

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen

**Ostwald, Wilhelm
Luther, Robert**

Leipzig, 1902

Siebzehntes Kapitel: Leitfähigkeit der Elektrolyte (Dielektrizitätskonstante)

Die Art der Aichung eines Spannungsmessers ist aus Fig. 290 ohne weiteres verständlich. Sind ab , bc , cd bekannte Widerstände, so vergleicht man nach dem Kompensationsverfahren den Spannungsabfall (je nach dem Messbereich des Spannungsmessers) zwischen a und b , c oder d , mit einem Normalelement, woraus sich der Gradwert des Spannungsmessers ohne weiteres ergibt.

Es sei an dieser Stelle betont, dass, obgleich gesetzlich Ohm und Ampère als primäre Einheiten festgelegt sind, in praxi (z. B. in der physikalisch technischen Reichsanstalt) alle Strommessungen in letzter Instanz auf Ohm und Volt zurückgeführt werden. Vergl. z. B. Jäger, Normalelemente I. c. Anhang.

Siebzehntes Kapitel.

Leitfähigkeit der Elektrolyte (Dielektrizitätskonstante).

Allgemeines. Widerstandsbestimmungen von Elektrolyten leiden unter der Schwierigkeit, die Polarisierung an den Elektroden unschädlich zu machen. Von den dafür vorgeschlagenen Methoden ist die von F. Kohlrausch¹⁾ angegebene, auf der Anwendung von Wechselströmen beruhende den anderen in Bezug auf Bequemlichkeit der Ausführung bei ausreichender Genauigkeit so weit überlegen, dass sie für unsere Zwecke allein in Betracht kommt.

Sie beruht darauf, dass bei der Anwendung schnell wechselnder Ströme von kleinem, entgegengesetzt gleichen Betrage bei genügend grossen Elektroden die Polarisierung sehr vermindert, und unter leicht herzustellenden Verhältnissen praktisch auf Null gebracht werden kann. Man wendet die Wheatstone'sche Brücke an, erzeugt die Wechselströme durch ein kleines Induktorium und konstatiert die Stromlosigkeit der Brücke durch ein Telephon. Das Schema der Versuchsanordnung ist umstehend gezeichnet.

Der Akkumulator A treibt das Induktorium I , dessen Wechselströme sich bei c und d verzweigen; sie durchlaufen einerseits den Rheostaten R und das Stück ad des Messdrahtes,

¹⁾ Ausführliche und sehr zuverlässige Angaben in Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte (Leipzig bei Teubner, 1898), wo auch reiche Literaturangaben.

andererseits den zu messenden Flüssigkeitswiderstand W und das Stück bd des Messdrahtes. Zwischen a und b ist das Telephon eingeschaltet. Man stellt im Rheostaten einen Widerstand von derselben

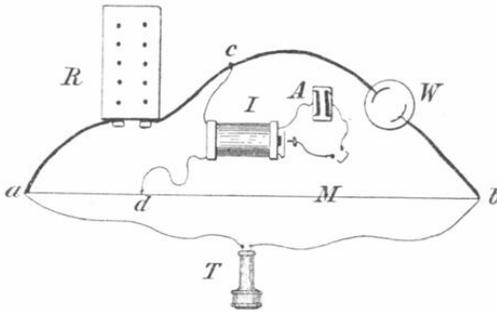


Fig. 291.

Größenordnung ein, wie ihn die Flüssigkeit besitzt, und bewegt dann den Kontakt d so lange, bis das Telephon schweigt. Alsdann geht kein Anteil der Wechselströme durch aTb und es verhalten sich die Widerstände $W : R$ wie $db : ad$ oder es ist $W = R \frac{bd}{ad}$.

Bei Verwendung von Platiniridiumdrähten und Platinschleifkontakten können Telephon und Induktorium vertauscht werden (Seite 344), doch ist es im allgemeinen vorteilhafter, Telephon und Induktorium in den Zweigen, wie Fig. 291 zeigt, zu verwenden, da dann der Schleifkontakt sicherer funktioniert (Abwesenheit von knackenden Geräuschen).

In der Gestalt, wie die Methode von Kohlrausch im hiesigen Laboratorium verwendet wird¹⁾, besteht der Apparat aus folgenden Teilen: Induktionsapparat, Messdraht, Telephon, Vergleichswiderstand, Gefäß für den Elektrolyten; eine grosse Bequemlichkeit gewährt endlich, wenn viele Bestimmungen nacheinander ausgeführt werden sollen, ein Thermostat.

Der Induktionsapparat muss klein sein und nicht viele Windungen haben. Ein grosser Teil der Misserfolge, welche einzelne Physiker mit dem Verfahren von Kohlrausch hatten, liegt daran, dass sie zu grosse Induktionsapparate angewendet haben. Solche setzen eine relativ grosse Elektrizitätsmenge in Bewegung, sodass für jeden Stromstoss die Polarisierung an den Elektroden grösser wird, als nach den Voraussetzungen des Verfahrens statthaft ist. Ein Grund für die Anwendung grosser Induktorien liegt bei der grossen Empfindlichkeit des Telephons nicht vor, sodass in der That die kleinen wohlfeilen Induktorien, wie sie zu medizinischen Zwecken fabriziert werden, die geeignetsten sind. Man muss dafür sorgen, dass die Feder des Unterbrechers recht schnelle Schwingungen

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 561 (1888).

ausführt. Nötigenfalls setzt man eine neue Feder aus Stahlblech ein. Für hohe Töne ist das Telephon und das menschliche Ohr viel empfindlicher als für niedrigere, und ein Laut ähnlich dem Singen der Mücke, gestattet weit besseres Arbeiten als tiefe oder gar schnarrende Töne. Die metallene verschiebbare Hülse, welche häufig zwischen der primären Spule und dem Eisenkern vorhanden ist, wird zum grössten Teil hinausgeschoben, oder ganz entfernt.

Die Brauchbarkeit des Induktoriums wird in jeder Hinsicht wesentlich erhöht, wenn man den Kontakt federnd macht, etwa in der Art, wie es in Fig. 292 angedeutet ist.

Hierdurch wird abgesehen von einer besseren Ausnützung des Stromes ein geräuschloserer Gang erzielt. Einen noch leiseren Gang hat das sogenannte Fadeninduktorium. (Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **14**, 622 (1894).

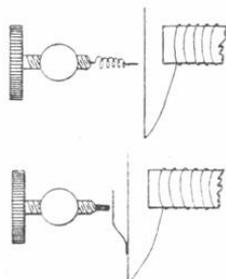


Fig. 292.

Der Öffnungsfunke verdirbt auf die Dauer den Kontakt. Durch Parallelschalten eines Kondensators, am einfachsten eines elektrolytischen, kann die Lebensdauer vergrössert werden. Der elektrolytische Kondensator besteht aus zwei Aluminiumblechen, die in eine Sulfatlösung oder Seifenwasser tauchen. Bei höherer Primärspannung werden mehrere derartige Zellen hintereinandergeschaltet (1 Zelle auf 5 Volt Primärspannung). Fig. 293 zeigt die Schaltung, worin *K* der Kondensator ist.

Zum Betriebe eines Induktoriums genügt ein Akkumulator (eventuell mit Vorschaltwiderstand) für lange Zeit, doch bedarf das Induktorium, wenn es dauernd in Ordnung sein soll, einer sorgfältigen Behandlung; u. a. soll der Strom nur während der Messung durchgehen, ferner muss das Einregulieren des Ganges durch vorsichtiges Ein- und Ausschrauben der Kontaktschraube geschehen.

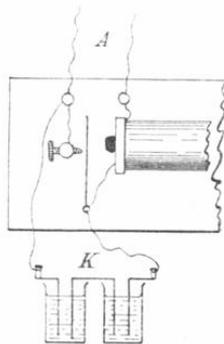


Fig. 293.

Über den Messdraht ist Seite 346 das Erforderliche gesagt. Für die meisten Messungen, bei denen die übrigen Versuchsfehler erheblicher sind als die Einstellungsfehler, reicht man mit einem 100 cm langen Draht aus (von dem nur 60 cm angespannt zu sein brauchen; Seite 347). Wenn die Versuchsumstände eine Vergrösserung der Ablesegenauigkeit bedingen,

wird die Kohlrauschsche Walze oder der verlängerte Messdraht verwendet. Durch den Seite 348 erwähnten Nebenschluss wird die Einstellung nicht geändert, wohl aber kann unter Umständen die Empfindlichkeit des Telephons verringert werden.

Das Telephon. Das gewöhnliche Bellsche Hörtelephon genügt den Anforderungen meist in ausreichendem Masse. Der Widerstand der Telephonwicklung soll nicht gross sein (ca. 10 bis 30 Ohm). Man nimmt daher Telephone, wie sie für Hausleitung und nicht für Fernleitung verwendet werden. Manche Telephone sind unsymmetrisch, wodurch eine verschiedene Einstellung bedingt wird, je nach der Richtung, in welcher das Telephon mit den Klemmen der Wheatstoneschen Kombination verbunden ist. Besonders bei grösseren Widerständen macht sich dieser Übelstand bemerkbar; man kann ihn wesentlich verringern, wenn man parallel zum Telephon einen Widerstand von einigen Tausend Ohm einschaltet (z. B. einen Platinstrich auf Glas nach Seite 357). Auch Verbinden der einen Klemme des Telephons mit der Gasleitung kann helfen. Man prüft jedes Telephon auf seine Symmetrie und nimmt nötigenfalls das Mittel aus beiden Einstellungen.

Eine gewisse Schwierigkeit der Methode liegt für den Ungeübten darin, dass das vom Induktionsapparat ausgehende Geräusch die Erkennung des Tonminimums im Telephon erschwert. Man kann den störenden Lärm durch Überdecken oder Einhüllen des Induktoriums oder durch Aufstellen auf Gummischläuche nur unvollkommen ausschliessen, und die Aufstellung des Induktoriums in einem entfernten Raume bringt wieder andere Unbequemlichkeiten mit sich. Am zweckmässigsten erweist es sich, das unbeschäftigte Ohr durch ein metallenes oder gläsernes Kügelchen oder ein mit Gummischlauch überzogenes Glasstäbchen von passender Grösse, das „Antiphon“, zu verstopfen; man kann dann bei ganz erheblichem äusseren Lärm noch recht gute Messungen machen, wenn man gelernt hat, das Telephon mit gutem Schluss an das Ohr zu drücken. Verstopfen des unbeschäftigten Ohres mit Watte hilft nicht viel.

Das Telephon muss so weit (ca. 1 Meter) von dem Induktorium entfernt sein, dass es direkt nicht beeinflusst wird. Man überzeugt sich mittelst des unverbundenen Telephons, ob diese Bedingung erfüllt ist.

Als Vergleichswiderstand dient ein gewöhnlicher Widerstandskasten. Will man sich auf das notwendigste beschränken, so genügen die Widerstände 10, 100 und 1000 Ohm oder noch

besser der von Kohlrausch vorgeschlagene Satz: 10, 20, 70, 200, 700, 2000, 7000 Ohm, doch gewährt ein vollständiger Rheostat bis 10000 oder 20000 Ohm wesentliche Vorteile. Die besseren gegenwärtig im Handel befindlichen Widerstandssätze sind meist so gut abgeglichen, dass die Fehler weniger als 0.001 betragen und für die vorliegenden Zwecke vernachlässigt werden können. Über Kalibrieren siehe Seite 354.

Aufgespulte Drahtwiderstände, wie sie fast ausschliesslich verwendet werden, gestatten keine guten Messungen mehr, wenn ihr Betrag 1000 Ohm überschreitet, indem das Minimum im Telephon undeutlich wird. Die Ursache davon ist meist in der Selbstinduktion gesucht worden, doch wird diese bei der Anfertigung dadurch möglichst eingeschränkt, dass die Widerstände „bifilar“ gewickelt werden, derart, dass der Draht von der Mitte aus zweifädig aufgespult wird, wodurch überall entgegengesetzt gerichtete Ströme nebeneinander liegen, die sich in ihrer Fernwirkung nahezu aufheben. Chaperon¹⁾ hat nach dem Vorgange von F. Kohlrausch darauf hingewiesen, dass die elektrostatische Kapazität der Widerstandsspulen viel eher störend ist, als ihre Selbstinduktion. Dadurch, dass er die Widerstände einfädig, aber so spulte, dass in jeder folgenden Lage der Sinn der Wickelung umgekehrt wurde, erhielt er Widerstände, welche bis zu 100000 Ohm gute Minima gaben.

