Drittes Kapitel.

Die Leitfähigkeit der Elektrolyte.

§ 1. Theoretisches.

Als Einheit wird das Leitvermögen eines Körpers angenommen, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 cm^2 Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt.

Das Ohm wird praktisch als der Widerstand eines Quecksilberfadens von 106·3 cm Länge und 1 qmm Querschnitt bei 0^0 definiert.

Die definierte Einheit ist zuerst von Kohlrausch und Holborn[1] als alleiniges Maß für das Leitvermögen der Elektrolyte einheitlich durchgeführt worden. Um mit den früheren auf Quecksilber als Einheit bezogenen Angaben nicht in Verwirrung zu kommen, mußten die genannten Forscher für die in den neuen Einheiten ausgedrückten Größenarten neue Bezeichnungen wählen und ihr Verhältnis zu den alten Bezeichnungen klarstellen. Es soll diesem Vorgange in diesem Kapitel in der Art gefolgt werden, daß nur die neuen Bezeichnungen zur Anwendung kommen, nachdem ihre Beziehung auf die früher üblichen auseinandergesetzt ist.

Bezeichnung und Bedeutung der Größenarten.

1. Da das Leitvermögen den reziproken Wert des Widerstandes darstellt, so gilt als Einheit der Leitfähigkeit die Größe $\frac{1}{\text{cm}\cdot\text{Ohm}}$. Es sei stets $\varkappa$ elektrisches Leitvermögen in 1/(cm·Ohm).

2. η, Äquivalent-Konzentration einer Lösung, d. h. die Konzentration, gemessen nach Gramm-Äquivalenten des gelösten Körpers im Kubikcentimeter der Lösung:

$$\varphi = \frac{1}{\eta}, \text{ Verdünnung in } \frac{\text{ccm}}{\text{Gr.-Äqu.}}.$$

3. $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$, Äquivalent-Leitvermögen.

[1] Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898.

4. l_K, l_A, elektrolytische Beweglichkeiten des Kations und Anions. Es ist $l_K + l_A = \Lambda$ und $\frac{l_A}{\Lambda}$ oder $\frac{l_A}{l_K + l_A} = \mathfrak{n}$ das Wanderungsverhältnis des Anions.

[u, v im vorigen Kapitel dieselben Größen, wenn man $u + v = \lambda$ setzt.]

5. C, Widerstandskapazität eines Gefäßes in cm^{-1}.

6. $\mathfrak{c}$, Temperaturkoëffizient des Leitvermögens.

7. s, spezifisches Gewicht der Flüssigkeit, auf Wasser von 4^0 bezogen.

8. P, Gewichts-Prozentgehalt.

Es ist $\eta = \frac{1}{100} \cdot \frac{P \cdot s}{A}$, wenn A das Äquivalentgewicht des gelösten Körpers ist.

Beziehung der neuen Bezeichnungen zu den früher üblichen Einheiten.

1. Elektrisches Leitvermögen k bezogen auf Quecksilber von 0^0. Da 1 Ohm eine Quecksilbersäule von 106·3 cm Länge zur Definition benutzt, so ist

$$\varkappa = 10630\, k$$

2. Gramm-Äquivalent im Liter m oder c wird bei Reduktion auf 1 cm^2 (η)

$$m\,(c) = 1000\, \eta.$$

3. Äquivalent-Leitvermögen

$$\lambda = \frac{k}{m}, \quad 10^7 \lambda = \mu, \quad \Lambda = \frac{\varkappa}{\eta} = 10^7 \lambda \cdot 1{\cdot}063 = \mu \cdot 1{\cdot}063.$$

4. Elektrolytische Beweglichkeiten u und v

$$\lambda = u + v, \qquad \Lambda = l_K + l_A,$$

also

$$l_K = 10^7 \cdot u \cdot 1{\cdot}063, \quad l_A = 10^7 \cdot v \cdot 1{\cdot}063.$$

Der Beschreibung der Methoden und Versuche mögen zunächst einige theoretische Betrachtungen über das Leitvermögen vorangehen an der Hand beweisender Versuche, welche jedoch kaum geeignet sind, als Aufgaben zur Erlernung der Methode selbst angesehen zu werden.

Da die Erscheinungen der Leitfähigkeit bei Elektrolyten besonders durchsichtig bei den verdünnten wässerigen Lösungen

sich gestalten, so möge zunächst eine Besprechung der hier ermittelten Gesetzmäßigkeiten folgen.[1]

In verdünnten Lösungen wird das elektrische Leitvermögen nur von den wandernden Bestandteilen, nicht aber von deren Verbindungen mit einander abhängen.

Je mehr nämlich die Anzahl der Wasserteilchen diejenige des Elektrolyts überwiegt, desto mehr wird wesentlich nun die molekulare Reibung der Ionen an den Wasserteilchen, nicht aber ihre Reibung aneinander in Betracht kommen. Dann aber wird es, um ein Beispiel zu wählen, für das Chloratom gleichgültig sein, ob dasselbe aus KCl, NaCl, HCl u. s. w. elektrolysiert wird. Es ist ja in allen Fällen dasselbe Chlor, nach Faraday verbunden mit derselben mitgeführten Elektricitätsmenge, welches von der elektrischen Scheidungskraft durch das Wasser getrieben wird.

Hiernach muß also jedem elektrochemischen Elemente in verdünnter wässeriger Lösung ein ganz bestimmter Widerstand zukommen, gleichgültig aus welchem Elektrolyten dieser Bestandteil abgeschieden wird. Aus diesen Widerständen, welche für jedes Element ein für allemal bestimmbar sein müssen, wird sich das Leitvermögen jeder verdünnten Lösung berechnen lassen.

Stellen wir uns nun von einem Elektrolyt eine verdünnte Lösung von cylindrischer Gestalt vor, welche die Einheit des Querschnittes und der Länge besitzt. In dieser Volumeinheit sollen η elektrochemische Moleküle des Elektrolyten gelöst sein. Nach der Richtung der Cylinderaxe wirke die elektromotorische Kraft eins. Durch diese Kraft mögen die Ionen fortgeschoben werden: das Kation mit der Geschwindigkeit L_K, das Anion mit der Geschwindigkeit L_A in entgegengesetzter Richtung.

Es sei endlich ε die Menge positiver oder negativer Elektricität, deren absoluter Wert, nach dem Faraday'schen Gesetze für alle Elektrolyte identisch, mit jedem Teilmoleküle sich fortschiebt.

Der Strom, welchen die elektromotorische Kraft 1 in dem Cylinder von der Länge und dem Querschnitt 1 erzeugt, heißt das Leitvermögen des betreffenden Stoffes und wird mit $\varkappa$ bezeichnet. Andererseits ist dieser Strom nach obigem gleich $\varepsilon(L_K + L_A)$ oder, wenn $\varepsilon L_K = l_K$, $\varepsilon L_A = l_K$ gesetzt wird:

$$\varkappa = (l_K + l_A).$$

[1] Wied. Ann. 6, S. 167. 1879.

Den Faktor, mit welchem die Molekülzahl zu multiplizieren ist, um das Leitvermögen einer verdünnten Lösung zu erhalten, bezeichneten wir als das Äquivalent-Leitvermögen des gelösten Körpers.

Bezeichnen wir dieselbe mit Λ, so ist also:

$$\Lambda = l_K + l_A = \frac{\varkappa}{\eta} = \varkappa \cdot \varphi.$$

Die Teile l_K und l_A, in welche Λ zerlegt ist, welche einzeln den beiden Ionen angehören, können wir kurz die „Beweglichkeit“ oder auch geradezu das äquivalente „Leitungsvermögen“ des Ions in wässeriger Lösung nennen.

Nach diesen Ausführungen von Kohlrausch können wir das Gesetz folgendermaßen formulieren:

Die äquivalente Leitfähigkeit eines Elektrolyten in verdünnter, wässeriger Lösung ist die Summe zweier Konstanten, welche von der Beschaffenheit seiner beiden Ionen bestimmt werden. Es ist mit anderen Worten (Ostwald) die äquivalente Leitfähigkeit eine additive Eigenschaft in Bezug auf die Ionen des Elektrolyten.

§ 2. Das Kohlrausch'sche Gesetz.

Zur Prüfung des Gesetzes

$$\Lambda = l_K + l_A,$$

nach welchen die äquivalente Leitfähigkeit numerisch gleich der Summe der elektrolytischen Leitfähigkeiten seiner beiden Ionen für binäre Elektrolyten, die nur in Betracht kommen mögen, sich erweisen soll, dient die Leitfähigkeitsbestimmung äußerst verdünnter Lösungen, wie solche von Kohlrausch[1] in größtem Umfange ausgeführt ist. Mit welcher Sorgfalt nach vorhergegangener Reinigung des Wassers diese Versuche ausgeführt werden müssen, geht aus den von Kohlrausch gegebenen Vorschriften hervor, deren Innehaltung zur Erreichung brauchbarer Werte unerläßliche Bedingung ist.

Nachdem man sich von der vollkommenen Reinheit der zu untersuchenden Substanzen überzeugt hat, werden zunächst Normallösungen derselben hergestellt. Der Molekulargehalt $m = 1000\,\eta$ bedeute die in 1 l der Lösung enthaltene Menge in Grammen

[1] Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 1885, S. 167.

geteilt durch das Äquivalentgewicht A des Körpers; $m = 1$ stellt demnach die sogenannte Normallösung dar.

