

Die
gegenwärtigen Anschauungen
über die
Elektrolyse von Lösungen.

Vortrag

gehalten in der Sitzung des Elektrotechnischen Vereins
am 29. März 1887

von

Friedrich Kohlrausch.

SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH 1887.

Die
gegenwärtigen Anschauungen
über die
Elektrolyse von Lösungen.

Vortrag

gehalten in der Sitzung des Elektrotechnischen Vereins
am 29. März 1887

von

Friedrich Kohlrausch.

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1887

Separat-Abdruck
aus der **Elektrotechnischen Zeitschrift**. Juni 1887.

ISBN 978-3-662-32405-9
DOI 10.1007/978-3-662-33232-0

ISBN 978-3-662-33232-0 (eBook)

Die gegenwärtigen Anschauungen über die Elektrolyse von Lösungen.¹⁾

1. Als Grundlage der Anschauungen über das Wesen der Elektrolyse dient in der Hauptsache noch immer die von Grothufs kurz nach der Entdeckung der Wasserzersetzung²⁾ aufgestellte Hypothese³⁾. Während in den metallischen Leitern die Elektrizität sich längs der materiellen Körpertheile bewegt, ohne dafs die letzteren irgend eine dauernde Aenderung zu erfahren scheinen, so sind in den Elektrolyten die Körpertheile selbst die Träger der Elektrizitätsbewegung.

Das chemische Molekül scheidet sich in seinen positiven und seinen negativen Bestand-

¹⁾ Die Entdecker der einzelnen Thatsachen und Sätze sind in der Regel, um den Zusammenhang nicht zu stören, unter dem Texte genannt. — Zitate aus meinen eigenen Arbeiten sind mit F. K. bezeichnet. — Ein eingehender Bericht über neuere Literatur mit vielen Originalbeiträgen findet sich in dem Report der Brit. Assoc. für 1886 von Oliver Lodge, London 1887.

²⁾ Nicholson und Carlisle, 1800, Gilbert's Annalen, VI, 340.

³⁾ Grothufs, Gehlen's Journal, V, 1808.

theil, z. B. *Na* und *Cl*, *Ag* und *NO₃*, *Cu* und *SO₄*. Diese Bestandtheile enthalten die positive und negative Elektrizität gesondert; sie werden dadurch Angriffspunkte für die elektrischen Scheidungskräfte, bewegen sich vermöge der letzteren in entgegengesetzter Richtung und tragen die Elektrizität durch die Flüssigkeit.

Im strengen Sinne sind also die Elektrolyte Nichtleiter. Der Transport der Elektrizität ist an die Bewegung der Materie geknüpft, nicht ganz unähnlich dem Transport der Wärme durch Strömungen in Flüssigkeiten oder Gasen.

2. Faraday's Gesetz. Dieser Hypothese wurde der quantitative Stempel aufgedrückt durch Faraday⁴⁾. Dessen Gesetz, wenn wir uns zunächst bloß an die Thatsachen halten, sagt: Wenn der elektrische Strom einen Körper (ein »elektrochemisches Element«) ausscheidet, so ist die ausgeschiedene Menge proportional der durchgeflossenen Elektrizitätsmenge und unabhängig von der Verbindung, aus welcher die Ausscheidung erfolgt.⁵⁾ Ob das Silber aus geschmolzenem Chlor- oder Jodsilber, ob es aus gelöstem Nitrat, Sulfat, Acetat oder auch Silbercyanalium ausfällt, stets ist mit dem Durchgang einer gleichen

⁴⁾ Faraday, Exp. Researches, VII, 1834.

⁵⁾ Wir schließen hier einige weniger einfache Verbindungen aus.

Elektrizitätsmenge die Ausscheidung der gleichen Silbermenge verbunden. Dasselbe gilt für andere Metalle, wie Kalium, Kupfer u. s. w., auch Wasserstoff. Auch die negativen Bestandtheile sind dem gleichen Gesetz unterworfen. Und zwar sind die an der Anode ausgeschiedenen Mengen der letzteren genau diejenigen, welche mit dem an der Kathode ausgeschiedenen positiven Bestandtheil vorher den Elektrolyt (Salz, Säure oder Base) bildeten.

In die Sprache der Chemie übertragen heißt dies: Dieselbe Elektrizitätsmenge scheidet unter allen Umständen einander äquivalente Mengen aus; sie löst eine gleiche Anzahl von Verwandtschaftseinheiten. Unter Beschränkung auf einwerthige Verbindungen kann man hierfür sagen: Dieselbe Elektrizitätsmenge zersetzt eine gleiche Anzahl von Molekülen.

Jedes Theilmolekül, es mag *H, K, Na, Ag, NH₄* u. s. w., oder andererseits *Cl, J, NO₃* u. s. w. heißen, ist also bei seiner elektrolytischen Wanderung mit derselben positiven oder negativen Elektrizitätsmenge verbunden.

So oft man dieses Gesetz in früherer oder in neuerer Zeit geprüft hat ⁶⁾, je mehr Kritik auf die Ausschließung von Fehlerquellen verwendet worden ist, desto genauer hat sich das Gesetz bestätigt. Es enthält nicht, wie so viele andere Gesetze, eine Annäherung, sondern es

⁶⁾ Faraday, Soret, Buff, Lord Rayleigh, Shaw u. A.

scheint absolut genau zu gelten. Und es ist um so merkwürdiger, als seine eigentliche Grundlage, der innere Zusammenhang zwischen der Elektrizitätsmenge und der molekularen chemischen Verwandtschaftseinheit, bis jetzt noch dunkel ist. Eine Aufklärung dieses Punktes wird für Elektrizitätslehre und Chemie von entscheidender Bedeutung sein.

3. Wanderung der Ionen. Zwanzig Jahre nach der Aufstellung dieses Gesetzes von der festen elektrolytischen Aktion wurde von Hittorf eine weitere Frage aufgeworfen und mit mustergültiger Logik, sowie mit einer vollendeten chemischen wie physikalischen Technik beantwortet, eine Frage, deren Erledigung erst den thatsächlichen Mechanismus der Elektrolyse von Lösungen klarlegen konnte.⁷⁾

Das Faraday'sche Gesetz betrifft nur die an den Elektroden auftretenden Resultate der Elektrolyse. Nun könnte aber beispielsweise das Kupfer, welches aus wässriger Lösung von Kupfersulfat ausfällt, daher stammen, daß wirklich Kupfer in der Lösung zur Kathode wandert; ebensowohl aber auch daher, daß der Bestandtheil SO_4 von der Kathode wegwandert und das Kupfer zurückläßt. Es können auch diese beiden möglichen Ursachen

⁷⁾ Hittorf, Poggendorff's Annalen, LXXXIX, 177, 1853; XCVIII, 1, 1886; CIII, 1, 1858; CVI, 337, 1859. Eine Uebersicht in Wiedemann's Elektrizitätslehre, 3. Aufl., II, 585, 1883.

zusammenwirken. So wenig wie bei einer elektrischen Verschiebung in einem metallischen Leiter aus dem Resultat beurtheilt werden kann, ob positive Elektrizität in der einen, oder ob negative in der anderen Richtung, oder ob jede von ihnen gewandert ist; ebensowenig läßt sich aus den an den Elektroden freigewordenen Produkten die obige Frage für die Elektrolyse beantworten. Wohl aber ist mittels chemischer Analyse nach dem Stromdurchgang die Antwort zu geben.

