtänderung von σ stellt sich demnach durch Addition der Ausdrücke (I) und (II) dar in der Differentialgleichung

$$(2) \quad \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{J}{q} \frac{\partial}{\partial x} \left(\mathfrak{E} - \mathfrak{E} \frac{s}{a+r} \frac{\sigma}{\eta} \right).$$

\mathfrak{E} ist bei uns eine durch die Temperaturen längs der x -Achse bestimmte Funktion. Wir wollen diese Temperaturen zeitlich konstant halten, dann wird \mathfrak{E} also eine reine Funktion von x .

Stationärer Zustand. Nach Gleichung (2) ist eine Verteilung von σ , die der Bedingung genügt

$$\mathfrak{E} - \mathfrak{E} \frac{s}{a+r} \frac{\sigma}{\eta} = \text{const.}_x,$$

zeitlich stationär. Gilt dann an einem Punkte, wo $\sigma=0$ bleibt, $\mathfrak{E}=\mathfrak{E}_0$, so wird $\text{const.}=\mathfrak{E}_0$ und es entsteht für den stationären Zustand die einfache, den Querschnitt und die Stromstärke nicht mehr enthaltende Beziehung

$$(3) \quad \sigma = \frac{\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0}{\mathfrak{E}} \frac{a+r}{s} \eta.$$

Integration der Gleichung (2): Wir führen zu diesem Zwecke die folgenden Vereinfachungen ein. In dem Faktor des selbst sehr klein bleibenden σ werden die Änderungen, denen \mathfrak{E} mit dem Orte und η [nach Gleichung (1b), p. 416] mit der Zeit unterliegt, als gegen \mathfrak{E} und η selbst sehr klein vernachlässigt; wir schreiben in diesem Faktor $\mathfrak{E}=\mathfrak{E}_0$. Ferner behandeln wir den Quotienten der Beweglichkeiten $(a+r)/s$, der ja im allgemeinen von der Temperatur abhängt, einstweilen als konstant, so daß der ganze Faktor von σ als Konstante erscheint. Bezeichnen wir diesen Faktor

$$(4) \quad \mathfrak{E}_0 \frac{s}{a+r} \frac{1}{\eta} = P,$$

so wird nun die Differentialgleichung (2) dargestellt durch

$$(5) \quad \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{J}{q} \frac{\partial}{\partial x} (\mathfrak{E} - P \sigma).$$

Das Integral dieser Gleichung wird nach Jacobi erhalten¹⁾

$$(6) \quad \sigma - \frac{1}{P} \mathfrak{E} = F \left(x - P \frac{Jt}{q} \right),$$

1) Vgl. z. B. H. Weber, Partielle Differentialgleichungen I. p. 149.

wo σ und \mathfrak{E} für den Punkt x gelten. Die Form der willkürlichen Funktion F bestimmt sich aus dem Anfangszustande folgendermaßen. Bei Beginn des Versuches, $t=0$, ist $\sigma=0$. Also wird $F(x) = -(1/P)\mathfrak{E}_{(x)}$, wo der Index ausdrücken soll, daß \mathfrak{E} sich auf den Punkt x bezieht. Folglich ist

$$F\left(x - P \frac{Jt}{q}\right) = -\frac{1}{P} \mathfrak{E}_{\left(x - P \frac{Jt}{q}\right)},$$

also

$$(7) \quad \sigma = \frac{1}{P} \left[\mathfrak{E}_{(x)} - \mathfrak{E}_{\left(x - P \frac{Jt}{q}\right)} \right].$$

Diese Form des Integrals deutet sich in folgender einfacher Weise. Die nach der Stromdauer t entstandene Dichtigkeit σ des Ions, welches durch eine örtliche Verschiedenheit des elektrochemischen Äquivalentes \mathfrak{E} ausgeschieden und seitdem mit dem Strome gewandert ist, wird für einen beliebigen Ort x dadurch gefunden, daß man die Differenz zwischen \mathfrak{E} an diesem und an dem um $P(Jt/q)$ zurückliegenden Orte durch P dividiert. Die Konstante P ist $= \mathfrak{E}_0 \frac{s}{a+r} \frac{1}{\eta}$, wo \mathfrak{E}_0 das gewöhnliche elektrochemische Äquivalent, η die Konzentration der Versuchslösung, a und r bzw. s die elektrolytischen Beweglichkeiten der Ionen dieser Lösung bzw. des aus dem Lösungsmittel entnommenen neuen Ions bedeuten.

Ist der Strom nicht konstant, so ersetzt man Jt durch $\int J dt$.

Die Ableitung wurde an einen bestimmten Vorgang (das Freiwerden von Alkali) angeschlossen; man übersieht jedoch, daß sie, auf einen Fall angewendet, wo umgekehrt ein überschüssig werdendes Säureradikal mit dem Wasser eine Säure bildet, zum gleichen Endresultat führt. Im früheren Falle bedeutet s die Beweglichkeit von OH, im letzteren die von H.

Den quantitativen Folgerungen aus unseren Versuchen ist diese Form des Resultates besonders günstig, denn aus ihr können wir, ohne daß über die absolute Größe der Veränderlichkeit von \mathfrak{E} etwas bekannt zu sein braucht, sofort die relative Verteilung der Konzentration unserer hypothetischen Neubildung ableiten und vor allem berechnen, wann an einem Punkte die Konzentration der neuen Ionen den stationären Zustand erreicht hat. Diese Frage beantwortet sich aus Gleichung (7) und der daraus abgeleiteten Regel offenbar dahin, daß jener Punkt von dem nächsten Punkte, dessen beharr-

licher Zustand bekannt ist, nicht weiter entfernt sein darf als um die Strecke

$$(8) \quad L = \mathfrak{E}_0 \frac{s}{a+r} \frac{1}{\eta} \frac{Jt}{q}.$$

Es wird sich zeigen, daß diese Strecke bei allen Versuchen das ganze interessierende Gebiet umfaßte, daß also auf die Beurteilung des Versuches die einfache, für den stationären Zustand geltende Gleichung (3) Anwendung findet.

5. Anordnung der Elektrolyse.

Die Gefäße. Ohne die neueren Jenaer Gläser würden die Versuche gescheitert sein, denn die anfangs gebrauchte Glasorte, so wie sie zu chemischen Zwecken zu dienen pflegt, erwies sich den Erwärmungen gegenüber nicht dauerhaft genug, indem sie die Indikatorfarbe beeinflusste. Vorzüglich aber bewährte sich das Borosilikatglas Nr. 59 von Schott und Genossen, nachdem es zuvor längere Zeit mit heißem Wasser behandelt worden war und hierdurch die Eigenschaft verloren hatte, Lackmuspapier bei langdauerndem Erwärmen, wohl durch Abgabe von Borsäure, ein wenig zu röten.

