Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen. Nr. 26.

Wie findet man den Grenzwert des molaren Leitvermögens starker Elektrolyte?

Von RICHARD LORENZ.

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

Bisher verfuhr man in folgender Weise:

1. Entweder man benutzte die OSTWALD-WALDEN-BREDIGSche Additionsregel (O-W-B-Regel). Zu jedem, der bei verschiedenen Konzentrationen (Verdünnungen) gemessenen Werte des molaren Leitvermögens μ wird eine Größe Δ addiert, wodurch μ_0 , der Grenzwert erhalten wird.

$$\mu + \Delta = \mu_0$$

Die Werte von Δ findet man in Tabellen angegeben.

2. Oder man verwendete die Methode von KOHLRAUSCH. Die gemessenen Werte des molaren Leitvermögens werden als Funktion der Quadratwurzel oder der dritten Wurzel aus der Konzentration aufgetragen. Hierbei werden in dem einen oder dem anderen Falle in erster Annäherung gerade Linien erhalten, die man mit dem Lineal bis zum Schnittpunkt mit der Ordinatenachse verlängert. Der Schnittpunkt ist der Grenzwert μ_0 .

Man kann dieses Verfahren, dem die Gleichungen zugrunde liegen

$$\mu_0 - \mu = a[S]^{1/2}$$

$$\mu_0 - \mu = b[S]^{1/3}$$

worin a , b Konstanten, $[S]$ die Konzentrationen bedeuten, auch rechnerisch durchführen.

Beide Methoden sind empirisch und mit dem Fehler behaftet, daß ihre Ergebnisse bei starken Elektrolyten nicht übereinstimmen.¹⁾

Im Folgenden wird eine Methode angegeben, die auf der Grundlage der Anwendung der von PAUL HERTZ²⁾ entwickelten Theorie des Ionenleitvermögens auf das Leitvermögen der Salze beruht. Die Untersuchungen³⁾ haben die Berechtigung der Verwendung dieser Theorie von Konzentrationen von etwa $1/20$ bis $1/2048$ in solcher Weise ergeben, daß es erlaubt sein muß, mit ihrer Hilfe den Grenzwert μ_0 abzuleiten.

Das Leitvermögen eines Einzelions wird durch die Gleichung

$$B(\lambda_0 - \lambda) = \psi(\omega) \quad (1)$$

dargestellt, worin B eine Konstante und $\psi(\omega)$ eine Funktion der Größe ω bedeutet. Diese Größe ist

$$\omega = A[S]^{1/2}$$

Hierin bedeutet $[S]$ die Konzentration und A eine Konstante. Bezeichnet man der Einfachheit halber $[S]^{1/2} = C$, so wird

$$\omega = AC \quad (2)$$

Die Funktion $\psi(\omega)$ ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\psi(\omega) = w^3 \left\{ \left[\frac{\pi}{2} - Si(\omega) \right]^2 + [Ci(\omega)]^2 \right\} \quad (3)$$

worin Si und Ci den Integralsinus und den Integralkosinus, also die Ausdrücke

$$Si(\omega) = \int_0^\omega \frac{\sin \omega}{\omega} d\omega \quad \text{und} \quad Ci(\omega) = \int_0^\omega \frac{\cos \omega}{\omega} d\omega$$

bedeuten.

Man kann diese Gleichungen auch rechnerisch bewältigen. Bei genaueren Bestimmungen oder einer Prüfung der Theorie ist dies erforderlich, jedoch läßt sich eine graphische Methode angeben, welche μ_0 mit völlig genügender Genauigkeit sehr einfach zu finden

¹⁾ RICHARD LORENZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 108 (1919) 81; 108 (1919) 191.

²⁾ PAUL HERTZ, *Annalen der Physik* [4] 37 (1912) 37.