Hittorf's Arbeiten lieferten das Ergebnifs, dafs jede von beiden Elektrizitäten sammt ihren Bestandtheilen in der Lösung wandert. Die Wege sind aber im Allgemeinen von ungleicher Länge. In einer verdünnten Kupfersulfatlösung z. B. legt der negative Bestandtheil SO_4 nahe den doppelten Weg zurück wie der positive Theil Cu gleichzeitig in entgegengesetzter Richtung.

Nun aber kommt dieses Verhältnifs 1 : 2 nicht etwa den beiden Jonen unter allen Umständen zu, sondern es ist nach der Natur des Elektrolytes und nach der Stärke der Lösung veränderlich.

Für eine Anzahl von Fällen sollen diese Verhältnisse durch eine graphische Darstellung übersichtlich gemacht werden (vgl. No. 5).

4. Molekulare Konzentration der Lösungen. Die Stärke der Lösungen soll in

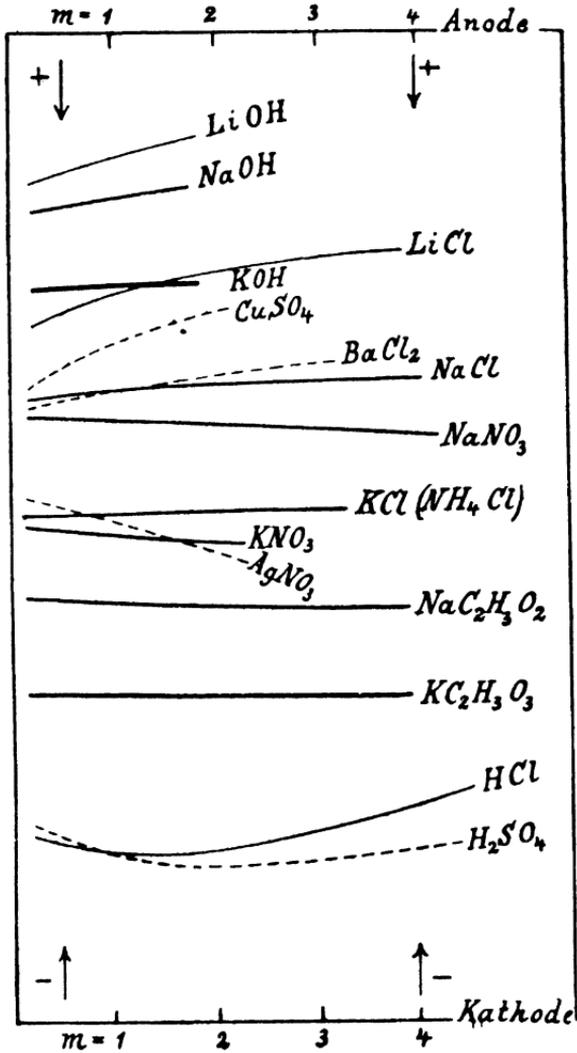
dieser wie in den folgenden Darstellungen nicht nach dem Gewichtsgehalt, sondern nach dem Gehalt m an elektrolytischen Molekülen angeordnet werden.⁸⁾ Denn da nach Faraday das chemische Aequivalent für die Elektrolyse maßgebend ist, so erscheint diese Darstellung als die einzig sachgemäße. Dieselbe führt, wie sich später zeigen wird, in der That zu den übersichtlichsten Beziehungen.

5. Weglängen der Ionen. Für eine Anzahl von Körpern werden die Ergebnisse von Hittorf's Beobachtungen durch Fig. 1 dargestellt.⁹⁾ Denkt man sich zwei vertikal unter einander liegende Stückchen der unteren und der oberen Begrenzungslinie als Kathode und Anode, dazwischen eine Säule von der Höhe der Figur, gefüllt mit einer Flüssigkeit von derjenigen Molekularkonzentration m (vgl. No. 4), welche der beigeschriebenen Zahl entspricht, so giebt die untere Strecke der Säule bis zu der mit dem Zeichen des gelösten Körpers

⁸⁾ Diese Zahlen m für den Molekulargehalt der Lösung sind aus dem Gehalt eines Liters an Grammen durch Division mit dem Molekulargewicht des Elektrolytes erhalten worden. Zweiwertige Moleküle werden mit dem halben Molekulargewicht gerechnet, z. B. $H_2SO_4 = 98/2 = 49$; vgl. F. K., Wiedemann's Annalen, VI, 145, 1879.

⁹⁾ Die Resultate sind, besonders in Anbetracht der unvermeidlichen Versuchsfehler, nicht so zahlreich, daß die Kurven für alle Körper mit Sicherheit ausgezogen werden könnten. Ich habe Unebenheiten thunlichst ohne Willkür auszugleichen versucht. *KOH*, *NaOH*, *LiOH* und *LiCl* nach Kuschel. (Wiedemann's Annalen, XIII, 289, 1881.)

Fig. 1.



versehenen Kurve den Weg des negativen Bestandtheiles (des Anions), die obere Strecke den zugehörigen Weg des positiven Bestandtheiles (des Kations) an. Mit anderen Worten, zwei gleichzeitig von den Elektroden ausgegangene Moleküle des Anions und des Kations begegnen sich in dem Punkte der betreffenden Kurve.

Man sieht, dafs in einer Lösung von KCl , NH_4Cl , auch KNO_3 und $AgNO_3$ beide Ionen ungefähr gleich rasch wandern und sich in der Mitte treffen, in $AgNO_3$ aber merklich mit wachsender Konzentration zu Ungunsten des Theiles NO_3 sich ändernd. Für $NaCl$ verhalten sich die Geschwindigkeiten etwa $Na:Cl = 1:2$, für $LiCl$ etwa $Li:Cl = 3:7$ und in starker Lösung noch ungleicher. In den essigsauren Salzen des Natriums und mehr noch des Kaliums wandert umgekehrt das Metall rascher als der Bestandtheil $C_2H_3O_2$.

Besonders grofs ist die Ungleichheit in den Wasserstoffverbindungen (Säuren), wo der Wasserstoff eine bis fünfmal gröfsere Geschwindigkeit besitzt als der negative Bestandtheil. In den Aetzalkalien KOH , $NaOH$ und besonders $LiOH$ ist die Geschwindigkeit des Metalles erheblich kleiner als diejenige des anderen Bestandtheiles.¹⁰⁾

¹⁰⁾ Wir unterstellen, dafs diese Körper sich in Metall und OH zerlegen.

