Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Die elektrolytische Leitfähigkeit des Glases bei hohen Feldstärken

Von

Franz Quittner

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Wien

(Mit 6 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1927)

Die Natur der Leitfähigkeit des Glases wurde bis jetzt nur bei hohen Temperaturen untersucht und hierbei durch Überprüfung des Faraday'schen Gesetzes festgestellt, daß reine Ionenleitung vorliegt. Daß diese auch bei Zimmertemperatur zumindest einen großen Anteil an der Stromleitung hat, schien von vornherein sehr wahrscheinlich.[1] Es wurde zwar gelegentlich[2] auch die Ansicht geäußert, daß bei niederer Temperatur die Elektronenleitung verschiedener im Glase vorhandener Metalloxyde merklich werden könnte, doch wurde diese Vermutung bisher nicht überprüft.

Die von H. H. Poole untersuchte Leitfähigkeitssteigerung des Glases bei sehr hohen Feldstärken,[3] die sich für Glas und Glimmer mit ziemlicher Näherung durch eine einfache Exponentialbeziehung wiedergeben läßt, führte ihn aber zu der Vermutung, daß zumindest die mit wachsender Feldstärke hinzukommende Leitfähigkeit, möglicherweise aber auch die gesamte Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur elektronischer Natur sei. Etwas Ähnliches würde auch aus einer von A. Güntherschulze gemachten Annahme[4] folgen.

Poole glaubte die Elektronenleitung durch folgendes qualitative Experiment nachgewiesen zu haben:[5] Ein am unteren Ende zu einer Kugel aufgeblasenes Glasrohr wurde mit $CaCl_2$-Lösung, die mit Phenolphthaleïn versetzt war, gefüllt und in ein ebenso gefülltes Becherglas gestellt. War nun bei 8000 Volt Spannung und zirka 10^{-5} Ampere Stromstärke die das Kölbchen füllende Flüssigkeit Anode, während das Glas Kathode war, so färbte sich der Kölbcheninhalt rot. Kehrte man aber die Stromrichtung um, so

---

[1] Vgl. I. W Rebbeck und I. B. Ferguson, Journ. of Am. Chem. Soc. XLVI, p. 1991, 1924.

[2] I. Königsberger, Jahrb. f. Rad. u. Elektronik, Bd. 4, p. 158, 1907
H. H. Poole, Phil. Mag., Bd. 32, p. 112, 1916.
34, » 195, 1917
42, 488, 1921.
A. Güntherschulze, Phys. Zeitschr., Bd. 24, p. 212, 1923.
H. H. Poole, Nature, *107*, p. 584, 1921, Nr. 2697.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

entfärbte er sich. Poole schloß aus dieser Erscheinung auf Elektronenleitung des Glases bei hohen Feldstärken.[1]

Diese Folgerung ist aber nicht zwingend, und die folgenden Untersuchungen werden zeigen, daß die Erklärung der von Poole beobachteten Erscheinung auf eine wesentlich verschiedene Art zu geben ist.

H. Schiller, der die Leitfähigkeitsuntersuchungen auf eine Reihe von Glassorten erstreckte,[2] hat dagegen festgestellt, daß die durch die Formel von Rasch und Hinrichsen dargestellte Temperaturabhängigkeit des Widerstandes

$$\log \rho = \frac{A'}{T} + B'$$

die sich bei Glas bei niederen Feldstärken bis zu sehr hohen Temperaturen als zutreffend erweist, auch bei hohen Feldstärken und vergrößerter Leitfähigkeit ihre Gültigkeit bewahrt, doch sind für die Konstanten A' und B' andere Werte einzusetzen. Dies in Verbindung mit der Tatsache, daß die Leitfähigkeiten verschiedener Gläser auch bei Feldstärken, bei denen sie wesentlich größer sind als die Ausgangsleitfähigkeiten, untereinander nahezu im gleichen Verhältnis stehen wie die ursprünglichen Leitfähigkeiten, führte Schiller zur Ansicht, daß »man dieselben Ionen, die bei tiefen Feldstärken die Leitung besorgen, direkt oder indirekt auch für die Leitung bei hohen Feldstärken verantwortlich machen müsse«. Für eine mögliche Erklärung hielt er zwei Annahmen für geeignet: Entweder die Leitung ist auch bei hohen Feldstärken elektrolytisch, dann kommt nur eine Vermehrung der Ionenzahl oder der Ionenbeweglichkeit in Betracht; oder es tritt eine zusätzliche Elektronenleitung auf, dann muß die Erzeugung der neuen Elektronen in Zusammenhang gebracht werden mit denjenigen Ionen, die auch bei tiefen Feldstärken die Stromleitung besorgen.

Er wies darauf hin, daß die Überprüfung des Faraday'schen Gesetzes eine weitgehende Klärung der Vorstellungen über die Leitung des Glases bei hohen Feldstärken erwarten lasse. Die Durchführung dieser Untersuchung, die von Herrn Dr. H. Schiller angeregt wurde, war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

---

[1] Es wäre offenbar nach Poole folgendermaßen zu schließen: Zuerst sei das Ca-Ion entladen worden und habe mit Wasser zu $Ca(OH)_2$ reagiert, was die Rotfärbung bewirkte; dann bei der Kommutierung wären die OH-Ionen unter Bildung von H_2O und O zerfallen, ganz so, wie es etwa bei Platinelektroden zu erwarten gewesen wäre.

[2] H. Schiller, Ann. d. Phys., Bd. 74, p. 105, 1924.
Zeitschr. f. techn Phys., 6. Jahrg., Nr. 11, p. 588, 1925.
Ann. d. Phys., Bd. 81, p. 32, 1926.
Arch. f. Elektrot., Bd. XVII, 6. Heft, p. 609, 1927.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Experimenteller Teil.

Die Hauptschwierigkeit einer solchen Untersuchung besteht in der geringen Leitfähigkeit des Glases bei Zimmertemperatur, so daß nur geringe Massenabscheidungen zu erwarten sind. Um diese möglichst zu vergrößern, wurden die verwendeten Gläser in Form von dünnen Kölbchen untersucht. Dadurch wird nicht nur eine Vergrößerung der Oberfläche bewirkt, sondern man kann auch (wegen Ausschluß der »Randwirkung«) wesentlich höhere Feldstärken anwenden als bei planparallelen Platten. Allerdings bedeutet die Verwendung der Kölbchen wegen der unsicheren Dimensionen einen Verzicht auf die genaue Kenntnis der Feldstärken. Diese braucht aber für die vorliegende Untersuchung nur der Größenordnung nach bekannt zu sein. Aber auch dann sind die bei Zimmertemperatur erhaltenen Stromstärken wesentlich kleiner als diejenigen, die bei der Elektrolyse des erwärmten Glases zur Messung gelangen.

Schon orientierende Vorversuche zeigten, daß es nicht möglich ist, Ströme, die größer als 10^{-4} Amp. sind, längere Zeit durch ein Kölbchen zu schicken, ohne allzu häufige Durchschläge befürchten zu müssen. Im allgemeinen wurde ein Strom von $6 \cdot 10^{-5}$ Amp. durch 2 Stunden verwendet, so daß sich eine Elektrizitätsmenge von $4{,}4 \cdot 10^{-1}$ Coulomb entsprechend einer Stoffmenge von $4{,}6 \cdot 10^{-6}$ Grammäquivalent ergab. Dies entspricht 10^{-4} *g* Natrium oder 50 mm^3 Wasserstoffgas. Diese Menge durch Wägung mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen, ist von vornherein fast aussichtslos; es bleibt nur übrig, sich der Gasanalyse oder der Titration zu bedienen.

Die Titrationsmethode mußte aber die Bestimmung von 4 bis 5 cm^3 einer tausendstelnormalen Lauge (dies entspricht der oben angeführten Na-Menge) mit möglichster Genauigkeit gestatten. Versuche, dies mit den gebräuchlichen Indikatoren, Phenolphthaleïn, Lakmus, Methylorange, auszuführen, führten nicht zum Ziel; vor allem, weil der störende Einfluß der in der Luft vorhandenen Kohlensäure auch durch Auskochen (nach Treadwell, »Analytische Chemie«) nicht zu beseitigen war. Als gangbare Methode wurde schließlich die »Titration der eintausendstelnormalen Lauge mit Jodeosin als Indikator« nach Förster und Mylius[1] erkannt. Daß die Wirksamkeit dieses Indikators von der Kohlensäure der Luft weitgehend unabhängig ist, wurde durch Titration eingewogener Sodamengen nachgewiesen. Über Genauigkeit und Einzelheiten der Titration siehe später.

Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, die Menge der aus dem Glase in die das Kölbchen füllende Lösung ausgewanderten Ionen mit der gesamten hindurchgegangenen Strommenge zu ver-

---

[1] F. Mylius und Förster, Berl. Ber., Bd. 24, p. 1482, 1891.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gleichen und so die Gültigkeit des Faraday'schen Gesetzes zu überprüfen. Die Verhältnisse bei der Einwanderung von Ionen aus wässeriger Lösung in Glas sind wesentlich komplizierter. Wir kommen darauf später zurück.

Beschreibung der Versuchsanordnung.

Die gesamte, bei den Versuchen verwendete Versuchsanordnung gliederte sich in

1. Anlage zur Erzeugung von hochgespanntem Gleichstrom;
2. Elektrolysierapparat mit Coulombmeter;
3. Titrationsanlage.

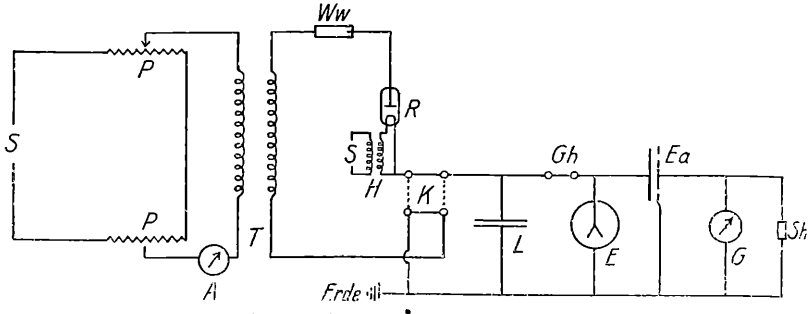

Fig. 1. Schaltskizze der Hochspannungsanlage.

P = Potentiometer } zur Regulierung des Primärkreises.
A = Hitzdrahtampèremeter }
T = Induktor als Hochspannungstransformator.
Ww = Wasserwiderstand zum Schutz der Röhre R.
R = Zwei-Elektroden Gleichrichterröhre.
H = Heiztransformator.
K = Viernapfkomutator.
L = Batterie von sechs Leydner Flaschen (Gesamtkapazität 12.000 *cm*).
E = Braun'sches Elektrometer.
Ea = Elektrolysierapparat (siehe unten).
G = Keiser-und-Schmidt-Drehspulengalvanometer zur Strommessung
Sh = Variabler Shunt.
S = Städtische Wechselspannung 120 Volt, 40 Perioden.

Der hochgespannte Gleichstrom wurde durch Gleichrichtung einer Wechselspannung erzeugt. Die Skizze (Fig. 1) stellt die Hochspannungstransformatorenanlage mit einseitiger Gleichrichtung durch eine Elektronenröhre für 100 bis 8000 Volt Spannung und Stromstärken bis 2 Milliampere dar.

Die Transformation auf die gewünschte Spannung besorgt ein als Transformator verwendeter Induktor, dessen Primärspannung durch die gezeichneten Widerstände reguliert wird.

Die Gleichrichtung geschieht durch eine von der Firma Joh. Kremenezky, Wien, XX., gelieferte Spezialröhre,[1] die mit der

---

Für das Entgegenkommen bei der Herstellung des vorzüglichen Erzeugnisses, das 10 Monate zur vollsten Zufriedenheit funktionierte, sei Herrn Ingenieur Schönbauer der verbindlichste Dank ausgesprochen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

von dem Heiztransformator H (ursprünglich ein für Funkentelegraphie gebauter Hochfrequenztransformator für 500 Perioden) auf 7 Volt heruntertransformierten Wechselspannung geheizt wird.

Die Konstanz der gleichgerichteten Hochspannung war innerhalb einer Periode ausreichend (eine Prüfung bei niederer Spannung mit einem Wulf'schen Elektrometer zeigte keine Verbreiterung des Fadens). Dagegen machten sich während des Versuches Spannungsschwankungen im städtischen Netz oft unangenehm bemerkbar. Doch hatte dies auf die Genauigkeit der Versuche keinen größeren Einfluß, da die Messung der schließlich in Berechnung gezogenen Elektrizitätsmenge durch ein Coulombmeter erfolgte (siehe später).

Die Spannungsmessung geschah durch das Braun'sche Zeigerelektrometer E, das im am häufigsten gebrauchten Intervall von 1000 bis 2000 Volt die Spannung mit einer Genauigkeit von zirka $\pm$ 40 Volt abzulesen gestattete. Es wurde an der Gleichstromhochspannungsanlage des Instituts mit dem von Schiller a. a. O.[1] beschriebenen Zeigergalvanometer geeicht.

Die Strommessung besorgte das Drehspulenzeigergalvanometer G von Keiser & Schmidt, Berlin, das bei einem inneren Widerstand von 148 Ω eine Millivoltskala von insgesamt 17 Millivolt zeigte. Fünftelmillivolt ($1 \cdot 4 . 10^{-6}$ Amp.) konnten abgelesen, Zehntel geschätzt werden. Durch den Shunt Sh von 15 Ω konnte der Meßbereich auf das Zehnfache erweitert werden.

Schließlich enthielt die Anlage noch eine Vorrichtung, die in der Skizze der Einfachheit wegen nicht gezeichnet ist und die es gestattet, das Galvanometer G an die mit Gh bezeichnete Stelle zu legen, wodurch es möglich ist, die Stromstärke vor dem Eintritt in den Elektrolysierappart Ea zu messen. Bei guter Isolation desselben muß das Galvanometer an beiden Stellen den gleichen Strom zeigen; war vor dem Passieren des Elektrolysierapparates ein größerer Strom als nach demselben, so bewies dies einen Kriechstrom in Ea, worauf wir noch zurückkommen. Die ganze Anordnung stand auf einem geerdeten Zinkblech, von dem alle Hochspannung führenden Teile durch Hartgummi oder Paraffin isoliert waren.

2. Elektrolysierapparat (Fig. 2).

Die umstehend skizzierte Anordnung »mit Überführung« besteht aus:

a) *Pt* Zuführung *Z*. Der *Pt*-Draht ist in eine Glasröhre eingeschmolzen, deren Innenraum mit Paraffin ausgegossen ist. So kann die Flüssigkeit in Becherglas B_1 nur mit der herausragenden *Pt*-Spitze in Berührung kommen.

b) Heberzuführung H_1. Diese bewirkt Trennung der Elektroden.

---

[1] Ann. d. Phys., p. 38, 1926.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bei der »Anordnung ohne Überführung« ist H_1 weggelassen (siehe Fig. 5): die *Pt*-Spitze taucht direkt in die Kölbchenfüllung ein. Diese Anordnung wurde bei NaOH-Füllung immer verwendet, da bei Überführung eine Komplikation durch die Hittorf'schen Überführungsverhältnisse eintreten würde.

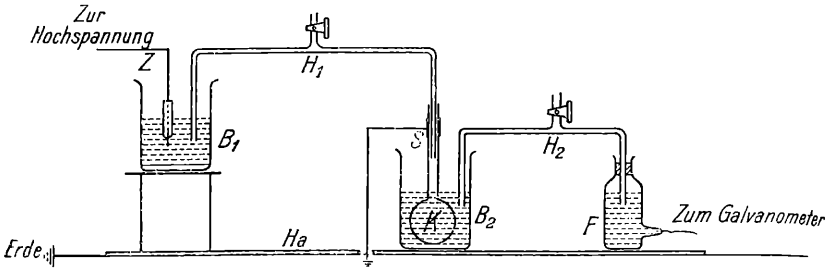

Fig. Elektrolysierapparat.