Auch die Seite 356 beschriebenen Feussnerschen Widerstände (Manganin- oder Konstantanband auf Glimmerscheiben), scheinen geringe elektrostatische Kapazität neben Freiheit von Selbstinduktion zu besitzen. Über die Kompensation der Kapazität durch einen Kondensator s. w. u.

Die Güte des Minimums hängt in erster Linie von dem zu messenden Widerstand der Flüssigkeit und der Oberfläche der Elektroden ab. Das Minimum ist um so schärfer, je grösser der Widerstand (bis zu einer gewissen Grenze) und je grösser die Elektrodenfläche ist. Um auch bei mittleren Widerständen gute Minima zu erhalten, werden die Elektroden elektrolytisch mit Platinschwarz überzogen.

Das Platinieren der Elektroden geschieht elektrolytisch, indem eine Platinlösung zwischen den beiden Elektroden zersetzt wird. Die Platinierungsflüssigkeit besteht nach Lummer und Kurlbaum aus 3 g „Platinchlorid“ (Platinchlorwasserstoffsäure), 0.02 — 0.03 g Bleiacetat auf 100 g Wasser. Man verwendet zwei

¹⁾ C. R. 108, 799 (1889).

Akkumulatoren hintereinander (4 Volt) und reguliert die Stromstärke so, dass eine mässige Gasentwicklung eintritt. Der Strom wird zeitweise kommutiert, sodass jede der Elektroden abwechselnd als Kathode und Anode dient. Die Gesamtdauer bei erstmaligem Platinieren beträgt etwa 10 bis 15 Minuten; beim Nachplatinieren, bereits mit Platinschwarz bedeckter Elektroden, genügen meist 1 bis 2 Minuten. Die Elektroden müssen vor dem Platinieren gut gereinigt werden; am besten verwendet man hierfür konzentrierte Schwefelsäure und Kaliumbichromat. Elektroden, wie die zum Arrheniusschen Gefäss (s. w. u.) müssen in schräger Lage platinieren werden, damit die Gase entweichen können, da anderenfalls die obere Elektrode unregelmässig mit Platinschwarz bedeckt wird.

Derart platierte Elektroden von n qcm geben gute Minima bei Widerständen von 75 n Ohm aufwärts, noch brauchbare von etwa 15 n Ohm aufwärts¹). Für Elektroden, die ohne Bleiacetatzusatz platinieren werden, sind die entsprechenden Zahlen 400 n Ohm resp. 80 n Ohm, für glatte Platinelektroden 2500 n Ohm und 500 n Ohm.

Reste der Platinierungsflüssigkeit haften sehr fest an den Elektroden. Man bringt deshalb die Elektroden in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure und schickt einen Strom durch, wobei beide Elektroden verbunden die Kathode bilden, während eine dritte Platinelektrode Anode ist. Die Reste der Platinierungsflüssigkeit, sowie das absorbierte Chlor werden hierbei reduziert und die entstehende Salzsäure lässt sich relativ leicht wegwaschen. Das Wegwaschen geschieht zunächst in häufig gewechseltem lauwarmen Wasser. Das letzte Auswaschen geschieht mit Leitfähigkeitswasser (s. w. u.) im Leitfähigkeitsgefäss selbst und wird so lange fortgesetzt bis die Leitfähigkeit nach Erneuern des Wassers innerhalb fünf Minuten nicht wesentlich zunimmt und bis zwei aufeinander folgende Portionen Wasser die gleiche Leitfähigkeit haben. Wenn platierte Elektroden längere Zeit an der Luft gelegen haben, benetzen sie sich manchmal schlecht; eine Spur Alkohol, erneutes kurzes Platinieren, oder elektrisches Entwickeln von Wasserstoff an der Elektrode hilft dem Übelstande ab.

Platierte Elektroden haben den Übelstand, dass sie Säuren und Alkalien adsorbieren, was besonders bei sehr verdünnten Lösungen störend sein kann; in derartigen Fällen können blanke

¹) Noch besser sind Elektroden, die elektrolytisch mit Palladiumschwarz bedeckt sind. (25 n Ohm resp. 5 n Ohm), doch ist zu beachten, dass Palladium von stark oxydierenden Flüssigkeiten angegriffen wird.

Elektroden vorzuziehen sein. Jedenfalls wird man das Flüssigkeitsvolum relativ zur Elektrodenfläche möglichst gross wählen, sowie durch wiederholtes Erneuern der Flüssigkeit für konstante Zusammensetzung sorgen. Vergl. z. B. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 161 (1885); Schaller, Zeitschr. physik. Chem. **25**, 503 (1898).

Das Widerstandsgefäss besteht in den weitaus meisten Fällen aus Glas und ist mit Platinelektroden versehen, doch können gelegentlich auch Platingefässe¹⁾ und anderes Elektrodenmaterial²⁾ erforderlich sein.

Die Gestalt und Grösse des Gefässes und der Elektroden richtet sich wesentlich nach dem zu messenden Widerstande. Elektrolytische Widerstände unter 10 Ohm und über 50000 Ohm lassen sich nicht ohne besondere Vorsichtsmassregeln messen.

In den meisten Fällen kommen verdünnte Lösungen von grossem Widerstande in Betracht; für solche hat sich am besten eine Form bewährt, welche im wesentlichen von Arrhenius angegeben und im hiesigen Laboratorium mit einigen Abänderungen versehen ist.

Zwei kreisförmige Elektroden (Fig. 294) von etwa 2 cm Durchmesser aus etwas starkem Platinblech werden mit kurzen Ansätzen aus starkem Platindraht durch Vernieten und Verlöten mit Gold verbunden; an die Ansätze werden Glasröhren derart durch Schmelzglas befestigt, dass der grösste Teil der Ansätze sich im Inneren der Röhren befindet. Die obere Elektrode ist an passender Stelle mit einem Loch versehen, durch welches die eine Glasröhre geführt wird. Beide Elektroden werden in etwa 1 cm Entfernung einander parallel gestellt und in dieser Lage durch Festkitten in einem Deckel aus Hartgummi erhalten. Die zu untersuchende Flüssigkeit kommt in einen ziemlich dünnwandigen Glascylinder mit flachem Boden, dessen Querschnitt von den Elektroden so weit ausgefüllt ist, als ohne Zwang möglich ist; die feste Lage des Elektrodenteils ist durch eine in den Deckel eingedrehte Rille gesichert. Die Leitung von den Elektroden wird durch starke

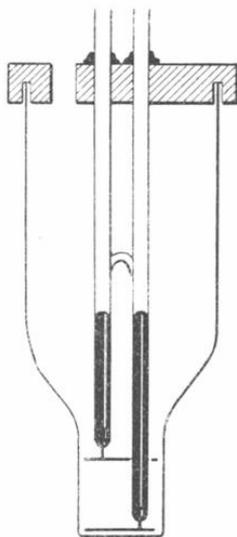


Fig. 294.

¹⁾ Schaller, l. c. S. 498.

²⁾ Calvert, Zeitschr. physik. Chem. **38**, 528 (1901).

amalgamierte Kupferdrähte besorgt, welche in die Glasröhren gesteckt werden, und deren Verbindung mit den Platindrähten durch einen Tropfen Quecksilber gesichert ist. Hat man viele Bestimmungen innerhalb derselben Widerstandsgrenzen zu machen, so ist

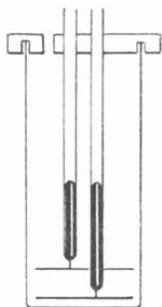


Fig. 295.

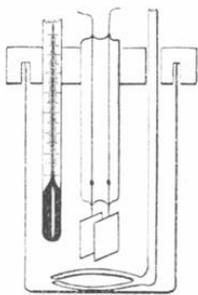


Fig. 296.

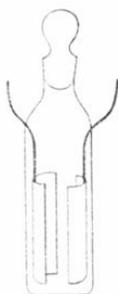


Fig. 297.

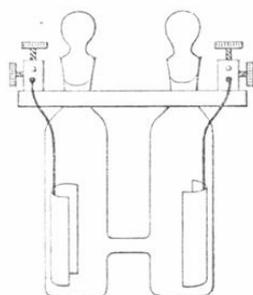


Fig. 298.

es häufig gut, die gegenseitige Lage der Elektroden durch einen Glassteg zwischen den Röhren (vergl. die Figur 294), eventuell durch Glasstege aus Einschmelzglas oder besser aus Jenaer Normalglas zwischen den Elektroden zu sichern.

Für besser und schlechter leitende Flüssigkeiten müssen Gefäße von anderer Gestalt verwendet werden.

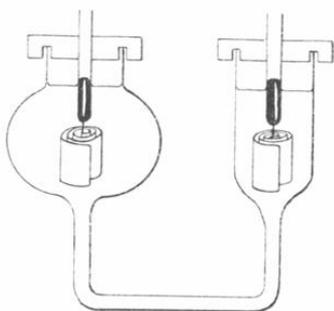


Fig. 299.

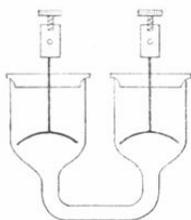


Fig. 300.

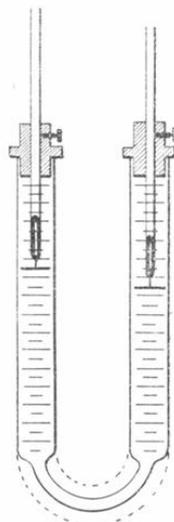


Fig. 301.

Fig. 295 bis 297 dienen für schlechtleitende, Fig. 298 bis 300 für gut leitende Flüssigkeiten. Die Form Fig. 295 ist die ursprünglich von Arrhenius angegebene, die übrigen stammen zumeist von Kohlrausch.

Um mit einem und demselben Gefäss sehr verschiedene Flüssigkeiten messen zu können, ist es häufig bequem die Elektrode messbar verschieben zu können. Ein derartiges Gefäss (nach Kohlrausch) ist in Fig. 301 angegeben.

Bei allen Gefässen, bei denen die Elektroden nicht fest mit dem Gefäss verbunden sind, sondern am Deckel sitzen, muss bei den Messungen darauf geachtet werden, dass die gegenseitige Lage von Elektroden und Gefäss bei allen Messungen unveränderlich bleibt, man versieht deshalb Deckel und Gefäss mit Marken, die zur Auffindung der ursprünglichen Stellung dienen. Auch die Höhe der Flüssigkeitsfüllung muss bei allen vergleichbaren Messungen angenähert dieselbe bleiben. Von dem etwaigen Einfluss dieser Fehlerquellen überzeugt man sich durch einen Versuch.

Für viele Zwecke sind Tauch- und Pipettenelektroden Fig. 302 und 303 sehr bequem. Erstere werden direkt in die zu messende Lösung getaucht, letztere dienen speziell zum Messen luftempfindlicher oder flüchtiger Lösungen, z. B. auch von wässrigen Lösungen bei 100°.

Auf die Auswahl des Glases für das Widerstandsgefäss hat man einige Sorgfalt zu verwenden, da die Löslichkeit schlechter

Gläser bei der grossen Empfindlichkeit der Leitfähigkeitsmethode erhebliche Fehler verursachen kann¹⁾. Jenaer Geräteglas ist hierzu am besten geeignet. Noch erhöht wird die Widerstandsfähigkeit durch Behandeln mit Wasserdampf.

Auf einen Kolben, in welchem Wasser siedet, ist zunächst ein Trichter gesetzt, in dessen Hals mittelst Kork eine Glasröhre befestigt ist (Fig. 304). Auf diese kommen mit der Öffnung nach unten die zu behandelnden Flaschen und Gläser; das verdichtete Wasser fließt in den Trichter; hat sich zu viel dort angesammelt, so lässt man es durch Lüften des Stopfens in die Flasche laufen (A b e g g).

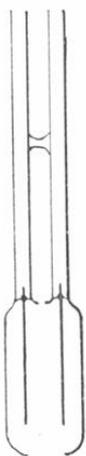


Fig. 302.