6. Rolle des Lösungsmittels. Diese aus Hittorf's Versuchen gezogenen Schlüsse machen eine Voraussetzung, nämlich dafs das lösende Wasser an der Zersetzung nicht theilnimmt. Frühere Auffassungen, welche von dem Wasser als einem Leiter sprachen, gingen im Gegentheil oft dahin, dafs das Wasser der Elektrolyt sei und dafs die Ausscheidungsprodukte an den Elektroden theilweise sekundär, z. B. durch den naszirenden Wasserstoff, entstanden. Soweit eine direkte Untersuchung dieser Frage möglich war, ist, wenigstens bei stärkeren Lösungen, von Hittorf nachgewiesen worden, dafs das Wasser nicht merklich mitleitet. ¹¹⁾

In der That stammt auch unstreitig das sogenannte Leitungsvermögen des »Wassers« immer von den schwer zu beseitigenden Verunreinigungen des letzteren. Durch sorgfältige Behandlung läfst sich Wasser darstellen, von welchem eine 1 mm lange Säule denselben Widerstand darbietet, wie eine Kupferleitung gleichen Querschnittes von einer Länge gleich der Mondbahn, so dafs reines Wasser als ein Nichtleiter angesehen werden kann. ¹²⁾

7. Die Elektrolyse entsteht durch Mischung. Das Verhalten des Wassers ist nur ein besonderer Fall eines allgemeinen Verhaltens der Körper.

¹¹⁾ Hittorf, Poggendorff's Annalen, CIII, 36, 1858.

¹²⁾ F. K., Wiedemann's Annalen, XXIV, 48, 1885.

Alle Flüssigkeiten (metallische Leiter natürlich ausgeschlossen) sind für sich in gewöhnlicher Temperatur sehr schlechte Leiter. Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff u. A. sind allbekannte Beispiele. Aber auch wasserfreie Essigsäure, Chromsäure, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff¹³⁾ leiten nur wenig. Selbst Schwefelsäure (H_2SO_4) hat ein sehr geringes Leitungsvermögen.

Erst durch Mischung (Lösung) entstehen gut leitende Elektrolyte.¹⁴⁾ Eine bestleitende wässrige Lösung von Schwefelsäure leitet etwa 100 mal, eine solche von Essigsäure gar 30 000 mal, eine von Salzsäure wahrscheinlich ähnlich vielfach besser als die reinen Säuren. Ja man hat gefunden, dafs auch der Zusatz von Alkohol zum Wasser des letzteren Leitungsvermögen vergrößern kann.¹⁵⁾

8. Metallische Leitung. Noch eine weitere Folgerung läfst sich hier mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit ziehen. Man hat früher wohl die Auffassung gehabt, als ob die Elektrolyse nur eine Art von Nebenprodukt des Stromes sei, als ob die wandernde Elektrizität durch eine Art von Reibung die Bestandtheile der Flüssigkeit mitnehme. Diese viel besprochene Annahme einer merklichen »metallischen« Leitung in einem

¹³⁾ Nach Faraday, Hittorf, Gore, Bleekrode.

¹⁴⁾ F. K., Poggendorff's Annalen, CLIX, 271, 1876.

¹⁵⁾ E. Pfeiffer, Wiedemann's Annalen, XXV, 232, 1885.

Elektrolyt ist nach der jetzigen Kenntnifs der Verhältnisse unstatthaft. ¹⁶⁾

Auch dieser Satz stimmt mit einem ganz allgemeinen Verhalten der Körper überein, wonach nämlich die Durchsichtigkeit niemals mit »metallischer« Leitungsfähigkeit eines Körpers vereinigt vorkommt. Die elektrolytische Leitung dagegen wird von Licht- und Wärmestrahlungsverhältnissen nicht beeinflusst. ¹⁷⁾

9. Leitungsvermögen. Ohm'sches Gesetz. Die Erforschung des Verhaltens der Elektrolyte läßt sich erweitern, vereinfachen und in Anbetracht der Schwierigkeit der chemischen Untersuchung auch verfeinern durch eine genaue Bestimmung des Leitungsvermögens.

Bei dieser Untersuchung hat sich zunächst, man möchte fast sagen, seltsamer Weise, gezeigt, daß die Gesetze, welche die Leitung der Elektrizität in Metallen beherrschen, auch für die Ströme im Elektrolyt in allen untersuchten Fällen ihre Gültigkeit bewahren. Jeder zersetzbare Körper hat im Sinne des Ohm'schen Gesetzes seinen bestimmten Widerstand. Man kann das Leitungsvermögen des Elektrolytes ebenso wie dasjenige eines metallischen Leiters in einer bestimmten Zahl ausdrücken, z. B.

¹⁶⁾ Buff, Poggendorff, Hittorf, v. Helmholtz u. A.

¹⁷⁾ F. K., Wiedemann's Annalen, VI, 29, 1879; Bidwell, Report. Brit. Assoc., 1886, 309.

durch Vergleichung mit Quecksilber. Die Bewegung der Elektrizität zusammen mit den elektrolytischen Bestandtheilen erleidet demnach eine Widerstandskraft, welche ebenso der Geschwindigkeit genau proportional ist wie die Kraft, welche der Bewegung der bloßen Elektrizität in den Metallen widersteht. Selbst elektromotorische Kräfte von 1 Milliontel Volt auf eine Flüssigkeitssäule von 1 cm Länge wirken nach dem Ohm'schen Gesetz, und auch ein Einfluß der Trägheit der Masse hat sich selbst bei sehr kurz dauernden oder rasch wechselnden Strömen nicht nachweisen lassen.¹⁸⁾

10. Allgemeine Thatsachen des Leitungsvermögens. Setzt man zu Wasser einen Elektrolyt, so entsteht ein zunächst mit dem Gehalt der Lösung stetig wachsendes Leitungsvermögen. Aus der Thatsache aber, daß unvermischte Flüssigkeiten stets schlecht leiten, läßt sich folgern, daß das Leitungsvermögen für ein bestimmtes Mischungsverhältniß ein Maximum erreichen und von da an bei weiterem Zusatz des Elektrolytes wieder abnehmen wird. Dies findet sich bei allen hinreichend löslichen Körpern bestätigt.