Z = Stromzuführende *Pt*-Spitze.
$B_1 B_2$ = Bechergläser.
$H_1 H_2$ = Heber.
F = Kontrollfläschchen als Coulombmeter.
K = Kölbchen mit Schutzring S.
Ha = Hartgummiplatte auf dem geerdeten Zinkblech.

c) Kölbchen K. Über Herstellung siehe später. Der Schutzring S, bestehend aus einem mit Syndetikon aufgebrachten, etwa 1 *cm* breiten Staniolstreifen wurde geerdet und diente zur Vermeidung von Kriechströmen. Am oberen Ende wurde das Kölbchen abgeflammt und mit heißem Picein überzogen. Es wurde ebenso wie der Heber H_1, durch Klammern mit Kreuzköpfen, die vom selben Stativ getragen waren, gehalten.

d) Der Becher B_2, der die Außenlösung enthält, wurde bei den Versuchen mit Jenaer Glas heizbar eingerichtet. (Da durch die verstärkte Verdunstung ein Sinken des Flüssigkeitsniveaus in B_2 hervorgerufen wird, wurde ein Zwischengefäß B_3,[1] in das der Heber H_2 mündet, eingeschaltet, damit der Inhalt des Fläschens F nicht nach B_2 hinüberhebert. Die Verbindung B_2 nach B_3 stellt ein Kupferbügel mit in Glas eingeschmolzenen *Pt*-Enden her.)

e) Kontrollfläschchen als Coulombmeter. Das Fläschchen F stellt ein Coulombmeter für sehr kleine Elektrizitätsmengen dar. Es gestattet, Elektrizitätsmengen von 0·5 C mit einem maximalen Fehler von $\pm 5\%$ (siehe Kapitel »Meßgenauigkeit«) zu messen. Das Fläschchen hat zirka 40 cm^3 Inhalt und ist mit einem durchbohrten Kautschukstopfen versehen, der den Heber trägt; in die Seitenwand eingeschmolzen ist eine *Pt*-Spitze. B_2 (respektive B^3), dann H_2 und F werden mit 10^{-2} norm. Na_2SO_4-Lösung gefüllt. Beim Stromdurchgang scheidet sich im Fläschen je nach der Stromrichtung NaOH, respektive H_2SO_4, entsprechend der durchgegangenen

[1] In der Figur nicht gezeichnet.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Elektrizitätsmenge, ab und kann mit 0·001 norm. Säure, respektive Lauge und Jodeosin als Indikator mit der oben beschriebenen Meßgenauigkeit titriert werden.

Vorrichtung zum Titrieren mit 10^{-3} norm. Lauge.

Als Normalsäure wurde eine 10^{-3} norm. Salzsäure verwendet, die durch Verdünnen aus »De Haëns Fixanal« hergestellt wurde. Zum Verdünnen wurde, so wie zu allen anderen Versuchen, mit Säure neutralisiertes Wasser verwendet, da das destillierte Wasser des Instituts sich als schwach basisch erwies. Die Lauge war eine nach Treadwell, Anal. Chemie, Bd. II, 5. Auflage, p. 465, hergestellte und unter Kohlensäureabschluß aufbewahrte, zirka 10^{-3} norm. $Ba(OH)_2$-Lösung. Ihr Titer wurde vor jeder Titration durch Vergleich mit der Normalsäure bestimmt und erwies sich als auf $\pm$ 3% konstant.

Als Büretten dienten sogenannte »Mikrobüretten« mit einem Gesamtinhalt von 3 cm^3, wobei 1 cm^3 eine Flüssigkeitssäule von 11 cm darstellte. An den Büretten konnten $^1/_{50}$ cm^3 abgelesen, $^1/_{100}$ cm^3 bequem geschätzt werden.

Durchführung der Versuche.

Jeder Versuch gliedert sich in

1. Herstellung des Kölbchens,
2. Aufnahme der Charakteristik, Bestimmung der Glasdicke und der verwendeten Feldstärke,
3. Elektrolyse,
4. Titration und Berechnung.

1. Eine Reihe von dünnwandigen, durch Zuschmelzen und Aufblasen einer Glasröhre hergestellte Kölbchen (Durchmesser der Kugel 2·5 bis 3·5 cm) werden angefertigt, mit einem Piceïnring und einem aus Stanniol bestehenden Schutzring versehen und ihre Charakteristiken aufgenommen.

2. Aufnahme der Leitfähigkeitsspannungkurve (Charakteristik).

Das Kölbchen wird gewöhnlich mit 10^{-2} norm. Na_2SO_4 gefüllt; in das ebenso gefüllte Becherglas B_2 taucht eine *Pt*-Ableitung, die direkt zum Amperemeter führt.

In das Kölbchen führt die *Pt*-Spitze Z als Stromzuführung, der Schutzring wird geerdet. Nun werden verschiedene Spannungen angelegt und die zugehörigen Stromstärken nach etwa einer Minute notiert (siehe Tabelle 1).

Die Leitfähigkeit $\Sigma = 1/R$ wird auf logarithmischem Papier als Funktion der Spannung aufgetragen, was, wie die Fig. 3 zeigt, ziemlich gut angenähert eine Gerade ergibt. Diese Gerade kann dargestellt werden durch

$$\log \Sigma = A + BE \tag{1}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wobei Σ der reziproke Wert des Gesamtwiderstandes, E die angelegte Spannung ist (log = Brigg'scher Logarithmus).

Tabelle 1. Spannungsabhängigkeit der Leitfähigkeit eines Kölbchens aus Thüringer Glas (siehe Fig. 3).

Spannung Volt	Strom Amp.	Leitfähigkeit in Ω^{-1}
440	$3 \cdot 5 . 10^{-5}$	$0 \cdot 8 . 10^{-7}$
570	6·1	1·07
700	11·4	1·63
760	$1 \cdot 52 . 10^{-4}$	1·99
870	2·38	2·74
940	3·15	3·35
1000	3·80	3·80
1060	4·60	4·35
1100	5·20	4·70
1140	6·0	5·25
1180	6·6	5·60

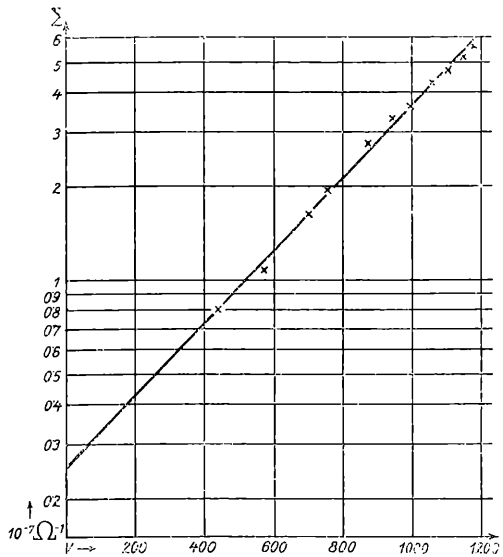

Fig. 3. Spannungs-Leitfähigkeitscharakteristik eines Kölbchens aus Thüringer Glas.

Nach den erwähnten Versuchen von Poole und Schiller läßt sich die Feldstärkenabhängigkeit der Leitfähigkeit des Glases durch die Beziehung

$$\log \sigma = a + bX \tag{2}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wiedergeben. Hierbei bedeuten: σ die spezifische Leitfähigkeit und X die mittlere Feldstärke (Spannung durch Plattendicke). Wegen $\Sigma = \sigma \frac{f}{d}$ (f Fläche, d Dicke) und $E = X.d$ unterscheiden sich die Gleichungen (1) und (2) nur durch additive Konstanten, und es ist daher $b = B.d$.

Nun ist aber b von Poole und Schiller für eine Reihe von Gläsern gemessen worden; eine solche Kurve für ein Mikroskopdeckglas, in der die Feldstärken als Abszissen und die spezifischen Leitfähigkeiten σ als Ordinaten aufgetragen sind, zeigt die Fig. 4. Aus den erwähnten Messungen ergibt sich für die untersuchten Gläser näherungsweise für b der Wert eins.[1] B aber kann aus der Charakteristik (Fig. 3) gemessen werden, womit d angenähert bestimmt ist. So ergibt sich im angeführten Beispiel (Fig. 3) $d = 8 \cdot 7 . 10^{-4}$ *cm*, die im höchsten Punkt herrschende Feldstärke also zu zirka $1 \cdot 37 . 10^6$ Volt/*cm*. Die Leitfähigkeit ist auf über das Zwanzigfache der ursprünglichen angewachsen.