Die Verdünnungen werden nun in folgender Weise erhalten:

Mittels sorgfältig geaichter Glaskolben von 50 und 500, bezw. 100 und 1000 ccm werden aus den Normallösungen $m = 1$ solche von $m = 0 \cdot 1$ und $0 \cdot 01$ hergestellt. Unterhalb $0 \cdot 01$ benutzte dann Kohlrausch folgendes einfache Verfahren.

Es waren zwei Pipetten von $^1/_2$ und 2 ccm (genauer $0 \cdot 5022$ und $2 \cdot 009$ ccm) Inhalt auf Ausfluß geaicht. Das Becherglas, in welchem dann gleich der Widerstand gemessen wurde, war zunächst mit $488 \cdot 1$ ccm Wasser versehen. Hierzu kamen nun folgeweise und mit jedesmaliger Widerstandsbestimmung zuerst $^1/_2$, $^1/_2$, 2, 2 ccm der Lösung $m = 0 \cdot 01$; dann $^1/_2$, 2, 2 ccm von $m = 0 \cdot 1$ und ebenso von $m = 1$. Hierdurch entstehen, wie man nachrechnen kann, die zehn Gehalte $m =$

$0 \cdot 0000 -$, 1028, 2053, 6135; $0 \cdot 000 -$, 1018, 2035, 6079;
$0 \cdot 00 -$, 1009, 2016, 6025 und $0 \cdot 01000$.

Zu jeder Potenz von 10 gehören, wie man sieht, ungefähr die Zahlen 1, 2 und 6, desto genauer, je näher dem Schluß, welcher genau $0 \cdot 01$ ergiebt, also eine Prüfung an der Originallösung $m = 0 \cdot 01$ zuläßt.

Das sehr gründliche Umrühren geschah mit einem Glasstabe, der in einem Bade aufbewahrt wurde, dessen Beschaffenheit nicht viel von der jeweilig untersuchten Flüssigkeit abwich.

Da Kohlrausch außer den beschriebenen Lösungen noch solche von $m = 0 \cdot 03$, $0 \cdot 05$ und $0 \cdot 5$ untersuchte, so wurden von jedem Körper im ganzen 15 Lösungen beobachtet, die nahe bei $m =$

0·00001	0·0001	0·001	0·01	0·1
0·00002	0·0002	0·002	0·03	0·5
0·00006	0·0006	0·006	0·05	1

liegen. Durch Interpolation wurden die Werte der thatsächlichen Verdünnungen genau auf diese Gehalte reduziert.

Versuche zur Bestätigung des Kohlrausch'schen Gesetzes von der unabhängigen Wanderung der Ionen.

Um die Gültigkeit des Kohlrausch'schen Gesetzes

$$\Lambda = l_K + l_A$$

darzuthun, dienen Leitfähigkeitsbestimmungen im Verein mit Bestimmungen von Wanderungsgeschwindigkeiten.

Die HITTORF'sche Überführungszahl $\mathfrak{n}$ des Anions bedeutet die durch den Querschnitt gewanderte Anzahl der Äquivalente des Anions im Verhältnis zu der gleichzeitig zersetzten Anzahl der Moleküle der Elektrolyten. Mit anderen Worten bedeutet $\mathfrak{n}$ das Verhältnis der Geschwindigkeit des Anions zu der Summe der beiden Geschwindigkeiten des Anions und des Kations.

Bezeichnet man wieder mit l_K die Beweglichkeit des Kations, mit l_A diejenige des Anions, so ist also:

$$\mathfrak{n} = \frac{l_A}{l_K + l_A}, \quad 1 - \mathfrak{n} = \frac{l_K}{l_A + l_K}, \quad \frac{1 - \mathfrak{n}}{\mathfrak{n}} = \frac{l_K}{l_A}.$$

Aus der ersten dieser Gleichungen und der KOHLRAUSCH'schen Formel

$$\Lambda = l_K + l_A$$

folgt nun ohne weiteres, daß

$$l_K = (1 - \mathfrak{n}) \cdot \Lambda, \quad l_A = \mathfrak{n} \cdot \Lambda$$

ist.

Man hat also Überführungszahl und Leitfähigkeit zu bestimmen und zwar stets bei ein und derselben Lösung beide Werte zu ermitteln, weil auch die Überführungszahlen von der Konzentration stark beeinflußt werden. Die Lösungen müssen natürlich, um das Gesetz klar hervortreten zu lassen, genügend verdünnt sein. Die Resultate müssen dann derart sein, daß in sehr verdünnten, d. h. praktisch vollständig dissoziierten Lösungen die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations unabhängig von der Natur des Anions, und die des Anions unabhängig von der Natur des Kations sich erweist. Dann sind l_K und l_A zwei völlig von einander unabhängige, einzeln stets einem der beiden Ionen angehörenden Größen, deren Summe das Leitungsvermögen bildet.

Beispiele: Es waren als Werte für das Äquivalentleitvermögen $\Lambda = \frac{K}{\eta}$ $(1000\eta = 1 \cdot 0)$ gefunden worden für

	Λ		Λ
KCl	98·2	NaCl	74·4
KNO_3	80·4	$NaNO_3$	66·0
KAcetat	63·4	NaAcetat	41·2

Diesen Äquivalentleitvermögen entsprechen die Überführungszahlen $\mathfrak{n}$ gleich konzentrischer Lösungen.

KCl	0·514	NaCl	0·637
KNO_3	0·498	$NaNO_3$	0·613
KAcetat	0·329	NaAcetat	0·430

Wenn man die Rechnung nach den gegebenen Formeln an diesen Kali- oder Natronsalzen anstellt, so findet man aus dem:

		Chloride	Nitrate	Acetate
für K	$l_K \cdot 10^7$ =	48	46	47
„ Na	$l_K \cdot 10^7$ =	31	29	31
ferner für		Cl	NO_3	$C_2H_3O_2$
aus dem Kalisalze	$l_A \cdot 10^7$ =	50	45	23
„ „ Natronsalze	$l_A \cdot 10^7$ =	51	46	23

Die Mittelwerte dieser Einzelbestimmungen geben für

K	Na	Cl	NO_3	$C_2H_3O_2$
48·0	31·2	50·5	45·5	23·0

Das Gesetz tritt demnach scharf in Erscheinung und läßt sich noch genauer einsehen, wenn man aus den Werten von l_K und l_A die Größen Λ und $\mathfrak{n}$ berechnet und die so erhaltenen Zahlen mit der Beobachtung vergleicht.[1] Die Werte von l_K und l_A gelten ja stets für ein Kation und ein Anion, gleichgültig in welcher Verbindung, so daß die bei einem Salze ermittelte Größe eines Ions für irgend ein anderes Salz mit demselben Ion die gleiche Bedeutung behält.

So läßt sich für genügend verdünnte Lösungen bei Kenntnis der einmal ermittelten Ionenbeweglichkeiten mittels des Kohlrausch'schen Gesetzes die Größe des Leitvermögens berechnen und mit der Beobachtung vergleichen. Ebenso ist durch die Beziehung $\mathfrak{n} = \frac{l_A}{l_K + l_A}$ ein direkter Vergleich der beobachteten Überführungszahl mit der theoretisch ermittelten ermöglicht.

So entsteht die folgende Vergleichstabelle:

	Äquiv. Leitungsvermögen $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}(1000\eta = 1)$			Überführungszahl $\mathfrak{n}$ des Anions		
	beob.	ber.	ber. — beob.	beob.	ber.	ber. — beob.
KCl	98·2	98	− 0·2	0·51	0·50	− 0·01
NH_4Cl	97	97	± 0	0·51	0·51	± 0
NaCl	74·4	81	+ 6·6	0·63	0·61	− 0·02
KBr	102	101	− 1	0·51	0·52	+ 0·01
NH_4Br	103	100	− 3	—	0·53	—
NaBr	81	84	+ 3	—	0·63	—
KJ	103·4	101	− 2·4	0·51	0·52	+ 0·01
NH_4J	102	100	− 2	—	0·53	—
NaJ	81	84	+ 3	0·60	0·63	+ 0·03

[1] Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 1879, S. 172.

Die Übereinstimmung ist eine durchaus befriedigende. Die Beispiele zu Übungen können beliebig gewählt werden.

§ 3. Dissoziationsgrad und Dissoziationskonstante.

Da die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen[1] lediglich durch die elektrolytischen Beweglichkeiten der Ionen besorgt wird, so kommt auch bei nicht völlig dissoziierten, verdünnten Lösungen der undissoziierte Anteil überhaupt nicht in Betracht. Bezeichnen wir in Gramm-Äquivalenten den dissoziierten Anteil des gelösten Salzes mit x, so ist

$$\Lambda = x(l_K + l_A).$$

Ist bei starker Verdünnung praktisch eine vollständige Dissoziation erreicht, so wird nach dem KOHLRAUSCH'schen Gesetze:

$$\Lambda_\infty = l_K + l_A,$$

wobei wir den Index ∞ der Maximal-Äquivalentleitfähigkeit bei vollkommener Dissoziation geben wollen.

Die Größe x, welche den Anteil des dissoziierten Elektrolyten darstellt, nennt man den Dissoziationsgrad. Derselbe ergiebt sich aus dem Vergleich der beiden Gleichungen zu:

$$x = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}, \qquad \Lambda = x \,.\, \Lambda_\infty.$$

Um mithin die Größe des Dissoziationsgrades für eine beliebige Lösung eines Elektrolyten festzustellen, ist es nur nötig, die Leitfähigkeit derselben zu bestimmen; sodann in einer zweiten Messung eine möglichst stark verdünnte Lösung desselben Elektrolyten mit praktisch vollständiger Dissoziation nach dem KOHLRAUSCH'schen Verfahren auszuwerten. Die Division der beiden Werte giebt sogleich den Dissoziationsgrad der untersuchten Lösung.