³⁾ RICHARD LORENZ und PH. OSSWALD, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 114 (1920), 209; RICHARD LORENZ und W. NEU, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 116 (1921), 45; RICHARD LORENZ und W. MICHAEL, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 116 (1921), 161.

erlaubt. Sie beruht auf gewissen in der Theorie enthaltenen Eigentümlichkeiten der sog. „universellen Kurve des Leitvermögens“, die sich kurz in folgender Weise wiedergeben lassen. Die experimentell gemessenen Werte des molaren Leitvermögens μ , die mit dem Ionenleitvermögen λ der Theorie identifiziert werden dürfen, können mit den zugehörigen Werten der dritten Wurzel aus den Konzentrationen (C) multipliziert, mittels der Konstanten B und A so transformiert werden, daß sie für alle starken Elektrolyte auf ein und dieselbe universelle Kurve zu liegen kommen. Ist aber diese Transformation gegeben, so ist auch μ_0 für den einzelnen Fall bestimmt.

Fig. 1.

Zur Veranschaulichung ist in Fig. 1 die Kurve des universellen Leitvermögens gezeichnet (ausgezogene Linie). Als Beispiel ist eine Reihe von Transformationen bei verschiedenen Verdünnungen gemessener Leitfähigkeitswerte ausgeführt und mit Kreuzchen und Ringelchen eingezeichnet. Die eingetragenen transformierten Beobachtungen liegen, wie ersichtlich, auf der universellen Kurve.¹⁾ Diese universelle Kurve ist die Funktion $\psi(\omega)$ und es bedeutet daher in der Figur die Abszisse ω , während auf der Ordinate $\psi(\omega)$ auf-

¹⁾ Sie beziehen sich auf Natriumacetat bei zwei verschiedenen Temperaturen und sehr verschiedenen Konzentrationen und sind der S. 210 erwähnten Arbeit von LORENZ und OSSWALD entnommen.

getragen ist. Die Werte von $\psi(\omega)$ sind nach Gl. (3) berechnet. Da aber andererseits ω durch Gl. (2), und $\psi(\omega)$ durch Gl. (1) bestimmt ist, so bedeutet in dieser Figur (1) natürlich die Abszisse auch A/C , während die Ordinate gleichzeitig auch $B(\lambda_0 - \lambda)$ oder für unseren Fall $B(\mu_0 - \mu)$ bedeutet. Sehen wir uns nun diese $\psi(\omega)$ -Kurve auf Fig. 1 etwas genauer an. Zunächst läuft sie vom Nullpunkt des Koordinatensystems sehr nahe an der Abszisse. Dann krümmt sie sich aufwärts und erreicht schließlich unter einem Winkel von annähernd einem halben Rechten eine konstante Neigung, mit der sie geradlinig nach oben läuft. Die genaue Theorie lehrt, daß dieses „geradlinige“ Stück in Wirklichkeit wellenförmig hin und her gebogen ist, aber diese Schwingungen um die Gerade sind so geringfügig, daß sie in dem Maßstabe von Fig. 1 nicht mehr gezeichnet werden können. Es läßt sich weiter berechnen, daß die wellenförmigen Biegungen des „geradlinigen“ Teiles der universellen Kurve innerhalb der Versuchsfehler der Leitfähigkeitsbestimmungen fallen, wenn die Messungen so ausgeführt werden, wie dies im allgemeinen üblich ist. Nur bei Ausführung äußerst genauer Bestimmungen treten diese Wellen hervor. Man darf also dieses „geradlinige“ Stück für gewöhnlich wie eine wirkliche Gerade behandeln. Seine Neigung hängt — im wesentlichen — von dem Quotienten $\frac{A}{B}$ ab.