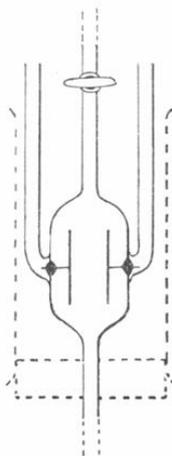


Fig. 303.



Fig. 304.

¹⁾ Kohlrausch, Wied. Ann. 44, 577 (1891).

Eine Behandlung von 10 bis 15 Minuten pflegt ausreichend zu sein; alsdann bläst man sofort die Gläser durch einen Luftstrom trocken. Die Verbesserung, welche die Gläser hierbei erfahren, ist sehr auffällig.

Die Leitfähigkeitsgefässe werden mittelst Halter in einen Thermostaten getaucht. Bei grösseren Messungsreihen wird ein selbstregulierender Thermostat verwendet, bei kürzeren Versuchen kann man genügende Konstanz durch zeitweiliges Unterschieben eines Heizflämmchens unter einen grösseren Topf mit Wasser, resp. durch Zugiessen von kälterem Wasser erzielen.

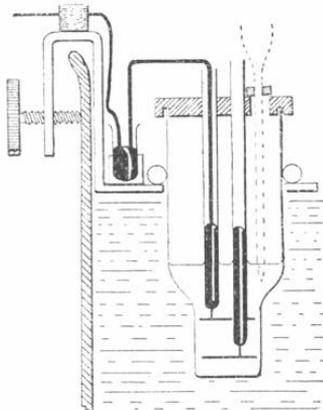


Fig. 305.

Da die Leitfähigkeit pro Grad Celsius um rund 2% zunimmt, so muss bei einigermaßen genauen Messungen die Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit auf 0.05° definiert sein. Bei grösseren Leitfähigkeitsgefässen wird die Thermometerkugel zweckmässig direkt in die zu untersuchende Flüssigkeit eingeführt (Fig. 296). Fig. 305 zeigt die Art der Befestigung, z. B. des Leitfähigkeitsgefässes Fig. 294 im Halter. Es wird durch den Gummiring in der Öffnung des Halters gehalten. Die Zuleitungsdrähte (von denen nur einer in der Figur sichtbar ist) führen

nicht direkt zu den Elektroden, da dann Zerrungen und Verschiebungen der Elektroden unvermeidlich sind, sondern zunächst zu Quecksilbernäpfen zu denen andererseits dicke an beiden Enden gut amalgamierte Kupferdrähte von den Elektroden führen. Diese Kupferdrähte werden zweckmässig mit Siegelack derart in die Röhren festgekittet, dass ihre freien Enden beim Einsetzen des Deckels mit den Elektroden direkt in die Quecksilbernäpfe treffen.

Die Anordnung der Apparate ist in dem Schema (Fig. 291, S. 396) dargestellt. Die Verbindungen der Apparate zwischen *a*, *b* und *c* müssen aus recht starkem Kupferdraht gemacht sein.

Die Ausführung der Messungen geht, wenn die Flüssigkeiten vorbereitet sind, sehr schnell vor sich. Wenn es sich um die Untersuchung desselben Stoffes in wechselnden Verdünnungen handelt, so stellt man letztere am einfachsten in dem Widerstandsgefäss selbst her, indem man mit Pipetten genau bekannte Mengen der vorhandenen Lösung entfernt und durch Wasser, welches im

Thermostat zweckmässig auf die Versuchstemperatur vorgewärmt worden ist, ersetzt (s. w. u.). Soll dagegen eine Anzahl vorhandener Flüssigkeiten untersucht werden, so stellt man die Gefässe, in denen sie aufbewahrt werden, rechtzeitig vorher in den Thermostaten, um mit der Temperatenausgleichung keine Zeit zu verlieren.

Das Telephon zeigt gewöhnlich kein absolut scharfes Minimum an einem bestimmten Punkte, wohl aber kann man durch Hin- und Herschieben des Kontaktes sehr leicht zwei nahe (0.5 bis 2 mm) liegende Punkte ermitteln, an welchen der Ton gleich deutlich anzusteigen beginnt. Die Mitte zwischen diesen Punkten, die man nach Muskelgefühl einstellt, ist der gesuchte Ort, der sich nach einiger Übung leicht auf 0.2 bis 0.3 mm bestimmen lässt, besonders wenn man die Einstellung einigemal wiederholt, am besten ohne hierbei auf den Kontakt zu sehen. Man bestimmt ferner denselben Widerstand mit verschiedenen Rheostatenstöpselungen, wodurch etwaige grobe Fehler sofort zu Tage treten, und wodurch ferner ein Bild von der Fehlergrösse gewonnen wird. Der von der Einstellung herrührende Fehler hat auf das Resultat einen um so geringeren Einfluss, je gleicher die beiden Drahtlängen rechts und links vom Kontakt sind, und zwar entspricht in der Mitte der Messbrücke die Änderung der Einstellung um 1 mm einer Änderung der zugehörigen Leitfähigkeit um 0.4 %; die oben angegebene Grenze gestattet somit eine Bestimmung der Leitfähigkeit auf 0.1 %, eine für die vorliegenden Zwecke völlig ausreichende Genauigkeit. Andererseits wird das Minimum im allgemeinen um so schärfer, je näher man zu den Enden des Messdrahtes kommt. Man wird deshalb im allgemeinen soviel Widerstand im Rheostaten einstöpseln, dass die Nullstellung etwa zwischen 300 und 700 mm des Messdrahtes liegt.

Grobe Fehler: starke Polarisierung der Zelle, elektrostatische Kapazität bei grossen Widerständen, schlechte Benetzung der Elektroden zeigen sich von selbst durch ein sehr stark verwaschenes Minimum an. Häufig hilft erneutes Platinieren (vergl. auch Seite 400), anderenfalls muss man parallel zum Widerstandsgefäss oder zum Rheostaten einen Kondensator schalten (Kohlrausch). Den Kondensator von variabler Kapazität kann man sich durch zwei mit paraffiniertem Papier beklebte Metallplatten improvisieren, die nach Bedarf mehr oder weniger übereinandergeschoben werden. Zu welchem Zweige der Kondensator parallel geschaltet werden muss, erkennt man (durch Probieren) an der Verbesserung oder Verschlechterung des Minimums. Bequemer im Gebrauch ist ein

Stöpselkondensator. Vergl. Kohlrausch, Wied. Ann. **56**, 177 (1895), auch Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **14**, 642 (1895).

Wenn der Widerstand im Laufe der eigentlichen Messung abnimmt, so rührt dies meist von einer Erwärmung des Elektrolyten durch den Strom her. Man schließt in solchen Fällen den Strom unmittelbar vor der eigentlichen Messung und führt diese möglichst rasch aus. Man kann auch die vom Induktorium kommenden Wechselströme durch Einschalten eines grossen Widerstandes abschwächen. Günstiger wirkt häufig das Abschwächen des Stromes durch Verbinden der Pole des Induktoriums durch einen Widerstand.

Die Genauigkeit, mit der spezifische und molekulare (s. w. u.) Leitfähigkeiten von Lösungen mittlerer Konzentration in reciproken Ohms bestimmt werden können, ist bei durchschnittlich sorgfältigem Arbeiten auf etwa $\pm 0.5\%$ zu schätzen, doch können Fehler bis 1% leicht entstehen. Die Temperatur muss mithin auf etwa 0.05° , die Zusammensetzung der Lösung und der Aichflüssigkeit (s. w. u.) bis auf 1 bis 2‰ definiert sein.

In sich vergleichbare relative Messungen können mit einer etwa doppelt so grossen Genauigkeit ausgeführt werden. Noch genauere Messungen verlangen eine ganz ausserordentliche Steigerung der Sorgfalt zumal bei verdünnten Lösungen.

Sehr verdünnte Lösungen und sehr grosse Widerstände verlangen bei ihrer Messung eine Reihe von Vorsichtsmassregeln, zum Teil auch abgeänderte Methoden. Vergl. hierüber Kohlrausch und Maltby, Wiss. Abh. Ph. T. Reichsanstalt III, 157 (1900), Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **14**, 642 (1894), Maltby, daselbst **18**, 133 (1895); vergl. ferner w. u. „Löslichkeitsbestimmung“.

Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten wird als molekulare Leitfähigkeit ausgedrückt. Es ist dies die Leitfähigkeit, welche ein Mol des Elektrolyten hat, wenn man diese Menge zwischen zwei um 1 cm entfernte Elektroden bringt. Bei Lösungen ist die Menge der Lösung zu nehmen, in welcher ein Mol des Elektrolyten aufgelöst ist. Ist also κ die spezifische Leitfähigkeit d. h. der reciproke Widerstand eines Prismas von 1 cm Länge zwischen zwei gegenüberliegenden Flächen von 1 cm², so ist die molekulare Leitfähigkeit μ gleich $\kappa\varrho$ resp. $1000\kappa v$, wo ϱ das in Kubikcentimetern resp. v das in Litern ausgedrückte Volum von einem Mol des Elektrolyten oder sein Molekularvolum ist.

In einem Gefäss, wie solche zur Bestimmung der Leitfähigkeit

benutzt werden, ist nun zwischen den Elektroden ein anderes Volum der Flüssigkeit vorhanden, und die in einem solchen Gefäss gemessene Leitfähigkeit steht zu der spezifischen in einem bestimmten, von der Gestalt und Grösse des Gefässes und der Elektroden abhängigen Verhältniss. Man nennt den Zahlenfaktor C , welcher die beobachtete Leitfähigkeit auf die spezifische reduziert, nach Kohlrausch die Widerstandskapazität des Gefässes.

Experimentell wird C am einfachsten mittelst einer Flüssigkeit von bekannter spezifischer Leitfähigkeit ermittelt. Werden nämlich zwei verschiedene Flüssigkeiten von den spezifischen Leitfähigkeiten κ_1 und κ_2 in demselben Gefäss gemessen, so verhalten sich die gemessenen Widerstände umgekehrt wie die spezifischen Leitfähigkeiten $\frac{W_1}{W_2} = \frac{\kappa_2}{\kappa_1}$ oder $W_1 \kappa_1 = W_2 \kappa_2 = C$. Hat man den Widerstand W_2 , den eine Flüssigkeit von bekanntem κ_2 in dem Gefäss giebt, bestimmt, so kennt man das Produkt und kann die unbekannte spezifische Leitfähigkeit κ_1 aus dem gemessenen Widerstande W_1 nach der Gleichung $\kappa_1 = \frac{1}{W_1} (W_2 \kappa_2)$ berechnen. Das Produkt $W_2 \kappa_2$ ist der bei allen Messungen wiederkehrende Faktor: die Widerstandskapazität C des Gefässes. Man kann diese Grösse mithin als den Widerstand auffassen, den eine Flüssigkeit von der spezifischen Leitfähigkeit Eins darin geben würde, oder auch als diejenige spezifische Leitfähigkeit, welche eine Flüssigkeit haben muss, um in diesem Gefäss den Widerstand von 1 Ohm zu haben.

Als Aichflüssigkeiten dienen Lösungen, die sich leicht genügend, genau darstellen lassen und deren spezifische Leitfähigkeit genügend bekannt ist. Am geeignetsten sind Lösungen von Chlorkalium. Enthält eine Lösung bei 18° 74.60 g KCl (also 74.57 g in Luft mit Messinggewichten gewogen) in v Litern, so ist ihre spezifische Leitfähigkeit in reciproken Ohm pro Centimeterprisma ¹⁾

	$v = 1$	10	50	100
$t = 0^\circ$	$\kappa = 0.0654$	0.00716	0.001522	0.000776
10°	0.0832	0.00934	0.001996	0.001019
18°	0.0983	0.01120	0.002399	0.001224
25°	0.1118	0.01289	0.002768	0.001412

Als Chlorkalium kann das käufliche „chemisch-reine“ Handelspräparat in den meisten Fällen verwendet werden. Zur Sicherheit

¹⁾ Bei genauen Messungen muss zu den Zahlen für $\frac{1}{50} n$ und $\frac{1}{100} n$ KCl noch die spezifische Leitfähigkeit des benutzten Wassers addiert werden.

kann es durch partielles Füllen mit Alkohol aus der wässrigen Lösung gereinigt werden. In jedem Falle wird es vor dem Abwägen durch gelindes Glühen von Feuchtigkeit befreit. Die Messung wird mit mehrfach erneuerten Portionen ausgeführt.