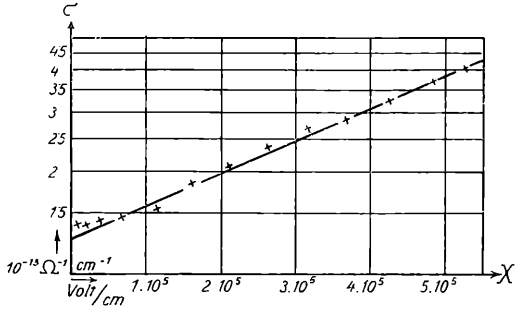

Fig. 4. Feldstärkenabhängkeit des spezifischen Widerstandes bei einem Mikroskopdeckglas (nach Schiller, Ann. d. Ph., 1926).

Zugleich mit dem verwendeten Kölbchen wurden jeweils von den auf die gleiche Weise hergestellten Kölbchen Charakteristiken aufgenommen. Dann werden ein Versuchs- und ein Vergleichskölbchen einige Zeit, aber immer gleich lang, mit destilliertem Wasser gefüllt, stehen gelassen.

3. Elektrolyse.

Vor Beginn des eigentlichen Versuches wurde bei den Versuchen mit Thüringer Glas die Zimmertemperatur und die Temperatur der verwendeten Lösungen auf 20° eingestellt. Bei dem Jenaer Glas wurde durch die Heizvorrichtung die gewünschte Temperatur der Lösung von 52° hergestellt und konstant gehalten.

Gefüllt wurden: *a)* bei den Versuchen mit Na_2SO_4: Versuchs- und Vergleichskölbchen, dann das in der Skizze gezeichnete Versuchsfläschchen F und ein genau gleich großes aus demselben Material als Vergleichsfläschchen, dann die Heber H_1, H_2 und Bechergläser B_1, B_2 (respektive B_3), alles mit 10^{-2} norm. Na_2SO_4-Lösung;

[1] Wenn die Feldstärke X in 10^6V *cm* gemessen wird.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

b) bei den Versuchen mit Lauge als Kölbchenfüllung: die beiden Kölbchen mit der zirka 10^{-4} norm. Lauge, das Becherglas B_2 mit derselben Lauge, wenn bei Jenaer Glas die besprochene Heizvorrichtung und das Zwischengefäß B_3 verwendet wurde. Bei Thüringer Glas wurde Becherglas B_2, bei Jenaer Glas B_3 und in allen Fällen Heber H_2 und Vergleichsfläschchen sowie Versuchsfläschchen F mit 10^{-2} norm. Na_2SO_4-Lösung gefüllt.

Nach der Füllung wurde die in Fig. 2 beschriebene Anordnung eingerichtet oder eventuell die Anordnung unter Fortlassung der Überführungsvorrichtung (Fig. 5). Die durch die Heber verbundenen Flüssigkeitsniveaus in B_1 und dem Kölbchen, respektive B_2 und dem Fläschchen F, wurden vorher durch Heben und Senken des in Fig. 2 angedeuteten Tischchens und durch geeignete Füllungshöhe in B_2 auf gleiches Niveau eingestellt, so daß kein merkliches Abhebern möglich war. Wird das Kölbchen vorzeitig durchgeschlagen, so wird es oft durch den Durchschlag vollständig zertrümmert. Oft macht sich der Durchschlag aber nur in der Weise bemerkbar, daß eine plötzliche Verminderung des Widerstandes eintritt: der Inhalt des Kölbchens rinnt weder aus, noch kann man selbst beim Hineinblasen merkliche Luftausströmung beobachten. In einem solchen Fall konnte das Versuchsergebnis titriert werden.

4. Titration.

Diese geschah nach der von Mylius und Förster a. a. O. gegebenen Vorschrift. In einem Schüttelfläschchen wird die zu titrierende Flüssigkeit mit einer ätherischen Lösung von Jodeosin überschichtet. Die Wirksamkeit des Indikators beruht darauf, daß er mit Alkali-Hydroxiden und -Carbonaten ein rot gefärbtes Salz bildet; ist also die Lösung alkalisch, so färbt sie sich beim Schütteln rot; wird dagegen Säure im Überschuß zugesetzt, so wird das Jodeosin wieder in den überschichtenden Äther zurückgetrieben und die Lösung entfärbt sich beim Neutralpunkt. Es wurde bei jeder Titration je zweimal Lauge bis zur deutlichen Rotfärbung und ebensooft Säure bis zur deutlichen Entfärbung zugesetzt. Das Mittel aus den so erhaltenen vier Werten war dann das Titrationsergebnis. Die Veränderungen durch den Stromdurchgang wurden aus den Differenzen zwischen den Alkalitäten der Versuchs- und denen der Vergleichsgefäße und bei Verwendung des vorher bestimmten Laugetiters bezogen auf die Normalsäure errechnet.

Fehlerquellen und Meßgenauigkeit.

Als Fehlerquellen kommen in Betracht:

1. Kriechströme durch Oberflächenleitung. Der geerdete Schutzring S verhindert, daß oberflächliche Ströme im Coulombmeterfläschchen zur Messung kommen. Da diese das Resultat der Elektrolyse fälschen können, wurde die schon erwähnte Vorrichtung angebracht, die es gestattet, die Stromstärke vor und nach dem Passieren des Elektrolysierapparates zu messen; nur wenn die

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Messung durch vollständige Übereinstimmung der beiden Stromwerte die Abwesenheit von Kriechströmen ergab, wurde der Versuch gewertet.

2. Verluste an Flüssigkeit. Sowohl an der Stromzuführung (*Pt*-Spitze oder Heber) als auch im Kölbchen bleiben beim Entleeren kleine Flüssigkeitsmengen haften, die eine Verfälschung des Meßresultates hervorbringen können. Die Verluste sind zwar klein, lassen jedoch eine geringe systematische Abweichung vom Faraday-schen Gesetz nach unten (besonders bei den NaOH-Versuchen) erwarten. Bei der Anordnung »mit Überführung«, bei der, wie sich zeigte, die Versuchslösung neutral bleibt, fallen diese Fehler ziemlich vollständig weg.

3. Einfluß der Glaslöslichkeit. Die durch Glaslöslichkeit während der Dauer eines Versuches bewirkte Alkalitätszunahme im Kölbchen aus Thüringer Glas bei 20° C. ging fast nie über 2.10^{-7} *g* Äquivalente hinaus, das ist weniger als 5% der durch die Elektrolyse bewegten Masse. Dieser Fehler wird fast vollständig durch die Einrichtung des Vergleichskölbchens beseitigt, dessen Inhalt titriert und vom Titrationsergebnis im Versuchskölbchen abgezogen wird. Es kommt also nur die Abweichung, bewirkt durch die bei verschiedenen Kölbchen verschiedene Löslichkeit, als Fehlerquelle in Betracht.

Die Meßgenauigkeit wird daher im wesentlichen von der Titrationsgenauigkeit abhängen, diese selbst hängt wieder von der bei jedem einzelnen Versuch zu titrierenden Stoffmenge ab. Daneben spielen aber auch Umstände wie Beleuchtungsverhältnisse, Flüssigkeitskonzentration etz., mit. Aus dem Vergleich der im Coulombmeter durch Titration bestimmten und mit der nach dem Faraday'schen Gesetz aus Stromstärke und Dauer berechneten Menge ergibt sich, daß die Titrationsfehler von Versuch zu Versuch $\pm 5\%$ nicht übersteigen, daß die Durchschnittswerte aber gut übereinstimmen. Die vorhin angeführten Fehlerquellen können eine systematische Abweichung hervorrufen, die aber im Durchschnitt $< 5\%$ sein muß. Durch die Korrektur, $\pm 5\%$ Abweichung vom Mittelwert, der bei den Versuchen ohne Überführung selbst um weniger als 5% nach unten abweichen kann, scheint also die Meßgenauigkeit der Methode begrenzt zu sein.

Versuchsergebnisse.

Zur Untersuchung gelangten außer dem gewöhnlichen Thüringer Geräteglas von nicht näher bekannter Zusammensetzung noch das Jenaer Glas 1447/III,[1] letzteres deshalb, weil es mit dem von H. Schiller untersuchten Glas 18859 synthetisch übereinstimmt.