Nunmehr soll im Gegensatz zur universellen Kurve eine Leitfähigkeitskurve betrachtet werden, wie sie direkt aus den Messungen gezeichnet werden kann. Diese hat die Gestalt, wie sie in Fig. 2 (schematisch) wiedergegeben ist. Auf dieser Figur bedeutet die Abszisse die Werte von $C = [S]^{1/2}$, die Ordinate die dazugehörigen gemessenen Werte von μ (die mit λ der Theorie identifiziert werden dürfen). Es sind also in dieser Figur die Ergebnisse der Messungen in Gestalt der Kurve: Leitvermögen als Funktion der dritten Wurzel aus den zugehörigen Konzentrationen aufgetragen. Auch an dieser Kurve können wir einen geraden Teil und einen gekrümmten Teil wahrnehmen. Der gerade Teil ist in der Figur ausgezogen, der gekrümmte Teil mit Kreuzchen und Punkten bezeichnet. Hierbei ist angenommen, daß die Kreuzchen noch beobachtete Teile der Kurve darstellen. Da die Beobachtungen sich nicht bis $C = 0$ bzw. $[S]^{1/2} = 0$ erstrecken, sondern vielleicht nur bis $1/2048$ durchgeführt sind, so ist der punktiert gezeichnete Teil der Kurve unbekannt. Er läuft auf der Ordinatenachse in den Grenz-

wert $\mu_0(\lambda_0)$ aus. Würden wir ihn beobachten können, so wäre die Angabe eines Extrapolationsverfahrens überflüssig.

Die Theorie ergibt nun, daß die einzelnen Punkte der Kurve von Fig. 2 mittels zweier Faktoren A und B und einer Spiegelung auf die universelle Leitfähigkeitskurve der Fig. 1 transformiert werden können.¹⁾ Multipliziert man die einzelnen Abszissenwerte der beobachteten Leitfähigkeitskurve Fig. 2 mit dem Quotienten $\frac{A}{B}$, so erhält man zwar noch nicht die universelle Kurve Fig. 1, wohl aber eine ihr geometrisch ähnliche, welche lediglich in einem anderen

Fig. 2.

Maßstabe gezeichnet erscheint als diese, nämlich vergrößert oder verkleinert. Es ist dann, um die Transformation wirklich durchzuführen, nur noch erforderlich, alle Punkte dieser Zwischenkurve mit der Größe B sowohl bezüglich der Abszissen, als auch der Ordinaten zu multiplizieren, um die universelle Kurve (Fig. 1) im Spiegelbild zu bekommen.

Angenommen, wir wären von vornherein im Besitze der zur Transformation notwendigen Zahlenwerte von A und B , so könnten wir zunächst die beobachteten Punkte der Leitfähigkeitskurve Fig. 2 nach Fig. 1 transformieren. Wir würden uns überzeugen, daß unsere Beobachtungen auf der universellen Kurve liegen, daß wir also einerseits richtig beobachtet haben, daß wir andererseits

¹⁾ Bei dem nachher beschriebenen Verfahren ist die Spiegelung vermieden.

im Besitze von richtigen Werten von A und B waren und daß unser Elektrolyt in der Tat den Gesetzen der universellen Leitfähigkeitskurve folgt und nicht etwa irgendeine unerwartete Unregelmäßigkeit aufweist. Trifft dies alles zu, so wären wir dann imstande, umgekehrt mit Hilfe der Konstanten A und B aus der universellen Kurve Fig. 1 den nicht gemessenen Teil der Fig. 2 (punktierte Fortsetzung des ausgezogenen Teiles) zurück zu transformieren und somit würden wir dann den Grenzwert $\mu_0(\lambda_0)$ auf Fig. 2 erreichen können.

Auf diesen Überlegungen beruht die neue graphische Methode. Sie ist nämlich so eingerichtet, daß die Konstanten A und B während der Transformation ermittelt werden können. Sie wird nunmehr beschrieben.

Das Verfahren.

