

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_0492

LOG Titel: 18. Elektrizitätsleitung in Elektrolyten, Überführungszahl

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 these 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

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.

nennt man die *Überführungszahlen* des Kations und Anions. Schon *Hittorf*¹⁵⁶⁾ hat diese Verhältnisse klar erkannt. Auf die Diskussion der Abhängigkeit der Überführungszahlen von äußeren Umständen¹⁵⁷⁾ gehen wir nach der Diskussion der entsprechenden Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten u , v ein. Die tatsächlich durch Konzentrationsänderung der Elektrolyten gemessenen Überführungszahlen, die man auch als *Hittorfsche Überführungszahlen* n_H bezeichnet, werden aber mit den „wahren“ Überführungszahlen n_w dann nicht übereinstimmen, wenn ungleiche Hydratation eintritt, d. h. wenn die Ionen ungleiche Mengen des Lösungsmittels gebunden mit sich führen; wenn in einem Mol Elektrolyt die Kationen um b Mol Wasser mehr mit sich führen, als die Anionen, so besteht folgende Beziehung:

$$(79) \quad n_H = n_w - Cb.$$

Bei unendlicher Verdünnung ($C = 0$) stimmen hiernach die n_H mit den n_w überein. Auf diesem Wege haben *Riesenfeld* und *Reinhold*¹⁵⁸⁾ die Größe b zu bestimmen gesucht, indem sie die Neigung der Kurve maßen, welche die Überführungszahl als Funktion der Konzentration beschreibt. Ähnlich hatte vorher schon *Bousfield*¹⁵⁹⁾ die Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von der Konzentration benützt, um den Radius des wandernden Komplexes Ionenkern plus Wasserhülle als Funktion der Konzentration zu bestimmen, doch sind die Grundlagen seiner Rechnung recht unsicher.

Eine sichere Methode zur Bestimmung von b stammt von *Nernst*¹⁶⁰⁾ und seinen Schülern und beruht darauf, daß man zur Lösung eine kleine Menge eines Nichtelektrolyten zusetzt; wenn Wasser übergeführt wird, so nimmt dadurch die Konzentration des Nichtelektrolyten dort ab, wohin die größere Wassermenge gewandert ist. Natürlich besteht die zweite Möglichkeit, daß statt des Wassers der zugesetzte Nichtelektrolyt an die Ionen gebunden und übergeführt wird, man muß sich daher überzeugen, daß die scheinbar übergeführte Wassermenge

156) *W. Hittorf*, Pogg. Ann. 89 (1853), p. 176; 98 (1856), p. 1; 103 (1858), p. 1; 106 (1859), p. 337, 513.

157) Aus Überführungsmessungen lassen sich auch Schlüsse auf die Zusammensetzung komplexer Ionen ziehen, s. *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 36 (1901), p. 63; *R. Kremann*, Z. f. anorg. Ch. 33 (1903), p. 87; *J. W. Mc Bain*, Z. f. El. 11 (1906), p. 215; *C. Drucker*, Z. f. El. 19 (1913), p. 797; *R. Lorenz* u. *J. Posen*, Z. f. anorg. Ch. 95 (1916), p. 340.

158) *E. Riesenfeld* u. *B. Reinhold*, Z. f. ph. Ch. 66 (1909), p. 672.

159) *W. R. Bousfield*, Z. f. ph. Ch. 53 (1906), p. 257.

