

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_0493

LOG Titel: 19. Ionenbeweglichkeit

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

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.

Wassermolekül anprallt und dieses auf der anderen Seite sein eigenes Wasserstoffion weitergibt, das Ion also den Durchmesser des Moleküls gleichsam überspringt.¹⁶⁹⁾ Lorenz¹⁷⁰⁾ hat diese Auffassung dadurch zu stützen gesucht, daß er zeigte, daß bei geschmolzenen Salzen die Ionen des Salzes selbst schneller wandern als fremde Ionen.¹⁷¹⁾

Kohlrausch¹⁷²⁾ maß auch die *Temperaturabhängigkeit* der Beweglichkeiten und fand, daß dieselbe der Größenordnung nach bei allen Ionen die gleiche ist und mit dem *Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung von Wasser übereinstimmt*. Doch ist der Temperaturkoeffizient bei den Ionen mit größerer Beweglichkeit kleiner, so daß sich mit steigender Temperatur die Unterschiede der Beweglichkeiten verwischen, dies haben besonders Messungen von Noyes bis zu 300° bestätigt.¹⁷³⁾ Das hat zur Folge, daß die Überföhrungszahlen sich mit steigender Temperatur dem Werte $\frac{1}{2}$ nähern. Kohlrausch konnte die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten u durch die quadratische Formel

$$(80) \quad u = u_{18}[1 + \alpha(t - 18) + 0,0163(\alpha - 0,0174)(t - 18)^2]$$

gut ausdrücken, andererseits den Temperaturkoeffizienten α verschiedener Ionen in Abhängigkeit von der Beweglichkeit durch

$$(80') \quad \alpha = 0,03536 - 0,000329u + 0,0000018u^2.$$

Aus den Formeln (80) und (80') scheint ein Verschwinden von u für etwa -35° zu folgen.¹⁷⁴⁾ Der Umstand, daß der Temperaturkoeffizient so nahe mit dem der inneren Reibung des Wassers übereinstimmt, wurde von Kohlrausch durch die Annahme erklärt, daß die Ionen mit einer Wasserhülle umgeben sind, also die Reibung von Wasser an Wasser erfolgt.¹⁷⁵⁾

Der Zusammenhang mit der inneren Reibung wurde schon früh untersucht. Ein großer Teil dieser früheren Arbeiten ist deshalb nicht brauchbar, weil sie den Einfluß der Dissoziation übersehen

170) R. Lorenz, Z. f. ph. Ch. 79 (1912), p. 63; 82 (1913), p. 613.

171) Dagegen P. Walden, Z. f. El. 26 (1920), p. 72; G. v. Hevesy, Z. f. El. 27 (1921), p. 21.

172) F. Kohlrausch, Berl. Ber. 1901, p. 1026; 1902, p. 572; Z. f. El. 14 (1908), p. 129.

173) A. A. Noyes, A. C. Melcher, H. C. Cooper, G. W. Eastman, Z. f. ph. Ch. 70 (1910), p. 335.

174) Tatsächlich stimmt das nicht, die Leitfähigkeit verschwindet asymptotisch beim absoluten Nullpunkt. J. Kunz, Diss. Zürich 1902; Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 591; P. Walden, Z. f. ph. Ch. 73 (1910), p. 257.

175) Entsprechend in Alkohol D. N. Bhattacharyya u. N. Dhar, Amst. Proc. 18 (1915), p. 373.

haben. Vielmehr sind nur die Leitfähigkeiten A_∞ bei unendlicher Verdünnung zu benutzen. Meistens wird die Änderung der Leitfähigkeit durch Zusatz von anderen Nichtelektrolyten zu Wasser beobachtet und mit der inneren Reibung verglichen. *Arrhenius*¹⁷⁶) fand bei Lösungsmittelgemischen ein Parallelgehen der Leitfähigkeit mit der Reibung der Gemische.

So zeigte *Massoulier*¹⁷⁷), daß bei Glycerinzusatz zu Wasser die Leitfähigkeit umgekehrt proportional der inneren Reibung sich ändert.¹⁷⁸) Endlich hat *Walden*¹⁷⁹) die Beweglichkeit der Ionen seines Normal-elektrolyten, des in Nr. 17 genannten Tetraäthylammoniumjodids $(C_2H_5)_4NJ$, in zahlreichen Lösungsmitteln untersucht und gefunden, daß die Grensleitfähigkeiten in ihnen umgekehrt proportional der inneren Reibung η sind und daß die Proportionalitätskonstante auch von der Temperatur unabhängig ist. Es gilt nämlich

$$(81) \quad A_\infty \eta = 0,700$$

für alle Lösungsmittel (mit Ausnahme von Glykoll und Wasser).