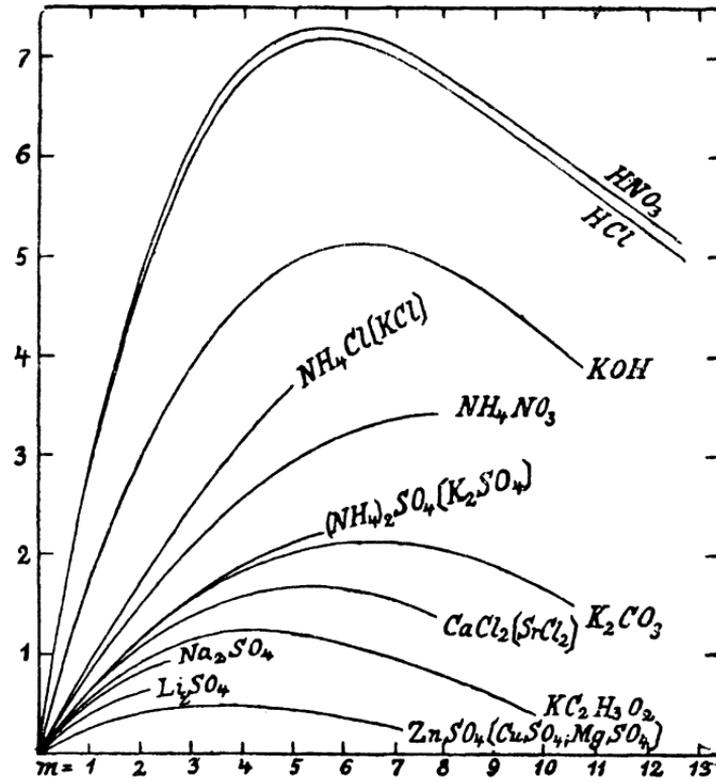
Im Zusammenhang hiermit ist in allen Fällen beobachtet worden, daß gleich von Beginn an

¹⁸⁾ Kohlrausch und Nippoldt, Poggendorff's Annalen, CXXXVIII, 370, 1869; Cohn, Wiedemann's Annalen, XXI, 667, 1884.

das Leitungsvermögen mit dem Gehalt der Lösung verzögert ansteigt.

11. Beispiele.¹⁹⁾ Stellt man den Molekulargehalt m (vgl. No. 4) der Lösung als

Fig. 2.



¹⁹⁾ Größtenteils nach F. K., Wiedemanns Annalen, VI, 148 und Tafel I und II, 1879. Die Kurven gelten für 18°; 1 mm der Ordinate bedeutet 1 Milliontel vom Leitungsvermögen des Quecksilbers. Die bestleitenden Elektrolyte haben bei gewöhnlicher Temperatur etwa $\frac{1}{14000}$ vom Quecksilber.

Abszisse, das zugehörige Leitungsvermögen als Ordinate dar, so entstehen für eine Anzahl von Lösungen die Kurven von Fig. 2.

Dieselben, obwohl sie sehr verschiedenartigen Stoffen zugehören, bewahren offenbar einen gemeinsamen Charakter.²⁰⁾ Vor Allem zeigt sich auch, daß chemische Aehnlichkeit der Körper eine ähnlich verlaufende Leitungsfähigkeit bedingt. Ammoniak- und Kalisalze verhalten sich im Allgemeinen so nahe gleich, daß in dem Maßstabe der Figur eine Trennung der Kurven nicht ersichtlich ist. Die Sulfate von Magnesium, Zink und Kupfer werden durch dieselbe Kurve dargestellt. Die einbasischen Mineralsäuren, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff und Salpetersäure, fallen fast zusammen. Auch die Salze der letzteren Säuren mit demselben Metall sind wenig verschieden.²¹⁾

12. Temperatureinfluss. Elektrolyte unterscheiden sich von den Metallen dadurch, daß erstens ihr Leitungsvermögen mit steigen-

²⁰⁾ Ordnet man anstatt nach äquivalenten Gehalten die Lösungen z. B. nach dem gewöhnlichen Prozentgehalt an, so fehlt diese Uebersichtlichkeit. Die Kurven schneiden sich vielfach und die Uebereinstimmung chemisch verwandter Körper geht verloren; ein weiterer Beweis dafür, daß in der Elektrolyse das chemische Aequivalent die maßgebende Rolle spielt.

²¹⁾ Diese Beziehungen vgl. bei F. K. und Grotrian, Poggendorff's Annalen CLIV, 236, 1875; F. K. ib. CLIX, 268, 1876; Wiedemann's Annalen, VI, 148, 1879.

der Temperatur nicht abnimmt, sondern zunimmt, und dafs zweitens der Einfluss ein vielfach gröfserer ist. Bei 40° ist das Leitungsvermögen gegen 0° im Durchschnitt schon verdoppelt. Das Wachstum geschieht meistens ziemlich gleichmäfsig. Die unter No. 11 genannten Beziehungen werden durch den starken Temperatureinfluss nicht beeinträchtigt, da einander nahe stehende Körper sich auch der Temperatur gegenüber ähnlich verhalten. Daher bleiben die Uebereinstimmungen, welche in gewöhnlicher Temperatur gelten, auch für andere Temperaturen bestehen.

Alle verdünnten Salzlösungen zeigen einen nicht sehr verschiedenen Temperatureinfluss auf ihr Leitungsvermögen, etwa $\frac{1}{38}$ bis $\frac{1}{46}$ für einen Grad. Die Wasserstoffverbindungen (Aetzalkalien, Säuren und saure Salze) werden weniger stark beeinflusst, nämlich um $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{100}$.

Als eine merkwürdige Beziehung allgemeiner Art ist noch hervorzuheben, dafs die Leitungsvermögen in höherer Temperatur sich einander annähern.²²⁾

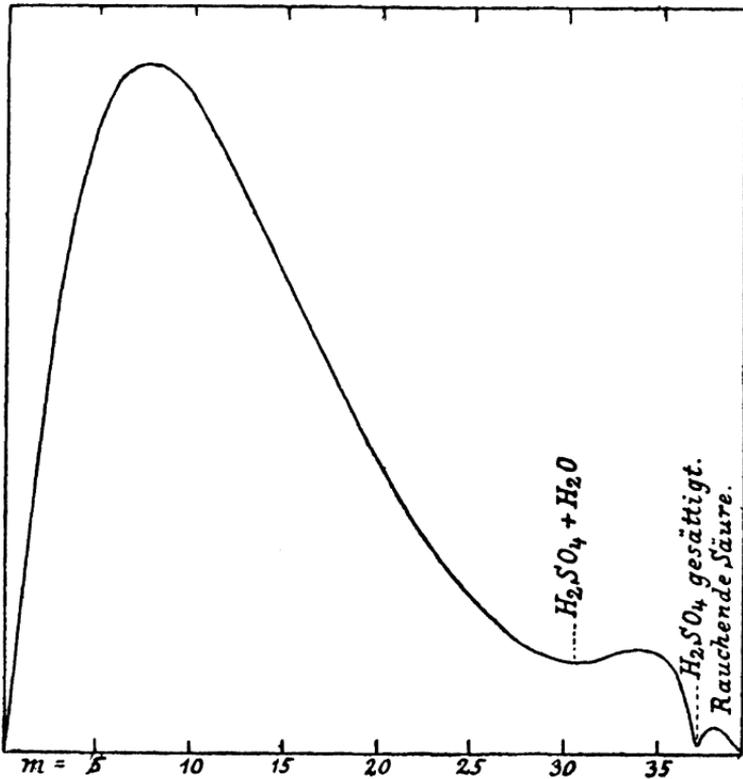
13. Schwefelsäure. In mehrfacher Hinsicht lehrreich ist das Verhalten der Schwefelsäure (Fig. 3).²³⁾ Das Leitungsvermögen wächst,

²²⁾ F. K., Wiedemann's Annalen, VI, 191, 196, 1879.

