

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_0495

LOG Titel: 20. Die Bruttoleitfähigkeit

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

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.

ab¹⁹⁴), um über denselben in den verschwindenden Wert für den Dampf überzugehen. Bei sehr tiefen Temperaturen geht die Leitfähigkeit asymptotisch zu Null, beim Durchschreiten des Schmelzpunktes zeigt sich in unterkühlten Flüssigkeiten keinerlei Unstetigkeit.¹⁷⁴)

*Ostwald*¹⁹⁵) hat empirisch eine Regel gefunden, welche zur Bestimmung der unbekanntenen Wertigkeiten von Ionen dienen kann; es ist nämlich die Leitfähigkeit bei einer bestimmten Verdünnung darstellbar durch $\Lambda = \Lambda_\infty - \nu_1 \nu_2 f$, wo f nur von der Verdünnung abhängt.

21. Methoden zur Bestimmung der Dissoziation. 1. Aus der Formel für die elektrische Leitfähigkeit (77) folgerte *Arrhenius*¹⁰¹) für den Dissoziationsgrad α , der das Verhältnis der zerfallenen zu den unzerfallenen Molekeln angibt

$$(83) \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}.$$

Da die Beweglichkeiten bei mäßiger Verdünnung evtl. noch von der Konzentration abhängen, wurde diese Formel in

$$(83') \quad \alpha = \frac{\Lambda \eta}{\Lambda_\infty \eta_\infty} \quad (196)$$

korrigiert.

2. Gefrierpunkt- bzw. Siedepunktbestimmungen (Nr. 31, 32). Aus dem *van t'Hoff*schen Koeffizienten i folgt α nach der Formel $\alpha = \frac{i-1}{a-1}$ (a Zahl der aus 1 Molekel entstehenden Ionen). Leider ist bei großen Verdünnungen die Genauigkeit der Messung wesentlich geringer als bei der Leitfähigkeitsmethode.

3. Die Methode des Verteilungsgleichgewichtes: Jede Substanz verteilt sich zwischen zwei nicht mischbare Lösungsmittel mit einem konstanten Verteilungskoeffizienten (Nr. 35). Haben wir in dem einen Lösungsmittel keine Ionisation, so geht relativ desto mehr Substanz (Gesamtmenge der zerfallenen und der unzerfallenen) in das andere, je größer die Ionisation ist. Man bestimmt daher das Teilungsverhältnis der Gesamtmengen bei wachsenden Verdünnungen.¹⁹⁷)

194) *P. Walden* u. *M. Centnerszwer*, Z. f. ph. Ch. 39 (1902), p. 513; *A. Hagenbach*, Ann. d. Phys. 5 (1901), p. 276.

195) *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 97.

196) *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 270; *W. Sutherland*, Phil. Mag. (6) 3 (1902), p. 161; *L. Pissarjewsky* u. *N. Lemcke*, Z. f. ph. Ch. 52 (1905), p. 479.

197) *A. Hantzsch* u. *F. Sebaldt*, Z. f. ph. Ch. 30 (1899), p. 258; die dort aus der Temperaturabhängigkeit gezogenen Schlüsse sind wohl nicht berechtigt. *V. Rothmund* u. *K. Drucker*, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 827.