

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0490

LOG Titel: 17. Einfluß des Lösungsmittels auf die Dissoziation

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

bei den Gefrierpunkts- usw. Messungen das Auftreten eines „osmotischen“ Koeffizienten f_o , definiert durch das Lösungsmittelpotential (vgl. (56))

$$(73) \quad \mu^0 + RT f_o \lg(1 - x),$$

der mit f_a durch

$$(74) \quad f_o + x \frac{\partial f_o}{\partial x} = 1 + x \frac{\partial \lg f_a}{\partial x}$$

nach (72) und (10') verknüpft ist.

Auch die „Neutralsalzwirkung“ (vgl. Nr. 36) läßt sich entsprechend aufklären.

*J. C. Ghosh*¹⁴³⁾ rechnet weniger korrekt als *Milner*. Er betrachtet die Lösung als ein Ionengitter, wie es der entsprechende Salzkristall ist. Für die Leitfähigkeit kommen nur die Ionen in Betracht, deren kinetische Energie größer als die potentielle Gitterenergie U ist, so daß sie sich aus dem Gitter losreißen können (tatsächlich fehlt da wohl ein Zahlenfaktor). Aus der potentiellen Energie des Gitters folgt

wieder das Zusatzpotential $\Delta\mu = T \int_{\infty}^x \frac{U}{T^2} dT$. Beim NaCl-Typus wird

$$U = \frac{Ne^2}{2s} \sqrt{2CN} \text{ gesetzt, also } \Delta\mu = -U.$$

Die Leitfähigkeit ergibt sich durch Multiplikation des Wertes, der ohne elektrostatische Kräfte auftreten würde, mit $e^{-\frac{U}{RT}}$.

17. Einfluß des Lösungsmittels auf die Dissoziation. Es war schon früh aufgefallen, daß gerade das Wasser, das ja noch in mancher anderen Beziehung eine Sonderstellung einnimmt, so stark ionisierend wirkt, aber bald zeigten sich auch andere Flüssigkeiten wirksam. *Dutoit* und *Aston*^{143a)} meinten, daß das Lösungsmittel, um eine starke ionisierende Wirkung auszuüben, stark assoziiert sein müßte. *Brühl*¹⁴⁴⁾ führte diese Wirkung auf das Vorhandensein ungesättigter Valenzen (besonders von Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff) im Molekül des Lösungsmittels zurück. *Thomson* und *Nernst*¹⁴⁵⁾ wiesen darauf hin, daß eine große *Dielektrizitätskonstante* ϵ günstig wirken müßte, da sie die Kraft zwischen den getrennten Ionen auf den Bruchteil $\frac{1}{\epsilon}$

143) *J. C. Ghosh*, J. Chem. Soc. 113 (1918), p. 449, 627, 707.

143a) *P. Dutoit* u. *E. Aston*, Paris C. R. 125 (1897), p. 240; *P. Dutoit* u. *L. Friderich*, Bull. Soc. Chim. Paris (3) 19 (1898), p. 321.

144) *J. W. Brühl*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 319; 30 (1899), p. 3.

145) *J. J. Thomson*, Phil. Mag. (5) 36 (1893), p. 320; *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 13 (1894), p. 531.

herabsetzt. *Brillouin*¹⁴⁶⁾ hat diese Wirkung sehr ausführlich diskutiert, indem er annahm, daß das Ion in einer kugelförmigen Höhlung innerhalb des kontinuierlichen Lösungsmittels sitze. Er zeigte, daß dann ohne thermische Agitation ein Zerfall nicht möglich sei (da auch die größte Dielektrizitätskonstante die Dissoziationswärme nicht negativ machen kann), daß aber bei Vorhandensein derselben der Zerfall *wesentlich erleichtert* wird und zwar desto mehr, je näher die Ladung an der Wand der Höhlung sitzt. *Walden*¹⁴⁷⁾ hat nun systematisch einen Elektrolyt, das Tetraäthylammoniumjodid $(C_2H_5)_4NJ$ (und einige andere) in zahlreichen organischen Lösungsmitteln untersucht und die *Thomson-Nernstsche* Regel durchaus bestätigt gefunden, während die beiden anderen oben erwähnten Voraussetzungen nicht eintrafen (übrigens ist es sehr leicht möglich, daß Assoziation, ungesättigte Valenzen und große Dielektrizitätskonstante häufig parallel gehen).

Walden zeigt außerdem, daß für diejenigen Verdünnungen in verschiedenen Lösungsmitteln, bei welchen die aus der Leitfähigkeit gefundenen Dissoziationsgrade gleich sind, folgende Formel gilt:

$$(75) \quad \varepsilon \sqrt[3]{v} = \text{konst.},$$

so daß man, wenn die Abhängigkeit der Dissoziation von dem die Verdünnung messenden Volumen v (Nr. 14 a) in einem Lösungsmittel bekannt ist, diese Abhängigkeit für jedes andere berechnen kann.