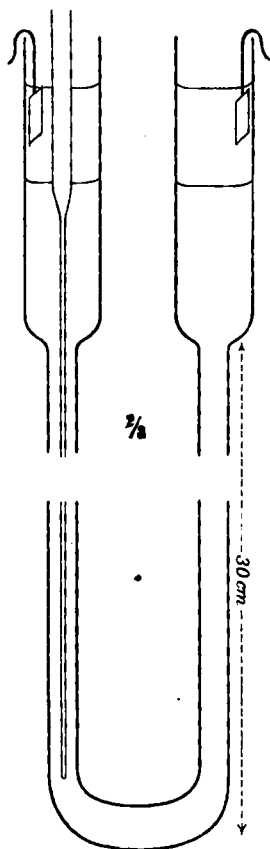


Fig. 1.

An zwei 15 mm weite Becher schließt sich ein dünnwandiges U-Rohr an, jeder Schenkel 30 cm lang, 5 mm weit, also von nahe 0,2 qcm Querschnitt, der Bügel erweitert. Vor dem Füllen wird das Ganze in ein siedendes Wasserbad eingesenkt, dann das Gemisch aus Salzlösung, Arrowroot und Farbindikator rasch eingegossen. Es erstarrt in den Schenkeln binnen $\frac{1}{4}$ Min., ehe eine beträchtliche Menge der Stärkekörner abgesunken ist.

Die Masse soll an die Glaswände fest anschließen, um späteres Hinunter-

kriechen von Elektrodenprodukten zu vermeiden. Am besten füllt man zuerst nur die Schenkel und, nach dem Erstarren dieser Füllung, die Gefäße bis etwa zu halber Höhe.

Die koagulierte Masse ist in den Schenkeln klar durchsichtig, im Bügel durch den Überschuß von Stärke vielleicht etwas trüb. Die Lösung war vor dem Einbringen der Stärke ausgekocht und rasch gekühlt und schied beim Erhitzen und Erstarren nur feine Luftbläschen ab, aus deren konstanter Lage während des Versuches ersehen werden konnte, daß sich nichts verschob.

In den Bechern bleibt Platz für Platinelektroden und aufgegossene, während des Versuches zuweilen erneuerte Lösung, die man, um das Einwandern von nicht neutralen Elektrodenprodukten in die Schenkel zu verhindern oder wenigstens zu verzögern, zweckmäßig an der Kathode ansäuert, an der Anode alkalisch macht. Auf dieses Mittel verfiel man erst später, so daß einige Versuche wegen des Heranwanderns der Elektrodenprodukte (die mit scharfer Grenze vorrücken) abgebrochen werden mußten.

In dem einen Schenkel ist eine, außen etwa $\frac{5}{4}$ mm weite, unten geschlossene, ebenfalls aus Glas Nr. 59 gezogene und vor dem Gebrauch längere Zeit mit heißem Wasser behandelte Kapillare festgegossen, in welche das verschiebbare Thermoelement eingeführt wird.

Temperatur. Die Heizung bewirkt der elektrolysierende Strom. Die unterste Strecke der Säule, zusammen etwa 15 cm, taucht in ein Eisbad. Die Lötstelle des aus feinem besponnenen Kupfer- und aus Neusilberdraht zusammengesetzten Thermoelementes wurde, wenn die Temperatur stationär geworden war, unter gleichmäßigem Rühren des Eisbades und Konstanthalten des Stromes auf gemessene Höhen eingestellt und die Ausschläge eines auf geeignete Empfindlichkeit regulierten Spiegelgalvanometers abgelesen. Geeicht war im gleichen Stromkreise mittels Temperaturbäder.

Die beobachteten Temperaturkurven siehe bei den einzelnen Beobachtungsreihen. In den dünnwandigsten Röhren war das Temperaturgefälle am steilsten; es zeigte Maxima zwischen 30 und 45°/cm, die nicht weit von der Oberfläche des Eisbades liegen, und fiel von da ziemlich symmetrisch ab.

Der in einem Schenkel gemessene Temperaturgang wird

auch für den anderen als gültig angenommen. Der Unterschied des Gefälles ist jedenfalls klein, denn wenn die Kapillare einerseits den Stromquerschnitt etwas verkleinert, so verringert sie andererseits durch die Wärmeleitung in ihren Wandungen das Temperaturgefälle.

Der Strom. Für die nötige Erwärmung eignete sich durchschnittlich eine Stromstärke von etwa 0,01 C.G.S., welche der Marburger städtischen Leitung entnommen, durch Glühlampen und einen Ruhstratschen Schieberwiderstand geregelt und an einem Siemens & Halskeschen Westonzeiger gemessen wurde. Die Stromdauer betrug 1 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden.

Die Elektrolyte. Um, trotz der Wanderung von den Elektroden her, die Stromwirkung lange fortsetzen zu können, mußte man beträchtlich konzentrierte Lösungen, also leicht lösliche Salze anwenden. Aus verschiedenen Ursachen, besonders wegen unerwarteter störender Wirkungen der Salze auf die Gelatinierungsmittel, wird die Auswahl weiter beschränkt.

Zur Anwendung kamen, außer Chlorkalium und Chlornatrium bei den Vorversuchen, Jod- und Bromkalium, chlor-saures und hauptsächlich salpetersaures Natrium, sämtlich von Kahlbaum.

6. Die Gelatinierungsmittel.

Unerwartete Beschränkungen, die in der Literatur kaum behandelt worden zu sein scheinen, legte das Zusammenwirken der Gelatinierungsmittel mit den Salzen auf.

Leimarten. Diese würden die Bequemlichkeit bieten, daß Verflüssigen und Erstarren sich wiederholen lassen. Gelatine oder Hausenblase sind freilich wegen ihres niedrigen Verflüssigungspunktes (um 35°) für uns von vornherein wenig geeignet; Agar-Agar dagegen hat im Wasser eine angemessene Verflüssigungstemperatur (über 90°). In Salzlösung geht jedoch die Erstarrungstemperatur der Leimarten, zugleich unbestimmter werdend¹⁾, herunter, und in den für uns gebotenen starken Konzentrationen erhält man selbst in niederer Temperatur nur schleimige Massen (z. B. 25 Proz. KJ mit Agar-Agar).

1) Arrhenius fand eine Salzlösung (nicht angegebener Konzentration) mit Gelatine bei $23,5^{\circ}$ erstarrt, bei 25° sirupartig, bei 30° ziemlich leicht flüssig (Öfversigt Svenska Akad. 1885. p. 124). — NaNO_3 -Lösung 40 proz. mit Gelatine fanden wir sogar noch bei 0° flüssig. \oint

Stärkearten. Das Stärkekorn läßt sich, einmal gequollen, nicht in den alten Zustand zurückführen, wodurch die Handhabung erschwert wird, denn das vorbereitete Gemisch von Stärke und Lösung muß, in das Versuchsrohr eingegossen, nun sehr rasch, ehe die Körner sich absetzen, bis zum Erstarren erhitzt werden. In den schließlich gebrauchten dünnwandigen Röhren kleinen Kalibers gelang dies aber.