Das Verfahren zur Auffindung des Grenzwertes des Leitvermögens starker Elektrolyte ist folgendes:

1. Nachdem man die Messungen des molaren Leitvermögens μ bei verschiedenen Konzentrationen (Verdünnungen) beendet hat, trägt man die Beobachtungen in ein gewöhnliches Koordinatenpapier mit Millimereinteilung ein, und zwar in der Weise, daß man als Abszissen die dritten Wurzeln aus den Konzentrationen wählt. Bei den Messungen kann man zunächst das übliche OSTWALDSche Verdünnungsschema 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1024, 2048 Liter pro Mol zugrunde legen. Für das Einzeichnen dient folgende Tabelle:

Tabelle 1.

$1/[S]$	C	$1/[S]$	C	$1/[S]$	C
8	0,5000	64	0,2500	512	0,1250
16	0,3968	128	0,1984	1024	0,0992
32	0,3150	256	0,1575	2048	0,07875

Es sei hier schon gleich darauf hingewiesen, daß es sehr notwendig ist, die Messungen bis $1/_{2048}$ fortzusetzen. Für das Zeichnen empfiehlt es sich, als Maßeinheit für die μ -Achse (Ordinate) 1 cm, für die C -Achse (Abszisse) 50 cm zu wählen. Wenn das auf diese Zeichnung nachher aufzulegende durchsichtige Papier — von dem weiter unten die Rede ist — käuflich bezogen wird, so müssen diese Maßstäbe eingehalten werden.

Selbstverständlich ist man bei Ausführung der Beobachtungen nicht an das OSTWALDSche Verdünnungsschema gebunden, man kann auch irgendwelche andere Konzentrationen (Verdünnungen) wählen.

Wenn man auf diese Weise die Zeichnung der Beobachtungen fertig hat, so wird man ein Bild vor sich haben, das ungefähr wie Fig. 2 aussieht.

Das hier Gesagte sei an einem Beispiel erläutert.

Beispiel. Bei CH_3COONa entsprechen sich (für 18°) die Werte

Beobachtung			Berechnung	Zeichnung	
$[S]$	C	μ	Abszisse	Abszisse in cm	Ordinate in cm
0,1	0,464	62,14	$0,464 \times 50 =$	32,2	62,14
0,008	0,200	71,85	$0,200 \times 50 =$	10,0	71,85

In dieser Weise werden die zu zeichnenden Werte aus dem Beobachtungsprotokoll berechnet und dann gezeichnet.

Wählt man für die Zeichnung das bekannte Millimeterpapier von SCHLEICHER & SCHÜLL (Skizzenblock 26×20 cm), so rechnet man die Abszisse vom Nullpunkt an. Für $[S] = \frac{1}{8}$ ist $C = 0,5$ und die Abszisse also $0,5 \times 50 = 25$ cm. Hingegen muß man die Ordinate vom niedrigsten vorkommenden Werte des Leitvermögens ab rechnen. Angenommen, wir hätten, wie in obigem Beispiel bis $[S] = \frac{1}{10}$ beobachtet, wobei wir also $\mu = 62,14$ finden, so wird man mit der μ -Achse bei dem Werte 60 beginnen. Der Grenzwert, den wir hier finden werden, beträgt 76,56. Mithin ist der Bedarf für die Ordinate 17 cm, während 20 cm auf dem Papier zur Verfügung stehen, was für unsere Zeichnung genügt.

Fig. 3 (Tafel I) stellt eine genau nach Maß angefertigte derartige Zeichnung einer Beobachtungsserie dar. Wegen des Druckformates ist jedoch das Blatt rechts und unten abgeschnitten. Die mit Kreuzchen + bezeichneten Punkte sind die Beobachtungen. Im übrigen ist auf diesem Blatt die sogleich anzuführende Konstruktion verzeichnet.