160) *W. Nernst*, Gött. Nachr. 1900, p. 68; *H. Lotmar*, ebenda, p. 70; *C. C. Garrard* u. *E. Oppermann*, ebenda, p. 86. Wie diese Versuche nach der neueren Auffassung der Hydrate (Nr. 23) zu deuten sind, ist noch nicht geklärt.

von der Art des zugesetzten Nichtelektrolyten unabhängig ist. Solche Bestimmungen wurden von *Morgan* und *Kanolt*, sowie von *Lobry de Bruyn*¹⁶¹⁾ ausgeführt, doch ohne die erwähnten Vorsichtsmaßregeln, später von *Buchböck*¹⁶²⁾ und *Washburn*¹⁶³⁾. Diese Autoren geben Tabellen an, nach denen sich die Hydratation des Kations bestimmen läßt, wenn man für die von Chlor eine bestimmte Zahl einsetzt. Endlich hat *Remy*¹⁶⁴⁾ versucht, die Wasserüberführung direkt zu messen, indem er zwischen die Elektroden eine Gallertschicht legte, doch stört hier die unbekannte Elektroendosmose.

19. Ionenbeweglichkeit. Durch die Untersuchungen von *Kohlrausch* war gezeigt, daß sich mit zunehmender Verdünnung die Leitfähigkeit einer bestimmten Grenze näherte. Nach der Dissoziations-theorie ist bei sehr großer Verdünnung der gesamte Elektrolyt in Ionen zerfallen, also $\alpha = 1$. Die äquivalente Leitfähigkeit wird dann $(u + v)F$ und aus dem *Kohlrausch*schen Befund folgt, daß auch die Ionenbeweglichkeiten von der Verdünnung unabhängig werden. Die Leitfähigkeit gibt die Summe der Ionenbeweglichkeiten, die Überführungszahl (bei unendlicher Verdünnung) ihr Verhältnis, man kann also die Absolutwerte einzeln bestimmen.¹⁶⁵⁾¹⁶⁶⁾

Sie betragen¹⁶⁸⁾ z. B. für K $6,65 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{Voltsec}}$, für H $32,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{Voltsec}}$.

Ebenso wie für das Wasserstoffion ist auch der Wert für das Hydroxylion auffallend groß. Man hat diese großen Werte entweder damit zu erklären gesucht, daß diese Ionen nicht hydratisiert seien; oder darauf hingewiesen, daß es gerade die Ionen des Lösungsmittels seien, daher ihre Fortbewegung ähnlich erfolgen könnte, wie es die alte Theorie von *Grotthus* annahm, indem ein Wasserstoffion an ein

161) *J. L. R. Morgan* u. *C. W. Kanolt*, *Z. f. ph. Ch.* 48 (1904), p. 365; *C. A. Lobry de Bruyn*, *Rec. trav. chim.* 22 (1903), p. 430.

162) *G. Buchböck*, *Z. f. ph. Ch.* 55 (1906), p. 563.

163) *E. W. Washburn*, *Z. f. ph. Ch.* 66 (1909), p. 513.

164) *H. Remy*, *Z. f. ph. Ch.* 89 (1915), p. 529. Die theoretischen Betrachtungen, ebenda, p. 467, scheinen mir doch zu unsicher.

165) Zuerst *F. Kohlrausch*, *Wied. Ann.* 6 (1879), p. 199 ff.

166) Ältere Messungen bei *F. Kohlrausch*, *Z. f. El.* 13 (1907), p. 333; *A. Heydweiller*, *Z. f. ph. Ch.* 89 (1915), p. 281.

167) Neuere Literatur bei *G. v. Hevesy*, *Jahrb. f. Rad. u. El.* 13 (1916), p. 271; *E. Rona*, *Z. f. ph. Ch.* 95 (1920), p. 62.

168) Nach *M. Le Blanc*, *Lehrbuch der Elektrochemie*, 6. Aufl., p. 106.

169) *W. Sutherland*, *Phil. Mag.* (6) 3 (1902), p. 161; *S. Tjijmstra Bz.*, *Z. f. ph. Ch.* 49 (1904), p. 345; *H. Daneel*, *Z. f. El.* 11 (1905), p. 125, 249; *A. Hantzsch* u. *K. S. Caldwell*, *Z. f. ph. Ch.* 58 (1907), p. 575; *K. Frycz* u. *St. Tolloczko*, *Chem. Zentralbl.* I (1913), p. 91.