Daß die umgekehrte Proportionalität mit der inneren Reibung nicht für alle Elektrolyte gilt, zeigen Untersuchungen von *Jones* und seinen Schülern¹⁸⁰) an Lösungsmittelgemischen, nach denen zwar die Leitfähigkeit zahlreicher Salze in Gemischen von organischen Lösungsmitteln als Funktion des Mischungsverhältnisses Minima aufweisen, welche den Maximis der Kurven der inneren Reibung parallelgehen, aber einzelne Salze, wie z. B. Lithiumsalze diese Minima nicht haben. Das wird von den Autoren auf den geänderten Ionenradius geschoben, womit man auch die Nichtübereinstimmung der Temperaturkoeffizienten von Beweglichkeit und Reibung erklären kann.

Die Abhängigkeit der Beweglichkeit vom Aufbau der Ionen hat zuerst *Ostwald*¹⁸¹), dann ausführlich *Bredig*¹⁸²) an zahlreichen organischen Ionen studiert. Er findet, daß bei analoger Zusammensetzung

176) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 9 (1892), p. 487; *R. J. Holland*, Wied. Ann. 50 (1893), p. 261; *N. Strindberg*, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 161.

177) *P. Massoulier*, Paris C. R. 130 (1900), p. 773.

178) S. auch *F. Krüger*, Z. f. El. 22 (1916), p. 445; *H. Krumreich*, ebenda, p. 446.

179) *P. Walden*, Z. f. ph. Ch. 55 (1906), p. 207; Bull. Ac. St. Pétersb. 1913, p. 559; s. auch *R. O. Herzog*, Z. f. El. 16 (1910), p. 1003.

180) *H. C. Jones*, *C. F. Lindsay* u. *C. G. Carroll*, Z. f. ph. Ch. 56 (1906), p. 129; *H. C. Jones*, *E. C. Bingham*, *L. Mc. Master*, Z. f. ph. Ch. 57 (1907), p. 193, 257; s. auch *N. Zelinsky* u. *S. Krapivin*, ebenda 21 (1896), p. 35; *E. Cohen*, ebenda 25 (1898), p. 1.

181) *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 840.

182) *G. Bredig*, Z. f. ph. Ch. 13 (1894), p. 191.

die Beweglichkeit mit steigender Atomzahl abnimmt, und daß im allgemeinen die Ersetzung eines leichteren durch ein schwereres Atom ebenso wirkt (nur bei Ersetzung von O durch S tritt das Gegenteil ein). Ferner sind im übrigen ähnliche Ionen desto beweglicher, je symmetrischer sie gebaut sind.

*Wegscheider*¹⁸³⁾ hat darauf hingewiesen, daß bei organischen Ionen mit gleicher Atomzahl und Wertigkeit die Beweglichkeit recht ähnlich ist; wenn man die entsprechenden Mittelwerte bildet, steigen sie mit der Atomzahl, und wenn man die Mittelwerte durch die Wertigkeit dividiert (also die Beweglichkeit für die Einheit der Kraft bildet), dann ist diese für die einwertigen Ionen im allgemeinen etwas, aber nicht viel größer als für die zweiwertigen, für diese wieder größer als für die dreiwertigen.

*Lorenz*¹⁸⁴⁾ hat von der *Stokesschen* Formel

$$(82) \quad u = \frac{v_1 e}{6 \pi \eta r}$$

ausgehend den Rauminhalt der Ionen berechnet, und mit dem Volumen, das das entsprechende Radikal in einer „benachbarten“ Verbindung einnimmt, verglichen, er findet bei zahlreichen organischen Kationen und bei den einwertigen Anionen für das Verhältnis dieser beiden Größen, die *Raumerfüllungszahl*, Werte zwischen 1/4,5 bis 1/1,3, während nach *van der Waals* (Erklärung seiner Größe *b*) der Wert 1/4, bei möglichst dichter Packung 1/1,35 auftreten sollte. Weiter zeigt er, daß der Radius *r*, der aus Formel (82) folgt, mit der Zahl der Atome im Ion durch eine lineare Gleichung verbunden ist, die für Zahlen zwischen 12 und 50 Atomen gültig bleibt. Daraus wäre zu schließen, daß diese großen organischen Ionen nicht mehr merklich hydratisiert sind. In der benachbarten Verbindung dagegen ist das *Ionenvolumen* dieser Zahl direkt proportional.