---

[1] Herrn Dr. E. Berger von den Glaswerken Schott und Gen. in Jena danken wir auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Überlassung des Glases.

Seine Zusammensetzung

schaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über 10%:	Unter 10%:
Si, B, Zn.	Al, Na(As).

ist andrerseits von der des Thüringer Glases so verschieden, daß die bei den beiden Gläsern gefundenen übereinstimmenden Eigenschaften wohl nicht auf zufällige Eigentümlichkeiten der Glassorten zurückgeführt werden können.

Natriumauswanderungsversuche am Thüringer Glas ohne Überführung.

Fig. 5 stellt die Anordnung »ohne Überführung« dar. Das der Elektrolyse zu unterwerfende Kölbchen K (mit Schutzring S) ist mit einer 10^{-2} norm. Na_2SO_4-Lösung gefüllt und taucht in ein ebenso gefülltes Becherglas B_2. Die negative Spannung führt eine

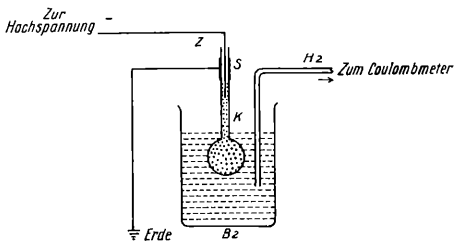

Fig. 5. Versuchsanordnung ohne Überführung.

Pt-Spitze zu, die Lösung im Becherglas ist durch Heber H_2 mit dem Coulombmeter verbunden (Fig. 2). Durch die Bestimmung der Veränderung der H-Ionen-Konzentration der im Kölbchen enthaltenen Lösung wird die ausgewanderte Alkalimenge bestimmt.

Bekannt ist, wie die Elektrolyse einer Na_2SO_4-Lösung zwischen *Pt*-Elektroden (unangreifbare Metallelektroden) vor sich geht.

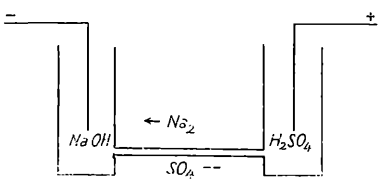

Fig. 6. Schema der Elektrolyse von Na_2SO_4 zwischen Platinelektroden.

Es tritt als Primärprozeß eine Entladung des Na-Ions am negativen, eine solche des SO_4-Ions am positiven Pol ein. Als Sekundärprozeß reagiert das Metall mit dem Wasser: $Na + H_2O = NaOH + H\uparrow$ unter Wasserstoffentwicklung zu NaOH, das entladene SO_4-Radikal $SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O\uparrow$ unter Sauerstoff-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

entwicklung zu einer äquivalenten Menge H_2SO_4. Der Endeffekt ist also eine Wasserzersetzung ohne Veränderung der Neutralität in der Gesamtlösung. Daß dieser Vorgang auch bei den kleinen verwendeten Strommengen quantitativ vor sich geht und daß man bei Trennung der Elektroden durch einen Heber die Elektrodenvorgänge auch gesondert beobachten kann, so daß sich an der Kathode Alkali und an der Anode Säure quantitativ durch Titration nachweisen läßt, wurde durch Vorversuche erwiesen. In Fig. 5 ist nun die Kathode so wie bisher eine Pt-Spitze, die Anode aber die Kölbchenwand. Wenn diese letztere ebenso leitet wie die Pt-Kathode, so ist offenbar wiederum wie vorher nur Wasserzersetzung zu erwarten. Leitet aber das Glas elektrolytisch, so wird das aus dem Glas herauswandernde Kation (wenn es nicht ein H-Ion ist) mit dem an die Glaswand angetriebenen SO_4 sich zu dem betreffenden neutralen Salz verbinden; da aber an der Kathode die dem durchgegangenen Strom äquivalente Menge NaOH entstanden ist, so wird der Endeffekt eine Alkalitätszunahme entsprechend der ausgewanderten Kationenmenge sein. Diese wurde dann titriert und (siehe Kolonne 6 der nachfolgenden Tabelle) mit dem Stromäquivalent verglichen.

Tabelle 2.

Na-Auswanderung bei Thüringer Glas (ohne Überführung).

1	2	3	4	5	6
Versuch Nr.	Kölbchen Nr.	Äquivalent berechnet	Feldstärke 10^6 V/*cm*	Titrierte Na-Zunahme	Elektrolytische Leitung
	64	$1 \cdot 14 . 10^{-6}$	1·4	$1 \cdot 12 . 10^{-6}$	99%
58	66	1·30	1·34	1·31	100 »
60	71	1·72	1·01	1·67	97 »
61	73	4·59	0·96	4·56	100 »
63	80	3·45	1·04	3·48	101
64	84	4·59	1·0	4·18	90 »
65	85	2·86	0·88	2·84	100
67	89	4·59	1·09	4·30	94 »
	Summe..	$24 \cdot 24 . 10^{-6}$		$23 \cdot 41 . 10^{-6}$	Mittel: **96·5%**

Kolonne 3: Ist die nach dem Faraday'schen Gesetz aus Stromstärke und Dauer berechnete Äquivalentmenge.

Kolonne 4: Die Feldstärke ist nach der p. 9 angegebenen Methode aus der Charakteristik berechnet.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Kolonne 5: Ist die durch Titration ermittelte Alkalitätszunahme des Kölbcheninhaltes in 10^{-6} Grammäquivalenten.

Kolonne 6: Die durch Na-Auswanderung aus dem Glas bewirkte und durch Titration ermittelte Alkalitätszunahme des Kölbcheninhaltes, ausgedrückt in Prozenten des in Kolonne 5 angeführten chemischen Äquivalentes der durchgegangenen Elektrizitätsmengen.

Die systematische Abweichung nach unten liegt innerhalb der Fehlergrenze.

Na-Auswanderungsversuche am Thüringer Glas »mit Überführung«.

Füllung 10^{-2} norm. Na_2SO_4, Anordnung in Fig. 2. Die Kathode in Becherglas B_1 ist durch den Heber H_1 von der Glasanode (Kölbchenwand) getrennt. Wie das Schema zeigt, müßte an der Anode bei metallischer Leitung des Glases im Kölbchen sich Säure bilden. Leitet aber die Glaswand durch Auswanderung von Kationen (etwa Na) elektrolytisch, so geht $Na_2 + SO_4 = Na_2SO_4$ vor sich, die Lösung bleibt neutral (Nullmethode). Das Maß der Aziditätszunahme zeigt so das Ausmaß der Elektronenleitung.

Tabelle 3.

Na-Auswanderung bei Thüringer Glas mit Überführung.

1	2	3	4	5	6
Versuch Nr.	Kölbchen Nr.	Äquivalent berechnet	Feldstärke 10^6 V/*cm*	Alkali ausgew.	Elektrolytische Leitung
96	170	$3 \cdot 44 . 10^{-6}$	0·79	$3 \cdot 46 \cdot 10^{-6}$	100 %
97	174	4·59	0·78	4·48	97·6 »
98	171		0·85		101
99	176	2·37	1 14	2·30	97
100	178	3·36	0·92	3·36	100
151		1·74	1·22	1·70	98
152	256	4·35	1·37	4·30	99
115	238	3·06	0·91	2·96	97
122	243	3·82	0·69	3·87	101
	Summe..	$29 \cdot 25 . 10^{-6}$		$28 \cdot 98 . 10^{-6}$	Mitt.: 99%

Hier ist der Wert 101% etwa durch vermehrte Glaslöslichkeit zu erklären.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In diesen sowie in allen folgenden Versuchen ist die Feldstärke immer in Megavolt per Zentimeter, die Äquivalentmenge immer in 10^{-6} Grammäquivalenten gerechnet.

Bisher wurde als Äquivalentmenge die aus Strom und Dauer nach dem Faraday'schen Gesetz berechnete angegeben. In den folgenden Versuchen gibt die Elektrizitätsmenge immer nur das Coulombmeter an.

Um den Einfluß verschiedener Anionen der Lösung auf das Versuchsresultat zu untersuchen, wurde in der folgenden Versuchsreihe 10^{-4} norm. NaOH als Füllung der Kölbchen verwendet.