Nehmen wir nun an, daß im Volumen V ein Gramm-Äquivalent eines binären Elektrolyten vorhanden sei, so ist, wenn x den Dissoziationsgrad bedeutet, $\frac{x}{V}$ die Konzentration des dissoziierten,

[1] Bei konzentrierten Lösungen treten durch Komplikation der Erscheinungen die Gesetzmäßigkeiten nicht klar hervor.

mithin $\frac{1-x}{V}$ die Konzentration des nicht dissoziierten Anteiles. Dann ist nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{1-x}{V}} = \frac{x^2}{(1-x)V} = K,$$

wobei K eine Konstante, die Dissoziationskonstante bedeutet. Verwerten wir die Beziehung:

$$x = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty},$$

so folgt:

$$K = \frac{\Lambda^2}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda) V}.$$

Also auch zur Berechnung von K genügen die beiden zur Ermittelung von x notwendigen Leitfähigkeitsbestimmungen.

Diese eine Konstante drückt das ganze elektrische Verhalten bezüglich Leitvermögen verdünnter Lösungen für jeden Elektrolyten aus, so daß ihre Bestimmung von hervorragendem Interesse ist. Sie ist eine wesentlich konstitutive Größe, welche als Maß für chemische Affinität für weite Gebiete der Chemie von größter Wichtigkeit ist.

Ein Beispiel möge die Gültigkeit der Formel des sogenannten Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes illustrieren.[1]

Die Resultate sind derart mitgeteilt, daß zunächst das Volum (V) in Litern angegeben ist, worin sich ein Gramm-Äquivalent der betreffenden Substanz befindet. Dann folgt die äquivalente Leitfähigkeit (Λ). In der dritten Kolumne befindet sich der hieraus hervorgehende Wert des gespaltenen Bruchteiles (x), welcher durch Teilung von (Λ) in die äquivalente Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (Λ_∞) erhalten wird. In der letzten Kolumne schließlich findet sich der auf Grund der zu prüfenden Beziehung:

$$\frac{x^2}{(1-x)V} = K$$

gefundene x-Wert unter Angabe der dabei benutzten Konstante K,

[1] van't Hoff und L. Th. Reicher, Ztschr. f. phys. Chem. II, 1888. S. 779.

welche natürlich für verschiedene Temperaturen einer Lösung verschiedene Werte annimmt.

Essigsäure bei 14°1.

$\Lambda_\infty = 335.9, \quad \log K = 5.25 - 10.$

V	Λ	100 x (beobachtet)	100 x (berechnet)
0·994	1·35	0·402	0·42
2·02	2·06	0·614	0·6
15·9	5·59	1·66	1·67
18·1	5·98	1·78	1·78
1500	49·5	14·7	15·0
3010	68·9	20·5	20·2
7480	101·0	30·1	30·5
15000	137·1	40·8	40·1

Zur Ausführung solcher Bestimmungen empfiehlt es sich nicht allein, die beiden erforderlichen zu machen, sondern die Untersuchung auf eine ganze Reihe von Konzentrationen auszudehnen.

Für schlecht leitende Substanzen, wie etwa Säuren, bei denen selbst bei weitgehender Verdünnung eine vollkommene Dissoziation auch praktisch nicht angenommen werden darf, kann man aus der Formel:

$$\Lambda_\infty = l_K + l_A$$

den Wert Λ_∞ berechnen, indem man z. B. das in wässeriger Lösung häufig fast vollkommen dissoziierte Natriumsalz untersucht, und dann für den bekannten Wert l_K des Na den gleichfalls bekannten für l_K des H substituiert, wie denn überhaupt alle Natriumsalze von allen entsprechenden Wasserstoffverbindungen im Zustande völliger Dissoziation um einen bestimmten, bekannten Betrag differieren.

Da die elektrolytische Beweglichkeit des Natriums bei 18° den Wert 44·4, der Wasserstoff den Wert 318 hat, so ist von dem Λ_∞ des Natriumsalzes 44.4 abzuziehen und 318 hinzuzufügen, mithin zu dem Werte Λ_∞ des Natriumsalzes 273·6 zu addieren, um den entsprechenden Wert der Säure zu erhalten.

Bei der unbeschränkten Auswahl an Substanzen ist es zwecklos, bestimmte Stoffe zu Übungsaufgaben anzugeben, da jeder binäre Elektrolyt in wässeriger Lösung sich hierzu in gleicher Weise eignet.

§ 4. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten.

A. Das Prinzip der Methode. Während man metallische Widerstände mittels Gleichstrom zu bestimmen vermag, läßt diese Methode bei Elektrolyten wegen der auftretenden Zersetzung und hierdurch verursachten Widerstandsänderung im Stich, wozu sich der störende Einfluß der Polarisation noch hinzugesellt. Man kann allenfalls ein solches Verfahren bei polarisationslosen Kombinationen, wie Zink in Zinkvitriol anwenden, jedoch verwendet man fast ausschließlich nunmehr die von Kohlrausch ausgearbeitete Methode mittels Wechselstrom. Der schnelle Wechsel der Stromstöße läßt eine Zersetzung der Elektrolyten nicht auftreten, während man gleichzeitig durch Vergrößerung der Elektrodenoberfläche (platinierte Platinelektroden) die möglichen Polarisitionswirkungen auf ein Minimum herunterdrückt.

Man benutzt zur Bestimmung der Leitfähigkeit die Anordnung der Wheatstone'schen Brücke in der von Kohlrausch gegebenen Form. Fig. 71 giebt eine schematische Zeichnung derselben. In der „Brücke" genannten Zweigleitung ist nach dem Kirchhoff'schen Gesetz von der Stromverzweigung die Stromstärke gleich 0, wenn die Widerstände sich verhalten

$$a : b = c : d.$$

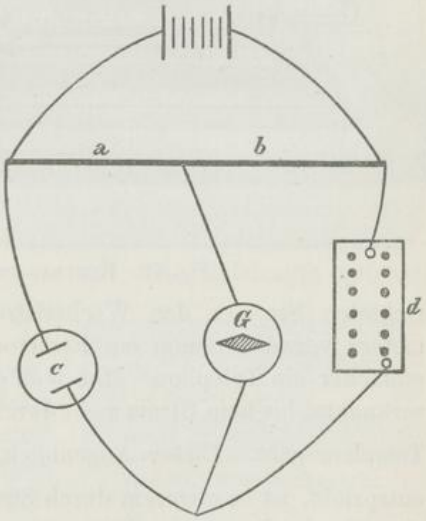

Fig. 71. Wheatstone'sche Brücke.

Sind also a und b zwei Leiter von gleichem Widerstande, c der gesuchte Widerstand, d ein Rheostat, in dem eine bekannte Anzahl Ohm aus- und eingeschaltet werden kann, G das Galvanometer und E das Element, so ist der eingestöpselte Widerstand gleich dem gesuchten c, wenn durch das Galvanometer kein Strom mehr geht. Ist die Größe von a nicht gleich der von b,

sind aber beide Widerstände, oder das Verhältnis $\frac{a}{b}$ bekannt, so ist nach obiger Gleichung

$$c = \frac{a}{b} \cdot d.$$

Diese Angaben genügen zum Verständnis der KOHLRAUCSH'schen Methode.

Die zur Messung benutzte Anordnung ist genau die der WHEATSTONE'schen Brücke, nur benutzt man statt des gleichge-

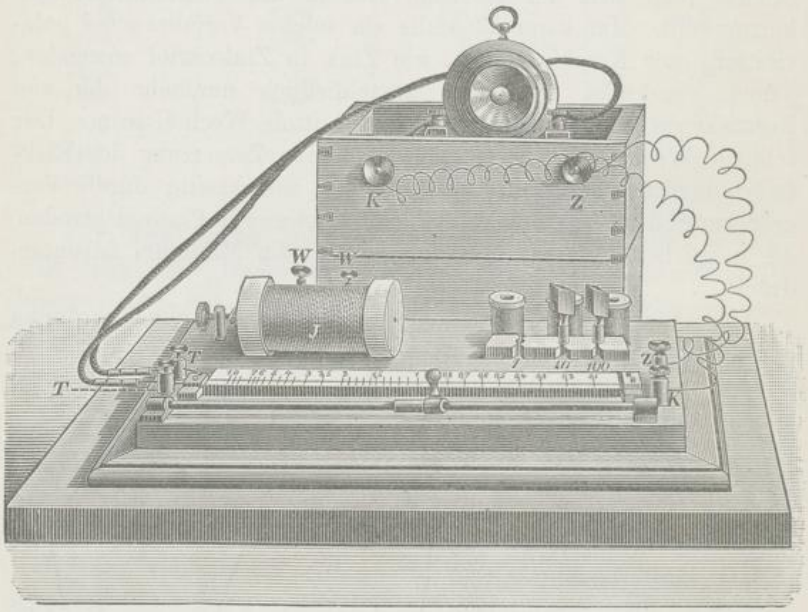

Fig. 72. KOHLRAUSCH's Meßbrücke.

richteten Stromes den Wechselstrom. An Stelle des Galvanometers verwendet man ein Elektrodynamometer oder besser und einfacher ein Telephon. Man muß den Widerstand d nun so lange verändern, bis kein Strom mehr durch das Elektrodynamometer oder Telephon geht. Dieser Augenblick, dem das Verhältnis $\frac{a}{b} = \frac{c}{d}$ entspricht, ist in ersterem durch Stromlosigkeit, in letzterem durch ein scharf erkennbares Tonminimum ausgezeichnet.