²³⁾ F. K., Poggendorff's Annalen, CLIX, 233, 1876; W. Kohlrausch, Wiedemann's Annalen, XVII, 69, 1882.

wie bei anderen Körpern, zunächst mit dem Gehalt verzögert an, bis (bei etwa 30 0/0 Gehalt an H_2SO_4 oder $m = 8$) ein Maximum erreicht ist. Der Abfall von diesem Punkte

Fig. 3.



bis zur gesättigten Säure (H_2SO_4) erfolgt aber nicht stetig, sondern nach Erreichung eines Minimums (für 85 0/0 H_2SO_4) findet zunächst noch ein Ansteigen statt, ehe ein

starker Abfall bis zum Sättigungspunkte folgt. Das Minimum entspricht demjenigen Mischungsverhältniß zwischen Wasser und Säure, welches sich in der krystallisirbaren chemischen Verbindung $H_2O + H_2SO_4$ darstellt. Also erscheint auch hier in demjenigen Zustande, wo das Ganze nicht eine Mischung, sondern eine chemische Verbindung ist, das Leitungsvermögen verkleinert.

Vielfach kleiner noch ist dasselbe für die chemisch festere Verbindung H_2SO_4 . Setzt man dann dieser gesättigten Säure Anhydrid (SO_3) hinzu, so hebt sich für die nun rauchende Säure zunächst noch einmal das Leitungsvermögen, um dann schließlich fast auf Null zu sinken.

Dafs die erwähnten beiden Minima für $H_2O + H_2SO_4$ und H_2SO_4 nicht noch kleiner sind, hängt damit zusammen, dafs diese Verbindungen schon in gewöhnlicher Temperatur nicht sehr fest sind, sondern durch Dissoziation abgespaltenes Wasser enthalten.

Mit den Kurven für Salpetersäure und Salzsäure fällt diejenige für Schwefelsäure nicht zusammen; eine Bestätigung der chemischen Anschauung über eine andere Konstitution dieser (zweibasischen) Säure.

In äußerster Verdünnung dagegen findet sich wieder nahe Uebereinstimmung (vgl. Fig. 4),

wonach die Schwefelsäure mit sehr viel Wasser den einbasischen Säuren ähnlich zu werden scheint.

14. Einfluss der Zähigkeit oder inneren Reibung. Ein Zusammenhang des Leitungswiderstandes mit der mechanischen Zähigkeit der Lösungen ist unbestreitbar. Erstens nämlich ordnen sich die Salze bezüglich ihres Leitungsvermögens im Ganzen ebenso an, wie in Bezug auf ihre Fluidität.²⁴⁾ Auch tritt das Maximum des Leitungsvermögens im Allgemeinen bei Elektrolyten von gröfserer Zähigkeit ihrer Lösung früher ein als bei anderen. Ferner findet man z. B. an der Schwefelsäure für das in No. 13 erwähnte Minimum des Leitungsvermögens eine maximale Zähigkeit.

Endlich zeigt sich ein auffälliger Zusammenhang zwischen dem vermindernenden Temperatureinfluss auf die Zähigkeit und den Leitungswiderstand. Beide sind überhaupt von ähnlicher absoluter Gröfse, und verschiedene Elektrolyte ordnen sich bezüglich beider Einflüsse ungefähr in dieselbe Reihe ein.²⁵⁾

²⁴⁾ G. Wiedemann, Poggendorff's Annalen, XCIX, 228, 1856; Grotrian, Poggendorff's Annalen, CLVII, 237, 1876. Beobachtungen, welche Herr Kreichgauer auf meine Veranlassung an vielen gleichartigen Lösungen ($m = 1$) angestellt hat, geben fast dieselbe Reihenfolge der Zähigkeit wie des Leitungswiderstandes. Herr Arrhenius bestätigte dieses Resultat (Rep. Brit. Assoc., 1886, 387).

²⁵⁾ Grotrian, l. c. und CLX, 238, 1877; Wiedemann's Annalen, VIII, 529, 1879; Stephan, Wiedemann's Annalen, XVII, 673, 1882.

Man hat bekanntlich den Versuch gemacht, aus verschiedenen optischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften der Körper die absolute Gröfse der Moleküle zu bestimmen. Es würde hiernach z. B. ein Milligramm Wasser etwa 10 bis 20 Trillionen Moleküle enthalten. Nun läfst sich die bewegende Kraft, welche die elektrische Spannungsdifferenz in einem Stromkreise ausübt, in mechanischem Mafse ausdrücken. Macht man die Annahme, dafs die elektrolytische Reibung von gleicher Gröfsenordnung sei wie die mechanische Reibung, so läfst sich berechnen, wie dick die einzelne Schicht von Molekülen sein mufs, um den wirklich beobachteten Leitungswiderstand zu ergeben. Man findet hieraus die Ausdehnung eines Moleküls von ähnlicher Gröfse, wie durch die anderen Berechnungsmethoden.²⁶⁾

Man kennt eine Anzahl von Fällen, in denen auch erstarrte Körper noch elektrolytisch leiten können. Ebenso ist merkwürdig, dafs durch Zusatz von Gelatine erstarrte Lösungen sich von den flüssigen Lösungen in Bezug auf ihr Leitungsvermögen wenig unterscheiden.²⁷⁾ Ein Beweis gegen die Verwandtschaft zwischen Zähigkeit und Leitungswiderstand liegt hierin

²⁶⁾ F. K., Wiedemann's Annalen, VI, 207, 1879.

²⁷⁾ Buff, Lieb. Annalen, XC, 257, 1854; Beetz, Poggen-
dorff's Annalen, XCII, 457, 1854; Jubelband, 23, 1874; E. Wiede-
mann, ib., CLIV, 318, 1875; W. Kohlrausch, Wiedemann's
Annalen, XVII, 642, 1883; Warburg, ib., XXI, 622, 1884, u. A.
Arrhenius, Report. Brit. Assoc., 344, 1886.

indessen vorläufig nicht, denn mechanische Festigkeit und Zähigkeit sind nicht identische Eigenschaften und gelatinöse Körper sind jedenfalls nicht homogen.