Na-Auswanderung mit NaOH als Kathode bei Thüringer Glas.

Zuführung direkt, Füllung des Kölbchens mit 10^{-1} norm. NaOH.

Tabelle 4.

Versuch	Kölbchen	Feldstärke	Äquivalent	Alkali ausgew.	Elektrolytische Leitung
105	234	$0 \cdot 75.10^6 V/cm$	$3 \cdot 95.10^{-6}$	$3 \cdot 55.10^{-6}$	90%
123	242	0·48	5·68	5·65	100
124	242	0·71	4·59	4·34	95 »
131	243	0·69	4·30	4·27	99 »
132	243	0·37	4·44 »	4·06	92 »
		Summe.	$22 \cdot 96.10^{-6}$	$21 \cdot 87.10^{-6}$	Mitt. **95%**

Dazu ist noch zu bemerken, daß diese Versuchsanordnung die größten Fehlermöglichkeiten hat. Das Versuchsergebnis stimmt also mit demjenigen bei Verwendung von Na_2SO_4-Füllung überein.

Zusammenstellung der Na-Auswanderungsversuche am Thüringer Glas.

Tabelle 5. Versuche am Thüringer Glas.

Tab. Nr.	Versuchszahl	Äquivalent	Alkali, ausgew.	Elektrolytische Leitung
	8	$24 \cdot 39.10^{-6}$	$23 \cdot 41.10^{-6}$	96%
3	9	29·25	28·98	99
4	5	22·99 »	21·87	95 »
Summe..	22	$76\ 63.10^{-6}$	$74 \cdot 26.10^{-6}$	Mittel: **97%**

Durchschnittliches Äquivalent der bisherigen Versuche: $3 \cdot 45.10^{-6}$ Grammäquivalente.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bei drei Kölbchen aus demselben Thüringer Glasrohr zeigten sich Abweichungen (scheinbare Elektronenleitung), die bis zu 40% des Äquivalents gingen und durch Meßungenauigkeiten nicht zu erklären waren. Eine Untersuchung dieser Kölbchen bei verschiedenen Feldstärken ergab, daß die Abweichung bei niederen Feldstärken noch größer wird und daß diese »elektronische« Leitfähigkeit annähernd feldstärkenunabhängig ist. In diesen Fällen scheint also neben der elektrolytischen Leitfähigkeit, die exponentiell ansteigt, eine konstante Elektronenleitfähigkeit einen Teil des Stromtransports zu besorgen. Für niedere Feldstärken hat, wie erwähnt, bereits Königsberger eine ähnliche Ansicht ausgesprochen. Jedenfalls war aber auch hier die bei hohen Feldstärken hinzukommende Leitfähigkeit elektrolytischer Natur.

Na-Auswanderungsversuche am Schott'schen Glas 1447/III mit 10^{-2} norm. Na_2SO_4-Füllung.

Zuführung mit Überführung. Temperatur 52° Anordnung mit Heizung und Zwischengefäß, wie auf p. 6 beschrieben.

Tabelle 6.

Versuch	Kölbchen	Feldstärke	Äquivalent	Alkali, ausgew	in %
159	9	$0 \cdot 64 . 10^6 V/cm$	$8 \cdot 10 . 10^{-6}$	$8 \cdot 10 . 10^{-6}$	100
160	16	0·64	4·55	4·53	100
161	20	0·48	5·81	5·84	100·5
163	30	0·84	3·19	3·17	100
178 [1]	49	0·35	4·21	4·35	102·5
		Summe.	$.25 \cdot 86 . 10^{-6}$	$25 \cdot 99 . 10^{-6}$	M.: **100·5%**

Die kleine Abweichung nach oben ist bei der Methode mit Überführung wegen der Abwesenheit systematischer Fehler ebenso wahrscheinlich wie die nach unten.

Na-Auswanderung am Glas 1447/III mit 10^{-4} norm. $Ba(OH)_2$ als Füllung.

Zuführung direkt durch Pt-Spitze. Außenlösung (Füllung von Becherglas B_2) bei Versuch 187 verdünnte Schwefelsäure, sonst 10^{-4} norm. $Ba(OH)_2$. Temperatur 52°

---

[1] Bei Versuch 178 ist die Füllung 10^{-2} norm. K_2SO_4.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 7.

Versuch	Kölbchen	Feldstärke	Äquivalent	Alkali, ausgew.	in %
164	20	$0 \cdot 55 . 10^6 V/cm$	$4 \cdot 50 . 10^{-6}$	$4 \cdot 49 . 10^{-6}$	100
165	29	0·75	3·93	3·67	94
166	35	0·975	3·64	3·48	96
187 [1]	53	0·71	4·41	4·40	100
		Summe..	$16 \cdot 48 . 10^{-6}$	$16 \cdot 04 . 10^{-6}$	Mittel: **98%**

Zusammenfassung aller Na-Auswanderungsversuche an Glas 1447/III.

Tabelle 8.

Tab. Nr.	Versuchszahl	Äquivalent (summ.)	Alkali, ausgew.	Elektrolytische Leitung
6		$25 \cdot 86 . 10^{-6}$	$25 \cdot 99 . 10^{-6}$	100·5%
	4	16·48	16·04	98 »
Summe.	9	$42 \cdot 34 . 10^{-6}$	$42 \cdot 03 . 10^{-6}$	Mittel: **99%**

Durchschnittliches Äquivalent dieser Versuche: $4 \cdot 7 . 10^{-5}$ *g* Äquivalent. Diese Versuche lassen also schon wegen ihrer größeren durchschnittlichen Äquivalente größere Genauigkeit erwarten als die am Thüringer Glas.

Einwanderungsversuche.

Die Frage, ob Ionen aus wässeriger Lösung in das Glas einwandern können, ist bei der Untersuchung der Natur der Leitfähigkeit nur von mittelbarem Interesse. Denn während die aus dem Glase unter der Einwirkung hoher Feldstärken an die Oberfläche gebrachten Ionen nicht mehr in das Glas zurückdiffundieren können, liegen bei aus wässeriger Lösung an die Glaswand getriebenen Ionen völlig verschiedene Verhältnisse vor. Da in der Lösung nur eine geringe Feldstärke vorhanden ist, die Diffusionsgeschwindigkeiten der Ionen aber verhältnismäßig groß sind, so werden die Vorgänge beim Übergang der Ionen von wässeriger Lösung ins Glas wesentlich durch Vorgänge an der Grenzschichte bestimmt

[1] Da bei den Versuchen, in denen Na_2SO_4-Lösung die Füllung von Kölbchen und Becherglas bildeten, die beobachtete Alkalitätszunahme dadurch hätte gedeutet werden können, daß die Stromleitung nicht durch die Kölbchenwand, sondern durch feine, kapillare Öffnungen erfolgt wäre, wurde bei diesem Versuch das Becherglas B_2 mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Bei einer Leitung durch derlei Öffnungen hätte hier unter allen Umständen nicht eine Vermehrung, sondern nur eine Verminderung der Alkalität durch einwandernde H-Ionen eintreten können. Das Ergebnis des Versuches widerlegt die erwähnte Annahme.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

sein. K. Horovitz[1] hat aus Untersuchungen über die Phasengrenzkräfte geschlossen, daß Silberionen ins Glas einwandern können, was auch von Mulligan bestätigt wurde. Rebbeck und Ferguson l. c. haben die Einwanderung von H-Ionen ins Glas untersucht. Die im folgenden angeführten Ioneneinwanderungsversuche sind bisher nur orientierender Natur. Es scheint aber schon festzustehen, daß die Na-Einwanderung in das Glas 1447/III mit der Konzentration der vorgelegten Lösung ansteigt.[2]

In der folgenden Tabelle wurde die Na-Einwanderung in Glas dadurch konstatiert, daß bei der Anordnung »ohne Überführung« (Fig. 5) bei umgekehrter Stromrichtung die durch das Auswandern der Na-Ionen aus der Lösung hervorgebrachte Aziditätszunahme gemessen wurde. Der Säuregehalt der als Anode verwendeten Na_2SO_4-Lösungen der angeführten Na-Ionenkonzentration nahm dadurch im Verlaufe der Versuche zu.[2]

Na-Einwanderungsversuche an Glas 1447/III aus schwach sauren Na_2SO_4-Lösungen verschiedener Konzentration.