B. Instrumente zur Ausführung der Methode[1]. Zur Erzeugung des Wechselstromes bedient man sich zweckmäßig eines

[1] OSTWALD, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physico-chemischer Messungen. S. 266.

möglichst kleinen Induktoriums, welches nicht viele Windungen besitzt und das von 1 bis 2 Leclanché-Elementen lange Zeit betrieben werden kann.

Außerdem ist zur Ausführung des Versuches erforderlich: eine Meßbrücke, ein Vergleichswiderstand, ein Gefäß für den Elektrolyten, ein Telephon und ein Thermostat.

Nach der Vorschrift von Kohlrausch werden fertig zusammengestellte Systeme von der in Fig. 72 abgebildeten Form in den Handel gebracht, welche jedoch den genauen Messungen einige technische Schwierigkeiten bieten. Besser setzt man den Apparat nach Ostwald's[1] Angaben selbst zusammen.

I. Die Meßbrücke. Auf ein trockenes Brett von 110 bis 120 cm Länge und 6—8 cm Breite wird ein hölzerner, in Millimeter geteilter Maßstab von 1 m Länge, derart mittels versenkter Schrauben und untergelegter Ringe befestigt, daß er vom Brett nur einige Millimeter absteht. Aus starkem Messingblech biegt man alsdann einen Schlitten, welcher den Maßstab so umfaßt, daß er über seine ganze Länge frei gleiten kann. Der Schlitten liegt oben und an den Rändern an und wölbt sich dazwischen um einige Millimeter empor; seine Form ist in Fig. 73 gegeben, welche einen Querschnitt durch die Meßbrücke darstellt. Auf dem Schlitten wird eine Klemmschraube angebracht; außerdem trägt er den Kontakt, welcher aus einem starken Kupferdrahte hergestellt wird, den man dort, wo er auf dem Meßdrahte aufruht, flach klopft und messerartig zuschärft. Seine Form geht aus der Fig. 74 (Ansicht von oben) hervor; die mehrfache Biegung dient dazu, um ihm die genügende Elastizität zu geben, damit er beim Bewegen des Schlittens stets mit dem Meßdraht in Berührung bleibt, ohne denselben durch zu starken Druck zu verletzen.

Fig. 73. Schlitten der Meßbrücke.

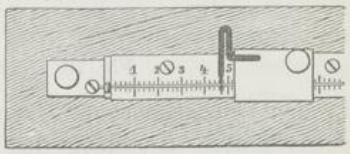

Fig. 74. Schlittenkontakt.

Als Meßdraht nimmt man zweckmäßig einen etwa 0·2 mm

[1] Ztschr. phys. Chem. II, S. 562.

starken iridiumhaltigen Platindraht. Neusilber, Nickelin oder besser Konstantan empfiehlt sich nur in Räumen, in denen chemische Einwirkungen auf den Draht ausgeschlossen sind.

Um den Draht anzubringen, befestigt man an den Enden des Maßstabes starke, im Winkel gebogene Messingstücke, welche dort genau anschließen, spannt den Draht darüber weg die Teilung entlang und befestigt ihn schließlich an den Messingstücken mit etwas Lot. (vergl. den Längsschnitt Fig. 75.)

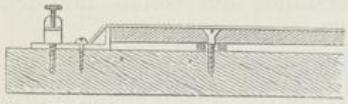

Fig. 75. Messingdrahtbefestigung.

Obwohl im allgemeinen die Platindrähte sehr gleichförmig zu sein pflegen, sollte man dort nie versäumen, den fertigen Rheochord (Meßbrücke) zu kalibrieren, was man zweckmäßig in folgender Weise erreicht.[1]

Man stellt zehn annähernd gleiche Widerstände aus Neusilberdraht her, deren Gesamtbetrag annähernd dem Widerstande des Platindrahtes gleich kommt, indem man gleichlange Stücke eines passenden Drahtes an den Enden mit angelöteten Stücken starken Kupferdrahtes versieht, welche man amalgamiert. Parallel der Meßbrücke wird eine hölzerne Latte hingelegt, welche in je 11 cm Entfernung neun Quecksilbernäfpe enthält, und die zehn Widerstände werden der Zeichnung (Fig. 76) entsprechend gleichlaufend mit dem Meßdrahte angeordnet.

Nun werden die Leitungsdrähte des Induktoriums mit den Enden *a* und *b* verbunden; man bringt die Leitungen des Telephons

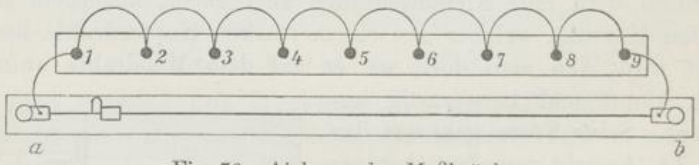

Fig. 76. Aichung der Meßbrücke.

in den Quecksilbernapf *1* und an den Schlitten der Brücke und sucht mittels desselben den Ort auf, wo der Ton verschwindet. Nun wird der erste, mit irgend einem Abzeichen versehene Widerstand *r*, mit dem vertauscht, welcher bis dahin zwischen *1* und *2* war; man bestimmt die Stellung des Schlittens, indem die Telephonleitung einmal mit *1*, sodann mit *2* verbunden ist, und notiert den Unterschied der Ablesungen. Derselbe Widerstand *r*

[1] Ostwald, Hand- und Hilfsbuch. S. 267.

wird nun zwischen *2* und *3* gebracht und wie früher verfahren, bis man schließlich r zwischen 9 und b hat, wo statt der beiden Ablesungen wieder nur eine, mit der Telephonleitung in 9, nötig ist. Durch diese Messungen hat man auf dem Messdraht 10 gleichartige Stücke bestimmt, von denen jedes nahezu $^1/_{10}$ des Ganzen ist.

Man addiert alle 10 Werte, teilt die Differenz gegen 100 cm in 10 gleiche Teile, und korrigiert jeden Einzelwert um diesen Betrag, so daß nunmehr die Summe genau 100 cm ausmacht. Addiert man nun noch folgeweise die einzelnen korrigierten Strecken in der Weise *1*, *1* + *2*, *1* + *2* + *3*, . . . so hat man in den erhaltenen Zahlen die Punkte, welche den aufeinander folgenden Zehnteln des Meßdrahtes entsprechen, und die Unterschiede dieser Werte gegen 10, 20, 30 . . . cm sind die an den entsprechenden Stellen anzubringenden Korrekturen. Ergiebt sich z. B. als Summe der drei erstern Strecken 29·87 cm, so ist jeder Ablesung in der Nähe von 30 cm die Korrektionsgröße + 0·13 hinzuzufügen. Für die zwischenliegenden Stellen des Meßdrahtes kann man die Korrektionsgröße einfach interpolieren.

Die Korrektionsgrößen schreibt man zweckmäßig an den entsprechenden Stellen auf den Maßstab und bringt sie an den gemachten Ablesungen vor dem Niederschreiben des Resultates an.

Um das Verhältnis der Stücke a und b leicht finden zu können, dient die Tabelle[1] (s. Anhang), welche dasselbe für einen 1000 mm langen Draht angiebt, so daß bei Ablesung in Millimeter ist

$$\frac{a}{b} = \frac{a}{(1000-a)} \text{ von } a = 1 \text{ bis } 999$$

Da mit Vergrößerung der Drahtlänge die Genauigkeit wächst, die Handlichkeit aber geringer wird, so kann man nach Kohlrausch's[1] Vorschlage den Meßdraht in mehreren Windungen um ein drehbare Walze legen. (Siehe Fig. 77.)

Von den Metallplättchen, welche die Drahtenden klemmen, geht je eine Verbindung nach den beiden, von einander isolierten Drehungsaxen der Walze. Auf den Axen schleift je ein Bürstenkontakt aus einem Dutzend harter, federnder Drähte. Die Reibung wird durch einen Tropfen Petroleum, womit man auch von Zeit zu Zeit die Axen zu reinigen hat, vermindert.

Ein auf dem Draht in konstanter Höhe laufendes Röllchen bildet den beweglichen Kontakt. Seine Stellung auf dem Draht

[1] Ostwald, Hand- und Hilfsbuch.

[2] Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.

wird in den Hundertern an einer Teilung unter der Kontaktrolle, in den Zehnern und Einern an einem festen Index abgelesen, an welchem der in 100 Teile geteilte Rand der Walze sich vorbeibewegt.

In den Fuß der Walze sind, wie aus der Figur ersichtlich, die Vergleichswiderstände angebracht. Ebenso ist die Verbindung der Meßbrücke mit Widerstandsgefäß, Telephon und Induktionsapparat ohne weiteres verständlich.