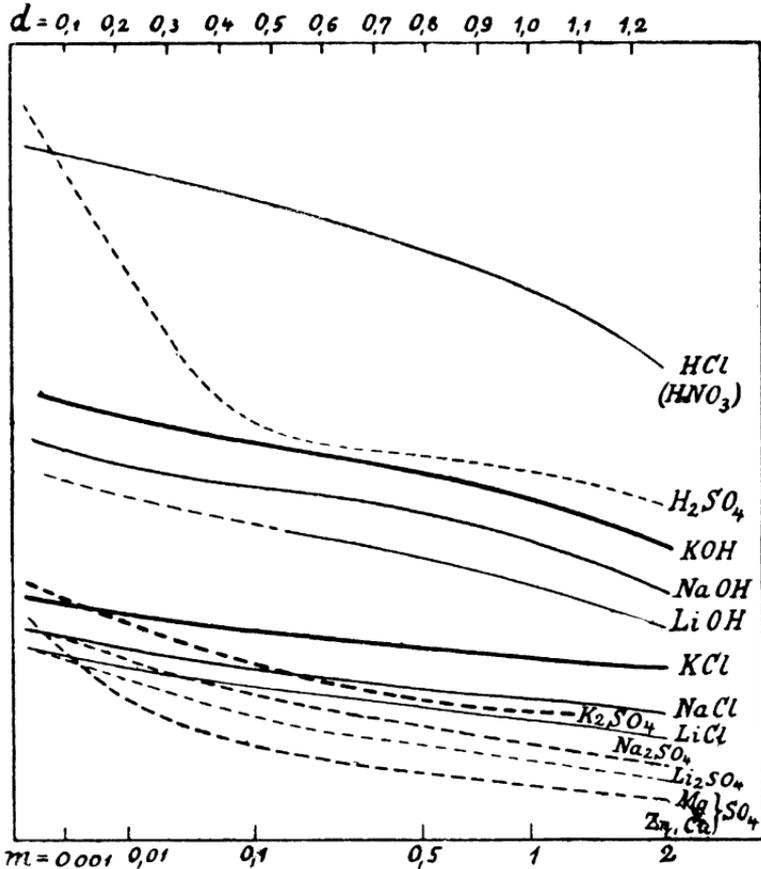
15. Spezifisches Leitungsvermögen, lineare Dichtigkeit der Moleküle. Wäre das Leitungsvermögen dem Gehalt an elektrolytischen Bestandtheilen proportional, so müßte Fig. 2 gerade Linien enthalten. Die Krümmung der Kurven zeigt, daß die später hinzukommenden Theile das Leitungsvermögen nicht in gleichem Maße vermehren wie die anfänglichen. Diese Verhältnisse lassen sich durch folgende abgeänderte Darstellungsweise am einfachsten übersehen.

Erstens soll nicht das Leitungsvermögen k , sondern dessen Verhältniß zu dem Gehalt m der Lösung, d. h. das »spezifische Leitungsvermögen« des Elektrolytes in dieser Lösung eingetragen werden. Diese Größe k/m kann man offenbar als die Beweglichkeit der elektrischen Bestandtheile auffassen. Zweitens soll die Konzentration der Lösung nicht wie bisher durch den Gehalt m in der Volumeneinheit charakterisirt werden, sondern durch die lineare Dichtigkeit d der elektrolytischen Moleküle, d. h. durch die Anzahl derselben, welche durch eine Linie von der Längeneinheit getroffen werden, die man durch die Lösung zieht.²⁸⁾

²⁸⁾ d wird dargestellt durch $\frac{3}{V}m$. F. K., Wiedemann's Annalen, XXVI, 197 und Tafel II, 1885.

Diese lineare Dichtigkeit ist also in untenstehender Figur die Abscisse, das spezifische

Fig. 4.



Leitungsvermögen k/m die Ordinate. Die Neigung der Kurven gegen die Abscisse zeigt (sowie in Fig. 2 deren Krümmung), dass die

Beweglichkeit k/m mit wachsender Dichte abnimmt. Man sieht aus der jetzigen Darstellung sofort, daß diese Abnahme bei vielen Elektrolyten ungefähr der linearen Dichtigkeit proportional stattfindet. Eine Näherungsformel für das Leitungsvermögen k als Funktion vom Lösungsgehalt m ist also bei diesen Körpern gegeben durch:

$$\frac{k}{m} = a - b \cdot m^{\frac{1}{3}}.$$

Bei den Sulfaten, besonders bei denjenigen von Magnesium, Zink und Kupfer, ist der Abfall in großer Verdünnung beträchtlicher als später. Ganz abnorm verhält sich die Schwefelsäure selbst, deren Kurve aus zwei ganz verschiedenen Theilen zu bestehen scheint.²⁹⁾

16. Zusammenhang des Leitungsvermögens mit den Wanderungszahlen. Vergleicht man die in Fig. 4 dargestellten Leitungsvermögen zuerst nach den positiven Jonen, so sind die besten Leiter die Wasserstoffverbindungen (Säuren). Die Salze leiten beträchtlich schlechter; sie ordnen sich durchweg in der Reihenfolge K (oder NH_4), Na , Li . Die

²⁹⁾ Die Kurven, insbesondere diejenigen für Säuren und Basen, sind für den Anfang unter der Annahme ausgezogen, daß die beobachtete anfängliche, nach unten konkave Krümmung sekundären Ursprunges ist. F. K., l. c., S. 198 und Tafel II. Vgl. über verdünnte Lösungen auch Lenz, Mém. St. Petersburg, XVII, 1878; Arrhenius, Bihang Svenska Vet.-Akad. Handl., VIII, 1884; Bouty, Ann. d. chim. (6), III, 1884; Ostwald, Journ. prak. Chem., XXX, 226, 1884; XXXI, 437, 1885; XXXII, 300, 1885.

Folge *K*, *Na*, *Li* spricht sich auch in den Aetzalkalien aus.

Betrachtet man nun in Fig. 1 z. B. die Gruppe der Chlorverbindungen, so ist relativ zu der Geschwindigkeit des Chlors diejenige des Wasserstoffes bei weitem am größten; dann folgt Kalium, dann Natrium, endlich Lithium. Ebenso verhalten sich die anderen Verbindungen, z. B. mit Salpetersäure oder Schwefelsäure. Auch die drei Aetzalkalien halten dieselbe Reihenfolge *KOH*, *NaOH*, *LiOH*.

Fasst man die negativen Bestandtheile ins Auge, so leiten die Verbindungen desselben Metalles mit *OH* am besten, dann folgen diejenigen mit *Cl* u. s. w. Beträchtlich weiter unten stehen die essigsauren Verbindungen (vgl. $KC_2H_3O_2$ in Fig. 2). Aus Fig. 1 zeigt sich entsprechend, daß bei gleichem Metall die von dem negativen Bestandtheile zurückgelegte, in der Figur von unten zu rechnende Wegstrecke für *OH* am größten, für *Cl* u. s. w. kleiner, und am kleinsten für $C_2H_3O_2$ ist.