Tabelle 9.

Versuch	Kölbchen	Normalität	Feldstärke V/*cm*	Äquivalent *g*	Na-Einwanderung	Mittel
172	40	10^{-3}	$0 \cdot 59 . 10^6$	$4 \cdot 53 . 10^{-6}$	47·5%	49%
173	40	10^{-3}	0·59	4·50	50·5 »	
156	8	10^{-2}	0·47	4·36	61	66%
158	8	10^{-2}	0·47	4·16	71	
167	8	10^{-1}	0·47	4·52	86	85·5%
168	8	10^{-1}	0·47	4·48	85	
169	8	1 norm.	0·47 »	4·42	101	96·7%
171	40		0·59	6·72	92	
188	53		0·57	4·47	97·5 »	

Daß es unter gewissen Bedingungen gelingt, Na-Ionen bei hohen Feldstärken quantitativ in das Glas einzuführen, kann neben den Auswanderungsversuchen als vollgültiger Beweis der elektrolytischen Leitung angesprochen werden. Dadurch ist aber auch eine Widerlegung der Vorstellung gegeben, daß sich das Glas wie ein angreifbares Metall verhält, also Na-Ionen

---

K. Horovitz u. J. Zimmermann, Wien. Ber., Bd. 134, IIa, p. 355, 1925.

[2] Zusatz bei der Korrektur: Die Zahlen der Tabelle 9 gelten nur für die Anordnung »ohne Überführung«. Bei Verwendung de- Anordnung »mit Überführung«, wobei die Alkalität der Lösung zunimmt, ist, wie seither angestellte Versuche ergaben, der Prozentsatz der Einwanderung wesentlich höher. Darüber soll demnächst näher berichtet werden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

durch die entladenen SO_4-Ionen aus dem Glas herausgelöst werden können.

Von den übrigen Versuchen zur Einwanderung von verschiedenen Metallionen aus wässeriger Lösung ins Glas sei nur erwähnt, daß Natrium aus 10^{-2} norm. Na_2SO_4 in gewöhnliches Geräteglas nur zu zirka 20%, K aber überhaupt nicht einzuwandern scheint. Dagegen wandert K aus 10^{-2} norm. K_2SO_4 in Glas 1447/III in beträchtlichem Ausmaße, Barium in dieses Glas nicht ein.

Bildung einer Na-armen Schicht am Thüringer Glas und deren Regenerierung.

Die Bildung Na-armer Schichten an der Anodenseite des erwärmten Glases hat schon Warburg[1] gefunden und daraus geschlossen, daß die elektrolytische Leitung hauptsächlich durch Na-Ionen erfolgt, während das Anion nicht wandert. Le Blanc und Kerschbaum[2] haben durch Umkehrung der Stromrichtung diese Schicht regenerieren können, auch A. Güntherschulze[3] hat diese Erscheinung untersucht. Liegen bei der Stromleitung bei hohen Feldstärken und Zimmertemperatur ähnliche Verhältnisse vor wie bei hohen Temperaturen und niederen Feldstärken, so muß sich also auch hier eine ähnliche Erscheinung zeigen. Voraussetzung ist, daß während der Vorbehandlung, wo das Glas Kathode ist, eine unlösliche Anode verwendet wird. Das leistet bei Thüringer Glas eine Anode aus 10^{-2} norm. K_2SO_4 insofern, als keine Alkaliionen an die Stelle der Na-Ionen aus der Anodenschicht des Glases treten können (weil das K nicht einwandert).

Nach Vorbehandlung mit 10^{-2} norm. K_2SO_4 als Anode müßte also bei Umkehrung der Stromrichtung keine Alkaliionenauswanderung konstatierbar sein. Dies tritt tatsächlich auch bei hohen Feldstärken ein und es zeigt sich auch die von Le Blanc gefundene Regenerierung als ausführbar: Läßt man den Strom weiter längere Zeit in dieser Richtung fließen, so wandern wieder Na-Ionen, schließlich fast quantitativ, aus. Bei Thüringer Glas tritt ähnliches bei Verwendung von 10^{-2} norm. Na_2SO_4 ein: die zirka 20% eingewanderten Na-Ionen wandern in diesem Falle wieder aus. Dies ist bei Versuch 4, Tabelle 10, der Fall. Die Auswanderung wurde mit 10^{-2} norm. Na_2SO_4 als Füllung und mit Überführung gemessen. Die mit »Vorbehandlung« bezeichneten Versuche wurden mit 10^{-2} norm. K_2SO_4 als Anode angestellt, nur Versuch 148 mit 10^{-2} norm. Na_2SO_4.

Versuch 1 und 2 zeigen die Erzeugung, Versuch 3 die Regenerierung einer Na-armen Schicht bei hohen Feldstärken. Daß

---

[1] E. Warburg, Wied. Ann., Bd. 21, p. 622, 1884.

[2] K. Le Blanc und F Kerschaum, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 468, 1910.

[3] A. Güntherschulze. Ann. d. Phys., Bd. 37, p. 435. 1912.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

im Versuch 4 von Anfang an 28% Na auswandern ist erklärlich, weil ja aus 10^{-2} norm. Na_2SO_4 als Anode Na ins Thüringer Glas in einem Ausmaß von etwa 20% einwandert. Die fast vollständige

Tabelle 10.

Bildung einer Na-armen Schicht durch Vorbehandlung mit K_2SO_4-Lösung als Anode.

Versuch	Kölbchen	Feldstärke	Äquivalent	Alkali, ausgewandert	
133	246	$0 \cdot 84 . 10^6 V/cm$	$3 \cdot 06 . 10^{-6} g$ Äqu.	Vorbeh.	Versuch
135	246	0·84	1	0%	
146	250	0·40	6·07	Vorbeh.	Versuch 2
147	250	0·82	1·53	0%	
140	249	0·44	6·15	Vorbeh.	Versuch 3
141	249	0·82	1·91	0%	
142	249	0·82	2·29	56%	
148	253	0·33	3·48	Vorbeh. m. Na_2SO_4	Ver 4
149	253	0·66	2·04	28%	
150	253	0·33	5·08	80%	

Regenerierung dürfte hier am Ende des Versuches 150 schon eingetreten gewesen sein.

Es sei hier noch bemerkt, daß diese Erscheinung weder mit der Annahme einer metallischen Leitung bei löslicher Elektrode, noch einer Leitung durch feine Poren erklärbar ist.

Es wurden ferner Versuche über die H-Ionen-Einwanderung in Thüringer Glas gemacht. Ihr Ergebnis steht im Einklang mit den Versuchen von Rebbeck und Ferguson, die eine H-Ionen-Einwanderung ins Glas für wahrscheinlich halten. Elektrolysiert man ein kleines Glaskölbchen mit Schwefelsäurefüllung so, daß das Glas Kathode ist, so wäre bei metallischer Leitung des Glases zu erwarten, daß sich die entladenen H-Ionen als Gas abscheiden. Dies trat aber auch dann nicht in beträchtlichem Ausmaße ein, wenn bei einem Kölbcheninhalt von weniger als 10 cm^3 und einer Temperatur von 84° eine Elektrizitätsmenge durch das Glas ging, die 1250 cm^3 H-Gas äquivalent war. Da diese Menge von der Flüssigkeit unmöglich hätte absorbiert werden können, muß man annehmen, daß der entwickelte Wasserstoff vom Glas in irgendeiner Form aufgenommen worden ist. Füllt man jetzt dasselbe Kölbchen mit $CaCl_2$-Lösung, die durch Lakmus gefärbt ist, und kehrt die Stromrichtung um, so gibt sich die Wiederauswanderung des im Glas vorhandenen Wasserstoffs durch Rotfärbung der Lakmuslösung zu erkennen, das an die Glaswand getriebene Cl-Ion vereinigt sich

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

jetzt mit dem H zu HCl. Das weist darauf hin, daß der vom Glas aufgenommene Wasserstoff in wanderungsfähiger Form vorhanden ist. Die Rotfärbung ist aber zugleich ein Beweis dafür, daß in der wie oben beschrieben vorbehandelten Na-armen Schichte keine metallische Leitung auftritt, denn bei dieser würde, wie Kontrollversuche mit analog geformten Platinblechen zeigten, das entstehende Chlorgas die Lakmuslösung in kurzer Zeit bleichen.