II. Der Vergleichswiderstand. Als Vergleichswiderstand benutzt man einen gewöhnlichen Rheostaten, welcher drei Widerstände, 10, 100 und 1000 Ohm enthält; in manchen Fällen

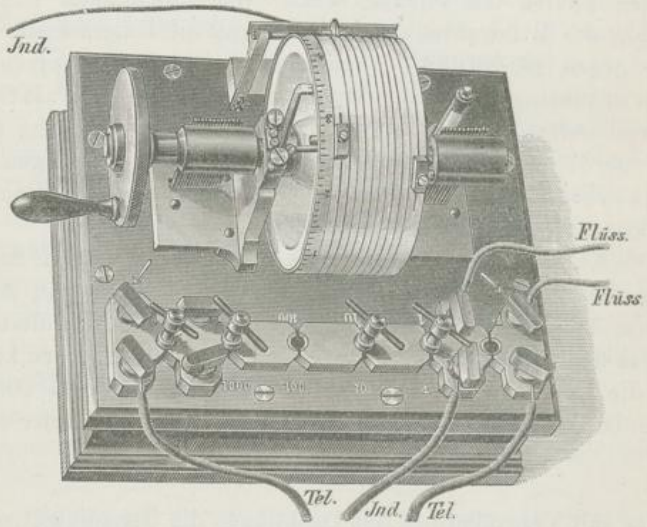

Fig. 77. Meßdraht.

gewährt ein vollständiger Widerstandskasten von zusammen 2000 oder auch 10000 Ohm größere Bequemlichkeit.

III. Das Widerstandsgefäß. Für die Form des Widerstandsgefäßes ist vor allem der durch größere oder geringere Leitfähigkeit zu regelnde Abstand der Elektroden von einander und auch ihre Größe maßgebend; für schlecht leitende Flüssigkeiten muß ihre Entfernung gering, für besser leitende größer sein, um mit den zu beobachtenden Werten innerhalb angemessener Grenzen zu bleiben.

Für schlecht leitende Flüssigkeiten eignen sich Fläschchen von 10 bis 100 ccm Inhalt, deren Elektroden mittels in die Wandung eingeschmolzener Drähte die Stromzuleitung erhalten.

Ein zwischen den Elektroden einführbares Thermometer ist als luftdichter Stöpsel eingeschliffen. (Fig. 78.)

Ferner hat sich die von ARRHENIUS angegebene Form bewährt,

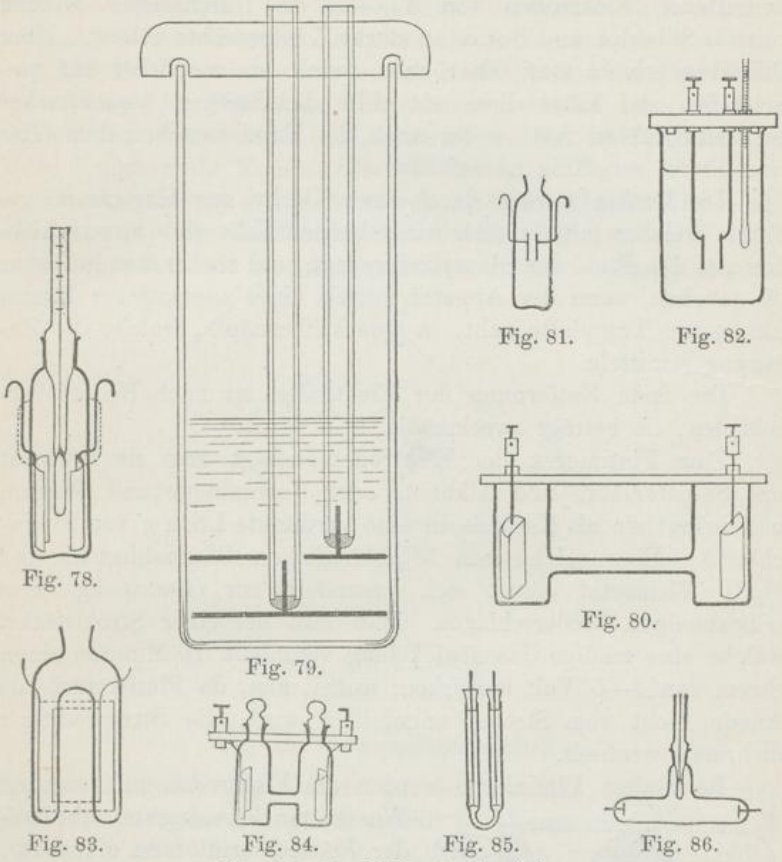

Fig. 78—86. Widerstandsgefäße.

welcher OSTWALD die obenstehende Gestalt giebt (Fig. 79). Andere brauchbare Gefäße zeigen die Abbildungen 81—86.

Für besser leitende Flüssigkeiten verringert man den Querschnitt und vergrößert den Abstand zwischen den Elektroden, wie aus Fig. 80 ohne weiteres ersichtlich ist.

Jedes dieser Gefäße besitzt eine bestimmte Widerstandskapazität, auf deren Bedeutung und Bestimmung weiter unten eingegangen wird.

IV. Die Elektroden. Eine sorgsame Behandlung der Elektroden ist eine Hauptbedingung zur Erreichung zuverlässiger

Resultate, besondere Aufmerksamkeiten erfordert das aus den bereits erörterten Gründen notwendige Platinieren.

Die beiden aus etwas starkem Platinblech kreisförmig geschnittenen Elektroden von 3 — 4 cm Durchmesser werden mittels Silberlot und Borax an starke Kupferdrähte gelötet. Über dieselben schiebt man Glasröhren, welche sie möglichst eng umschließen und kittet diese mit Hilfe dickflüssigen Asphaltlackes an den Drähten fest, wobei auch die Fuge zwischen dem Glas und Platin sorgfältig auszufüllen ist.[1]

Die Drähte werden durch einen Deckel aus Hartgummi geführt, welcher mittels einer eingedrehten Rille sich unverschiebbar auf den Rand des Glascylinders legt, und nach unten gebogen; sie tauchen, wenn der Apparat mittels eines angekitteten Ringes auf seiner Tragplatte ruht, in Quecksilbernäpfe, welche die Zuleitung ermitteln.

Die feste Entfernung der Elektroden ist nach Bedarf verschieden; sie beträgt zweckmäßig 1 — 2 cm.

Zum Platinieren der Elektroden reinigt man sie zunächst mit Salpetersäure und Alkohol, oder Natronlauge und Wasser, und bringt sie als Kathode in eine verdünnte Lösung von Platinchlorid. Eine solche mit $3\,^0/_0$ käuflichen Platinchlorides und $^1/_{40}\,^0/_0$ Bleiacetat eignet sich besonders zur Gewinnung eines schwammigen Niederschlages. Man läßt bei einer Stromstärke, welche eine mäßige Gasentwickelung veranlaßt, 10 Minuten einen Strom von 4—5 Volt einwirken, wobei man, da Platin auch als Anode nicht vom Strome angegriffen wird, die Stromrichtung mehrmals wechselt.

Nach dem Platinieren werden die Elektroden mit warmen Wasser zur Befreiung von anhaftender Platinchloridlösung digeriert.

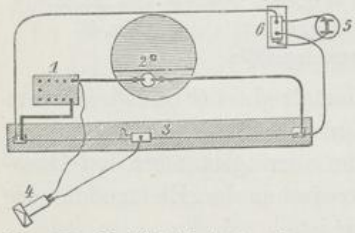

Fig. 87. Leitfähigkeitsbestimmung.

V. Das Telephon. Als Telephon leistet das gewöhnliche Bell'sche Hörtelephon genügende Dienste, es wird jedoch von dem von Ericsson in Stockholm gelieferten an Empfindlichkeit übertroffen. Zweckmäßig erweist es sich, das unbeschäftigte Ohr durch ein metallenes oder gläsernes Kügelchen von passender Größe,

[1] S. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch. — Kohlrausch und Holborn, S. 11.

das „Antiphon“ zu verstopfen, um die Aufmerksamkeit scharf auf das mit gutem Schluß an das Ohr gedrückte Telephon lenken zu können.

Die Anordnung der Apparate ist in dem umstehenden Schema, Fig. 87, dargestellt. Die Verbindungen der Apparate 1, 2 und 3 müssen aus recht starkem Kupferdraht gemacht sein.

Um die Temperatur konstant zu halten, bringt man das Gefäß, in welchem die Messungen vorgenommen werden in einen OSTWALD'schen Thermostaten (s. S. 35) und beginnt die Versuche erst nach eingetretener Konstanz der Temperatur.

C. Ausführung der Methode und Reduktion des Leitvermögens. Die Ausführung ist dieselbe wie die der WHEATSTONE'schen Methode für gleich gerichtete Ströme. Vom Induktions-

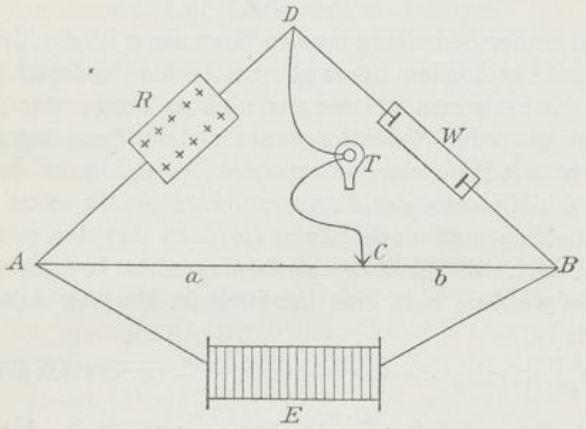

Fig. 88. Widerstandsbestimmung.

apparat E gehen die Drähte zu den Punkten A und B der Meßbrücke AB; der Zweig AD enthält den Vergleichsrheostaten R, der Zweig DB den auf sein Leitvermögen zu bestimmenden Elektrolyten W. Die Brücke DC enthält an einem längeren, leicht biegsamen Draht das Telephon T und endet auf der Meßbrücke AB in dem Gleitkontakt C.