Die Widerstandskapazität eines aus Glas und Platin bestehenden Gefäßes nimmt für eine Temperaturerhöhung von 100° um nur $1^{0/100}$ ab und kann daher als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden. Viel gefährlicher sind Änderungen der gegenseitigen Lage der Elektroden durch zufälliges Anstossen, u. s. w., wodurch Änderungen von mehreren Prozenten entstehen können. Die Widerstandskapazität eines Gefäßes muss daher unbedingt von Zeit zu Zeit von neuem bestimmt werden. Die Flüssigkeitsmengen, sowie die Orientierung beweglicher Elektroden zum Gefäß müssen bei allen Messungen die gleichen sein, wie bei der Kapazitätsbestimmung. (Vergl. Seite 403).

Es ist zu beachten, dass die Einheit, in der man die spezifische resp. molekulare Leitfähigkeit bestimmt, unabhängig ist von der Einheit, nach welcher der Rheostat geteilt ist, vorausgesetzt, dass man die Messungen und die Bestimmungen der Widerstandskapazität mit demselben Widerstandsatz ausführt. Die Einheit, in welcher die Messungsergebnisse ausgedrückt werden, hängt ausschliesslich von dem Zahlenwert, welchen man für die spez. Leitfähigkeit der Aichflüssigkeit annimmt, ab.

Wird bei der Anordnung Fig. 291 die (korrigierte) Drahtlänge ad mit a , bd mit b bezeichnet, so ist der Widerstand des gefüllten Gefäßes, wenn R der im Rheostaten eingeschaltete Widerstand ist,

$W = R \frac{b}{a}$, die spezifische Leitfähigkeit somit

$$\kappa = \frac{C}{W} = C \frac{a}{b \cdot R}$$

und die molekulare $\mu = \varphi \cdot \kappa = \frac{\varphi \cdot C \cdot a}{R \cdot b}$.

Die Berechnung von κ und μ wird, wie ersichtlich, sehr vereinfacht, wenn R ein gerades Multiplum von C ist.

Neben der molekularen Leitfähigkeit wird vielfach die äquivalente λ benutzt. Sie ergibt sich aus der molekularen durch Division mit der Valenz, welche bei Säuren gleich der Basizität, bei Basen gleich der Acidität, bei Salzen gleich der Zahl der in den Formeln vorkommenden sauren oder basischen Valenzen ist.

So ist die äquivalente Leitfähigkeit von Natriumnitrat $NaNO_3$ gleich der molekularen, von Chlorbaryum, $BaCl_2$, gleich der Hälfte der molekularen, von Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$ gleich einem Sechstel.

Tabelle zur Berechnung des Verhältnisses $\frac{a}{b}$ für einen 1000 mm langen Draht.

$$\frac{a}{1000 - a} \text{ für } a = 1 \text{ bis } a = 999.$$

<i>a</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	0.0000	0010	0020	0030	0040	0050	0060	0071	0081	0091
01	0101	0111	0122	0132	0142	0152	0163	0173	0183	0194
02	0204	0215	0225	0235	0246	0256	0267	0278	0288	0299
03	0309	0320	0331	0341	0352	0363	0373	0384	0395	0406
04	0417	0428	0438	0449	0460	0471	0482	0493	0504	0515
05	0526	0537	0549	0560	0571	0582	0593	0605	0616	0627
06	0638	0650	0661	0672	0684	0695	0707	0718	0730	0741
07	0753	0764	0776	0788	0799	0811	0823	0834	0846	0858
08	0870	0881	0893	0905	0917	0929	0941	0953	0965	0977
09	0989	1001	1013	1025	1038	1050	1062	1074	1087	1099
10	0.1111	1124	1136	1148	1161	1173	1186	1198	1211	1223
11	1236	1249	1261	1274	1287	1299	1312	1325	1338	1351
12	1364	1377	1390	1403	1416	1429	1442	1455	1468	1481
13	1494	1508	1521	1534	1547	1561	1574	1588	1601	1614
14	1628	1641	1655	1669	1682	1696	1710	1723	1737	1751
15	1765	1779	1792	1806	1820	1834	1848	1862	1877	1891
16	1905	1919	1933	1947	1962	1976	1990	2005	2019	2034
17	0.2048	2063	2077	2092	2107	2121	2136	2151	2166	2180
18	2195	2210	2225	2240	2255	2270	2285	2300	2315	2331
19	2346	2361	2376	2392	2407	2422	2438	2453	2469	2484
20	2500	2516	2531	2547	2563	2579	2595	2610	2626	2642
21	2658	2674	2690	2707	2723	2739	2755	2771	2788	2804
22	2821	2837	2854	2870	2887	2903	2920	2937	2953	2970
23	2987	3004	3021	3038	3055	3072	3089	3106	3123	3141
24	0.3158	3175	3193	3210	3228	3245	3263	3280	3298	3316
25	3333	3351	3369	3387	3405	3423	3441	3459	3477	3495
26	3514	3532	3550	3569	3587	3605	3624	3643	3661	3680
27	3699	3717	3736	3755	3774	3793	3812	3831	3850	3870
28	3889	3908	3928	3947	3967	3986	4006	4025	4045	4065
29	0.4085	4104	4124	4144	4164	4184	4205	4225	4245	4265

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	4286	4306	4327	4347	4368	4389	4409	4430	4451	4472
31	4493	4514	4535	4556	4577	4599	4620	4641	4663	4684
32	4706	4728	4749	4771	4793	4815	4837	4859	4881	4903
33	4925	4948	4970	4993	5015	5038	5060	5083	5106	5129
34	0.5152	5175	5198	5221	5244	5267	5291	5314	5337	5361
35	5385	5408	5432	5456	5480	5504	5528	5552	5576	5601
36	5625	5650	5674	5699	5723	5748	5773	5798	5823	5848
37	5873	5898	5924	5949	5974	6000	6026	6051	6077	6103
38	0.6129	6155	6181	6208	6234	6260	6287	6313	6340	6367
39	6393	6420	6447	6475	6502	6529	6556	6584	6611	6639
40	6667	6695	6722	6750	6779	6807	6835	6863	6892	6921
41	6949	6978	7007	7036	7065	7094	7123	7153	7182	7212
42	0.7241	7271	7301	7331	7361	7391	7422	7452	7483	7513
43	7544	7575	7606	7637	7668	7699	7731	7762	7794	7825
44	7857	7889	7921	7953	7986	8018	8051	8083	8116	8149
45	0.8182	8215	8248	8282	8315	8349	8382	8416	8450	8484
46	8519	8553	8587	8622	8657	8692	8727	8762	8797	8832
47	8868	8904	8939	8975	9011	9048	9084	9121	9157	9194
48	0.9231	9268	9305	9342	9380	9418	9455	9493	9531	9570
49	9608	9646	9685	9724	9763	9802	9841	9881	9920	9960
50	1.000	1.004	1.008	1.012	1.016	1.020	1.024	1.028	1.033	1.037
51	1.041	1.045	1.049	1.053	1.058	1.062	1.066	1.070	1.075	1.079
52	1.083	1.088	1.092	1.096	1.101	1.105	1.110	1.114	1.119	1.123
53	1.128	1.132	1.137	1.141	1.146	1.151	1.155	1.160	1.165	1.169
54	1.174	1.179	1.183	1.188	1.193	1.198	1.203	1.208	1.212	1.217
55	1.222	1.227	1.232	1.237	1.242	1.247	1.252	1.257	1.262	1.268
56	1.273	1.278	1.283	1.288	1.294	1.299	1.304	1.309	1.315	1.320
57	1.326	1.331	1.336	1.342	1.347	1.353	1.358	1.364	1.370	1.375
58	1.381	1.387	1.392	1.398	1.404	1.410	1.415	1.421	1.427	1.433
59	1.439	1.445	1.451	1.457	1.463	1.469	1.475	1.481	1.488	1.494
60	1.500	1.506	1.513	1.519	1.525	1.532	1.538	1.545	1.551	1.558
61	1.564	1.571	1.577	1.584	1.591	1.597	1.604	1.611	1.618	1.625
62	1.632	1.639	1.646	1.653	1.660	1.667	1.674	1.681	1.688	1.695
63	1.703	1.710	1.717	1.725	1.732	1.740	1.747	1.755	1.762	1.770
64	1.778	1.786	1.793	1.801	1.809	1.817	1.825	1.833	1.841	1.849
65	1.857	1.865	1.874	1.882	1.890	1.899	1.907	1.915	1.924	1.933
66	1.941	1.950	1.959	1.967	1.976	1.985	1.994	2.003	2.012	2.021
67	2.030	2.040	2.049	2.058	2.067	2.077	2.086	2.096	2.106	2.115
68	2.125	2.135	2.145	2.155	2.165	2.175	2.185	2.195	2.205	2.215
69	2.226	2.236	2.247	2.257	2.268	2.279	2.289	2.300	2.311	2.322

<i>a</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
70	2.333	2.344	2.356	2.367	2.378	2.390	2.401	2.413	2.425	2.436
71	2.448	2.460	2.472	2.484	2.497	2.509	2.521	2.534	2.546	2.559
72	2.571	2.584	2.597	2.610	2.623	2.636	2.650	2.663	2.676	2.690
73	2.704	2.717	2.731	2.745	2.759	2.774	2.788	2.802	2.817	2.831
74	2.846	2.861	2.876	2.891	2.906	2.922	2.937	2.953	2.968	2.984
75	3.000	3.016	3.032	3.049	3.065	3.082	3.098	3.115	3.132	3.149
76	3.167	3.184	3.202	3.219	3.237	3.255	3.274	3.292	3.310	3.329
77	3.348	3.367	3.386	3.405	3.425	3.444	3.464	3.484	3.505	3.525
78	3.545	3.566	3.587	3.608	3.630	3.651	3.673	3.695	3.717	3.739
79	3.762	3.785	3.808	3.831	3.854	3.878	3.902	3.926	3.950	3.975
80	4.000	4.025	4.051	4.076	4.102	4.128	4.155	4.181	4.208	4.236
81	4.263	4.291	4.319	4.348	4.376	4.405	4.435	4.465	4.495	4.525
82	4.556	4.587	4.618	4.650	4.682	4.714	4.747	4.780	4.814	4.848
83	4.882	4.917	4.952	4.988	5.024	5.061	5.098	5.135	5.173	5.211
84	5.250	5.289	5.329	5.369	5.410	5.452	5.494	5.536	5.579	5.623
85	5.667	5.711	5.757	5.803	5.849	5.897	5.944	5.993	6.042	6.092
86	6.143	6.194	6.246	6.299	6.353	6.407	6.463	6.519	6.576	6.634
87	6.692	6.752	6.813	6.874	6.937	7.000	7.065	7.130	7.197	7.264
88	7.333	7.403	7.475	7.547	7.621	7.696	7.772	7.850	7.929	8.009
89	8.091	8.174	8.259	8.346	8.434	8.524	8.615	8.709	8.804	8.901
90	9.000	9.101	9.204	9.309	9.417	9.526	9.638	9.753	9.870	9.989
91	10.11	10.33	10.36	10.49	10.63	10.77	10.90	11.05	11.20	11.35
92	11.50	11.66	11.82	11.99	12.16	12.33	12.51	12.70	12.89	13.08
93	13.29	13.49	13.71	13.93	14.15	14.38	14.63	14.87	15.13	15.39
94	15.67	15.95	16.24	16.54	16.86	17.18	17.52	17.87	18.23	18.61
95	19.00	19.41	19.83	20.28	20.74	21.22	21.73	22.26	22.81	23.39
96	24.00	24.64	25.32	26.03	26.78	27.57	28.41	29.30	30.25	31.26
97	32.33	33.48	34.71	36.04	37.46	39.00	40.67	42.48	44.45	46.62
98	49.00	51.6	54.6	57.8	61.5	65.7	70.4	75.9	82.3	89.9
99	99.0	110	124	142	166	199	249	332	499	999

Dissoziationsgrad und Dissoziationskonstante. Nach Arrhenius¹⁾ ist der Dissoziationsgrad, d. h. der in Ionen zerfallene Bruchteil α eines gelösten Elektrolyten gleich dem Verhältnis der molekularen Leitfähigkeit μ_v bei der gegebenen Verdünnung v zu dem Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit μ_∞ bei unendlicher Verdünnung also $= \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$. Über die Berechnung des Dissoziationsgrades

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. I, 631 (1887), daselbst 37, 315 (1901), dagegen Nernst, daselbst 38, 487 (1901).

in Salzgemengen vergl. Mac Gregor, Zeitschr. physik. Chem. **33**, 529 (1900), Arrhenius, daselbst **31**, 197 (1899).