2. Die soeben erwähnten mit + bezeichneten Punkte liegen, wie aus Fig. 3 ersichtlich, zu einem Teile deutlich auf einer geraden Linie. Man zeichnet durch diesen geraden Teil mittels eines Lineales die Linie QS , die man zum Schnittpunkte S mit der Ordinatenachse

ausieht. Von S geht man auf der Ordinatenachse (μ -Achse) genau um 10,4 cm nach abwärts und fixiert solcherart den Punkt P_1 . Von diesem zieht man eine Parallele zur Abszisse, so daß auf der zuerst gezogenen Geraden QS der Schnittpunkt P_2 zum Vorschein kommt. Jetzt bestimmt man auf der Linie P_1P_2 einen Punkt P_3 . Diesen findet man dadurch, daß er von P_1 im Abstände von genau 10 cm liegen soll. Hierauf verbindet man P_3 durch eine Gerade mit dem Punkte S . Es ist hierdurch erreicht, daß die Linie P_3S den Neigungswinkel der Geraden auf der universellen Leitfähigkeitskurve (Fig. 1) besitzt, wenn auch in spiegelbildlicher Darstellung. Dieser Winkel ist 44° gegen die Ordinate μ , also 46° gegen die Abszisse.

3. Die dritte Arbeit besteht darin, die sämtlichen beobachteten (mit + bezeichneten) Punkte in die Gegend der Geraden P_3S zu transformieren, und zwar nicht nur diejenigen, welche auf der Geraden P_3S liegen, sondern auch die davon abweichenden im oberen gekrümmten Teile der beobachteten Kurve. Um dies auszuführen, verfährt man folgendermaßen. Man bestimmt das Verhältnis der Strecken

$$\frac{P_1P_3}{P_1P_2} = a$$

Die theoretische Berechnung des hier vorgetragenen graphischen Verfahrens ergibt, daß die Größe a die Bedeutung hat:

$$a = \gamma \frac{A}{B}$$

worin AB die oben (S. 211) erwähnten Konstanten sind und γ die Bedeutung hat

$$\gamma = \frac{\text{Maßeinheit der Ordinate}}{\text{Maßeinheit der Abszisse}}.$$

Der Wert von γ ist in unserem Falle

$$\gamma = \frac{1 \text{ cm}}{50 \text{ cm}} = 0,02$$

Im Besitze der Größe a (aus dem Verhältnis der Streckenlängen P_1P_3 zu P_1P_2) multipliziert man nun aus dem Beobachtungsprotokoll die Werte der Abszissen der +-Punkte mit dieser Größe a . Man bildet also der Reihe nach die Ausdrücke

$$Ca = [S]^{1/2} \gamma \frac{A}{B}$$

und trägt diese Punkte mit ihren ursprünglichen Ordinaten (μ -Werte)

in das Koordinatenpapier (Fig. 3) ein, dorthin, wohin sie ihren Werten nach gehören. Das bedeutet auf Figur 3, daß wir die $+$ -Punkte alle um ein gewisses Verhältnis nach links schieben. Die solcherart verschobenen Beobachtungspunkte sind in Fig. 3 mit Ringelchen $\bigcirc$ bezeichnet. Betrachten wir nun die Lage der $\bigcirc$ -Punkte zur Geraden $P_3 S$, so finden wir, daß wiederum eine Reihe von ihnen auf der Geraden $P_3 S$ liegen, wie vorher auf der Geraden $P_2 S$. Ein anderer Teil von ihnen bildet eine Krümmung.

