

Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie. Abteilung Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung
von
Dr. Wilhelm Ostwald,
Professor an der Universität
in Leipzig.

Herausgegeben
von
Dr. Wilhelm Borchers,
Lehrer an der Königl. Maschinenbau- und Hüttenschule
in Duisburg.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 13.

1. Januar.

1895.

Die „Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie“ erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 7681), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S. entgegen. Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

FORTSCHRITTE DER WISSENSCHAFTLICHEN ELEKTROCHEMIE. *)



In Band XIII der Zeitschrift für physik. Chemie ist eine Arbeit von Bredig „Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit“ erschienen, die in mancherlei Hinsicht allgemeineres Interesse beansprucht. Der Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit eines Jons und seinen übrigen Eigenschaften, speziell seiner chemischen Konstitution zu ermitteln.

Bekanntlich nimmt die neuere theoretische Elektrochemie, gestützt auf eine grosse Anzahl von Thatsachen, an, dass gelöste Elektrolyte bereits vor der Elektrolyse zu einem grossen Teil in elektrisch geladene Teilmolekeln — die Ionen — zerfallen sind. Die Elektrizitätsleitung in Elektrolyten erfolgt nur durch die Verschiebung dieser freien Ionen; daher ist auch die Leitfähigkeit ceteris paribus der Anzahl und der Beweglichkeit der freien Ionen proportional. Die Beweglichkeit, d. h. die Geschwindigkeit, setzt sich additiv aus den Einzelgeschwindigkeiten des Anions und Kations zusammen. Diese Einzelgeschwindigkeiten sind voneinander vollständig unabhängig und werden nur durch die Reibungs-

widerstände des Lösungsmittels gegen das sich fortbewegende Ion bedingt. **)

*) Ein häufig benutzter Vergleich giebt ein ziemlich anschauliches Bild von der Elektrolyse. — Auf einer weiten länglichen Wiese seien Männer und Frauen, und zwar von beiden dieselbe Anzahl, gleichmässig verteilt. Die meisten spazieren einzeln herum und nur von Zeit zu Zeit treffen sich zwei Personen verschiedenen Geschlechts, bleiben eine Weile zusammen und trennen sich dann wieder.

Jetzt treten plötzlich an den beiden entgegengesetzten Enden der Wiese zwei Ereignisse ein, von denen jedes das Interesse eines Geschlechtes erregt und daher seine Individuen anlockt. An einem Ende werde etwa ein Wirtshaus, am anderen ein „Ausverkauf zu billigen Preisen“ geöffnet. Sofort fangen alle Männer an nach dem Wirtshaus, die Frauen nach dem Ausverkauf zu gehen und zwar wollen wir annehmen, dass sämtliche Personen desselben Geschlechts gleich rasch gehen. Eine unmittelbare Folge dieses Gehens in entgegengesetzten Richtungen wird eine Trennung der Männer und Frauen an den Enden der Wiese sein. In der Mitte der Wiese dagegen werden trotzdem stets gleich viel Männer wie Frauen sein. Auch während dieses allgemeinen Wanderns werden sich, wie vorhin, von Zeit zu Zeit Paare bilden, da aber diese Paare am allgemeinen Gehen nicht teilnehmen, so wird die Geschwindigkeit der Sonderung der Geschlechter nur von der Anzahl der jeweilig freien Männer und Frauen abhängig sein. In zweiter Linie wird die Geschwindigkeit der Sonderung von der Geschwindigkeit abhängen, mit der beide Geschlechter aneinander vorübermarschieren, und diese setzt sich, wie leicht ersichtlich, aus der Summe der Männer- und der Frauengeschwindigkeit zusammen.

Die Analogie dieses Bildes mit der Elektrolyse liegt klar auf der Hand. Auch der Unterschied zwischen der früheren

*) Unter dem obenstehenden Gesamttitel sollen fortlaufend Berichte über neuere Arbeiten aus der Elektrochemie gebracht werden, welche in ihrer Gesamtheit ein vollständiges Bild von dem gegenwärtigen Stande dieser Wissenschaft geben werden. Die Leitung dieser Berichte hat W. Ostwald übernommen.

Bei einer bestimmten Temperatur, einem bestimmten Stromgefälle und in einem bestimmten Lösungsmittel hängt daher die Geschwindigkeit eines Jons nur von seiner Natur ab und ist mithin eine ebenso spezifische Konstante wie etwa sein Äquivalentgewicht, seine Farbe etc. Der Zusammenhang dieser Konstante mit seinen übrigen Eigenschaften bietet daher um so mehr Interesse, als bereits Hittorf, Kohlrausch, Ostwald und Walden einen solchen Zusammenhang konstatiert hatten.