Bei mässig dissoziierten binären Elektrolyten insbesondere bei sehr vielen Säuren lässt sich die Änderung des Dissoziationsgrades resp. der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung durch die Formel¹⁾

$$1 - \alpha = \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2}{1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}} = \frac{\mu_v^2}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu_v)} = k \cdot v$$

darstellen, wo v das Molekularvolum, k eine Konstante ist.

Da diese Konstante k mit der Konstitution der betreffenden Säure eng zusammenhängt und ein zahlenmässiger Ausdruck für die „Stärke“ der Säure ist, so hat ihre Bestimmung erhebliches Interesse. Schwache mehrbasische Säuren spalten zunächst nur ein Wasserstoffion ab, so dass sie sich der obigen Beziehung gegenüber wie einbasische Säuren verhalten.

Die Grösse μ_v wird nach Anleitung des vorigen Abschnittes bestimmt; über die Ermittlung von μ_∞ siehe den nächsten Abschnitt.

Das Volum v pflegt man in Litern auszudrücken. Da auch dann noch k meist einen sehr kleinen Wert hat, so ist es üblich geworden, $K = 100 k$ als Dissoziationskonstante oder besser Dissoziationskoeffizient zu bezeichnen. Für Essigsäure ist $K = 0.00180$ für Benzoësäure $0.0060^2)$.

Bei der praktischen Ausführung solcher Bestimmungen misst man nicht nur die molekulare Leitfähigkeit einer einzigen Lösung, sondern die einer ganzen Reihe von Verdünnungen, die man am zweckmässigsten im Widerstandsgefäss selbst herstellt. Hierzu eignet sich am besten die Form Fig. 294, S. 401.

Man bestimmt mittelst einer titrierten Barytlösung (s. w. u. Kapitel Chemische Dynamik) den Gehalt einer verdünnten Lösung der fraglichen Säure. Die Lösung soll nicht mehr als $\frac{1}{10}$ Mol im Liter enthalten und wird zweckmässig auf eine runde Verdünnung

1) Über analoge rein empirische Formeln bei stark dissoziierten Elektrolyten siehe bei Bancroft, Zeitschr. physik. Chem. **31**, 188 (1899), wo Arbeiten von Storch, Rudolphi, Van't Hoff, Kohlrausch zitiert. Ferner Kohlrausch, Ber. Berl. Akad. **1900**, 1002.

2) Eine Zusammenstellung von vielen Werten K für verschiedene Säuren findet sich in dem Seite 395 citierten Werke von Kohlrausch und Holborn Seite 176.

gebracht. In das Wasserbad des Leitfähigkeitsapparates bringt man einen kleinen Vorrat von „Leitfähigkeitswasser“ (s. w. u.) (100 bis 200 ccm) in einer mit Blei beschwerten nach S. 403 ausgedämpften Flasche, um es auf 25° vorzuwärmen, und misst von der ebenfalls vorgewärmten Säurelösung in das trockene Widerstandsgefäß 20 ccm. Nach dem Einstellen der trockenen Elektroden¹⁾ dauert es etwa 5 Minuten, bis die Lösung die Temperatur des Bades angenommen hat. Man ermittelt inzwischen, welchen Widerstand man einschalten muss, damit der Schlitten ungefähr auf die Mitte der Brücke gelangt, und führt nach erfolgtem Temperatureausgleich die Messung aus.

Alsdann werden mit einer besonderen auf „Aufnahme“ kalibrierten Pipette 10 ccm der Säurelösung aus dem Leitfähigkeitsgefäß entfernt und mittelst einer auf „Ausfluss“ graduierten Pipette 10 ccm des vorgewärmten Wassers hineingebracht. Es wird gut durch (vorsichtiges!) Bewegen der Elektroden gemischt, und nach 3 bis 5 Minuten eine neue Ablesung gemacht. Man achtet dabei, dass keine Luftblasen zwischen die Elektroden gelangen. Dann werden wieder mit der ersten Pipette 10 ccm der Lösung aus dem Widerstandsgefäß entfernt und mittelst der zweiten durch 10 ccm Wasser ersetzt, worauf wieder eine Bestimmung erfolgt, und so fort, bis die Lösung verdünnter als ein Mol auf 1000 Liter geworden ist, wo keine genauen Messungen mehr möglich sind. Das Heraus- und Hineinpipettieren kann ausgeführt werden, ohne dass das Leitfähigkeitsgefäß aus dem Träger genommen wird. Hierzu ist im Deckel ein besonderes Loch zum Einführen der Pipette vorgesehen. Damit der Pipettenschnabel die Elektroden nicht berührt, was zu groben Fehlern führen könnte, wird auf ihn ein Gummirohr oder Kork gesteckt, der sich auf den Rand des Einführungsloches stützt. Vergl. Fig. 305; Seite 404.

Die beiden für diese Verdünnungen erforderlichen Pipetten, von denen die eine nur für Wasser zu benutzen ist, um jeder Verunreinigung desselben vorzubeugen, müssen besonders ausgewogen werden, und zwar die Wasserpipette so, dass sie beim Auslauf gerade 10 ccm hergiebt, während die andere, nachdem sie etwa 5 Minuten auf Filtrierpapier gestanden hat, beim Aufsaugen bis zum Strich 10 ccm einnehmen muss.

Die „Ausfluss“-Pipette wird nach Seite 134 hergestellt. Ganz

1) Man trocknet die gut ausgewaschenen Elektroden durch vorsichtiges Fächeln über einer Flamme, nachdem man die Hauptmenge des anhaftenden Wassers durch vorsichtiges Berühren des Randes der Elektroden mit Fliesspapier entfernt hat.

ähnlich kann die „Aufnahme“-Pipette geaicht werden: man saugt die Pipette voll, lässt ablaufen, bläst aus und lässt 5 Minuten auf Fliesspapier stehen. Mit dieser „trockenen“ Pipette wird Wasser aus einem gewogenen in einem Wäggläschen befindlichen Vorrat von ca. 20 ccm bis zur unteren, und dann nach Wiederholung der Operationen bis zur oberen Marke aufgenommen; die aufgenommenen Wassermengen ergeben sich aus dem Gewichtsverlust des Wasservorrats. Die Berechnung der Lage der Marke geschieht nach Seite 134.

Geprüft werden die Pipetten, indem man aus einem tarierten Gläschen mit Wasser einigemal mit der Aufnahmepipette Wasser entnimmt und es ebenso häufig mit der Ausflusspipette ersetzt: das Gewicht muss auf 1—2 Centigramme unverändert bleiben.

Wegen des erheblichen Einflusses, den Kohlensäure auf die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen ausübt, muss das Ausblasen des letzten Tropfens der Ausflusspipetten in das Leitfähigkeitsgefäss durch einen Gummiball geschehen; bläst man mit dem Munde, so muss ein Natronkalkröhrchen vorgelegt werden. Einfacher ist daher die Seite 133 beschriebene Methode des Erwärmens des Pipettenkörpers mit der Hand. Endlich kann man die Ausflusspipette auf freien Ausfluss in die Luft graduieren, was indes nicht ganz so genau ist.

Bestimmung des Grenzwertes der molekularen Leitfähigkeit. Der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit lässt sich nur bei neutralen Alkalisalzen starker einwertiger Säuren annähert experimentell bestimmen, jedoch macht auch hier das Arbeiten in den grossen Verdünnungen wegen des Einflusses der Verunreinigungen des Wassers erhebliche Schwierigkeiten. Es ist daher bequemer, den Grenzwert aus Messungen an mässig verdünnten Lösungen graphisch oder rechnerisch zu extrapolieren.

Bei der graphischen Extrapolation werden die äquivalenten Leitfähigkeiten λ (nach Abzug einer Konstante, um Papier zu sparen) als Abscissen, die Kubikwurzeln aus der Äquivalentkonzentration $\frac{1}{\sqrt[3]{v}}$ als Ordinaten in Millimeterpapier eingetragen

[Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 161 (1885)]. Man legt durch die Punkte (im Gebiet von etwa $v = 20$ bis $v = 1000$) eine gerade Linie, die bis zum Schnittpunkt mit der Ordinatenachse verlängert wird. Von den so gefundenen Werten wird die Zahl 3 (bei 18°) resp. 3.5 (bei 25°) abgezogen.

Der rechnerischen Extrapolation liegt folgende

empirische Regel zu Grunde: Ist n das Produkt der Wertigkeiten von Anion und Kation, so ist der Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit $\lambda_{\infty} = \lambda_v + nC_v$, wo C eine Konstante ist, die von der Verdünnung v abhängt, nicht aber von der speziellen Natur des Salzes. Vergl. Bredig, Zeitschr. physik. Chem. **13**, 191 (1894).

Bei 25° hat die Konstante C folgende Werte:

$v = 32$	64	128	256	512	1024
$C = (13)$	(10)	8	6	4	2.5

Beide Extrapolationsverfahren sind nur auf einigermaßen stark dissoziierte, wenig hydrolysierte (s. w. u.) Elektrolyten anwendbar. Bei schwach dissoziierten Elektrolyten bestimmt man den Grenzwert durch Addition der Leitfähigkeit der Ionen. Die Leitfähigkeit unbekannter Ionen ermittelt man aus stark dissoziierten Verbindungen (Alkalisalzen, Nitraten, Chloraten, weniger gut aus Chloriden oder Sulfaten).

Die Leitfähigkeit der wichtigsten Ionen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	H^{\cdot}	K^{\cdot}	Na^{\cdot}	Ag^{\cdot}	OH'	NO_3'	ClO_3'	Cl'	$\frac{1}{2}SO_4''$
18°	314	64.5	43.5	54.5	174	62.0	57.0	65.5	69
25°	347	74.0	51.0	63.0	196	71.0	65.5	75.5	80

(Kohlrausch, Ber. Berl. Akad. **1901**, 1026, wo Grenzwerte zahlreicher Ionen, sowie deren Temperaturkoeffizienten. Kohlrausch setzt $H_{18} = 318$, $H_{25} = 352$; doch scheint dieser Wert zu gross zu sein.)

Den Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit schwacher einbasischer Säuren bestimmt man z. B. aus dem Grenzwert ihres Natriumsalzes, indem man die Leitfähigkeit des Natriumions (43.5 bei 18° , 51.0 bei 25°) abzieht und die Leitfähigkeit des Wasserstoffions (314 bei 18° , 347 bei 25°) hinzuaddiert. Auf schwache mehrbasische Säuren ist das obige Verfahren nicht anwendbar. In solchen Fällen, insbesondere bei organischen Säuren kann man nach einer von Ostwald gefundenen Regel den Grenzwert aus der Anzahl Atome schätzen.

Bei 25° beträgt der Grenzwert für

Säuren mit 12 Atomen	$\mu_{\infty} = 383$
„ „ 15	„ $\mu_{\infty} = 380$
„ „ 18	„ $\mu_{\infty} = 378$
„ „ 22	„ $\mu_{\infty} = 376$
„ „ 25	„ $\mu_{\infty} = 375$
„ „ 30	„ $\mu_{\infty} = 374$

Essigsäure hat $\mu_\infty = 389$, Propionsäure 384, Benzoësäure 381¹⁾.

Tabelle über $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$. Um bei häufigen Bestimmungen die etwas umständliche Berechnung der Konstante k zu vereinfachen, ist nachstehend eine Tabelle über die Funktion $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ für $\alpha = 0.0100$ bis 0.0999 und für 0.100 bis 0.999 gegeben. Mit α ist die Grösse $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ also der Dissoziationsgrad bezeichnet. In der Tabelle sind nur vier geltende Ziffern angegeben; die Stellung des Punktes ist folgende:

$\alpha = 0.010$	$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} =$	0.0001010
0.0312		0.001005
0.0952		0.01002
0.271		0.1007
0.691		1.006
0.917		10.13
0.991		109.1

Hiernach ist die Tabelle leicht zu benützen. Hat man z. B. $\alpha = 0.322$ gefunden, so ist die zugehörige Zahl 1529, und da 0.322 zwischen 0.271 und 0.691 liegt, so ist $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 0.1529$.