4. Nun folgt die Operation, welche zur Bestimmung des Grenzwertes μ_0 führt. Man nimmt das für diese Maßstäbe mit einer Kurvenschar überzeichnete durchsichtige Papier zur Hand und dreht es so herum, daß die daselbst als ψ -Achse bezeichnete Gerade auf die μ -Achse (Ordinatenachse) unserer Zeichnung (Fig. 3) zu liegen kommt. Weiter sorgt man bei dieser Überdeckung dafür, daß die den ψ -Kurven (auf dem durchsichtigen Papier) gemeinsame Gerade sich mit der $P_3 S$ -Linie deckt, wodurch der Punkt S mit der Spitze der Kurven auf dem durchsichtigen Papier zusammenfällt. Man bemerkt sofort, daß die $\bigcirc$ -Kurve der Unterlage in ihrem gekrümmten Teile mit einer der gekrümmten Kurven auf dem durchsichtigen Papier zusammenfällt. Dort, wo die betreffende gekrümmte Kurve auf dem durchsichtigen Papier in die μ -Achse der Unterlage einmündet, befindet sich der gesuchte Wert von μ_0 , den man auf der Unterlage abliest. Es kommt natürlich vor, daß die gekrümmte Kurve der Unterlage nicht genau mit einer solchen des durchsichtigen Papiers zusammenfällt. In diesem Falle liegt sie aber zwischen zwei solchen. Man findet dann μ_0 leicht durch Interpolation. Zu diesem Zwecke sind auf dem durchsichtigen Papier möglichst viele gekrümmte Kurven gezeichnet.

5. Im Interesse der theoretischen Fortentwicklung der Theorie des Leitvermögens, auf welcher diese Konstruktion beruht, versäume man nicht, außer der Ermittlung des Grenzwertes μ_0 nachträglich noch folgendes auszuführen. An den Enden der Krümmungen der Kurvenachsen auf dem durchsichtigen Papier befindet sich für jede gezeichnete Kurve eine Zahl angegeben. Diese ist nichts anderes, wie die zu der betreffenden Kurve zugehörige B -Konstante. Man lese die Zahl an jener Kurve ab, mittels der man μ_0 bestimmt hat. Liegt μ_0 zwischen zwei solchen Kurven, so liegt auch B dazwischen. Man interpoliert in diesem Falle den B -Wert unter Benutzung der hindurchscheinenden Millimetereinteilung. Hat

man auf diese Weise B ermittelt, so berechnet man nun noch den zu der Beobachtungsreihe gehörenden Wert von A nach der Gleichung

$$A = B \frac{a}{\gamma}$$

Hierauf schreibt man für ein bestimmtes Salz ein Protokoll nach folgendem Schema:

$$\begin{aligned} \text{CH}_3 \cdot \text{COONa} \cdot 18^\circ & \quad \mu_0 = 76,6 \\ & \quad \gamma = 0,02 \\ & \quad a = 0,71 \\ & \quad B = 0,238 \\ & \quad A = 8,47 \end{aligned}$$

In dieser Weise mitgeteilte Angaben über Grenzwerte des Leitvermögens starker Elektrolyte werden in Zukunft von wissenschaftlichem Werte sein.

Die Herstellung der Kurvenschar auf dem Extrapolationspapier.

Das durchsichtige Papier ist für den hier zur Anwendung gekommenen Maßstab $\gamma = 0,02$ käuflich zu haben.¹⁾ Wünscht man das durchsichtige Blatt selbst herzustellen, so hat man die Kurvenschar nach folgender Tabelle 2 zu konstruieren, welche mein

Tabelle 2.

Abzisse																		
B	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5	6	7	8	9	10	12	x
1,0	0,64	0,79	1,14	1,59														2,00
0,8	0,80	0,92	1,24	1,65	2,11													2,50
0,7	0,91	1,03	1,30	1,70	2,14													2,86
0,6	1,07	1,17	1,42	1,77	2,20	2,65												3,33
0,5	1,28	1,36	1,58	1,90	2,28	2,72	3,18											4,00
0,45	1,42	1,49	1,69	2,00	2,36	2,78	3,22	3,69										4,45
0,4	1,60	1,65	1,85	2,13	2,48	2,85	3,30	3,75	4,23									5,00
0,35	1,83	1,89	2,06	2,28	2,60	2,97	3,40	3,83	4,29	4,74								5,72
0,3	2,13		2,32		2,83		3,54		4,40		5,30							6,67
0,25	2,56		2,72		3,16		3,80		4,56		5,44	6,36	7,32					8,00
0,2	3,20		3,80		3,70		4,25		4,95		5,70	6,60	7,50	8,45	9,40			10,00
0,15	4,27		4,33		4,64		5,07		5,67		6,33	7,07	7,94	8,80	9,67	10,60	12,53	13,33