Man versuchte die Handelssorten: Kartoffelstärke, Mondamin, Arrowroot. Auch auf diese alle wirken die gelösten Salze in unbequemer Weise. Natrium- und Lithiumsulfat schienen in starker Lösung das Erstarren zu erschweren und beim Erhitzen nicht klar zu werden. Jodkaliumlösung 40 proz. veranlaßt eingebrachte Stärke schon bei Zimmertemperatur zum Quellen; um einen in feuchte Stärke eingeführten Kristall bildet sich eine glasige Schicht. In 27 proz. Lösung hielt Arrowrootstärke sich lange Zeit ungeändert.¹⁾ Silbernitrat 40 proz. veranlaßte sofort, 33 proz. nach einigen Minuten das Quellen; 25 proz. in gewöhnlicher Temperatur nicht. Kartoffelstärke und Mondamin scheinen noch empfindlicher zu sein.

Wir gebrauchten die Arrowrootstärke. Diese wurde mit Alkohol, dann mehrfach mit Wasser gewaschen, im hohen Vakuum des Rezipienten einer Wasserluftpumpe neben Ätzkali getrocknet und gut verschlossen aufbewahrt um die etwaige Absorption von Kohlensäure zu verhindern, welche vielleicht die Farbreaktionen unempfindlicher gemacht haben würde.

Meist wurde 1 g Arrowroot auf 4 ccm Lösung genommen.

7. Die Indikatoren.

Lackmuslösung nach Kubel-Tiemann, von Kahlbaum; meist 1 ccm auf 10 ccm der mit Stärke vermischten Lösung. Die Mischung bedurfte, obwohl die Salzlösung ohne Arrowroot nicht sauer reagierte, stets einer (sehr) kleinen Menge Alkali, um auf das empfindlichste Violett eingestellt zu werden (vgl. folg. S.). Arrowroot scheint also, trotz der Reinigung und dem möglichsten Fernhalten von Kohlensäure eine Spur sauer

1) Diese Erscheinungen sind wohl an sich eines genaueren Studiums wert. *Anm. bei der Korr.* Eine Bemerkung von Hrn. Dumanski (Zeitschr. f. phys. Chem. 60. p. 555. 1907) bezieht sich vielleicht auf solche Vorgänge.

zu reagieren.¹⁾ Die Reaktion erreichte erst nach mehreren Sekunden ihr Gleichgewicht. Die koagulierten Massen behielten ihre Farbe längere Zeit merklich ungeändert.

War man der empfindlichen Farbe nahe gekommen, so füllte man sorgfältig gereinigte und länger ausgekochte Proberöhrchen aus demselben Glas (Jena, Nr. 59) und vom gleichen Durchmesser wie das Versuchsrohr mit Mischungen von einer gemessenen Staffel zugesetzten Alkalis, verschloß mit einem *gereinigten* Kork und erhitze sofort bis zum Erstarren. Diese Proberöhrchen wurden numeriert aufbewahrt und dienten nachher zum Vergleich mit dem elektrolysierten Versuchsrohr.

Der Alkalizusatz ($\frac{1}{50}$ norm. NaOH) geschah aus Tropfgläschen mit ebenem Rande, dessen Tropfengröße bestimmt worden war.

Beispiele: I. 40 proz. NaNO_3 -Lösung mit $\frac{1}{4}$ Arrowroot und dann mit $\frac{1}{10}$ Lackmuslösung. Färbung Rosa. Zu 30 ccm wurden folgeweise je vier Tropfen, d. i. 0,40 ccm 0,02 norm. NaOH-Lösung zugesetzt, d. h. je $0,40 \times 0,02 \cdot \frac{1}{1000} = 0,000008$ g-Äqu. NaOH, also $0,000008/30 = 0,27 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. Alkali auf 1 ccm.

Nr. 0	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
Rosa	Violettrosa	Violett	Blauviolett	Fastblau	Blau

In der empfindlichsten Gegend (um Nr. 3, d. h. nach Zusatz von $0,8 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. NaOH auf 1 ccm Lösung) konnte die Hälfte des obigen Farbenwechsels sicher erkannt werden. Sicher erkennbar sind also $0,14 \cdot 10^{-6} = \frac{1}{7 \cdot 10^6}$ g-Äqu. Alkali im Kubikcentimeter.

II. NaClO_3 40 proz. (Vgl. § 10.) Zum Einstellen auf die empfindliche Farbe mußte zu 1 ccm der Lösung zugesetzt werden $0,3 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. NaOH. Je 0,3 ccm HNO_3 0,019 n. auf 38 ccm der Mischung, d. h. $0,15 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. auf 1 ccm gab eben erkennbare Unterschiede. Als sicher erkennbar wurde angenommen $0,2 \cdot 10^{-6}$.

III. KBr 30 proz. Mit $0,8 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. NaOH/ccm auf empfindliche Farbe eingestellt. Dann gaben 0,30 ccm 0,02 n. Alkali zu 52 ccm Lösung, d. h. $0,115 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. Alkali/ccm

1) Käufliches Arrowroot verlangte bis zur Neutralität etwa 10 mal soviel Alkali.

Lösung einen Unterschied, dessen Hälfte der Wahrnehmung nicht entgehen konnte. Als sicher nachweisbar hiernach angenommen $0,06 \cdot 10^{-6}$.

In den aufbewahrten Proberöhrchen waren nach 18 Tagen die Unterschiede noch merklich.

IV. KJ 26 proz. mit $\frac{1}{4}$ Arrowroot. a) ein wenig gelblich. 10 ccm gaben mit 0,4 ccm einer Jodlösung von 0,0001 g/ccm, also bei $0,00004/(10 \cdot 127) = 0,032 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. Jod/ccm einen merklichen, mit dem doppelten einen sehr deutlichen Unterschied.

b) 12 ccm einer fast weißen Mischung färbten sich durch 0,14 ccm einer Lösung von 0,0002 g Jod/ccm, also $\frac{0,000028}{127 \cdot 12} = 0,018 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. Jod/ccm, unverkennbar, durch das Doppelte sehr deutlich, durch das Dreifache zu hell Orange. Man darf also unter günstigen Umständen $0,02 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu. Jod/ccm als erkennbar bezeichnen, jedoch mit Rücksicht auf die Änderungen, denen die mit Amylum versetzte Jodkaliumlösung mit der Zeit in unkontrollierbarer Weise unterliegt, einen Sicherheitskoeffizienten zufügen.