Diese Thatsachen kann man dahin zusammenfassen, daß Wasserstoff überhaupt am leichtesten beweglich ist, demnächst *K*, dann *Na* und endlich *Li*. Von den negativen Theilen ist *OH* am beweglichsten, dann folgt *Cl* u. s. w., zum Schluß $C_2H_3O_2$.

Das Leitungsvermögen setzt sich aus diesen einzelnen Beweglichkeiten der Ionen zusammen.

17. Die unabhängige Beweglichkeit der Ionen in verdünnter Lösung. Dem vorigen läßt sich für verdünnte Lösungen von Elektrolyten mit einwerthigen Säuren eine einfache quantitative Fassung geben. Nämlich jeder Bestandtheil besitzt seine eigenthümliche Beweglichkeit, gleichgültig, in welcher Verbindung er vorhanden ist.³⁰⁾

Die Zahlen für diese Beweglichkeiten lauten, wenn wir die Konzentration $m = 0,1$ (je nach dem Aequivalentgewicht etwa $\frac{1}{4}$ bis 2 % Gewichtsgelalt entsprechend) zu Grunde legen³¹⁾:

<i>K</i>	<i>NH₄</i>	<i>Na</i>	<i>Li</i>	<i>Ag</i>	<i>H</i>	<i>Ba</i>	<i>Mg</i>	<i>Zn</i>
+ 51	50	33	25	42	272	31	25	24,
	<i>Cl</i>	<i>J</i>	<i>NO₃</i>	<i>ClO₃</i>	<i>C₂H₃O₂</i>	<i>OH</i>		
	- 54	54	48	43	27	146.		

Durch Addition der beiden Beweglichkeiten entsteht das spezifische Leitungsvermögen (z. B. KCl $51 + 54 = 105$; $AgNO_3 = 42 + 48 = 90$; $NaC_2H_3O_2$ $33 + 25 = 58$; $HCl = 272 + 54 = 326$ u. s. w.) für den Gehalt $m = 0,1$.

Die relativen Wege beider Ionen werden durch Division erhalten (z. B. $K : Cl = 51 : 54$; $Ag : NO_3 = 42 : 48$; $K : C_2H_3O_2 = 51 : 27$; $H : Cl = 272 : 54$).

³⁰⁾ F. K., Wiedemann's Annalen, VI, 168, 1879; XXVI, 213, 1885.

³¹⁾ Diese Konzentration ist gewählt worden, weil für noch verdünntere Lösungen die Wanderungszahlen zum größten Theil unbekannt sind.

Die so berechneten Zahlen stimmen mit den beobachteten nahe überein.³²⁾

Mehrwertthige Säuren und ihre Salze lassen sich in dieses System einstweilen nicht einfügen. Wenn die Beobachtungen für sehr grofse Verdünnungen durchgeführt sein werden, fällt vielleicht diese Beschränkung.

18. Absolute Geschwindigkeit der Ionen. Aus den obigen Zahlen, denen das mit 10^7 multiplizierte spezifische Leitungsvermögen, bezogen auf Quecksilber, zu Grunde liegt, lassen sich mit Zuhülfenahme des elektrochemischen Aequivalentes und des Verhältnisses Ohm/S.-E. die absoluten Geschwindigkeiten berechnen, welche die Ionen durch eine bestimmte elektrische Triebkraft erhalten. Nimmt man z. B. die Kraft 1 Volt auf 1 mm Länge an, so findet man die absoluten Geschwindigkeiten der Ionen nach der Stromrichtung in mm/sec., indem man die Zahlen der Tabelle durch 900 dividirt.³³⁾ Dies giebt z. B. für Wasserstoff 0,3,

³²⁾ Ostwald, Zeitschrift für physikalische Chemie, I, 74, 1887, hat soeben noch eine gröfsere Anzahl von Säuren und Salzen untersucht und den Satz von der unabhängigen Beweglichkeit bestätigt gefunden. Im Allgemeinen besitzen hiernach zusammengesetztere Säureradikale eine kleinere Beweglichkeit; z. B. findet man für die Radikale der Fettsäuren:

Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Valeriansäure
CHO_2	$C_2H_3O_2$	$C_3H_5O_2$	$C_4H_7O_2$	$C_5H_9O_2$
— 37	27	23	20	18.

³³⁾ F. K., Wiedemann's Annalen, VI, 202, 1879. Ol. Lodge hat ganz kürzlich den Versuch gemacht, solche Geschwindigkeiten direkt zu ermitteln. Rep. Brit. Assoc., 389, 1886.

für Kalium oder Chlor $0,06$, für Lithium $0,028$ mm/sec. Die Zahlen gelten natürlich für Lösungen vom Gehalt $m = 0,1$ und würden für sehr verdünnte Lösungen um 10 bis 20 % gröfser ausfallen.³⁴⁾

Es ist neuerdings die Ansicht ausgesprochen worden, dafs in alleräufserster Verdünnung aller wässerigen Salzlösungen von gleichem Molekulargehalt gleich gut leiten, und dafs alsdann die Geschwindigkeiten beider Ionen gleich grofs sein müsse.³⁵⁾ Bewiesen ist dieses einfache Verhalten aber keineswegs; alle bekannten Thatsachen sprechen vielmehr durchaus dagegen.

Merkwürdig erscheint allerdings, dafs einige Körper, welche in stärkerer Lösung schlechter leiten (Sulfate und Schwefelsäure) sich in grofser Verdünnung den anderen nähern.³⁶⁾ Die innere Bedeutung dieser Thatsache zu er-

³⁴⁾ Es ist vielleicht nicht überflüssig, hierzu eine Bemerkung zu machen. Selbstverständlich darf man die elektrolytischen Bewegungen sich nicht so vorstellen, als ob in jedem Augenblicke alle Theilmoleküle dieselbe Geschwindigkeit besäfsen. Vielleicht bewegt sich durch den Strom zur Zeit immer nur eine, möglicherweise recht beschränkte Anzahl. Auch wird deren Geschwindigkeit keineswegs überall gleich sein, ja nicht einmal blos in der Richtung der treibenden Kraft stattfinden, da ja die sonstigen Molekularbewegungen mitwirken. Obige Zahlen bedeuten also nur die mittlere Geschwindigkeitskomponente aller Theilmoleküle in der Stromrichtung. Dies ist aber auch das einzige, was wir feststellen können und was für die gesammte Stromstärke in Betracht kommt. Vgl. hierüber Clausius, Poggendorff's Annalen, CI, 347, 1857.

³⁵⁾ Bouty, Ann. de chim., III, 12, 1884.

³⁶⁾ Lenz, Mém., St. Petersburg, XVII, 1878; Bouty, l. c.

kennen, ist erst möglich, wenn man über die in verdünnter Lösung unter Umständen merklich werdende Mitwirkung des Wassers nähere Aufschlüsse besitzt.