¹⁾ Sonderdrucke dieser Abhandlung sind käuflich bei: Verlagsbuchhandlung Leopold Voss, Leipzig, Dörrienstraße 16. Ein Exemplar des durchsichtigen Papiers mit den aufgedruckten Kurven wird mitgeliefert. Außerdem sind die durchsichtigen Papiere einzeln erhältlich.

Schüler Herr Dr. W. MICHAEL, berechnet hat. In dieser Tabelle sind die Ordinaten und Abszissen vom Schnittpunkte S (linke obere Ecke des Papiers) nach abwärts und nach rechts gerechnet. Die mit x bezeichnete letzte Kolonne gibt die Länge der Abszisse an (nicht die Ordinate) bei welcher die Kurvenkrümmungen in die gemeinsame Gerade einmünden.

Einige allgemeine Bemerkungen.

Die vorstehend beschriebene Methode zur Auffindung des Grenzwertes des molaren Leitvermögens (μ_0) gilt für starke einwertige Elektrolyte, also für anorganische einwertige Salze, (z. B. Li, Na, K, Rb, Cs usw., Chloride, Bromide, Jodide, Nitrate, Chlorate usw.), ferner die Alkalisalze organischer Säuren und die Salze der organischen Basen mit den soeben erwähnten einwertigen anorganischen Säuren. Bisher war es (wegen der O.-W.-B.-Regel) üblich, von den organischen Säuren das Na-Salz, von den Basen das Chlorid zu messen. Diese Beschränkung fällt bei der neuen Grenzwertbestimmung völlig fort. Hingegen können mehrwertige Elektrolyte vorläufig noch nicht eindeutig nach diesem Verfahren behandelt werden. Es bedarf einer besonderen Untersuchung, um auch diese in dem hier angegebenen Sinne zu bewältigen.

Weiter muß die Bemerkung gemacht werden, daß die Theorie sich ursprünglich auf das Ionenleitvermögen λ (Ionenbeweglichkeit) in seiner Abhängigkeit von der Konzentration bezieht, nicht aber auf das Leitvermögen μ der Salze. Die Frage, wie weit man diese beiden Größen identifizieren darf, gipfelt in der Frage der Additivität der universellen Kurven. Die diesbezügliche theoretische Untersuchung¹⁾ hat ergeben, daß die Gleichsetzung glatt erlaubt wäre, wenn die A -Konstante für alle Elektrolyte universell wäre. Die bisherige Erfahrung hat jedoch ergeben, daß dies nur ungefähr der Fall ist. Andererseits ergibt die Theorie, daß ein Spielraum der A -Konstanten an den Ionen von 1:2 für die Additivität zur universellen Kurve noch innerhalb der Beobachtungsfehler fällt. Diese Zusammenhänge bieten vorteilhafterweise einen unmittelbaren Gesichtspunkt darüber, ob sich ein gemessenes Salz normal verhält, und dies ist auch einer der Gründe, weshalb oben empfohlen wurde,

¹⁾ RICHARD LORENZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 113 (1920), 135; RICHARD LORENZ und W. MICHAEL, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 116 (1921), 161.

die A -Konstante stets auszurechnen. Würde sich ein von den bisherigen Erfahrungen zu stark abweichender Wert von A ergeben, so ist irgend etwas an der gemachten Beobachtungsreihe nicht in Ordnung. Entweder sind die Beobachtungen falsch oder das Salz besitzt irgendwelche Eigentümlichkeiten (Zersetzlichkeit, verborgene Mehrwertigkeit u. a.), worauf ein abweichendes Verhalten zurückgeführt werden muß. Ein derartiges, in der Methode selbst liegendes Kriterium ist bisher bei Leitfähigkeitsmessungen ganz unbekannt gewesen und ist ein Vorteil der neuen Methode. Zur Orientierung seien die bisher gefundenen A -Konstanten in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. A -Konstanten.