8. Die Versuche mit Natriumnitrat, Natriumchlorat und Bromkalium. Allgemeines.

Die Beurteilung der Resultate wird sich auf den eingetretenen stationären Zustand stützen (Gleichung (3), p. 418); vorausgehen muß also die Untersuchung, bis zu welcher Strecke L dieser Zustand sich ausgedehnt hatte. Hierfür gilt die Gleichung (8), p. 420

$$L = \mathfrak{E}_0 \frac{s}{a+r} \frac{1}{\eta} \frac{Jt}{q}.$$

Nun ist der bisher als konstant betrachtete Beweglichkeitsquotient $s/(a+r)$, in welchem s , für H oder OH geltend, einen kleineren Temperaturkoeffizienten hat als die Beweglichkeiten a und r der Salzionen, in Wirklichkeit veränderlich, er nimmt mit wachsender Temperatur ab. Wir werden hier seinen kleinsten, also den für die höchste Temperatur geltenden Wert einführen, um sicher zu sein, daß die wirklich erreichte Strecke L des stationären Zustandes nicht kleiner ist als die berechnete.

Wie sich zeigen wird, wurden alle Versuche so lange (d. h. bis zu einer solchen Größe von Jt) fortgesetzt, daß der Zustand mindestens auf der ganzen Strecke veränderlicher Temperatur stationär geworden war. Dieser Zustand selbst ist dann aus der Gleichung (3), p. 418 zu beurteilen. Wird darin der Temperaturkoeffizient e des elektrochemischen Äquivalentes \mathfrak{E} eingesetzt

$$e = \frac{1}{\mathfrak{E}} \frac{\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0}{\theta - \theta_0},$$

so heißt die Gleichung

$$(9) \quad \sigma = e(\theta - \theta_0) \frac{a+r}{s} \eta.$$

θ ist die Temperatur des veränderlichen, θ_0 die konstante Temperatur des Nachbargesbietes, wo der ursprüngliche Zustand der Lösung ($\sigma = 0$) erhalten blieb. Die Konzentration σ wird also an jedem Punkte durch dessen Temperatur θ bestimmt und ist, abgesehen von den kleinen Änderungen in $(a+r)/s$, der Temperaturdifferenz $\theta - \theta_0$ proportional.

Bei unserer Anordnung bestehen *zwei* veränderliche Strecken; in der einen fließt der Strom nach wachsender, in der anderen nach absteigender Temperatur. Zwischen beiden liegt die gekühlte untere Strecke des U-Rohres. Je nachdem e positiv oder negativ ist, sind folgende Zustände zu erwarten.

Wir denken uns das U-Rohr gerade gebogen. A_1, A_2 und K_1, K_2 seien (Fig. 2, p. 427) die Übergangsstrecken der Temperatur von dem mittleren kalten zu den äußeren warmen Gebieten. Als Beispiel sei NaNO_3 angenommen.

1. $d\mathfrak{E}/d\theta$ sei *positiv*. Die Ionen der Lösung wandern in den heißen Strecken schneller als in der kalten; dem veränderlichen Gebiete K_1, K_2 auf der Kathodenseite wird weniger Na und mehr NO_3 zugeführt als entzogen; das Gebiet wird sauer, es bilden sich H-Ionen, die dann mit zur Kathode wandern. Für das Gebiet A_1, A_2 gilt das Umgekehrte, es bekommt OH-Ionen, die nach dem Entstehen zur Anode wandern.

Am Schluß eines Versuches würde die Ionenverteilung von H und OH, als Ordinate aufgetragen, ungefähr die der Fig. 2 sein, wo θ die Temperaturkurve darstellt, in welcher θ_0 in die Abszissenachse gelegt ist. Der stationäre Zustand erstreckt sich links von K_1 bis K , rechts von A_1 bis A . Inner-

halb dieser Strecke ist die Konzentration an jedem Punkte dem Unterschiede $\theta - \theta_0$ proportional, auf der Seite von H, wegen dessen größerer Beweglichkeit, niedriger als auf der OH-Seite, dafür aber weiter vorgeschoben, so daß die Gesamt-

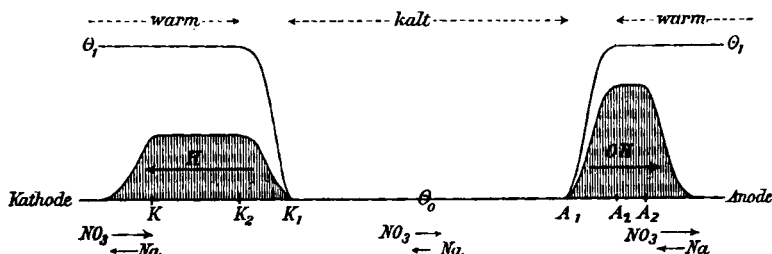


Fig. 2.

mengen zusammen H_2O geben. Die vorrückenden abfallenden Äste der Kurven sind nach der Regel p. 419 gezeichnet.

2. $d\mathcal{E}/d\theta$ sei negativ. Jetzt wird das linke veränderliche Gebiet $K_1 K_2$ mit Na angereichert und das dadurch entstehende OH wandert nach der Anode; rechts entsteht innerhalb der Strecke $A_1 A_2$ HNO_3 , dessen H nach der Kathode wandert. Das nach dem Versuch entstandene Bild ist das folgende. Die Strecken $K_2 K$ und $A_2 A$ enthalten jetzt die

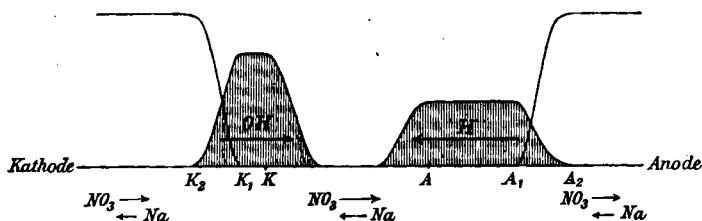


Fig. 3.

stationären Zustände. Falls H und OH so weit vorrücken, daß sie sich treffen, so würden sie Wasser bilden. Als θ_0 ist jetzt die obere Temperatur anzusehen.

Für $NaClO_3$ gilt wesentlich dasselbe. Bei KBr wäre K für Na einzusetzen; das Verhalten von Br (vgl. p. 414) bleibt dahingestellt. KJ vgl. in § 12.

9. Versuch mit Natriumnitrat.

Lösung von 40 proz. NaNO_3 mit $\frac{1}{4}$ Arrowroot und $\frac{1}{10}$ Lackmuslösung. Wir berechnen zuerst nach Gleichung (8) p. 420 die Strecke L des stationären Zustandes am Schluß des Versuches, gemessen von demjenigen Endpunkte an, von welchem aus OH (bzw. H) in dem Gebiete wandert.