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.010	1010	1030	1051	1072	1093	1114	1136	1157	1179	1201
11	1223	1246	1268	1291	1315	1337	1361	1385	1408	1433
12	1457	1482	1507	1532	1557	1582	1608	1633	1659	1686
13	1712	1739	1765	1792	1820	1847	1875	1903	1931	1959
14	1987	2016	2045	2074	2104	2133	2163	2193	2223	2253
15	2284	2314	2345	2376	2408	2440	2473	2505	2537	2569
16	2602	2635	2668	2706	2734	2768	2802	2836	2871	2905
17	2940	2975	3010	3046	3081	3118	3154	3190	3226	3262
18	3299	3336	3373	3411	3449	3487	3525	3563	3602	3641
19	3680	3719	3758	3798	3838	3878	3918	3958	3999	4040

¹⁾ Die von Ostwald und seinen Schülern benutzten Zahlen müssen zwecks Reduktion auf reziproke Ohm mit dem Faktor 1.066 multipliziert werden.

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.020	4082	4123	4164	4206	4248	4290	4333	4376	4418	4461
21	4595	4548	4591	4635	4680	4724	4759	4813	4858	4903
22	4949	4994	5041	5087	5133	5179	5226	5273	5320	5367
23	5415	5462	5510	5558	5607	5655	5704	5753	5802	5852
24	5902	5952	6002	6052	6103	6154	6204	6256	6307	6358
25	6410	6462	6514	6567	6619	6672	6725	6778	6832	6886
26	6940	6995	7049	7104	7159	7213	7269	7324	7380	7436
27	7492	7548	7605	7662	7719	7777	7834	7892	7949	8007
28	8066	8124	8183	8242	8301	8360	8420	8478	8538	8599
29	8661	8721	8782	8844	8905	8966	9028	9090	9152	9215
0.030	9278	9341	9404	9467	9531	9595	9659	9723	9788	9852
31	9917	9982	1005	1011	1017	1025	1031	1038	1044	1051
32	1057	1063	1070	1077	1084	1091	1098	1104	1111	1118
33	1125	1132	1138	1146	1153	1160	1167	1174	1181	1188
34	1196	1204	1212	1219	1226	1233	1241	1248	1255	1263
35	1270	1277	1285	1292	1300	1307	1314	1322	1330	1337
36	1345	1352	1360	1368	1375	1383	1391	1398	1406	1414
37	1422	1430	1438	1446	1454	1462	1470	1478	1486	1494
38	1502	1510	1518	1526	1534	1543	1551	1559	1567	1575
39	1583	1592	1600	1608	1616	1625	1633	1642	1650	1658
0.040	1667	1675	1684	1692	1701	1710	1718	1727	1736	1744
41	1753	1762	1770	1779	1788	1797	1805	1814	1823	1832
42	1841	1850	1859	1868	1877	1886	1895	1904	1913	1922
43	1932	1941	1950	1959	1968	1978	1987	1996	2005	2015
44	2024	2034	2043	2053	2062	2071	2081	2090	2100	2110
45	2119	2129	2139	2149	2159	2168	2178	2188	2198	2208
46	2217	2227	2237	2247	2257	2267	2277	2287	2297	2307
47	2317	2327	2337	2347	2357	2368	2379	2389	2399	2409
48	2420	2430	2440	2450	2461	2471	2482	2492	2503	2513
49	2524	2534	2545	2555	2566	2577	2587	2599	2610	2620
0.050	2631	2642	2653	2663	2674	2685	2696	2707	2718	2729
51	2741	2752	2763	2774	2785	2796	2807	2818	2829	2840
52	2852	2863	2874	2885	2897	2908	2919	2931	2942	2953
53	2965	2977	2989	3000	3012	3023	3035	3047	3058	3070
54	3081	3093	3105	3116	3128	3140	3152	3164	3176	3187
55	3199	3211	3223	3235	3248	3260	3272	3284	3296	3308
56	3321	3333	3345	3357	3370	3383	3395	3407	3419	3432
57	3444	3457	3469	3481	3494	3507	3520	3532	3545	3558
58	3570	3583	3595	3608	3621	3634	3647	3660	3673	3686
59	3699	3711	3724	3737	3751	3764	3777	3790	3803	3816

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.060	3830	3843	3856	3870	3883	3896	3910	3923	3936	3950
61	3963	3977	3990	4004	4017	4030	4044	4057	4071	4084
62	4098	4111	4125	4139	4153	4166	4180	4194	4208	4222
63	4236	4250	4264	4278	4292	4306	4320	4334	4348	4362
64	4376	4391	4405	4419	4434	4448	4462	4477	4491	4505
65	4519	4534	4548	4563	4577	4592	4606	4621	4635	4650
66	4664	4679	4694	4708	4723	4738	4752	4767	4782	4796
67	4811	4826	4841	4856	4871	4886	4901	4916	4931	4946
68	4961	4976	4992	5007	5023	5038	5054	5069	5085	5100
69	5115	5130	5146	5161	5177	5192	5208	5223	5239	5254
0.070	5269	5284	5300	5316	5331	5347	5362	5378	5394	5410
71	5426	5442	5458	5474	5490	5506	5522	5538	5554	5570
72	5586	5602	5619	5636	5652	5668	5685	5701	5717	5733
73	5749	5766	5782	5799	5815	5832	5848	5865	5881	5898
74	5914	5931	5947	5964	5981	5997	6014	6031	6047	6064
75	6081	6098	6115	6132	6149	6166	6183	6200	6217	6234
76	6251	6268	6286	6303	6320	6338	6355	6372	6390	6407
77	6424	6442	6459	6477	6494	6512	6529	6547	6564	6582
78	6599	6617	6634	6652	6670	6687	6705	6723	6740	6758
79	6776	6794	6812	6829	6847	6865	6883	6901	6919	6937
0.080	6955	6973	6992	7010	7029	7047	7066	7084	7103	7121
81	7139	7158	7176	7197	7215	7234	7252	7270	7288	7307
82	7325	7344	7362	7381	7400	7418	7437	7456	7475	7494
83	7513	7532	7551	7570	7589	7608	7627	7646	7665	7684
84	7703	7722	7741	7761	7780	7799	7819	7838	7857	7876
85	7896	7916	7935	7955	7975	7994	8014	8033	8053	8072
86	8092	8112	8131	8151	8171	8190	8210	8230	8250	8270
87	8290	8310	8330	8350	8370	8391	8411	8431	8451	8471
88	8491	8511	8532	8552	8572	8593	8613	8633	8654	8674
89	8695	8715	8736	8757	8777	8798	8819	8839	8860	8881
0.090	8901	8922	8942	8963	8984	9005	9026	9047	9068	9089
91	9110	9131	9152	9173	9195	9216	9237	9258	9280	9301
92	9322	9343	9365	9386	9408	9429	9451	9472	9494	9515
93	9536	9557	9579	9601	9622	9644	9666	9687	9709	9731
94	9753	9775	9796	9818	9840	9862	9884	9906	9928	9950
95	9972	9994	1002	1004	1006	1008	1011	1013	1015	1017
96	1020	1022	1024	1027	1029	1031	1033	1036	1038	1040
97	1042	1044	1047	1049	1051	1054	1056	1058	1060	1063
98	1065	1067	1069	1072	1074	1076	1079	1081	1083	1086
99	1088	1090	1092	1095	1097	1099	1101	1104	1106	1109

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.10	1111	1135	1159	1183	1207	1232	1257	1282	1308	1333
11	1360	1386	1413	1440	1467	1494	1522	1550	1579	1607
12	1636	1666	1695	1725	1755	1786	1817	1848	1879	1911
13	1943	1975	2007	2040	2073	2107	2141	2175	2209	2244
14	2279	2314	2350	2386	2422	2459	2496	2533	2571	2609
15	2647	2686	2725	2764	2803	2843	2883	2924	2965	3006
16	3048	3090	3132	3174	3217	3261	3304	3348	3392	3437
17	3482	3527	3573	3619	3665	3712	3759	3807	3855	3903
18	3951	4000	4049	4099	4149	4199	4250	4301	4353	4403
19	4457	4509	4562	4616	4670	4724	4778	4833	4888	4944
0.20	5000	5056	5113	5171	5228	5286	5345	5403	5463	5522
21	5582	5643	5704	5765	5826	5889	5951	6014	6077	6141
22	6205	6270	6335	6400	6466	6532	6599	6666	6734	6802
23	6870	6939	7008	7078	7148	7219	7290	7362	7434	7506
24	7579	7652	7726	7800	7875	7950	8026	8102	8179	8256
25	8333	8411	8490	8569	8648	8728	8809	8890	8971	9053
26	9135	9218	9301	9385	9470	9554	9640	9726	9812	9899
27	9986	1007	1016	1025	1034	1043	1052	1061	1070	1080
28	1089	1099	1108	1117	1127	1136	1146	1155	1165	1175
29	1185	1194	1204	1214	1224	1234	1245	1255	1265	1275
0.30	1286	1296	1307	1317	1328	1339	1349	1360	1371	1382
31	1393	1404	1415	1426	1437	1449	1460	1471	1483	1494
32	1506	1518	1529	1541	1553	1565	1577	1589	1601	1613
33	1625	1638	1650	1663	1675	1688	1700	1713	1726	1739
34	1752	1765	1778	1791	1804	1817	1831	1844	1857	1871
35	1885	1898	1912	1926	1940	1954	1968	1982	1996	2011
36	2025	2040	2054	2068	2083	2098	2113	2128	2143	2158
37	2173	2188	2203	2219	2234	2250	2266	2281	2297	2313
38	2329	2345	2361	2378	2394	2410	2427	2443	2460	2477
39	2493	2510	2527	2545	2562	2579	2596	2614	2631	2649
0.40	2667	2685	2702	2720	2739	2757	2775	2793	2812	2830
41	2849	2868	2887	2906	2925	2944	2963	2983	3002	3022
42	3041	3061	3081	3101	3121	3141	3162	3182	3203	3223
43	3244	3265	3286	3307	3328	3349	3371	3392	3414	3435
44	3457	3479	3501	3523	3546	3568	3591	3613	3636	3659
45	3682	3705	3728	3752	3775	3799	3822	3846	3870	3894
46	3919	3943	3967	3992	4017	4042	4067	4092	4117	4142
47	4168	4194	4219	4245	4271	4298	4324	4351	4377	4404
48	4431	4458	4485	4512	4540	4568	4595	4613	4651	4680
49	4708	4736	4765	4794	4823	4852	4881	4911	4940	4970

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.50	5000	5030	5060	5091	5121	5152	5183	5214	5245	5277
51	5308	5340	5372	5404	5436	5469	5501	5534	5567	5600
52	5633	5667	5701	5734	5768	5803	5837	5871	5906	5941
53	5977	6012	6048	6083	6119	6155	6192	6228	6265	6302
54	6339	6377	6414	6452	6490	6528	6566	6605	6644	6683
55	6722	6762	6801	6841	6882	6922	6963	7003	7044	7086
56	7127	7169	7211	7253	7296	7339	7382	7425	7468	7512
57	7556	7600	7645	7689	7734	7779	7825	7871	7917	7963
58	8010	8056	8103	8151	8199	8246	8295	8343	8392	8441
59	8490	8540	8590	8640	8691	8741	8792	8844	8896	8948
0.60	9000	9053	9106	9159	9213	9267	9321	9375	9430	9485
61	9541	9597	9653	9710	9767	9824	9882	9940	9998	1006
62	1012	1018	1024	1030	1036	1042	1048	1054	1060	1066
63	1073	1079	1085	1092	1098	1105	1111	1118	1124	1131
64	1138	1145	1151	1158	1165	1172	1179	1186	1193	1200
65	1207	1214	1222	1229	1236	1244	1251	1258	1266	1274
66	1281	1289	1297	1304	1312	1320	1328	1336	1344	1352
67	1360	1369	1377	1385	1393	1402	1410	1419	1428	1436
68	1445	1454	1463	1473	1482	1491	1499	1508	1517	1526
69	1536	1545	1555	1564	1574	1583	1593	1603	1613	1623
0.70	1633	1643	1654	1664	1674	1685	1695	1706	1717	1727
71	1738	1749	1760	1771	1783	1794	1805	1817	1828	1840
72	1851	1863	1875	1887	1899	1911	1924	1936	1949	1961
73	1974	1987	1999	2012	2025	2039	2052	2065	2079	2092
74	2106	2120	2134	2148	2162	2177	2191	2206	2220	2235
75	2250	2265	2280	2296	2311	2327	2342	2358	2374	2390
76	2407	2423	2440	2456	2473	2490	2508	2525	2542	2560
77	2578	2596	2614	2632	2651	2669	2688	2707	2727	2746
78	2766	2785	2805	2825	2846	2866	2887	2908	2929	2950
79	2972	2994	3016	3038	3060	3083	3106	3129	3153	3176
0.80	3200	3224	3249	3273	3298	3323	3348	3374	3400	3427
81	3453	3480	3507	3535	3562	3590	3619	3648	3677	3706
82	3736	3766	3796	3827	3858	3889	3921	3953	3986	4019
83	4052	4086	4120	4155	4190	4225	4262	4298	4335	4372
84	4410	4448	4487	4526	4566	4606	4648	4689	4731	4773
85	4816	4860	4905	4950	4995	5042	5088	5136	5184	5233
86	5283	5333	5384	5436	5489	5542	5597	5652	5708	5765
87	5822	5881	5941	6001	6063	6125	6189	6253	6319	6386
88	6453	6522	6593	6664	6737	6811	6886	6963	7041	7120
89	7201	7283	7367	7453	7540	7629	7719	7812	7906	8002