19. Leitungsvermögen und Diffusion. Die Elektrolyse beruht auf der getrennten Wanderung der Theilmoleküle. Die Verschiebung der ganzen Moleküle in der Flüssigkeit ist unter dem Namen Diffusion bekannt; dieselbe wird wesentlich durch die Molekularbewegung der Wärme veranlaßt. Verschiedene Körper haben bekanntlich im Wasser ein sehr ungleiches Diffusionsvermögen. Es ist von Interesse, daß gut leitende Elektrolyte meist auch stark diffundirende Körper sind, und umgekehrt. Die leichte elektrolytische Beweglichkeit der Theilmoleküle fällt also mit einer großen Beweglichkeit auch der ganzen Moleküle zusammen.³⁷⁾

20. Leiter niederer Ordnung. Eine große Anzahl von Wasserstoffverbindungen, Säuren wie Basen, zeigt ein unvergleichlich viel kleineres Leitungsvermögen, wie die bisher behandelten; z. B. einerseits Schwefelwasserstoff, Blausäure, Borsäure, Kohlensäure, auch Essigsäure, andererseits Ammoniak und auf beiden Seiten viele organische Substanzen. Wässrige Lösungen dieser Körper leiten im Allgemeinen so vielmal schlechter als die

³⁷⁾ Long, Wiedemann's Annalen, IX, 613, 1880.

früheren — bestleitende Essigsäure- oder Ammoniaklösung z. B. etwa 500 mal schlechter als die Mineralsäuren oder Aetzkali —, daß man gar nicht den Versuch machen kann, sie mit jenen in Parallele zu stellen. Mit einander aber geben diese Säuren und Basen Salze — z. B. essigsaures Ammon —, deren Leitungsvermögen dem der früher behandelten Salze nicht nachsteht.

Hierzu ist Folgendes gefunden worden, was eine Aufklärung des Verhaltens anbahnen kann.

Erstlich hört dieser große Unterschied in großer Verdünnung auf.³⁸⁾ Eine Spur Essigsäure oder Ammoniak in Wasser gelöst giebt ein Leitungsvermögen von derselben Ordnungsgröße wie eine äquivalente Menge der guten Leiter. Eine zahlenmäßige Untersuchung dieses wichtigen Verhaltens wird durch die Unmöglichkeit der Herstellung reinen Wassers erschwert. Jedenfalls aber bestehen jene großen Unterschiede nur für stärkere Lösungen.

21. Leitungsvermögen und chemische Reaktionsgeschwindigkeit. Zweitens hat sich eine interessante Beziehung des elektrischen Leitungsvermögens zu der chemischen Wirksamkeit dieser Stoffe gezeigt. Starke

³⁸⁾ F. K., Poggendorff's Annalen, CLIX, 263, 1875; Wiedemann's Annalen, VI, 189, 1879; ib., XXVI, 205, 1885; Ostwald, Journ. prakt. Chem., XXXI, 437, und XXXII, 300, 1885.

Säuren nennt man diejenigen, welche rasch angreifen. Dazu gehören Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. Essigsäure wirkt langsamer. Diese Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich z. B. an der Zeit beobachten, welche die Säuren zur Inversion von Rohrzucker oder zu ähnlichen, langsam verlaufenden Vorgängen bedürfen.

Die Beobachtungen haben ergeben, daß das Leitungsvermögen der Säuren und Basen ungefähr mit deren Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältniß steht.³⁹⁾

22. Dissoziation. Aktive Moleküle. Eine theoretische Unterlage für das gemeinsame Wachstum von Reaktionsgeschwindigkeit und Leitungsvermögen kann in einer von Clausius schon früher ausgeführten Bemerkung gesucht werden.⁴⁰⁾ Die chemischen Affinitätskräfte sind ohne Zweifel von großer Stärke. Besteht nun ein Elektrolyt aus lauter chemisch geschlossenen Molekülen, so wäre zu erwarten, daß eine elektrochemische Zersetzung erst eintreten könnte, wenn die elektrische Scheidungskraft eine gewisse Größe besitzt. Daß im Gegentheil das Ohm'sche Gesetz für Elektrolyte seine Geltung bewahrt und Zersetzung bereits für elektromotorische Kräfte

³⁹⁾ Arrhenius, Bihang Svenska Vet.-Akad., Bd. 8, No. 14, S. 12, 1884; Ostwald, Journ. prakt. Chem., XXX, 93, 1884; vgl. auch Hittorf, Wiedemann's Annalen, IV, 391, 1878.

⁴⁰⁾ Clausius, Poggendorff's Annalen, CI, 338, 1857.

von beliebig geringer Gröfse eintritt (vgl. No. 9), scheint dieser Folgerung zu widersprechen. Clausius nimmt deswegen an, dafs in einem Elektrolyt nicht ein solches stabiles Gleichgewicht bestehe, sondern dafs von den gelösten Molekülen eine Anzahl, etwa durch die Mitwirkung des Wassers dissoziiert sei, und dafs die freien Theilmoleküle die ersten wirksamen Angriffspunkte für die elektrischen Kräfte darbieten, an denen die Zersetzung sich einleitet und von denen sie sich durch Auswechslung auf die anderen Theile überträgt.

So würde der Grad der Dissoziation, die Anzahl der freien Moleküle für das Leitungsvermögen von günstiger Wirkung sein. Macht man nun auferdem die Annahme, dafs auch die chemische Aktion einer Säure u. s. w. nicht von den geschlossenen, sondern von den dissoziierten Molekülen ausgeht, welche hiernach die eigentlich »aktiven« wären, so findet der Zusammenhang zwischen Leitungsvermögen und Reaktionsgeschwindigkeit also einen inneren Erklärungsgrund. ⁴¹⁾

Das wissenschaftliche Ziel der Lehre von der Elektrolyse besteht in der Zurückführung der elektrochemischen Erscheinungen auf mechanische Vorgänge und auf mechanische oder elektromechanische Gesetze.

⁴¹⁾ Arrhenius, l. c., S. 5.

Im Vorigen ist jedenfalls eine Anzahl von Handhaben gegeben, mittels deren man versuchen kann, sich dem Ziele anzunähern. Die Erreichung desselben würde mehr noch als für die Elektrolyse selbst von der höchsten Bedeutung für die Molekularphysik und die Chemie sein.

Das Wesen einer »Lösung« ist noch dunkel; ebenso wenig wissen wir über die schließliche Natur der chemischen Kräfte. Ohne Zweifel besteht ein naher Zusammenhang zwischen den letzteren und der Elektrizität.

Die Elektrolyse ist eines der einfachsten und einschneidendsten Werkzeuge, mit welchem wir dem Wesen der Substanz näher kommen können. Die Vereinigung der Chemie mit der Physik auf dem fruchtbaren Forschungsgebiete stellt die bedeutendsten Erfolge in Aussicht.