Die Lösung enthält, mit Rücksicht auf den Zusatz von Stärke und Lackmus $\eta = 0,0048 \text{ g-Äqu./ccm.}$ Der Querschnitt war $q = 0,20 \text{ qcm.}$ die Stromstärke $J = 0,010 \text{ C.G.S.}$, die Dauer $t = 5000 \text{ Sek.}$ Das elektrochemische Äquivalent, auf g-Äqu. bezogen, beträgt bekanntlich $\mathcal{E} = 0,000104 \text{ C.G.S.}$

Das Verhältnis $s/(a+r)$ der Beweglichkeit von OH (bzw. H) zu $(\text{Na} + \text{NO}_3)$ ist nur in verdünnter Lösung bekannt; für unsere Zwecke wird es aber genügen, diesen Wert auch in den konzentrierten Lösungen zu benutzen. Gemäß der Bemerkung p. 425 bilden wir den Quotienten für die der oberen Grenze nahekommende Temperatur 66° , und berechnen ihn für OH zu 1,4, für H zu 2,2. Die Grundlagen der Rechnung vgl. unten.¹⁾

Aus $L = \mathcal{E}_0 \frac{s}{a+r} \frac{1}{\eta} \frac{Jt}{q}$ findet man dann L auf der OH-Seite = $7\frac{1}{2}$ und auf der H-Seite = 12 cm. Auf dem etwa 6 cm langen Übergangsgebiete der Temperatur (vgl. Fig. 4, p. 429) war mithin der stationäre Zustand überall erreicht.

Zwischen dem Temperaturkoeffizienten ϵ des elektrochemischen Äquivalentes und der im stationären Zustand ihm entsprechenden Konzentration σ besteht nun der Zusammenhang (Gleichung (9), p. 426)

$$\sigma = \epsilon (\theta - \theta_0) \frac{a+r}{s} \eta,$$

wo θ für den betreffenden Punkt und θ_0 für das Gebiet gleich-

1) Die Beweglichkeit eines Ions bei t gleich

$$l_{18} [1 + \alpha(t - 18) + \beta(t - 18)^2]$$

gesetzt, gilt (vgl. Sitzungsber. d. Berliner Akad. 1901. p. 1026 u. 1902. p. 572) für unsere Ionen

	H	OH	K	Na	Br	NO_3	ClO_3
$l_{18} =$	315	174	65	44	67	62	55
$\alpha =$	0,015	,018	,022	,024	,021	,020	,021
$\beta =$	-0,043	+0,41	,047	,012	,048	,045	,045

mäßiger Temperatur gilt, und zwar auf der Seite, von welcher aus das Ion OH oder H wandert. Von welcher Seite dies geschieht, hängt nun davon ab, ob e positiv oder negativ ist (vgl. Figg. p. 427), läßt sich also nicht voraussagen; daher weiß man nicht, ob an den *warmen* oder an den *kalten* Enden unserer beiden Temperaturgefälle die stärksten Reaktionen zu suchen sind. Jedenfalls müssen sie sich in den beiden Schenkeln ungefähr gegenüber liegen und im Kontrast stehen.

Der von der Temperatur beeinflusste Beweglichkeitsquotient $(a+r)/s$ wäre für den Ort der stärksten Reaktion zu bilden; da wir diesen aber aus den genannten Gründen nicht kennen (und da die Aufgabe darauf hinauslaufen wird, eine *obere* Grenze für e abzuleiten), so machen wir, um sicher nicht zuviel zu sagen, die Annahme, bei welcher der Quotient am kleinsten ausfällt, und berechnen ihn für die niedrigere (Zimmer-) Temperatur. Es kommt dann $(a+r)/s = 0,6$ auf der OH-Seite und $= 0,33$ auf der H-Seite.

Die mit dem Thermoelement beobachtete Temperaturverteilung wird aus der nebenstehenden, ausgeglichenen Beobachtungskurve ersichtlich. Die Abszisse gibt die Lage der Querschnitte auf der Achse des Rohres; der mit Null bezifferte Punkt liegt der Oberfläche des Eisbades nahe. Indem wir nur den etwa 3 cm langen steileren

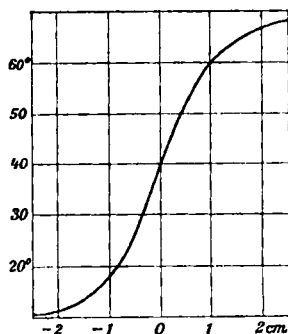


Fig. 4.

Teil des Gefälles zwischen 65 und 15° in Betracht ziehen, wird $\theta - \theta_0 = 50^\circ$. Da ferner $\eta = 0,0048$ ist, so kommt nach Gleichung (9) für die Stellen stärkster Reaktion

$$\sigma_{\text{OH}} = e \cdot 50 \cdot 0,6 \cdot 0,0048 = e \cdot 0,14;$$

$$\sigma_{\text{H}} = e \cdot 50 \cdot 0,33 \cdot 0,0048 = e \cdot 0,08.$$

Erkennbar wäre nach p. 424 I gewesen eine Änderung der Neutralität der Lösung um $0,14 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu./ccm, so daß eine Konzentration σ von dieser Größe sich in der Lackmusfarbe hätte bemerklich machen müssen. Eine Reaktion ließ

sich jedoch nicht erkennen, daher ist aus jeder Seite für sich zu schließen

auf der OH-Seite $\epsilon.0,14 < 0,14 \cdot 10^{-6}$; $\epsilon < 1 \cdot 10^{-6}$,

auf der H-Seite $\epsilon.0,08 < 0,14 \cdot 10^{-6}$; $\epsilon < 1,8 \cdot 10^{-6}$,

und noch weitergehend sagt der ausbleibende Kontrast zwischen beiden Schenkeln

$$\epsilon.0,22 < 0,14 \cdot 10^{-6}; \quad \epsilon < 0,6 \cdot 10^{-6}.$$

10. Versuch mit Natriumchlorat.

Lösung von NaClO_3 40 proz., mit $\frac{1}{8}$ Arrowroot und $\frac{1}{30}$ Lackmuslösung. Die Konzentration berechnet sich hieraus $\eta = 0,0044 \text{ g. Äqu./ccm.}$

Länge des stationären Zustandes. Es war $J = 0,010 \text{ C.G.S.}$; $t = 4500 \text{ Sek.}$; $q = 0,18 \text{ qcm.}$ Für 80° berechnet (vgl. Anm. p. 428) wird $s/(a+r)$ bei OH gleich 1,3, bei H gleich 2,0, und Formel (8), p. 420 ergibt die Strecke $L = 8 \text{ cm}$ für OH und $= 12 \text{ cm}$ für H; mehr als genügend.

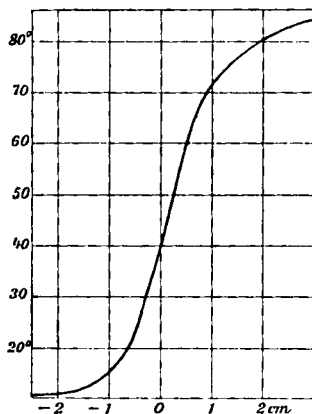


Fig. 5.