Man stellt zunächst im Vergleichswiderstand R einen Widerstand von derselben Größenordnung, wie derjenige von W ist, ein und sucht dann durch Verschieben des Gleitkontaktes das Minimum des Tones zu ermitteln.

Das Telephon zeigt gewöhnlich kein absolut scharfes Tonminimum an einem bestimmten Punkte an, wohl aber kann man sehr leicht zwei nahe liegende Punkte ermitteln, an welchen der Ton

deutlich anzusteigen beginnt; die Mitte zwischen diesen Punkten ist der gewünschte Ort.

Hat man nun den Widerstand zu w Ohm gefunden, und ist die Kapazität des Widerstandsgefäßes $= C$, so ist das gesuchte Leitvermögen:

$$\varkappa = \frac{C}{w}.$$

Unmittelbar ergeben sich bei Messungen an der Brücke die Größe R des Rheostatenwiderstandes, und die Teile a und b der Meßbrücke. Es ist also:

$$\frac{w}{b} = \frac{R}{a}, \quad w = \frac{R \cdot b}{a}$$

$$\varkappa = \frac{C \cdot a}{R \cdot b}.$$

Von großer Bedeutung für den Wert von $\varkappa$ ist die Temperatur der zu untersuchenden Lösung. Am besten bestimmt man den Wert möglichst genau bei der gewünschten Temperatur. Etwaige Abweichungen oder Reduktionen auf andere Temperaturen kann man leicht mit Hilfe einer Interpolation erreichen, zu deren Ausführung die Kenntnis des Temperaturkoëffizienten nötig ist.

Schließlich muß noch häufig (je nach Art der vorliegenden Aufgabe) die Leitfähigkeit des als Lösungsmittel benutzten Wassers abgezogen werden, wozu eine unmittelbare Messung desselben erforderlich ist.

Das Äquivalent-Leitvermögen $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$ ergiebt sich demnach zu

$$\Lambda = \frac{C \cdot a}{R \cdot b} \cdot \frac{1}{\eta} = \frac{C \cdot a}{R \cdot b} \cdot \varphi. \quad \text{(s. S. 147).}$$

Oder für den Fall, daß man das Leitvermögen des benutzten Wassers nicht bestimmt hat, kann man einsetzen:

$$\eta = \frac{1}{100} \cdot \frac{P \cdot s}{A},$$

alle Zeichen stets in der zu Beginn des Kapitels gegebenen Bedeutung. Es ist dann:

$$\Lambda = \frac{C \cdot a}{R \cdot b} \cdot \frac{100 \cdot A}{P \cdot s} = 100 \frac{A}{P \cdot s} \cdot \frac{C \cdot a}{R \cdot b}.$$

Die genaue Bestimmung der Leitfähigkeit ist demnach eine Aufgabe, welche in eine Anzahl gesonderter Teile zerfällt, da die Kenntnis der Kapazität des Widerstandgefäßes und des Temperaturkoëffizienten, sowie häufig das Leitvermögen des lösenden Wassers zur vollständigen Ermittelung der gesuchten Werte gehören.

§ 5. Versuche.

Versuch 60. Die Ermittelung der Widerstandskapazität. Die Widerstandskapazität eines Gefäßes ist der Widerstand, welchen ein Gefäß bei seiner Ausfüllung mit einem Leiter vom Leitvermögen eins besitzen würde. Sie stellt mithin bei den Messungen den Reduktionsfaktor der beobachteten Leitfähigkeit zu der thatsächlichen dar.

Hat man z. B. den Widerstand w, die Leitfähigkeit $\frac{1}{w}$, direkt ermittelt, so ist C gegeben durch:

$$C = \frac{\varkappa}{\frac{1}{w}} = \varkappa \cdot w,$$

wobei $\varkappa$ das thatsächliche Leitvermögen bedeutet.

Kohlrausch bestimmte in einem Becherglas, welches als Widerstandsgefäß benutzt wurde, zunächst die relativen Kapazitäten, indem er der normalen Füllung mit 500 ccm zunächst die Kapazität Eins zuschrieb, und nun mit der Pipette das Volumen vergrößerte und verminderte. Aus der so erhaltenen Tabelle ließen sich die Werte für die zwischenliegenden Füllungen interpolieren. Er erhielt so folgende Zahlen:

Füllung in ccm:	460	470	480	490	500	510	520.
Kapazität:	1·0685	1·0489	1·0314	1·0155	1·0000	0·9855	0·9715.

Um die absolute Kapazität eines Widerstandsgefäßes für eine bestimmte Füllung zu ermitteln, genügt es, ein Gefäß, dessen Kapazität genau bekannt ist, zu besitzen, und in diesem, sowie in dem zur Untersuchung dienenden die Leitfähigkeit einer und derselben Flüssigkeit vorzunehmen. Für den Fall, daß ein solches Gefäß nicht vorhanden ist, wählt man eine Lösung, deren Leitvermögen einen genau bekannten Wert hat.

Bezeichnet man die Widerstandskapazität mit C, die gemessene Leitfähigkeit mit $\varkappa$, den ermittelten Widerstand mit w, so ist, wie bereits erwähnt:

$$C = \varkappa \cdot w.$$

Es giebt nun eine ganze Reihe Substanzen, für welche $\varkappa$ genau bekannt ist. So kommen z. B. einigen Normal-Flüssigkeiten bei 18° folgende Werte zu:[1]

1. Maximal-Schwefelsäure. 30 Gewichtsprozent H_2SO_4, $s_{18} = 1{\cdot}223$ (spez. Gew.).

[1] Kohlrausch-Holborn, S. 75.

$\varkappa_{max,\,18} = 0{\cdot}7398$ wird durch einen Fehler des spezifischen Gewichtes von 0·005 um etwa 0·0004 kleiner.

2. Maximal-Magnesiumsulfatlösung von 17·4 Gewichtsprozent $MgSO_4$; $s_{18} = 1{\cdot}190$.

$\varkappa_{max,\,18} = 0{\cdot}04922$ wird durch einen Fehler des spezifischen Gewichtes von 0·003 um etwa 0·00001 vermindert.

3. Gesättigte NaCl-Lösung (26·4 %). $\varkappa_{18} = 0{\cdot}2161$.

(Weitere Werte siehe im Anhang.)

Zur Auswahl der Normalflüssigkeiten diene folgende Zusammenstellung:[1]

Maximalschwefelsäure	etwa	von	$C =$	40	bis	1500
Gesättigte Chlornatriumlösung	„	„	„	10	„	400
Normal-Chlorkaliumlösung	„	„	„	5	„	200
Maximale Magnesiumsulfatlösung	„	„	„	3	„	100
$^1/_{10}$ Normal-Chlorkaliumlösung	„	„	„	0.5	„	20
$^1/_{50}$ „ oder gesätt. Gipslösung	„	„	„	0.1	„	4
$^1/_{100}$ „	„	„	„	0.05	„	2

Schließlich kann man die Kapazität durch Ausmessen mit Wasser oder Quecksilber bestimmen.

Ein prismatischer Raum von der Länge l cm und dem Querschnitt f cm², oder dem Volum V hat eine Kapazität:

$$C = \frac{l}{f} = \frac{l^2}{V}.$$

Das durch Wägung ermittelte Volumen giebt mit der Kenntnis des genauen Elektrodenabstandes die gewünschte Größe.

Versuch 61. Ermittelung des Temperaturkoëffizienten. Die Vorsichtsmaßregeln, welche durch Thermostaten zur genauen Innehaltung bestimmter Temperaturen getroffen sind, erweisen sich wegen des großen Einflusses der Temperatur auf den Wert der Leitfähigkeit von Elektrolyten als notwendig. Da nach den Beobachtungen von Kohlrausch die Leitfähigkeit im allgemeinen angenähert linear mit der Temperatur wächst, so läßt sich deren Einfluß für größere Gebiete durch die Formel verfolgen

$$\varkappa_t = \varkappa_o(1 + \mathfrak{c}t),$$

wobei für die Leitfähigkeit wieder das Zeichen $\varkappa$ eingeführt ist. Da Kohlrausch als Normaltemperatur 18° C annimmt, so ist

$$\varkappa_t = \varkappa_{18}[1 + \mathfrak{c}(t - 18)].$$

[1] Kohlrausch Holborn, S. 78.

Hieraus folgt

$$c = \frac{\varkappa_t - \varkappa_{18}}{\varkappa_{18}(t-18)}.$$

Es genügen mithin zur Ermittelung des Temperaturkoëffizienten zwei Leitfähigkeitsbestimmungen, eine bei 18^0 und eine bei t^0.

Während die Temperaturkoëffizienten in stärkerer Lösung sehr verschieden sind, nähern sie sich bei allen Salzen bei zunehmender Verdünnung einem nur wenig verschiedenen Grenzwerte (Kohlrausch).

Chlorkalium als Beispiel.[1] Um die ganze Beobachtungs- und Rechnungsweise klarzulegen, sei als Beispiel Chlorkalium mit den Daten Kohlrausch's angeführt.

Die folgende Tabelle enthält:

m, den Molekulargehalt der Lösung;
V, das Volumen der letzteren;
C, die zu diesem Volumen gehörende Widerstandskapazität;
r, der Vergleichswiderstand des Siemens-Rheostaten der Brückenanordnung;
w, Widerstand der Lösung, aus r und dem Teilungsverhältnis des Brückendrahtes berechnet;
t, die Beobachtungstemperatur.