Bemerkenswert ist, daß die vorbeschriebenen Beobachtungen in genau gleicher Weise auch gemacht werden können, wenn an Stelle der Schwefelsäure 1 norm. $Ba(OH)_2$ die Anode bei der Vorbehandlung bildet. Man hat also Grund zu der Annahme, daß hier an Stelle von Ba-Ionen, die nicht einwandern können, H-Ionen, die in der Lösung in äußerst geringer Konzentration vorhanden sind, ins Glas einwandern.

Diskussion der Ergebnisse.

Auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse kann gesagt werden, daß das Glas auch bei hohen Feldstärken und wesentlich vergrößerter Leitfähigkeit innerhalb der bei den Versuchen tolerierten Meßgenauigkeit von $\pm 5\%$ bei Zimmertemperatur elektrolytisch leitet.[1] In einer Reihe von Fällen war die Leitfähigkeit auf das Zehnfache gesteigert, bei den Versuchen 57, 151 und 152 war diese Leitfähigkeitsteigerung das zwanzigfache und mehr der auf Null extrapolierten Leitfähigkeit. Diese Versuche mit besonders hoher Feldstärke zeigten immer rein elektrolytische Leitung.

Aber die Versuche geben auch Aufschluß über die Natur der Leitung in Glas bei niederen Feldstärken und Zimmertemperatur, welche bisher nur bei Temperaturen von 300° und mehr untersucht worden war. Eine Reihe von Versuchen (178, 161, 164, 123) wurden bei Feldstärken unternommen, bei denen die Leitfähigkeit nur auf das Zwei- bis Dreifache erhöht ist. Wäre hier die gewöhnliche (auf die Feldstärke Null extrapolierte) Leitfähigkeit elektronisch gewesen, so hätte sich das durch eine 30- bis 50prozentige Abweichung bemerkbar gemacht, was aber bei den Versuchen nicht eintraf.

Daraus folgt, daß auch die Leitung bei niederen Feldstärken elektrolytisch ist.

Über die chemische Natur der aus dem Glase auswandernden Metallionen kann aus den Versuchen keine sichere Folgerung gezogen werden. Die gewöhnlich im Glase vorkommenden Metallionen (Alkali, Erdalkali, dann Zn, Al, As, Pb, Mg etc.) bilden neutrale Sulfate. Auch bei Füllung des Kölbchens mit Lauge ist

[1] Diejenigen Kölbchen, bei denen Abweichungen vorkamen, waren alle aus demselben Rohr von gewöhnlichem Geräteglas. Da bei den übrigen Versuchen mit Thüringer Glas und insbesondere bei allen mit dem Jenaer Glas 1447/III diese Erscheinungen nicht mehr auftraten, müssen dafür bisher unaufgeklärte, zufällige Umstände verantwortlich gemacht werden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

durch Auswanderung von anderen als Alkalionen keine Abweichung im Titrationsergebnis zu erwarten, weil ja etwa entstehende Na-Zinkate, -Aluminate etc. durch den zugesetzten Säureüberschuß wieder zersetzt werden. Eine Auswanderung von Zink aus dem zinkreichen Glas 1447/III ist also möglich und hätte dieselbe Wirkung hervorgebracht wie eine Na-Auswanderung.

Aus den Na-Einwanderungsversuchen am Glas 1447/III kann gefolgert werden, daß der Anteil der Na-Ionen-Einwanderung im Glas 1447/III mit steigender Konzentration der vorgelegten Na_2SO_4-Lösung steigt, so daß aus 1 norm. Lösung fast quantitative Einwanderung stattfindet. Diese letztere Tatsache kann, wie schon bemerkt, als weiterer Beweis der elektrolytischen Leitung bei hohen Feldstärken betrachtet werden. Die ersterwähnte Beobachtung steht in Zusammenhang mit den Versuchsergebnissen von Horovitz,[1] Horovitz und Zimmermann,[2] die fanden, daß das erwähnte Glas erst bei höheren Konzentrationen eine exakte Natriumelektrode gibt; die Abhängigkeit der Einwanderung von der Konzentration der vorgelegten Lösung soll in diesem Zusammenhang noch näher untersucht werden.

Die Versuche, die das Entstehen einer Na armen Schicht auch bei hohen Feldstärken zeigen, sind als Beweis dafür anzusehen, daß die elektrolytische Leitung des Glases bei hohen Feldstärken in analoger Weise (Stromtransport fast ausschließlich durch das Kation) wie bei niederen Feldstärken vor sich geht.

Was schließlich die Versuche über H-Ionen-Einwanderung ins Glas betrifft, so sind sie, wie gesagt, nur als weitere qualitative Stützen der Ergebnisse von Rebbek und Ferguson zu werten, wodurch deren Annahme der H-Ionen-Einwanderung ins Glas an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Aus dem Umstand, daß aus $Ba(OH)_2$-Lösung, aus der das Kation nicht einwandern kann, H-Ionen einzuwandern scheinen, kann man vielleicht schließen, daß dies in allen Fällen eintritt, wenn das Kation nicht quantitativ aus wässeriger Lösung in das Glas einwandert.

Die Einwanderungsversuche wären also vielleicht in der Weise zu deuten, daß an der Glaskathode Metall- und H-Ionen zu gleicher Zeit einwandern; der Prozentanteil der beiden Ionenarten an der Einwanderung wäre dann abhängig von der Art und der Konzentration der vorgelegten Lösung.

Aus dem oben Angeführten ergibt sich folgende Erklärung des im Anfang beschriebenen Versuches von Poole: Ist das Glas Kathode, so wandern zwar keine Ca-, wohl aber H-Ionen ins Glas; die OH-Ionen-Konzentration nimmt zu, das Phenolphthalein zeigt Rotfärbung. Bei Umkehrung des Stromes wandern die eingewanderten H-Ionen wieder aus, bilden HCl und entfärben so die

---

[1] K. Horovitz, Zeitschr. f. Phys., Bd. 15, Heft 6, p. 369, 1923.

[2] und J. Zimmermann, Wiener Ber., Bd. 134, IIa, p. 355, 1925.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Lösung. Der ganze von Poole richtig beobachtete Vorgang ist also im Gegensatz zu Poole's Deutung ein Beweis für die elektrolytische Natur der Leitung des Glases bei hohen Feldstärken.

Zusammenfassung.

1. Die Leitfähigkeit des gewöhnlichen Geräteglases und des Schott'schen Glases 1447/III wird bei den Temperaturen von 20° und 52° C. und bei hohen Feldstärken untersucht, bei denen die Leitfähigkeit wesentlich erhöht ist. Die Leitung erweist sich als rein elektrolytisch.

2. Der Nachweis wird in der Weise geführt, daß die Gültigkeit des Faraday'schen Gesetzes an der Menge der aus dem Glase in die wässerige Lösung auswandernden Metallionen durch Titration mit 10^{-3} norm. Säure und Jodeosin als Indikator geprüft wird; dabei wird ein auf dieser Methode beruhendes Coulombmeter von großer Genauigkeit benützt.

3. Durch Vorbehandlung mit 10^{-2} norm. K_2SO_4-Lösung als Anode kann bei Thüringer Glas eine Schichte erzeugt werden, aus der bei Umkehrung der Stromrichtung kein Alkali auswandert. Nach längerem Stromdurchgang in dieser Richtung nimmt die Na-Auswanderung wieder zu, so daß der frühere Zustand der quantitativen Na-Auswanderung fast vollständig erreicht werden kann.

4. Der Prozentsatz der Na-Ioneneinwanderung aus Na_2SO_4-Lösung in das Glas 1447/III wächst mit steigender Konzentration der vorgelegten Lösung. Aus 1 norm. Na_2SO_4-Lösung wandern Na-Ionen annähernd quantitativ entsprechend dem Faraday'schen Gesetz ein.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1927

Band/Volume: 136_2a

Autor(en)/Author(s): Quittner Franz

Artikel/Article: Die elektrolytische Leitfähigkeit des Glases bei hohen Feldstärken. 151-173