Die *Temperaturverteilung* ist steiler als im vorigen Falle, weil das Leitvermögen und der Querschnitt kleiner ist und weil das dünnwandigere Versuchsrohr dem Eisbade stärker zu kühlen gestattete. In Rechnung gesetzt werde wieder nur der, 3 cm lange, steilere Teil des Gefälles zwischen 15 und 80° , also $\theta - \theta_0 = 65^\circ$. Bei Zimmertemperatur ist $(a+r)/s = 0,5s$ für OH und $= 0,3$ für H.

Endlich berechnen sich, wie in § 9, die größten Konzentrationen

$$\sigma_{\text{OH}} = \epsilon.65.0,55.0,0044 = \epsilon.0,16,$$

$$\sigma_{\text{H}} = \epsilon.65.0,3.0,0044 = \epsilon.0,09.$$

Farbreaktionen wurden nicht beobachtet; erkennbar aber wäre (p. 424 II) gewesen $0,2 \cdot 10^{-6}$, mithin ist zu schließen

auf der OH-Seite $e \cdot 0,16 < 0,2 \cdot 10^{-6}$; $e < 1,3 \cdot 10^{-6}$,

auf der H-Seite $e \cdot 0,09 < 0,2 \cdot 10^{-6}$; $e < 2,2 \cdot 10^{-6}$,

endlich aus dem fehlenden Kontrast zwischen beiden Schenkeln

$$e \cdot 0,25 < 0,2 \cdot 10^{-6}; \quad e < 0,8 \cdot 10^{-6}.$$

11. Versuch mit Bromkalium.

Lösung von KBr 30 proz. mit $\frac{1}{4}$ Arrowroot und $\frac{1}{10}$ Lackmuslösung. Hieraus $\eta = 0,0025$. Ferner $J = 0,0103$ C.G.S.; $t = 8700$ Sek.; $q = 0,18$ qcm. Die stationär gewordenen Strecken berechnen sich auf mehr als 20 cm, der Versuch hätte also viel früher abgebrochen werden dürfen.

Die Temperaturdifferenz $\theta - \theta_0$ werde wieder nur aus dem etwa 3 cm langen Mittelgebiet als $72 - 16 = 56^\circ$ entnommen. $(a + r)/s$ wird $= 0,75$. Demnach ist zu setzen

$$\sigma_{OH} = e \cdot 56 \cdot 0,75 \cdot 0,0025 = e \cdot 0,10s.$$

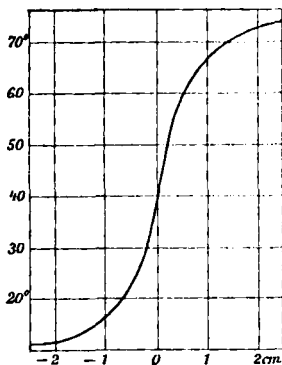


Fig. 6.

Erkennbar wäre gewesen $\sigma = 0,06 \cdot 10^{-6}$. Die ausbleibende Reaktion ergibt daher

$$e \cdot 0,10s < 0,06 \cdot 10^{-6}; \quad e < 0,6 \cdot 10^{-6}.$$

Die Beurteilung der Gegenseite mit der eventuellen Bromreaktion bleibt unsicher; vgl. p. 414. Bei jeder Annahme indessen ist ein Kontrast gegen eine Bläuung der Alkaliseite zu erwarten, und man wird deswegen nicht zuviel behaupten, wenn man aus dessen Ausbleiben auf $e < 0,4 \cdot 10^{-6}$ schließt.

12. Jodkalium, allgemeines. Versuchsdaten.

Freiwerdendes Jod bildet mit dem Stärkekleister Jodamylum und nimmt an der Elektrolyse nicht weiter teil. Also

findet hier der Ausdruck (I), p. 417 Anwendung, nämlich für einen Punkt x :

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{J}{q} \frac{d\mathfrak{E}}{dx} \quad \text{oder} \quad = \frac{J}{q} \epsilon \mathfrak{E}_0 \frac{d\theta}{dx}.$$

Somit wird

$$\sigma = \epsilon \mathfrak{E}_0 \frac{d\theta}{dx} \frac{1}{q} \int J dt,$$

oder bei konstantem J :

$$(10) \quad \sigma = \epsilon \mathfrak{E}_0 \frac{d\theta}{dx} \frac{Jt}{q}.$$

Die Konzentration des abgeschiedenen Jods wächst also gleichmäßig mit der Zeit und ist an jedem Punkte dem *Temperaturgradienten* daselbst proportional.

Auf gleichzeitiges Suchen nach freiwerdendem Alkali wurde verzichtet, weil eine Lackmusfärbung das Urteil über die Jodreaktion erschweren würde.

Versuchsdaten. Der 26 proz. KJ-Lösung war $\frac{1}{4}$ Arrowroot zugesetzt. Über Vorsichtsmaßregeln vgl. folg. S. Bei dem ersten Versuch war die Masse schon von vornherein ein wenig gebräunt; wir beziehen uns auf einen zweiten Versuch, bei welchem es gelungen war, die Masse so gut wie weiß zu erhalten, so daß die größere Reaktionsempfindlichkeit (p. 425) gilt. Querschnitt, Stromstärke und Dauer betragen hier $q = 0,20$ qcm, $J = 0,0095$ C.G.S., $t = 7200$ Sek.

Das Temperaturgefälle ist bei dem ersten Versuch beobachtet worden, findet aber, weil die Stromstärke und das Rohr bei dem zweiten dieselben waren, auch auf diesen Anwendung.

Beobachtet wurden nun in der Höhe x die Temperaturen θ :

$$x = -2,8 \ -1,0 \ -0,5 \ \pm \ +0,5 \ +1,0 \ +2,2 \text{ cm} \\ \theta = 10,6 \ 13,6 \ 17,9 \ 31,2 \ 49,2 \ 62,6 \ 74,0^\circ$$

Durch Rechnung und Zeichnung finden sich hieraus die Gradienten für

-1,0	-,75	-,5	-,25	\pm	+ ,25	cm
5,4	10	16	24	33	36,5°	/cm
+ ,5	+ ,75	+ 1,0	+ 1,25	+ 1,5	+ 1,75	cm
33	26	19	13,5	9,5	7°	/cm

also

$$\left(\frac{d\theta}{dx} \right)_{\max.} = 36,5^\circ/\text{cm}.$$

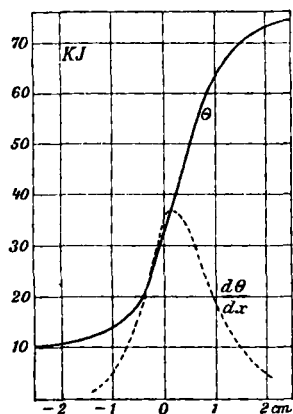


Fig. 7.