*Hevesy*¹⁸⁵⁾ lenkt die Aufmerksamkeit darauf, daß die Beweglichkeit der Ionen im Mittel von der gleichen Größenordnung ist wie die recht großer Teilchen, wie z. B. von Kolloiden oder Gasblasen. Da bei letzteren die Beweglichkeit proportional dem Potential des Kolloidteilchens ist, d. h. dem Verhältnis $\frac{\text{Ladung}}{\text{Radius}}$ und die gleiche Größe,

183) *R. Wegscheider*, Monatsh. 23 (1902), p. 604.

184) *R. Lorenz*, Z. f. ph. Ch. 73 (1910), p. 252; *R. Lorenz* u. *J. Posen*, Z. f. anorg. Ch. 94 (1916), p. 265; *R. Lorenz*, Z. f. anorg. Ch. 105 (1919), p. 175; Z. f. El. 26 (1920), p. 424.

185) *G. v. Hevesy*, Jahrb. f. Rad. u. El. 11 (1914), p. 419; 13 (1916), p. 271; Z. f. Kolloidchemie 21 (1917), p. 129.

wenn auch mit einem anderen Zahlenkoeffizienten, auch bei den Ionen auftritt, so nimmt er an, daß sich zur Erhaltung der Stabilität bei jedem Teilchen der gleiche Potentialwert (in Wasser ca. 70 Millivolt) einzustellen sucht, bei den Kolloidteilchen mit vorgegebener Größe durch Einstellung der Ladung, bei den Ionen mit vorgegebener Ladung dadurch, daß sich der richtige Radius durch Wasseranlagerung herstellt. Nur bei denjenigen organischen Ionen, die schon an und für sich zu groß sind (wie bei den von *Lorenz* betrachteten), kann der hiernach richtige Wert nicht erreicht werden, so daß ihre Beweglichkeit geringer ist, als erwartet. Er zeigt auch, daß bei anorganischen Ionen, die in verschiedener Wertigkeit auftreten, die Beweglichkeiten gleich sind. Jedenfalls ist aber, wie all diese Betrachtungen lehren, die Beweglichkeit (auf die Kraftereinheit bezogen) von einfachen mehrwertigen Ionen umgekehrt proportional der Wertigkeit, bei komplizierten von ihr nahe unabhängig.

*Walden*¹⁸⁶⁾ hat die Formel (82) für eine Reihe organischer Ionen geprüft und gut bestätigt gefunden, er schließt, daß diese daher nicht hydratisiert sind, und kann durch Anwendung von (82) auf Salze vom Typus NaCl die Hydratation berechnen; er findet für das Natrium $3\frac{1}{2}$ Mol Wasser.

*Born*¹⁸⁷⁾ hat den Umstand, daß das Alkalimetall mit dem kleinsten Atomvolumen (Li) sich am langsamsten bewegt, folgendermaßen gedeutet: Die Wassermolekeln sind Dipole, die ihre Achsen auf das Ion richten, aber infolge ihrer gegenseitigen Reibung etwas zurückbleiben, was eine bremsende, der inneren Reibung proportionale Kraft ergibt. Dieser Widerstand folgt der *Stokesschen* Formel mit einem „scheinbaren Radius“, der für große Kugeln gleich dem wirklichen ist (da dann die gewöhnliche Reibung überwiegt), dann zu einem Minimum geht und zuletzt mit abnehmendem wahren Radius, z. B. bei Li, wieder steigt (da bei den kleinen Ionen die Felder sehr intensiv sind).