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.90	8100	8200	8302	8406	8513	8621	8732	8846	8962	9080
91	9201	9324	9452	9581	9714	9850	9989	1013	1028	1043
92	1058	1074	1090	1107	1123	1141	1158	1177	1196	1215
93	1236	1256	1277	1299	1321	1345	1369	1393	1419	1445
94	1473	1501	1530	1560	1592	1624	1658	1692	1728	1766
95	1805	1846	1888	1933	1979	2027	2077	2130	2185	2244
96	2304	2368	2436	2506	2582	2660	2744	2833	2928	3029
97	3136	3251	3374	3507	3649	3803	3970	4150	4347	4564
98	4802	5005	5358	5684	6052	6468	6945	7493	8134	8892
99	9801	1091	1230	1409	1647	1980	2480	3313	4980	9980

Reines Wasser. Je reiner Wasser ist, um so geringer ist seine spezifische Leitfähigkeit. Die spezifische Leitfähigkeit des reinsten bekannten Wassers beträgt annähernd 0.4×10^{-7} , d. h. ein Würfel von einem Centimeter Seite hat zwischen zwei parallelen Seitenflächen einen Widerstand von 2.5×10^7 Ohm. So reines Wasser ist nur durch Destillation in der Luftleere herstellbar und lässt sich nicht aufbewahren, ohne schnell durch Aufnahme fremder Stoffe aus der Luft oder den Gefäßen an Leitfähigkeit zuzunehmen¹⁾.

Für die Zwecke der Messung von Leitfähigkeiten ist die Beschaffung von reinem Wasser eine wichtige Angelegenheit²⁾. Man erhält es am besten durch Destillation eines möglichst ammoniakfreien Ausgangsmaterials (Quell-, nicht Flusswasser), unter Zusatz von etwas Barythydrat, um die Kohlensäure zu binden. Mit einem einigermaßen rationell konstruierten, insbesondere mit Tropfenfänger versehenen Destillierapparat erhält man ohne weitere Vorsichtsmaßregel, als dass man die Destillation nicht zu schnell stattfinden lässt, leicht ein Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit 2×10^{-6} , das für die meisten Versuche geeignet ist.

Noch sicherer ist es, das Wasser zweimal zu destillieren, und zwar das erste Mal nach Zusatz von Schwefelsäure und Permanganat und das Destillat hiervon nach Zusatz von Barythydrat. Vergl. u. a. Hulett, Zeitschr. physik. Chem. **21**, 297 (1896).

Auch ohne diese Zusätze kann man durch zweimalige Destillation ein sehr brauchbares Wasser erhalten, wenn man die erste und letzte Portion des Destillats verwirft. Während der Destillation

¹⁾ Kohlrausch und Heydweiller, Zeitschr. physik. Chem. **14**, 317 (1894).

²⁾ Von der Firma Kahlbaum, Berlin, wird Leitfähigkeitswasser $\alpha = 1$ bis 2×10^{-6} in den Handel gebracht. (Preis Mk. 2.50 pro Ballon von ca. 50 Litern.)

wird das übergehende Wasser von Zeit zu Zeit auf seine Leitfähigkeit untersucht, wozu man sich glatter Platinelektroden bedient. Vergl. Hantzsch, Berl. Ber. **35**, 214 (1902).

Gläserne Kühler sind zu vermeiden; man verwendet solche aus Silber oder Zinn. Die Aufbewahrungsflaschen, in die das Wasser hinein destilliert, müssen aus Jenaer Geräteglas bestehen; sie werden nach Seite 403 ausgedämpft. Trotzdem nimmt die Leitfähigkeit des Wassers beim Aufbewahren allmählich zu, so dass bei sehr genauen Messungen frisch destilliertes Wasser verwendet werden muss. Vor Beginn der Destillation werden die Auffangflaschen durch Durchsaugen von Aussenluft von der stark kohlenensäurehaltigen Zimmerluft befreit. Sie werden in möglichst gefülltem Zustande aufbewahrt, wobei man den über der Flüssigkeit vorhandenen Raum mit Aussenluft füllt. Die Stöpsel können mit etwas Vaseline gedichtet werden. Bei der Verwendung wird die Vorratflasche mit einem paraffinierten Korkstopfen versehen, der ausser einem ausgedämpften Heber noch ein Natronkalkrohr trägt. Die erste Portion des abfliessenden Wassers, die längere Zeit mit dem Glasheber in Berührung gestanden hat, wird verworfen.

Ein bedeutender Teil der Leitfähigkeit von gewöhnlichem destilliertem Wasser stammt von der Kohlensäure, welche in fast jedem destillierten Wasser in merklichen Mengen vorkommt. Man erkennt ihre Anwesenheit daran, dass es mit seinem gleichen Volum klaren Barytwassers versetzt, alsbald eine mehr oder weniger starke Trübung von Baryumkarbonat aufweist. Nach den Angaben von Kohlrausch¹⁾ lässt sich solches Wasser mittelst Durchsaugen von kohlenäurefreier Luft sehr verbessern, jedoch muss man hierbei sehr sorgfältig vorgehen, da zuweilen durch diese Operation das Wasser eher verschlechtert, als verbessert wird. Die durchgeleitete Luft muss, wenn möglich, von draussen stammen, da Laboratoriumsluft häufig sehr verunreinigt ist. Sie wird durch eine Waltersche Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, darauf durch zwei solche mit konzentrierter Natronlauge (oder durch ein etwa meterlanges Natronkalkrohr, das durch eine etwa 10 cm lange Watteschicht abgeschlossen ist) endlich durch eine Waltersche Waschflasche mit reinem Wasser geleitet. Längere Gummiverbindungen sind zu vermeiden. Das Durchtreten der Luft durch das Leitfähigkeitswasser soll nicht zu rasch, in kleinen Blasen stattfinden.

1) Wied. Ann. **44**, 583 (1891).

Ein anderes Mittel zur Reinigung des destillierten Wassers hat Nernst¹⁾ angegeben. Man lässt das Wasser in einer grossen Flasche teilweise gefrieren, giesst den flüssigen Anteil, welcher die aufgelösten Stoffe enthält, ab und benutzt den aufgethauten Rückstand. Das Verfahren beruht darauf, dass aus verdünnten Lösungen beim Gefrieren sich reines Eis ausscheidet, während eine Lösung der fremden Stoffe, deren Gefrierpunkt niedriger liegt, flüssig bleibt.

Bei der Berechnung der molekularen Leitfähigkeit der Stoffe muss, wenn die Stoffe neutrale Salze sind, die Leitfähigkeit des Wassers abgezogen werden. Die Rechnung wird so geführt, dass man die spezifische Leitfähigkeit des Wassers w mit dem Molekularvolum φ der fraglichen Lösung in Kubikcentimetern multipliziert, und das Produkt von der in gewöhnlicher Weise berechneten molekularen Leitfähigkeit abzieht. Bei einem Wasser von mittlerer Güte, dessen spezifische Leitfähigkeit 2×10^{-6} beträgt, würde die Korrektur für eine Lösung von einem Mol in 100 l oder 10^5 ccm schon 0.2 Einheiten ausmachen, für eine tausendstel normale Lösung 2 Einheiten. Da die molekulare Leitfähigkeit der Neutralsalze rund 100 beträgt, so sieht man, dass für Lösungen, die verdünnter als $\frac{1}{50}$ -normal sind, die Korrektur 0.1 % überschreitet und daher zu berücksichtigen ist.

Anders liegt die Sache bei Säuren und Basen. Hier addiert sich die Leitfähigkeit der im Wasser gelösten verunreinigenden Stoffe nicht einfach zu der der anderen, sondern es finden unter Umständen (nämlich wenn die Verunreinigung neutralisierend wirkt) auch Verminderungen der Leitfähigkeit statt. In solchen Fällen ist es am rationellsten, jede Korrektur bezüglich des Wassers zu unterlassen, wenn es sich um starke Säuren und Basen handelt. Bei schwachen Säuren vom Charakter der Essigsäure tritt auch, wenn basische Verunreinigungen vorhanden sind, keine Verminderung der Leitfähigkeit ein. In solchen Fällen mag man die Hälfte der oben angegebenen Korrektur anbringen, doch soll man in jedem Falle angeben, ob und in welcher Weise man die eigene Leitfähigkeit des Wassers berücksichtigt hat.

Bestimmung der Basicität von Säuren aus der Leitfähigkeit. Mittelst einer aus metallischem Natrium hergestellten reinen kohlenstofffreien Natronlauge (s. w. u.) stellt man sich eine $\frac{1}{2}$ -äquivalent normale Lösung des neutralen Natriumsalzes her, indem man die Säurelösung mit der etwa $\frac{1}{16}$ -normalen Natronlange

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 120 (1891).

unter Zusatz von etwas Phenolphthalein neutralisiert und auf das erforderliche Volum verdünnt.

Hat man mehrere Säuren zu bestimmen oder ist die Säure in Wasser schwer löslich, so verfährt man bequemer folgendermassen. Man stellt die Natronlösung (mittelst Bernsteinsäure oder Kaliumtetraoxalat) auf $\frac{1}{32}$ -normal ein. Von dieser Lösung werden etwa 20 ccm mit einer Spur Phenolphthalein rot gefärbt und mit der trockenen Säure versetzt, bis die Färbung verschwindet. Man filtriert durch ein kleines Filter, wobei man die ersten Tropfen wegschüttet¹⁾ und neutralisiert die Lösung, die meist etwas sauer sein wird, durch vorsichtigen Zusatz der Natronlösung; doch darf die Flüssigkeit nicht alkalisch reagieren, eher spurenhaf sauer.

Man bestimmt nun die Leitfähigkeit dieser $\frac{1}{32}$ -äquivalentnormalen Natriumsalzlösung, verdünnt sie, wie S. 412 beschrieben, bis auf das Volum von 1024 l und bestimmt für jede Verdünnung die Leitfähigkeit. Berechnet man die äquivalente Leitfähigkeit für die Verdünnungen 32 l und 1024 l, und bildet den Unterschied Δ dieser Werthe, so giebt der Quotient $n = \frac{\Delta}{10}$ die Valenz. Für einbasische Säuren liegt Δ um 10, für zweibasische um 20 u. s. w. Die Regel ist bis zu den fünfbasischen Säuren hinauf geprüft und bestätigt worden; sie ist aber insofern nicht scharf, als Δ je nach der Natur und Zusammensetzung der Säure um einige Einheiten um den Wert 10 n schwänkt.

Bei Salzen sehr schwacher Säuren ist Δ wegen der Hydrolyse (s. w. u.) grösser als der Basizität der Säure entspricht.

Die Herstellung der Natronlauge aus metallischem Natrium kann auf folgende Weise geschehen. Metallisches Natrium wird von seiner Kruste befreit, in eine Platin- oder Silberschale gelegt und unter eine mit Natronkalkrohr versehene Exsiccatorglocke neben Wasser gestellt. Unter diesen Umständen geht das Natrium in einigen Tagen in Natron über, welches in Wasser gelöst wird.