Im Anschluss an diese früheren Arbeiten enthält Bredigs Arbeit eine sehr sorgfältige Neuberechnung sämtlicher von anderen Beobachtern gefundenen Wanderungsgeschwindigkeiten.

Es seien hier einige orientierende Zahlen angeführt.



Die Metalle zwischen 40 und 70.

Die anorganischen Säureradikale zwischen 35 und 75.

Bei organischen Jonen zwischen 70 und 15.

Die obigen Geschwindigkeiten beziehen sich auf wässrige Lösungen bei 25° C. und sind in den traditionell gewordenen reciproken Quecksilbereinheiten ausgedrückt. Sie sind numerisch fast gleich mit den absoluten Geschwindigkeiten ausgedrückt in Tausendstel Millimetern, bei einem Stromgefälle von 1 Volt pro Millimeter. — Bredigs eigene Untersuchungen umfassen etwa 150 organische Kationen. Seine Resultate fasst er folgendermassen zusammen:

„Die Wanderungsgeschwindigkeit ist eine deutlich additive Eigenschaft,*) doch lagern sich über das additive Schema oft recht erhebliche konstitutive Einflüsse.“

Mit anderen Worten heisst das, dass die Wanderungsgeschwindigkeit hauptsächlich von der Zahl und der Art der das Jon bildenden Atome abhängt, dass aber ausserdem auch die Struktur (Bindungsweise) eine Rolle spielt.

Der Einfluss der Struktur äussert sich darin, dass von zwei der gleichen Formel entsprechenden

und jetzigen Anschauungsweise lässt sich am obigen Bilde zeigen. — Die frühere Theorie nahm an, dass sämtliche Personen paarweise herumgingen und erst durch eine äussere Kraft gezwungen werden mussten, sich zu trennen, während die heutige Theorie, wie schon erwähnt, eine weitgehende Trennung der einzelnen Personen bereits vor der Trennung der Geschlechter als sicher erwiesen annimmt.

*) Unter additiven Eigenschaften versteht man solche, die sich als Summe aus den Einzeleigenschaften der Bestandteile ergeben; zu den streng additiven gehört z. B. die Masse.

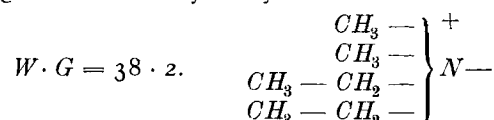
(isomeren, metameren) Jonen das symmetrischere stets rascher wandert.

Daher nimmt beispielsweise bei substituierten Ammoniaken die Wanderungsgeschwindigkeit isomerer Jonen in folgender Reihenfolge ab:

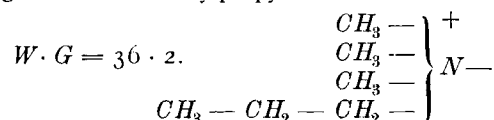
Quartäre Ammoniumbase, tertiäres Amin, sekundäres Amin, primäres Amin, da die Länge der Seitenketten und damit die Asymmetrie in derselben Reihenfolge zunimmt.

Für 4 Jonen von der Formel $NC_6H_{16}^+$ fand z. B. Bredig folgende Wanderungsgeschwindigkeiten:

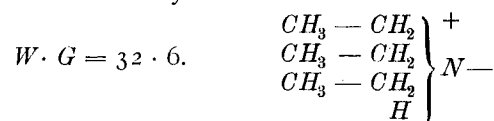
1. Quartäres Dimethyldiäthylammonium



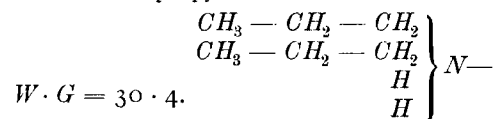
2. Quartäres Trimethylpropylammonium



3. Tertiäres Triäthylammonium

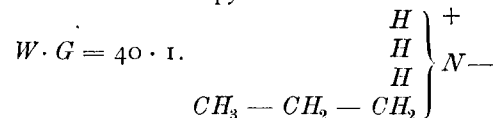


4. Sekundäres Dipropylammonium

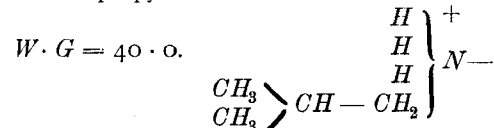


Wirklich isomere Jonen, die also neben derselben Formel auch eine ähnliche Struktur haben, wandern gleich rasch, z. B.

Primäres normales Propylammonium



Primäres Isopropylammonium



Zieht man den Einfluss der Struktur in Betracht und vergleicht nur Jonen von gleicher Symmetrie, so ergeben sich nach Bredig folgende Regeln, welche den Satz von der Additivität der Wanderungsgeschwindigkeit illustrieren.