$\varkappa_t = \frac{C}{w}$, das Leitungsvermögen bei der Temperatur t.

Der Temperaturkoëffizient ist:

$$c = \frac{\varkappa_t - \varkappa_{18}}{\varkappa_{18}(t-18)}.$$

Der Wert von c ergab sich zu 0·0221 und hielt sich in den gewählten Verdünnungen nahezu konstant. Mit seiner Hilfe wurden die bei t^0 ermittelten Leitvermögen auf 18^0 reduziert nach dem Ausdrucke

$$\varkappa_{18} = \varkappa_t[1 + 0{\cdot}0221(18 - t)].$$

Indem man nun von $\varkappa_{18}$ das ursprüngliche Leitungsvermögen des Wassers abzieht, entsteht der gesuchte Wert k_{18} der letzten Spalte; die Werte sind mit 10^{10} multipliziert, um bequemere Zahlen zu erhalten.

[1] Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 1885, S. 185. Die Werte sind hier in den Originalwerten ohne Umrechnung auf $\varkappa$, η und Ohm wiedergegeben.

Tabelle.

m	V	$C \cdot 10^{10}$	r	w beob.	w Mittel	t	$\varkappa_t \cdot 10^{10}$	$\varkappa_{18} \cdot 10^{10}$	$k_{18} \cdot 10^{10}$
	ccm		S.-E.	S.-E.	S.-E.				
Wasser	488·1	11567	1000	93080	92990	17·88°	1·245	1·248	—
			2000	92900					
0·00001028	488·6	11558	1000	46560					
			2000	46600	46580	17·88°	2·482	2·488	1·240
			500	31040					
0·00002053	489·1	11549	1000	31140	31090	17·87°	3·715	3·726	2·478
			2000	31100					
0·00006135	491·1	11513	500	13340	13350	17·80°	8·629	8·667	7·419
			1000	13360					
0·0010091	497·7	11400	200	941·5	941·5	17·93°	121·12	121·31	120·06
			500	941·6					
0·002016	498·2	11392	200	476·4	476·4	17·91°	239·17	239·65	238·40
			500	476·5					
0·006025	500·2	11358	100	162·60					
			200	162·69	162·66	17·88°	698·5	700·4	699·1
			500	162·70					
0·01000	502·2	11325	100	99·06					
			200	99·09	99·11	17·88°	1143·3	1146·3	1145·1
			500	99·19					

Versuch 62. Die Leitfähigkeit des Wassers. Da die Leitfähigkeit des lösenden Wassers selbst, besonders bei verdünnteren Lösungen, einen großen Einfluß auf den Endwert liefert, so ist sowohl die Kenntnis des Leitvermögens des reinen Lösungsmittels notwendig, als auch eine genaue Kontrolle über den Grad der Reinheit des Wassers erforderlich.

Das für genauere Untersuchungen dienende Wasser soll eine Leitfähigkeit von $\varkappa = 0 \cdot 7 \times 10^{-6}$ nicht überschreiten. Da gewöhnliches destilliertes Wasser fast immer einen größeren Wert ergiebt, so unterwirft man es einem erneuten Reinigungsverfahren, oder geht von ammoniakfreiem Quellwasser aus, welches man zur Bindung der Kohlensäure unter Zusatz von etwas Kalkmilch destilliert. Bei bereits destilliertem Wasser genügt Durchleiten von kohlensäurefreier Luft, um den Wert des Leitvermögens durch Verdrängung der Kohlensäure auf die gewünschte Größe herunterzudrücken. Es ist zweckmäßig, für Versuche, die in längeren Zeitintervallen unternommen werden, das Wasser stets von neuem

zu reinigen, weil bei dem Aufbewahren in Glasgefäßen häufig durch Löslichkeit des Glases die Leitfähigkeit des Wassers modifiziert, vergrößert wird.

Ein anderes Mittel zur Reinigung des bereits destillierten Wassers besteht in einem teilweisen Gefrieren desselben. Die Mutterlauge, welche die Verunreinigungen zum weitaus größten Teil enthält, wird fortgegossen und das reine Eis zum Gebrauche aufgetaut.

Kohlrausch[1] mußte bei seinen Versuchen über ganz verdünnte Lösungen eine noch weitergehende Reinigung des Wassers vornehmen, durch welche er dessen Leitfähigkeit auf $\varkappa = 0 \cdot 12 \times 10^{-6}$ gewöhnlich herunterdrückte. Er destillierte entweder aus einer Zinnretorte mit Silberkühler, oder aus einem gewöhnlichen Destillierapparat mit verzinntem Schlangenrohre vorsichtig Wasser ab, wobei ein großer, zuerst übergehender Teil unbenutzt blieb.

Bei den genauesten Versuchen, bei welchen die Bestimmung der Leitfähigkeit des Wassers Selbstzweck war, destillierte Kohlrausch[2] nacheinander über Kaliumpermanganat, Ätzkali und saurem Kaliumsulfat in einem silbernen Kondensationsgefäß. Unmittelbar vor der Benutzung wurde es dann nochmals durch einen Platinkühler sogleich in das aus Platin bestehende Widerstandsgefäß hineindestilliert. Das reinste so erhältliche Wasser zeigt eine Leitfähigkeit von $\varkappa = 007 \cdot 10^{-6}$ bei $21 \cdot 5^0$. Durch Destillation im Vakuum gelang es dann Kohlrausch, das reinste, bisher dargestellte Wasser zu prüfen, dessen Leitfähigkeit er auf $\varkappa = 0 \cdot 04 \times 10^{-6}$ bei 18^0 bestimmte, ein Wert, der immer noch nur als Grenze angesehen werden darf.

Versuch 63. Analysen mittels des Leitvermögens. Wenn man im Besitze genauer Tabellen über das Leitvermögen in der Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration ist, so kann man für den betreffenden Stoff aus dem Werte der Leitfähigkeit oft mit großer Genauigkeit den Gehalt bestimmen, indem man ihn entweder direkt aus den Tabellen abliest oder nötigenfalls aus diesen durch Interpolation berechnet. In gleicher Menge lassen sich auch durch Bestimmung des Leitvermögens direkte Löslichkeitsermittelungen anstellen.

Besonderen Wert, stets die Existenz genauer Tabellen vor-

---

[1] Wied. Ann. **26**, 1885, S. 170.

[2] A. a. O. **24**, 1875, S. 48. Pogg. Ann. Erg. **8**, 1878, S. 1.

ausgesetzt, hat dieses Verfahren bei den ganz verdünnten Lösungen, bei welchen die chemische Analyse völlig versagt oder in ihren Operationen Fehler enthält, welche größer als die zu bestimmenden Werte sind.

An einem Beispiele[1] sei diese von Kohlrausch und Rose sowie Holleman[2] benutzte Methode illustriert.

Chlorsilber. Es wurde in einem Wasser vom Leitvermögen $1 \cdot 16 \times 10^{-6}$ das Leitvermögen der gesättigten Lösung $\varkappa = 2 \cdot 40 \times 10^{-6}$ gefunden, beides bei 18°; also ist der um die Leittähigkeit des Wasser verminderte Wert für das gelöste Chlorsilber allein

$$\varkappa = 2 \cdot 40 \times 10^{-6} - 1 \cdot 16 \times 10^{-6} = 1 \cdot 24 \times 10^{-6}.$$

Bekannt sind die folgenden Werte:

$1000\,\eta$	l_{Ag}	l_{Cl}	Tab. A $\Lambda = l_{Ag} + l_{Cl}$	Tab. B $\varkappa = \Lambda\,\eta$
0	55·7	66·1	121·8	0
0·0001	55·4	65·3	120·7	$12.07 \cdot 10^{-6}$
0·0002	55·1	66·1	120·2	$24.04 \cdot 10^{-6}$

Als Näherungswert wird zu $\varkappa = 1 \cdot 24 \times 10^{-6}$ aus Tabelle B berechnet

$$1000\,\eta = 0 \cdot 0001 \cdot \frac{1 \cdot 24}{12 \cdot 07} = 0 \cdot 00001027.$$

Zur genaueren Berechnung schließen wir aus Tabelle A, daß zu diesem Gehalt $\Lambda = 121 \cdot 6$ zu setzen ist, also $\eta = \frac{\varkappa}{\Lambda} = \frac{1 \cdot 24 \cdot 10^{-6}}{121 \cdot 6}$ $= 0 \cdot 01020 \times 10^{-6}$, d. h. die Lösung hat die Konzentration:

$$0 \cdot 01020 \times 10^{-6} \text{ g Äqu./ccm} = 0 \cdot 00001020 \text{ mg Äqu./ccm oder}$$

$$1000\,\eta = 0 \cdot 01020 \text{ mg Äqu.-Liter.}$$

Um auch die Masse des gelösten Chlorsilbers zu erhalten, multiplizieren wir diesen Wert mit dem Äquivalentgewicht von $AgCl = 143 \cdot 4$ und erhalten $0 \cdot 01020 \times 143 \cdot 4 = 1 \cdot 46$ mg-Liter.

Die Versuche müssen, was Reinheit des Wassers, der Salze und Sorgfalt der Ausführung betrifft, in peinlichster Weise gehandhabt werden.