Außer den von *Walden* untersuchten organischen Lösungsmitteln sind auch zahlreiche anorganische untersucht worden, so flüssiges Ammoniak¹⁴⁸⁾, flüssiges SO_2 ¹⁴⁹⁾. Hier liegen manchmal komplizierte Verhältnisse vor, die wohl auf chemische Reaktionen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel zurückzuführen sind.¹⁵⁰⁾¹⁵¹⁾

Der Einfluß von Zusätzen von Nichtelektrolyten ist sehr häufig durch Bestimmung der Leitfähigkeit untersucht worden. Derselbe teilt sich in einen Einfluß auf die Fluidität und in einen solchen auf

146) *M. Brillouin*, Ann. chim. phys. (8) 7 (1906), p. 289.

147) *P. Walden*, Z. f. ph. Ch. 54 (1906), p. 129; Bull. Ac. St. Pétersb. 7, (1913), p. 907, 987, 1075; s. auch *G. Carrara*, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, Stuttgart 1908 (Sammlung Ahrens).

148) *H. P. Cady*, J. Phys. Chem. 1 (1897), p. 707; *E. C. Franklin* u. *Ch. A. Kraus*, Am. Ch. J. 23 (1900), p. 277.

149) *P. Walden* u. *M. Centnerszwer*, Z. f. ph. Ch. 39 (1902), p. 513.

150) Daß solche für die Ionisation nötig sind, haben *L. Kahlenberg* u. *H. Schlundt*, J. Phys. Chem. 6 (1902), p. 447, angenommen.

151) Für weitere Fälle s. *P. Walden*, Z. f. ph. Ch. 43 (1908), p. 385; *L. Bruner* u. *A. Galecki*, Z. f. ph. Ch. 84 (1913), p. 513.

die Dissoziation. *Arrhenius*¹⁵²⁾ fand bei Alkoholzusatz eine Verminderung der letzteren (was mit der Abnahme von ϵ gut übereinstimmt), bei Zusatz von Ammoniak¹⁵³⁾ zeigte sich erst Verstärkung, dann Verminderung. Andererseits fand *Wildermann*¹⁵⁴⁾ und *Osaka*¹⁵⁵⁾ keinerlei Einfluß auf die Dissoziation, bestimmt aus Gefrierpunktmessungen.

c) Geschwindigkeit und Größe der Ionen.

18. Elektrizitätsleitung in Elektrolyten, Überführungszahl. Eine Lösung enthalte im Kubikzentimeter C_1 Mol positive ν_1 -wertige und C_2 Mol negative ν_2 -wertige Ionen. Das Salzmolekül zerfalle in a_1 positive und a_2 negative Ionen, so daß wegen der elektrischen Neutralität $\nu_1 a_1 = \nu_2 a_2$ gilt. Sei C die Konzentration, die das Salz hätte, wenn es nicht zerfiele. Diese hängt mit dem Dissoziationsgrad α und den Ionenkonzentrationen $C_1 C_2$ folgendermaßen zusammen

$$\alpha C = \frac{C_1}{a_1} = \frac{C_2}{a_2}.$$

Die Geschwindigkeit, welche die positiven Ionen beim Potentialgefälle ein Volt pro cm annehmen, sei u , die der negativen v . Dann ist der Strom, den beide Ionenarten bei 1 Volt pro cm transportieren,

$$(76) \quad J = (C_1 \nu_1 u + C_2 \nu_2 v) F.$$

Man bezeichnet die Leitfähigkeit dividiert durch $\nu_1 a_1 C = \nu_2 a_2 C$ als äquivalente Leitfähigkeit A und erhält also

$$(77) \quad A = \alpha(u + v) F.$$

Geht die Elektrizitätsmenge $F = 96\,494$ Coulomb durch die Lösung, so werden an der Kathode $\frac{1}{\nu_1}$ gr Mol Ionen ausgeschieden. Zugewandert ist aber die Menge $\frac{1}{\nu_1} \frac{u}{u+v}$, da der Bruchteil $\frac{u}{u+v}$ des Stromes von den positiven Ionen getragen wird. Infolgedessen ist an der Kathode eine Verarmung um $\frac{1}{\nu_1} \frac{v}{u+v}$ Mol eingetreten. Entsprechend sind an der Anode nur $\frac{1}{\nu_2} \frac{v}{u+v}$ Mol zugewandert, wodurch dort eine Verminderung der Konzentration um $\frac{1}{\nu_2} \frac{u}{u+v}$ erfolgt ist. Die Zahlen

$$(78) \quad n_+ = \frac{u}{u+v}, \quad 1 - n_+ = \frac{v}{u+v} = n_-$$

152) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 9 (1892), p. 487; ferner: *A. J. Wakemann*, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 49; *R. J. Holland*, Wied. Ann. 50 (1893), p. 261; *N. Zelinsky* u. *S. Krapivin*, Z. f. ph. Ch. 21 (1896), p. 35; *E. Cohen*, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 1; *W. Roth*, Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 209.

153) *A. Hantzsch*, Z. f. anorg. Ch. 25 (1900), p. 332.

154) *M. Wildermann*, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 43.

155) *Y. Osaka*, Z. f. ph. Ch. 41 (1902), p. 560.