

So kann die Elektrochemie der reinen Chemie wichtige Dienste leisten, wenn es gilt, den verwickelten Aufbau von manchen Salzen aufzuklären.

Leitfähigkeit der Elektrolyte.

Ebenso wie die metallischen Leiter setzen auch die Elektrolyte dem elektrischen Strom einen Widerstand entgegen, welcher r der Länge des durchflossenen Leiters direkt, seinem Querschnitt umgekehrt proportional ist.

Als spezifischen Widerstand einer Lösung bezeichnet man den Widerstand in Ohm, den ein Würfel von 1 cm Kantenlänge zwischen zwei gegenüberliegenden Würfelflächen dem Strome bietet. Nennen wir den spezifischen Widerstand w , so ist sein reziproker Wert $1 : w = \kappa$ die spezifische Leitfähigkeit.

Die spezifische Leitfähigkeit der Lösungen wird in Gefäßen gemessen, die meist die von Arrhenius angegebene Form (Fig. 5) besitzen. Zwei Platinscheiben, die wagerecht übereinander angeordnet sind, bilden die Elektroden, denen der Strom von oben durch isolierte Drähte zugeführt wird. Damit sich keine

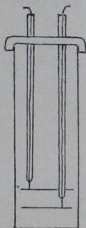


Fig. 5.

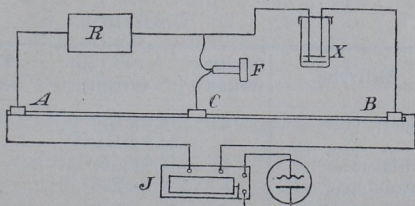


Fig. 6.

Zersetzungserzeugnisse aus dem Elektrolyten abscheiden und durch die auftretende Gegenspannung scheinbar den Widerstand erhöhen, leitet man nicht Gleichstrom, sondern Wechselstrom durch die Lösung. Beim Vergleich des zu messenden Flüssigkeitswiderstandes mit bekannten Normalwiderständen dient ein Telephon als Stromanzeiger. Fig. 6 zeigt den ganzen Meßapparat: X ist das Meßgefäß, J der von einem kleinen Akkumulator betriebene Induktionsapparat, der den Wechselstrom liefert, R der bekannte Vergleichswiderstand, AB ein über einer Teilung befestigter

Draht, der „Meßdraht“, auf dem ein schneidensförmiger Kontakt C gleitet. Das Telephon F ist in die Brücke zwischen den beiden Strombahnen ACB und $ARXB$ eingeschaltet.¹⁾ Man verschiebt den Gleitkontakt C so lange, bis das Telephon möglichst leise summt. Dann verhalten sich der unbekannte Widerstand in X zu dem bekannten Widerstand R wie die Längen BC und AC des Drahtes.

Um ein scharfes Tonminimum zu erzielen, ist es nötig, die Platinelektroden des Leitfähigkeitsgefäßes mit sehr fein verteiltem Platin (Platinschwarz) zu bekleiden, indem man das Gefäß mit Platinchloridlösung beschickt, die eine Spur Blei enthält, einen mäßig starken Gleichstrom hindurchschickt und dabei bald die eine, bald die andere Elektrode als Kathode schaltet.

Um aus dem gemessenen Widerstande den spezifischen Widerstand und κ zu berechnen, ermittelt man durch einen Versuch mit einer Flüssigkeit, deren Leitfähigkeit man genau kennt, die Zahl, mit der man den gefundenen Widerstand multiplizieren muß, um den spezifischen Widerstand zu erhalten. Als Eichflüssigkeit dient gewöhnlich $\frac{1}{10}$ normale Chlorkaliumlösung.