Veränderlichkeit des Jodkaliumkleisters. Tageslicht war ausgeschlossen. Um Sauerstoff möglichst fernzuhalten, wurde die Lösung durch Einbringen des Salzes in siedendes Wasser bereitet und noch einige Minuten ausgekocht. Sie wurde nur so weit gekühlt, daß kein sofortiges Quellen der Körner zu befürchten war, dann setzte man die Arrowrootstärke zu, füllte die Masse noch warm in das Versuchsrohr und ließ sie erstarren.

Das Rohr wurde gleich in Gebrauch genommen, denn auch eine so behandelte Masse bräunte sich, *trotz dunklem Aufbewahren*, schon im Verlauf eines Tages erheblich; in längerer Zeit wurde sie ganz dunkel. Höhere Temperatur beschleunigt die Färbung. Nach dem etwa zweistündigen Durchgang des Stromes zeigten sich die im Eisbade gewesenen Teile nur ganz schwach gegilbt, die herausragenden Schenkel deutlich etwas dunkler. Die Vermutung, daß die Dunkelfärbung von der *Stromwärme* herrührt, bestätigte sich an einem stromlosen, im Wasserbade dem Versuchsrohre nahe gleich warm gehaltenen Gegenstück; dieses färbte sich während der Versuchsdauer ungefähr ebenso stark, wie die stromgeheizten Schenkel.

Jener Färbungssprung innerhalb der Strecke des Temperaturgefälles erschwert die Beurteilung, indessen war der Färbungsunterschied oben gegen unten nur klein und man könnte das Suchen nach einer, durch den Strom verursachten einseitigen Färbung auf den Vergleich der beiderseitigen Schenkel stützen.

Nun aber *begann die stärkere Färbung nicht in gleicher Höhe, sondern die Grenze lag im Kathodenschenkel um $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ cm tiefer als im Anodenschenkel*. Daß diese Erscheinung mit einer zufälligen Unsymmetrie der beiden Stellen zusammenhinge wird dadurch unwahrscheinlich, daß sie bei mehreren Versuchen auftrat.

13. Jodkalium; obere Grenze des Temperaturkoeffizienten.

Wir fragen zuerst, welche Schlüsse sich aus dem Versuch ziehen lassen, wenn man die Ursache der Unsymmetrie¹⁾ dahin-

1) Am nächsten liegt die Annahme, im Kathodenschenkel habe sich die höhere Temperatur, welche das stärkere Dunkeln der oberen Teile

gestellt läßt. Es wird sich dann wieder nur um die Aufstellung einer oberen Grenze für den Temperaturkoeffizienten handeln können. Wir wollen auf zwei Wegen vorgehen.

Erstens. Der ganze Unterschied der Färbung oberhalb und unterhalb der Strecke des Temperaturgefälles war kleiner als der Unterschied, welcher einer Konzentrationsvermehrung freien Jods um $0,07 \cdot 10^{-6}$ g-Äqu./ccm entsprach; vgl. p. 425. Zwischen den konstant gefärbten Strecken im Anoden- und Kathodenschenkel war kein Unterschied wahrnehmbar. Da nun ein Temperaturkoeffizient ϵ nach Formel (10) und den Versuchsdaten p. 432 an der Maximalstelle des Temperaturgefälles eine Jodkonzentration σ bewirkt haben würde

$$\sigma = \epsilon \cdot \mathfrak{E}_0 \frac{d\theta}{dx} \frac{Jt}{q} = \epsilon \cdot 0,000104 \cdot 36,5 \frac{0,0095 \cdot 7200}{0,20} = \epsilon \cdot 1,3,$$

so folgt $\epsilon \cdot 1,3 < 0,07 \cdot 10^{-6}$, also $\epsilon < 0,06 \cdot 10^{-6}$.

Zweitens. In zwei einander gegenüberliegenden Querschnitten, welche im Kathodenschenkel 8, im Anodenschenkel 14 mm unter den Grenzen der stärkeren Färbung lagen, also so tief in den fast weiß gebliebenen Teilen, daß ein Farbenkontrast scharf beurteilt werden konnte, betrug der Temperaturgradient im Mittel noch etwa $20^\circ/\text{cm}$. Hier berechnet sich also die Konzentration σ freien, durch den Strom ausgetragenen Jods (vgl. p. 432 und Gl. (10)) auf

$$\sigma = \epsilon \cdot 0,000104 \cdot 20 \cdot \frac{0,0095 \cdot 7200}{0,20} = \epsilon \cdot 0,7.$$

Es war aber kein Farbenkontrast wahrnehmbar, der

$$0,03 \cdot 10^{-6} \text{ g-Äqu. Jod/ccm}$$

bewirkt, ein wenig weiter abwärts erstreckt, als im Anodenschenkel. Daß eine solche Unsymmetrie rein zufällig eingetreten sei, wird nun durch das wiederholte Auftreten im gleichen Sinne zweifelhaft und man kommt so zu der Vermutung, daß sie mit der Richtung des Stromes zusammenhängt. Dann würde also der Strom im Kathodenschenkel, d. h. beim Übergange von kalt zu warm, Wärme abgelagert haben und umgekehrt; in der Sprache der Konvektionstheorie der Thermoelektrizität wäre die vom positiven Strome mitgeführte Wärme auf der kalten Strecke größer als auf der warmen. Unmöglich ist dergleichen nicht. Eine Untersuchung der Hypothese und ihrer Konsequenzen wird als Ergänzung der bisherigen Kenntnisse über thermoelektrische Kräfte und Peltier- oder Thomson-Effekt in Elektrolyten fruchtbar sein können.

erreicht hätte. Hieraus ist auf eine noch kleinere obere Grenze des Temperaturkoeffizienten zu schließen, nämlich:

$$e \cdot 0,7 < 0,03 \cdot 10^{-6}, \quad e < 0,04 \cdot 10^{-6}.$$

14. Jodkalium. Andere Deutung der Unsymmetrie.

Sollte die beschriebene unsymmetrische Färbung durch einen Temperaturkoeffizienten des elektrochemischen Äquivalentes bewirkt worden sein, so folgt, daß dieser positiv sein müßte, denn die Jodfärbung war in demjenigen Gebiete weiter ausgedehnt, wo der negative Strom *mit* dem Temperaturgefälle lief. Ein Zufall im Größenverhältnis dieser Färbung zu der durch die Temperatur unmittelbar entstandenen müßte bewirkt haben, daß keine als Wolke auffallende Färbung eintrat, sondern daß die gefärbte Strecke nur weiter ausgedehnt erschien. Rechnet man, trotz seiner großen Unwahrscheinlichkeit, mit diesem Zufall, so läßt sich schätzen, daß ein Temperaturkoeffizient von einem bis einigen Hundertmillionteln einen solchen Zustand bewirken kann. Bei dem großen Interesse, welches dem Vorhandensein eines Temperaturkoeffizienten zukommen würde, möchte dieser noch so klein sein, sollte die Möglichkeit, den Versuch in dieser Weise zu deuten, nicht unerwähnt bleiben. Die geringe Größe würde man vielleicht geneigt sein, mit der Auffassung des Atoms als einer Summe von Elektronen in Zusammenhang zu bringen und mit der verschwindend kleinen Massenänderung zu vergleichen, welche die Radiumvorgänge begleitet.