Rascher kommt man zum Ziel, wenn man ein blankes Stück Natrium (bis 1 cm³) in eine Platin- oder Silberschale legt, und aus einer Pipette (oder besser einem sog. Tropfröhrchen) vorsichtig kohlenstoffsaurefreies Wasser auftropfen lässt. Jeder Tropfen muss direkt auf das Metall fallen, damit sich keine grössere Menge Wasser

¹⁾ Von den meisten gelösten Stoffen wird durch Adsorption am Filtrirpapier etwas festgehalten, wodurch die ersten durchlaufenden Tropfen einen zu geringen Gehalt erlangen.

ansammeln kann, ferner darf ein neuer Tropfen erst dann auf das Natrium fallen, wenn die heftige Reaktion des vorangegangenen Tropfens abgelaufen ist. Zur besseren Kühlung lässt man die Schale auf Wasser schwimmen.

Zur Herstellung grösserer Mengen Natronlauge aus metallischem Natrium sind diese Methoden nicht geeignet. Hierzu dient eines der folgenden Verfahren. Durch eine Wulffsche Flasche, die zu $\frac{3}{4}$ mit kohlenstoffreiem Wasser gefüllt ist, wird ein rascher Strom gereinigten Wasserstoffes durchgeleitet; der zweite Tubus ist hierbei mit einem durchbohrten Gummistopfen geschlossen. Von Zeit zu Zeit lüftet man diesen Stopfen und wirft durch den Tubus ein erbsengrosses blankes Stück Natrium hinein, worauf der Stopfen wieder aufgesetzt wird. Durch Umschütteln verhindert man, dass das Natriumstück an der Glaswand anklebt. Man wartet jedesmal mit dem Einwerfen, bis das vorangegangene Natriumstück sich gelöst hat; Paul, Zeitschr. physik. Chem. **14**, 109 (1894).

Endlich ist die Bereitung von Natronlauge aus Amalgam zu erwähnen. Man schmilzt Natrium unter Paraffinöl und fügt vorsichtig das dreifache Gewicht Quecksilber allmählich in ganz kleinen Portionen (am bequemsten mittelst eines kleinen Löffels) hinzu. Das Paraffinöl mit dem geschmolzenen Amalgam wird in eine Porzellanschale gegossen und hier das Amalgam, während es noch teigig ist, mit einem Glasstab in kleine Stücke von Erbsengrösse zerteilt. Nachdem das Amalgam fest geworden ist, wird das Paraffinöl durch wiederholtes Waschen mit (vollkommen flüchtigem, eventuell frisch destilliertem) Petroläther entfernt und durch letzteren ersetzt. Zur Herstellung der Lauge wird kohlenstoffreies Wasser in einem Becherglase mit etwas Petroläther übergossen und die Amalgamstückchen successive unter Umrühren hineingeworfen. Man wartet jedesmal das Aufhören der heftigen Reaktion ab und vertreibt zum Schluss die Petrolätherschicht durch vorsichtiges Erwärmen oder mittelst eines Stromes kohlenstofffreier Luft. Das Quecksilber dient bei diesem Verfahren hauptsächlich nur als Beschwerungsmittel.

Hydrolyse. Die Ermittlung der molekularen resp. äquivalenten Leitfähigkeit von Salzen schwacher Säuren oder Basen stösst wegen der Hydrolyse auf Schwierigkeiten, da die entstehenden H^+ - oder OH^- -Ionen sehr rasch wandern. Ist die schwache Säure, resp. Base einwertig, so kann man die Hydrolyse zurückdrängen, ohne die elektrolytische Dissoziation zu beeinflussen, wenn man das nicht dissoziierte Produkt der Hydrolyse im Überschuss zusetzt. Die

Leitfähigkeit entspricht dann der des nichthydrolysierten Salzes. Bredig, Zeitschr. physik. Chem. **13**, 289 (1894).

Man kann umgekehrt aus dem Unterschiede der Leitfähigkeit des hydrolysierten und des nicht hydrolysierten Salzes (s. o.) den Grad der Hydrolyse berechnen. Der Grad der Hydrolyse steht in zahlenmässiger Beziehung zu der Dissoziationskonstante der schwachen Säure resp. Base. Über Ausnahmen (die auf Bildung von Isomeren hindeuten) vergl. Hantzsch, Berl. Ber. **35**, 210 (1902). Bei sehr schwachen Säuren und Basen ist die Ermittlung der Hydrolyse der einzige Weg, um deren Dissoziationskonstanten zu bestimmen. Anwendungen siehe bei Winkelblech, Zeitschr. physik. Chem. **36**, 546 (1901), wo Hinweise auf frühere Arbeiten von Walker, Arrhenius, Bredig u. a.

Leitfähigkeitsmessungen als analytisches Hilfsmittel.

Da die Leitfähigkeit von Lösungen eines einzigen Elektrolyten bei gegebener Temperatur in den weitaus meisten Fällen eine eindeutige Funktion der Konzentration ist, so kann sie zur Ermittlung der letzteren dienen. Vergl. Seite 285. Bei Vorhandensein von zwei Salzen kann man von Differenzmethoden Gebrauch machen. Erdmann, Berl. Ber. **30**, 1175 (1897).

Löslichkeitsbestimmungen schwer löslicher Salze durch Leitfähigkeitsbestimmungen. Das fein gepulverte Salz wird einigemal mit Leitfähigkeitswasser ausgewaschen, in das Messgefäss gebracht, mit gutem Wasser von bekanntem Leitvermögen übergossen, einigemal umgeschüttelt und gemessen. Man lässt absetzen, erneuert das Wasser und misst wieder, bis konstantes Leitvermögen eintritt. Bezeichnet man die gemessene spezifische Leitfähigkeit nach Abzug der Leitfähigkeit des Wassers mit α die äquivalente Leitfähigkeit des Anions resp. Kations mit A_A resp. A_K , so ist die Äquivalentkonzentration pro Liter $\frac{A_A + A_K}{1000 \alpha}$. Diese Formel

gilt unter der Voraussetzung, dass das Salz vollständig in Ionen zerfallen und nicht hydrolysiert ist. Bei Stoffen, die sich langsam lösen, muss die zur Sättigung erforderliche Zeit experimentell ermittelt werden. Über Ausführung, Vorsichtsmassregeln und Korrekturen vergl. Kohlrausch und Dolezalek, Ber. Berl. Akad. **1901**, 1018; Kohlrausch und Rose, Zeitschr. physik. Chem. **12**, 234 (1893), Hulett, daselbst **37**, 385 (1901).

Titration von Säuren und Basen durch Leitfähigkeitsbestimmung (Kohlrausch). Setzt man zu einer gelösten Base portionsweise eine Säure hinzu, so wird die spezifische Leitfähigkeit

zunächst abnehmen, weil das rasch wandernde Hydroxylion durch das langsam wandernde Anion der zugesetzten Säure ersetzt wird. Wenn die Base neutralisiert ist, so bewirkt ein weiterer Zusatz von Säure wieder ein Ansteigen der Leitfähigkeit. Im neutralen Punkt ist die Leitfähigkeit am geringsten. Das Minimum wird noch ausgesprochener, wenn man die Leitfähigkeit des zugesetzten Säureanions in Abzug bringt. Dies ist bei der Titration schwacher Basen (resp. schwacher Säuren), sowie hydrolytisch gespaltener Salze unerlässlich, ebenso die Berücksichtigung der Volumzunahme durch das Zusetzen der Säure. Vergl. Whitney, Zeitschr. physik. Chem. **20**, 40 (1896), Miolati, Zeitschr. anorg. Chem. **22**, 445 (1900). Über zeitliche Nachwirkungen bei Hydrolyse resp. Neutralisation vergl. Hantzsch, l. c., Werner, Zeitschr. physik. Chem. **21**, 225 (1896), Kohlrausch, daselbst **12**, 773 (1893), **33**, 257 (1900).

Die Bestimmung des Widerstandes von Elementen

kann im allgemeinen genau ebenso erfolgen, wie die von sonstigen Elektrolyten, da die dauernden Ströme des Elementes auf das Telephon keinen Einfluss haben. Besser ist es, zwei gleiche Elemente gegeneinander zu schalten, da dann jeder Dauerstrom vermieden ist. Eine Brückenschaltung, in der Dauerströme vollständig vermieden sind, ist von Nernst und Haagn [Zeitschr. Elektrochem. **2**, 493 (1896), Haagn, Zeitschr. physik. Chem. **23**, 97 (1897)] angegeben, von Dolezalek und Gahl

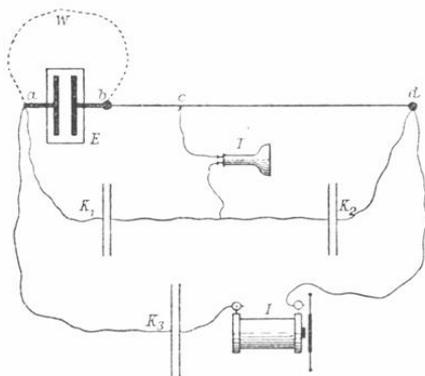


Fig. 306.

[Zeitschr. Elektrochem. **7**, 429 (1901)] verbessert worden. In Fig. 306 ist *I* ein Induktorium (am besten mit Saitenunterbrecher), K_1 , K_2 , K_3 Kondensatoren, *E* das zu messende Element, *T* ein Telephon, *bd* ein gerader über eine Teilung gespannter Draht mit Schleifkontakt *c*. Man icht den Draht, indem man an Stelle des Elementes *E* zwischen *a* und *b* bekannte (induktions- und kapazitätsfreie) Widerstände bringt und auf Schweigen des Telephons einstellt. Die Kondensatoren stellt man sich aus Stanniol und heiss (bei ca. 140°) paraffiniertem Papier her. Die innere Einrichtung ist schematisch in Fig. 307 abgebildet, wo die ausgezogenen Linien



Fig. 307.

Stanniol, die punktierten Papier bedeuten. Das Ganze wird zwischen zwei Brettchen mittelst Schrauben zusammengepresst. Jeder Kondensator enthält ca. 200 Quadratdezimeter Stanniol.

In der obigen Schaltung kann der Widerstand eines Elementes auch während des Stromdurchganges bestimmt werden. Das Element wird hierzu durch einen bekannten Widerstand W (Fig. 307 punktiert) geschlossen. Wird von der gesamten gemessenen Leitfähigkeit ab , die Leitfähigkeit des Widerstandes W ($= 1/W$) abgezogen, so erhält man die Leitfähigkeit (den reziproken Widerstand) des Elementes (vergl. Seite 343).

Dielektrizitätskonstante. Über gleichzeitige Messung von Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit Nernst, Erste Hauptversammlung der deutsch. elektrochem. Gesellsch.; Zeitschr. physik. Chem. **14**, 622 (1894). Über Bestimmung der Dielektrizitätskonstante Turner, daselbst **35**, 385 (1900) (Methode von Nernst), Drude, daselbst **23**, 267 (1897), **40**, 635 (1902). Coolidge, Wied. Ann. **67**, 578, **69**, 123 (1899) (Methode von Drude). Die Methode von Drude gestattet auch die Absorption elektrischer Wellen zu konstatieren, die nur bei hydroxyhaltigen Stoffen messbare Werte erreicht.

Achtzehntes Kapitel.

Elektrizitätsmenge und Überführungszahl.

Gewichtsvoltameter. Elektrizitätsmengen werden durch den (nach dem Faradayschen Gesetz) proportionalen chemischen Umsatz an den Elektroden der „Voltameter“ gemessen. Das wichtigste Voltameter ist das Silbervoltameter¹⁾, weil die gesetzliche Definition des Coulomb auf der Elektrolyse von Silbernitrat beruht. Als Kathode dient meist eine Platinschale oder ein Platintiegel, als Anode eine Platte oder ein Stab von chemisch reinem Silber. Um das Abfallen von Anodenteilchen unschädlich zu machen, wird unter der Anode ein von Glaträgern gehaltenes Glasschälchen angebracht (Fig. 308).

¹⁾ Vergl. Kahle, Wied. Ann. **67**, 1 (1899); Heimrod, Zeitschr. physik. Chem. (1902); Richards, Collins und Heimrod, daselbst **32**, 336 (1900).