„In analogen Reihen von Anionen und Kationen gleicher Wertigkeit verlangsamt:

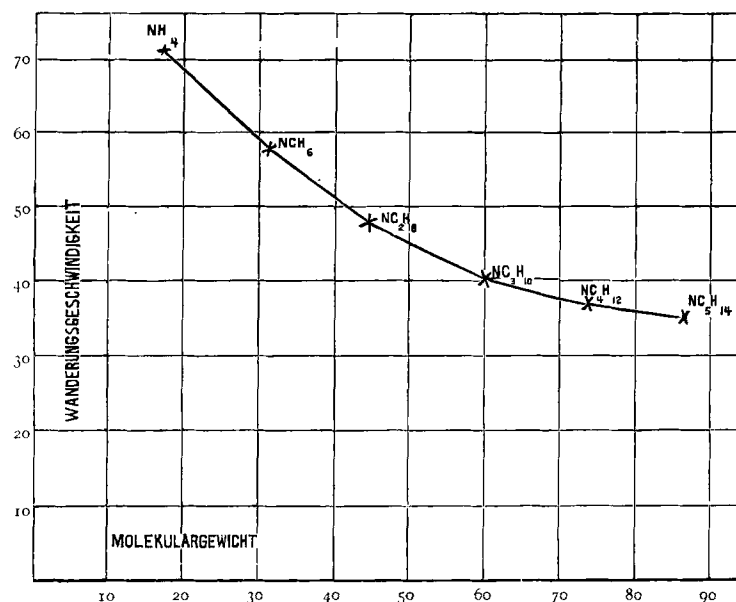
1. die Addition von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Chlor, Brom;

2. der Ersatz von Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod, sowie durch CH_3 , NH_2 oder die NO_2 -Gruppe;
3. der Ersatz von Stickstoff durch Phosphor, Arsen, Antimon;
4. der Ersatz von Schwefel durch Selen oder Tellur;
5. der Ersatz von NH_3 durch H_2O ;
6. der Ersatz von $(\text{CN})_4$ durch $(\text{C}_2\text{O}_4)_3$;
7. der Übergang des Amins in Karbonsäuren, in Alkylschwefelsäuren und in Sulfonsäuren;

keit vielatomiger Ionen einem gemeinsamen unteren Grenzwerte, der bei ca. 15—20 liegt, zustrebt.

Fig. 1 illustriert diese Abnahme des Einflusses bei wachsendem Atomgewicht für die homologe Reihe $\text{NH}_4 + n\text{CH}_2$.

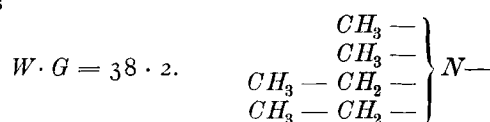
Ändert ein Ion gleichzeitig seine Zusammensetzung und seine Struktur, so kann sowohl Beschleunigung wie Verzögerung eintreten, je nachdem, ob die beiden Einflüsse gleich oder entgegengesetzt wirken und in letzterem Falle je nachdem, welcher Einfluss stärker ist.



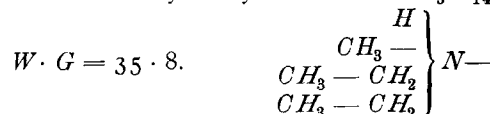
8. der Übergang der Alkylschwefelsäuren und Sulfonsäuren in Karbonsäuren;
9. der Übergang einer Karbonsäure in ein Cyanamid;
10. der Übergang einer Dikarbonsäure in eine Monokarbonsäure;
11. der Übergang eines Monamins in ein Diamin u. s. w.;
12. Substituiert man ein Element durch verschiedene analoge Elemente, so haben die Geschwindigkeiten der so entstandenen analogen Ionen die umgekehrte Reihenfolge, wie die zugehörigen Äquivalentgewichte. Eine Ausnahme bildet die Substitution von O durch S , welche beschleunigend wirkt.“

Alle diese Einflüsse werden um so geringer, je komplizierter das Ion ist, so dass die Geschwindig-

keit wandert z. B. das Dimethyldiäthylammonium NC_6H_{16}



rascher, als das Methyldiäthylammonium NC_5H_{14}



weil in diesem Falle der beschleunigende Einfluss der Symmetriezunahme den verzögernden Einfluss der Substitution von H durch CH_3 überwiegt.

Alle diese Zahlen und Beziehungen sind neben ihrer hohen theoretischen Bedeutung auch für die Praxis von einiger Wichtigkeit, da sie mit grosser Annäherung die Leitfähigkeit eines Elektrolyten im Voraus schätzen lassen.

R. Luther.