Die Unterlagen der Ableitung stehen aber zu unsicher, als daß es sich lohnte, näher darauf einzugehen.

15. Übersicht über die Resultate.

Wir hatten gefolgert, daß der relative Temperaturkoeffizient des elektrochemischen Äquivalentes auf 1° , im Mittel zwischen etwa 10 und 70° , *höchstens* betrage:

1. gemäß den mit Lackmus gesuchten, aber nicht gefundenen alkalischen und sauren Reaktionen, in

NaNO_3 $0,6 \cdot 10^{-6}$, NaClO_3 $0,8 \cdot 10^{-6}$, KBr $0,6$ (bzw. $0,4$) $\cdot 10^{-6}$,
überall *weniger als* $1/10^6$.

2. Bei den Versuchen an Jodkalium konnte, wegen der empfindlicheren Reaktion auf Jodamylum, das Urteil weiter getrieben werden. Die obere Grenze wurde *kleiner als* $1/10^7$ gefunden.

Von diesen Zahlen kann zunächst eine jede nur für denjenigen Elektrolyt als bewiesen angesehen werden, an welchem sie gefunden wurde, denn ein Temperaturkoeffizient des elektrochemischen Äquivalentes würde nicht von vornherein für alle Elektrolyte gleich zu sein brauchen.

Macht man freilich die Annahmen, erstens, daß in jeder Temperaturlage das Faradaysche Gesetz für eine konstante Temperatur genau gilt, und daß zweitens die stöchiometrischen Äquivalentverhältnisse von der Temperatur unabhängig sind, so folgt (vgl. p. 412), daß allen Ionen der gleiche Temperaturkoeffizient zukommt. Unter diesen Voraussetzungen gilt der *kleinste* Wert, der in irgend einem Falle als obere Grenze des Temperaturkoeffizienten gefunden wird, als solche für *alle* Elektrolyte; das ist bei uns eine Zahl kleiner als 10^{-7} .

Für wie wahrscheinlich man solche Voraussetzungen halten wird, hängt von den Ansichten über die Konstitution der Elektrizität und der Materie ab. Die alte Anschauung nimmt ein unveränderliches chemisches Atom an, während sie die Frage nach der Konstitution der Elektrizität nicht betonte; man legte dieser wohl stillschweigend eine unbegrenzte Teilbarkeit bei. Das Faradaysche Gesetz wurde als ein fundamentales Bindeglied zwischen chemischer Valenz und Elektrizitätsmenge bewundernd hingenommen, aber auch mit Verwunderung, weil man sich keine Rechenschaft über die Ursache geben konnte, aus welcher an die Valenz eine bestimmte Elektrizitätsmenge gebunden war. Bei dieser Sachlage ließ sich über das Gültigkeitsgebiet des Gesetzes schlechterdings nichts vermuten; es erschien z. B. von vornherein durchaus möglich, daß die der Valenz entsprechende Elektrizitätsmenge sich mit der Temperatur änderte.

Die von Helmholtz im Jahre 1881¹⁾ als Interpretation des Faradayschen Gesetzes ausgesprochene Hypothese, daß an die atomistische Valenz ein *Atom* Elektrizität gebunden sei,

1) H. v. Helmholtz, Vorträge und Reden I. p. 296. Brschw. 1884.

wurde zunächst wohl deswegen wenig beachtet, weil bald darauf die Periode anbrach, wo die, besonders von Wilhelm Weber vertretene und in ihre Konsequenzen verfolgte materialistische Auffassung der Elektrizität von den Meisten als überwunden angesehen wurde. Heute ist jene Theorie elektrischer Elementarquanten die herrschende.

Würde nunmehr sowohl die Materie, wie die Elektrizität als atomistisch angesehen, so dürfte man das Faradaysche Gesetz von vornherein für eine wahrscheinlich streng und allgemein geltende Beziehung halten und die Prüfungen des Gesetzes würden wesentlich Prüfungen jener Grundanschauungen sein.

Aber auch diese sind wieder unsicher geworden; denn in dem Maße wie die atomistische Hypothese bei der Elektrizität sich befestigt, kommt die Unveränderlichkeit des chemischen Atoms dadurch ins Schwanken, daß die, früher nur von Einzelnen vorsichtig ausgesprochene Hypothese der elektrischen Konstitution des Massenatoms, von ausgezeichneten Forschern vertreten und gestützt, in den Vordergrund kommt und zweifellos als bewiesen gelten darf, wenn auch nur eine einzige Umwandlung eines chemischen Elementes feststeht.

Welchen Einfluß jetzt die Temperatur auf die Größe eines Massen-, Atoms“ äußert, wenn dieses sich aus Tausenden von Elektronen zusammensetzt, läßt sich zur Zeit wohl nicht sagen. Und so steht die Frage nach der universellen Geltung eines bestimmten Zahlenwertes für das elektrochemische Äquivalent abermals zur Diskussion.

Wir dürfen also nichts behaupten als das, was die Erfahrung gezeigt hat, nämlich daß die Temperaturabhängigkeit, welcher das elektrochemische Äquivalent vielleicht unterliegt, in den von uns beobachteten Fällen unterhalb sehr niedriger Grenzen von der Ordnung 10^{-6} , ja 10^{-7} auf 1° liegend gefunden wurde.¹⁾

1) Die Schlußbemerkung in der früheren Veröffentlichung, daß so kleine Werte des Temperaturkoeffizienten das elektrochemische Äquivalent als absolut unveränderlich vermuten lassen, soll also der Elektronentheorie des Atoms gegenüber nicht aufrecht erhalten werden.

Aus einer kleinen, bei der Elektrolyse von Jodkalium aufgetretenen Unsymmetrie (p. 435) haben wir die *Möglichkeit* abgeleitet, daß das elektrochemische Äquivalent hier einen positiven Temperaturkoeffizienten von einigen Hundertmillionteln haben könne. Die Unterlage dieser Vermutung war aber, wie wiederholt werden möge, so zweifelhaft, daß sie einer sorgfältigen Prüfung bedarf, ehe jener Möglichkeit irgend ein Gewicht beigelegt werden könnte.

Marburg und Rostock, April 1908.

(Eingegangen 1. Mai 1908.)