Versuch 64. Bestimmung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen.[3] Will man eine galvanische Batterie oder eine Zelle

[1] Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 133.
[2] Ztschr. f. phys. Chemie XII, S. 125.
[3] Nernst und Haagn, Ztschr. f. Elektrochemie II, S. 493.

im stromlosen Zustande oder während beliebigen Stromganges untersuchen, so kann man folgende Versuchsanordnung benutzen. Die Einrichtung ist die der WHEATSTONE'schen Brücke, in welche zwei Zweige durch Kondensatoren ersetzt sind.

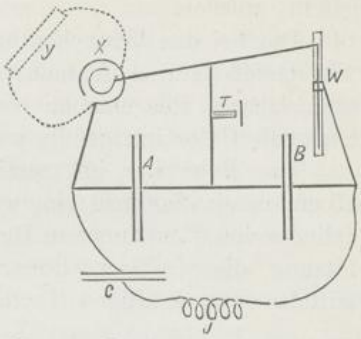

Fig. 89. Bestimmung des inneren Widerstandes.

X ist die zu messende Zelle oder die zu untersuchende Batterie, J ist der Induktionsapparat, A und B die beiden Kondensatoren, W ein variabler Widerstand, T das Telephon. Damit das eingeschaltete Element sich nicht durch den Widerstand und das Induktorium entladen kann, wird in die Hauptleitung noch der Kondensator C eingefügt. Das Element X bleibt also vollkommen stromlos; die Einstellung besteht wieder in der Erzielung eines Tonminimums im Telephon. Der gesuchte Widerstand x der Zelle ergiebt sich aus:

$$x : w = B : A,$$

wo B und A die Kapazitäten der betreffenden Kondensatoren bedeuten. Das Verhältnis $B : A$ wird mit einer gewöhnlichen WHEATSTONE'schen Brücke und Telephon bestimmt. (Fig. 89.)

Um X während eines Stromdurchganges in beliebiger Richtung zu untersuchen, legt man an die Zelle einen (punktiert gezeichneten) zweiten Widerstand, eventuell unter Einschaltung geeigneter elektromotorischer Kräfte. Bedeutet y den gesamten Widerstand jenes Nebenschlusses, so wird

$$\frac{1}{x'} = \frac{1}{x} + \frac{1}{y}$$

wo jetzt x' den nach der Gleichung $x' : w = B : A$ bestimmten Widerstand bedeutet. Man wählt zweckmäßig y weit größer als x und berechnet letzteres dann nach der Formel

$$x = x'\left(1 + \frac{x'}{y}\right)$$

Versuch 65. Leitfähigkeit des geschmolzenen Zinkchlorides bei verschiedenen Temperaturen[1]. Die für das Chlorzink er-

[1] SCHULTZE, Ztschr. f. anorg. Chemie XX, S. 334.

mittelten Versuchsbedingungen können in gleicher Weise auf andere geschmolzene Salze übertragen werden. Die folgende Untersuchung ist bisher nur für das genannte Salz von SCHULTZE ausgeführt worden.

Die bei den Versuchen benutzte Anordnung war die folgende: Als Gefäß zur Aufnahme des Chlorzinks diente ein schwer schmelzbares Reagensrohr von 2 cm Durchmesser, welches 7 cm hoch mit Chlorzink gefüllt war.

Das Rohr war im ganzen 20 cm lang und tauchte bis auf 15 cm in ein Sandbad ein, welches durch einen kräftigen Eisencylinder von 4 cm innerem Durchmesser gebildet wurde. Die Erhitzung dieses Eisencylinders geschah in einem Chamotteofen mittels eines kräftigen Teclubrenners. Nachdem das Chlorzink

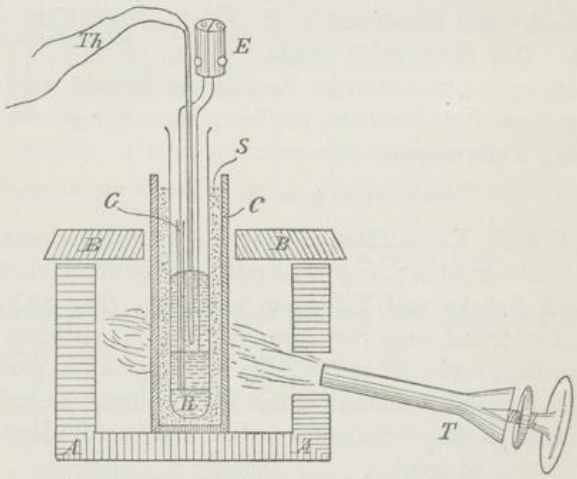

Fig. 90. Leitfähigkeit des Zinkchlorides.

durch Elektrolyse von seinem Wasser- und Salzsäuregehalt in demselben Rohre, in welchem die Messung erfolgen sollte, befreit worden war (s. S. 87), wurden zunächst die Elektroden eingeführt, die zweckmäßig aus Silber gewählt wurden.

Die Anordnung der Elektroden war dieselbe, wie in dem Leitfähigkeitsgefäß von ARRHENIUS (Fig. 90.) Sie waren kreisrund und paßten genau in das Rohr hinein, die obere Elektrode hatte ein Loch, durch welches der Einleitungsdraht der unteren Elektrode hindurch geführt werden konnte, isoliert durch ein Glasrohr. Die Elektroden besaßen eine Dicke von $^1/_2$ cm,

während die Zuleitungsdrähte $1\,^1/_2$ mm dick waren; die letzteren waren 25 cm lang und oben, wo sie aus dem Rohre herausragten, zweimal rechtwinkelig umgebogen, damit der Elektrodenhalter nach LORENZ[1], in dem sie befestigt waren, sich nicht senkrecht über der Öffnung des Rohres befand, sondern neben ihr. Man konnte so das Thermoelement zur Temperaturmessung bequemer einführen.

Nachdem die Elektroden bis in die Mitte des geschmolzenen Chlorzinks eingetaucht und so befestigt waren, wurden zunächst durch vorsichtiges Bewegen des Rohres alle Luftblasen und dann Rohr und Elektroden zusammen in den vorgewärmten eisernen Ofen gebracht. Der Zwischenraum wurde mit Sand ausgefüllt und mit der Heizung des Ofens begonnen. (Fig. 90.)

Die Temperatur wurde mittels eines Pyrometers nach LE CHATELIER gemessen. Um dieses Thermoelement vor der Einwirkung der geschmolzenen Substanzen zu bewahren, wurde es von einem, an dem einen Ende zugeschmolzenen, Rohre aus schwer schmelzbarem Glase umhüllt und so in die Schmelze hinein gesteckt. Die Temperatur wurde direkt an dem für dieses Thermoelement nach dem Typus d'ARSONVAL konstruierten und sehr empfindlichen Galvanometer abgelesen, das in Grade und Millivolt geteilt ist, so daß man die Temperaturablesung in Graden durch diejenige in Millivolt kontrolieren kann.

Dieses Thermoelement tauchte bis zur oberen Elektrode in das geschmolzene Chlorzink, während die andere Lötstelle durch Eis auf 0^0 gehalten wurde.

Wenn das Thermoelement das Maximum der Temperatur anzeigte, was man zu erreichen wünschte und wobei der Siedepunkt des Chlorzinks bei 720^0 die obere Grenze gab, wurde der Brenner fortgenommen und die Öffnung des Ofens mit einem Stückchen Chamotte verschlossen. Der hervorragende Teil des Eisencylinders war mit Asbestpappe bedeckt; die Abkühlung erfolgte hinreichend langsam, um alle 10^0 etwa den Widerstand messen zu können.

Die Messung wird mit Wechselstrom in der WHEATSTONE'schen Brücke ausgeführt und das Minimum durch das Telephon bestimmt.

Die Widerstandskapazität des Gefäßes wird vorher und nachher mittels $^1/_{50}$ n-KCl-Lösung bestimmt und aus beiden Werten das Mittel genommen.

[1] Ztschr. f. Elektrochemie IV, S. 359.

Die Ausdehnung der Elektroden durch die hohe Temperatur braucht nicht in Rücksicht gezogen zu werden, da die hierdurch entstehenden Ungenauigkeiten in den Rahmen der Versuchsfehler fallen. Die Ungenauigkeit der Temperaturmessungen können 5^0 bis 10^0 betragen, da die Abkühlung der gemessenen Schicht nicht unmittelbar dem Thermoelement mitgeteilt wurde, einerseits weil die Lötstelle sich oberhalb der Elektroden befand, andererseits weil das schützende Glasrohr den Wärmeaustausch verlangsamte.

Die Schwankungen der Leitfähigkeit des Chlorzinks mit der Temperatur gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Das Leitvermögen des geschmolzenen Chlorzinks.

$\varkappa$ ausgedrückt in Ohm.
t die Temperatur in Graden Celsius.

t	$\varkappa$	t	$\varkappa$
700	0·460	450	0·057
650	0·354	400	0·026
600	0·279	350	0·0088
550	0·180	300	0·00186
500	0·104	250	0·000026

Viertes Kapitel.

Elektromotorische Kräfte.

§ 1. Theoretisches.

Das Vermögen irgend eines Systemes, elektrische Energie aus einer andern Energieform, wie etwa der thermischen, mechanischen, optischen oder chemischen zu erzeugen, führt man auf das Vorhandensein oder die Bildung von Kräften zurück, welche man als die elektromotorischen Kräfte des Systemes bezeichnet.

Im Folgenden werden nur die chemischen Maschinen zur Schaffung von Elektricität interessieren, wobei wir freilich den Begriff der chemischen Elektricitätsquelle etwas weiter als gewöhnlich fassen wollen. Alle diejenigen Apparate, bei welchen die