Früher hatte *Sutherland*¹⁸⁸⁾ eine elektrische Reibung angenommen, die aus zwei Teilen bestehen sollte, einem von der gegenseitigen Einwirkung der Ionen herrührenden (der also dem sogleich zu besprechenden *Hertzeffekt* entspricht) und einem von der elektrischen Arbeit am Lösungsmittel herrührenden. Er konnte mit seiner Formel den Gang der Leitfähigkeit bei starken Elektrolyten gut erklären, wenn er vollständige Dissoziation annahm (vgl. Nr. 16), er erweiterte diese Annahme aber wohl unberechtigtweise auf *alle* Elektrolyte.

186) *P. Walden*, Z. f. El. 26 (1920), p. 65.

187) *M. Born*, Z. f. Phys. 1 (1920), p. 221; Z. f. El. 26 (1920), p. 401.

188) *W. Sutherland*, Phil. Mag (6) 14 (1907), p. 1.

P. Hertz¹⁸⁹⁾ hat den gegenseitigen Einfluß der Ionen auf die Leitfähigkeit bestimmt, indem er die Formeln für die Verteilung ansetzte und löste. Es ergibt sich mit zunehmender Konzentration eine Abnahme der Leitfähigkeit, die mit der Erfahrung (unter der Annahme $\alpha = 1$) recht gut stimmt, wenn man die Konstanten passend wählt, doch lassen sich diese noch nicht vorherberechnen.

d) Vermischte Probleme der Lösungstheorie.

20. Die Bruttoleitfähigkeit. Die Leitfähigkeit bei unvollkommener Dissoziation selbst ist eine ziemlich komplizierte Größe, da sie sowohl von der Dissoziation als auch von den Ionenbeweglichkeiten abhängt. Zahlreiche Messungen der Leitfähigkeit sind daher für direkte theoretische Betrachtungen nicht brauchbar. In Abhängigkeit von der Konzentration kann die Leitfähigkeit Maxima oder Minima zeigen¹⁹⁰⁾ (und zwar nach Walden stets erst ein Maximum, dann ein Minimum), was auf die entgegengesetzte Änderung von α und den Beweglichkeiten zurückzuführen ist. Doch nimmt bei genügender Verdünnung die Äquivalentleitfähigkeit mit wachsender Verdünnung stets zu, Komplikationen können durch Polymerisierung oder auch durch chemische Reaktionen mit dem Lösungsmittel hervorgerufen werden.¹⁹¹⁾ Für die Abhängigkeit von der Temperatur hat, wie erwähnt, schon Kohlrausch bequeme Rechenformeln gegeben. Da der Dissoziationsgrad mit steigender Temperatur meist abnimmt, die Beweglichkeit dagegen zunimmt, können auch bei steigender Temperatur Maxima auftreten, worauf Arrhenius¹⁹²⁾ hingewiesen hat. Er stellt die Temperaturabhängigkeit durch folgende dreikonstantige Formel dar: $A = Ae^{-Bt}(1 + \alpha t)$. In neuerer Zeit sind die Messungen bis zu ziemlich hohen Temperaturen ausgedehnt worden.¹⁹³⁾¹⁷⁸⁾ In der Nähe der kritischen Temperatur nimmt die Leitfähigkeit sehr stark

189) P. Hertz, Ann. d. Phys. 37 (1912), p. 1; K. Schellenberg, Ann. d. Phys. 47 (1915), p. 81; R. Lorenz, Z. f. anorg. Ch. 113 (1920), p. 135; R. Lorenz und P. Osswald, ebenda 114 (1920), p. 209.

190) Z. B. A. Saposchnikow, Z. f. ph. Ch. 49 (1904), p. 697; 51 (1905), p. 609; P. Walden, Bull. Ac. St. Pétersb. 7, (1913), p. 1075; ferner ein Referat von A. Sachanow, Z. f. El. 20 (1914), p. 529.

191) B. D. Steele, D. Mac Intosh u. E. H. Archibald, Z. f. ph. Ch. 55 (1906), p. 150; L. Kahlenberg u. O. E. Ruhoff, J. Phys. Chem. 7 (1903), p. 254; P. Düllberg, Z. f. ph. Ch. 45 (1903), p. 129; S. Tijnstra Bz., Z. f. ph. Ch. 49 (1904), p. 345.

192) S. Arrhenius, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 96.

193) F. Exner u. G. Goldschmiedt, Wied. Ann. 6 (1879), p. 73; P. Sack, Wied. Ann. 43 (1891), p. 212; A. A. Noyes u. W. D. Coolidge, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 323.