Die folgende Tabelle 3 gibt für einige Elektrolyte den Widerstand w eines cm-Würfels und die spezifische Leitfähigkeit κ :

Tabelle 3.

| Elektrolyt | Konzentration ²⁾ | 100 cm enthalten: | Temperatur | w | κ |
|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|------------|-------|----------|
| Schwefelsäure . . | 1 | 4,9 g H_2SO_4 | 18° | 5,0 | 0,20 |
| „ | 5 | 24,5 g H_2SO_4 | „ | 1,47 | 0,68 |
| Kalilauge | 1 | 5,61 g KOH | „ | 5,41 | 0,185 |
| Natronlauge . . . | 1 | 4,0 g $NaOH$ | „ | 6,67 | 0,15 |
| Natriumchlorid (Kochsalz) . . . | 1 | 5,85 g $NaCl$ | „ | 13,5 | 0,074 |
| Natriumcarbonat (Soda) | 2 | 10,61 g Na_2CO_3 | „ | 12,66 | 0,079 |
| Kupferjulfat . . . | 1 | 12,48 g $CuSO_4$ + 5 H_2O | „ | 40,0 | 0,025 |
| Geschmolzenes Natriumchlorid | 25,5 | 150 g $NaCl$ | 900 | 0,27 | 3,66 |
| Geschmolzenes Silberchlorid . . | — | — | 550 | 0,23 | 4,34 |

1) Man nennt diese Anordnung „Wheatstonesche Brücke.“

2) Die Konzentration wird in der wissenschaftlichen Elektrochemie stets in Grammäquivalenten auf den Liter Lösung angegeben.

Zum Vergleich mit den metallischen Leitern sei angeführt, daß Quecksilber bei 18° die Leitfähigkeit $\kappa = 10438$ hat.

Änderung von A mit der Verdünnung.

Teilt man die spezifische Leitfähigkeit durch die Konzentration (in Grammäquivalenten!), so erhält man die Äquivalentleitfähigkeit. Um nicht zu kleine Zahlen für diese Größe zu erhalten, pflegt man nach dem Vorgange von Kohlrausch noch mit 1000 zu multiplizieren; so gelangt man zu der Äquivalentleitfähigkeit A . Es ist also.

$$A = \frac{1000 \kappa}{\text{Konzentration}}$$

Die folgende Tabelle 4 gibt für einige Elektrolyte die Werte von A bei verschiedenen Konzentrationen der wässrigen Lösung:

Tabelle 4.

| Elektrolyt | Formel des Äquivalents | Konzentration | | | | |
|--------------------|----------------------------------|---------------|-----|------|-------|--------|
| | | 1 | 0,1 | 0,01 | 0,001 | 0,0001 |
| Chlorkalium . . . | KCl | 98,3 | 112 | 122 | 127 | 129 |
| Kupfersulfat . . . | $\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$ | 25,8 | 45 | 72 | 102 | 113 |
| Kalilauge . . . | KOH | 184 | 213 | 228 | 234 | — |
| Ammoniak . . . | NH_3 | 0,9 | 3,3 | 10 | 28 | 66 |
| Salzsäure . . . | HCl | 301 | 351 | 370 | 377 | — |
| Essigsäure . . . | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ | 1,3 | 4,6 | 14 | 41 | 107 |

Berechnung des Dissoziationsgrades.

Da bei der elektrolytischen Leitung die Elektrizität durch die Ionen transportiert wird, so wird eine Lösung um so besser leiten, je mehr Ionen sie in der Raumeinheit enthält und je rascher die Ionen wandern. Aus Tabelle 4 ersehen wir, daß die Äquivalentleitfähigkeit mit der Verdünnung erheblich ansteigt. Nimmt man an, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen von der Konzentration unabhängig sei, so folgt aus der Zunahme von A , daß die Ionenkonzentration langsamer als die Äquivalentkonzentration abnimmt. Dies deutet darauf hin, daß mit wachsender Verdünnung die relative Zahl der Ionen größer wird, d. h. die elektrolytische Dissoziation zunimmt. Chlorkalium würde also mit wachsender Verdünnung immer mehr in seine Ionen K^+ und Cl^- zerfallen. Je größer die Verdünnung, um so kleiner ist der