	t°	T	A	$A T$
$\text{CH}_3 \cdot \text{COONa}$	10	283	15	4245
$\text{CH}_3 \cdot \text{COONa}$	18	291	8,47	2464
$\text{CH}_3 \cdot \text{COONa}$	25	298	8,2	2444
MnO_4^-	18	291	9,18	2657
MnO_4^-	25	298	8,8	2619
BrO_4^-	18	291	9,14	2660
F^-	18	291	9,02	2625
K^-	25	298	13,3	3963
Cl^-	25	298	15,1	4438
Na^-	25	298	10,54	3141
Br^-	25	298	14,7	4381

Hierzu sei bemerkt, daß die A -Konstante von der Temperatur abhängig ist. Hingegen soll der Wert des Produktes AT von der Temperatur unabhängig und völlig konstant sein. Der theoretische Wert ist

$$AT = 5515$$

Er scheint aber niemals völlig erreicht zu werden.

Noch etwas sachgemäßer ist es, die Gleichsetzung $\mu = \lambda$ ganz aufzugeben und in folgender Weise zu verfahren. Hat man beispielsweise ein Alkalisalz einer einwertigen organischen Säure, oder ein Halogensalz einer einwertigen organischen Base bezüglich des molaren Leitvermögens durchgemessen, so bildet man zunächst in dem Versuchsprotokoll die Werte

$$\mu - \lambda_K = v \quad \text{bzw.} \quad \mu - \lambda_A = u$$

wobei λ_K und λ_A die Ionenleitfähigkeiten von Kation und Anion bedeuten, die man der nachfolgenden Tabelle 4 entnimmt. Hierauf führt man oben beschriebene graphische Methode für das neu

zu suchende Ionenleitvermögen v bzw. u durch, und bestimmt für dieses die Grenzwerte v_0 bzw. u_0 , sowie die Konstanten A und B . Wünscht man den Wert von μ_0 wirklich zu ermitteln, so findet man ihn durch Addition von

$$v_0 + \lambda_{K_0} = \mu_0 \quad \text{bzw.} \quad u_0 + \lambda_{A_0} = \mu_0.$$

Diese letztere Art der Gewinnung von μ_0 ist exakt, während die oben beschriebene Extrapolationsmethode von μ_0 unmittelbar aus den Leitfähigkeitswerten einen geringen, praktisch völlig bedeutungslosen Fehler bedingt.

Tabelle 4. Werte der Ionenleitfähigkeiten.

v	C	K'	Na'	Cl'	Br'
32	0,3150	65,69	43,29	70,58	72,67
64	0,2500	67,82	45,17	72,03	74,06
128	0,1988	69,49	46,65	73,17	75,18
256	0,1575	70,80	47,76	74,07	76,05
512	0,1250	71,80	48,63	74,77	76,73
1024	0,0992	72,57	49,26	75,31	77,24
2048	0,07875	73,13	49,71	75,70	77,63
∞	0	74,40	50,69	76,63	78,52

In experimenteller Hinsicht möge noch hervorgehoben werden, daß die neue Methode dem Beobachter während der Versuche unmittelbar gestattet, sich darüber klar zu werden, ob eine genügende Anzahl von Beobachtungen gemacht ist, wenn etwa nach dem Ostwaldschen Verdünnungsschema vorgegangen wurde. Dies erfährt man, indem man schon gleich während der Beobachtungen zeichnet. Es kommt alles darauf an, den geraden Teil der Leitfähigkeitskurve klar zu bekommen, um die Neigung der hindurchziehenden Geraden möglichst wenig frei von Willkür zu erhalten. Weiter kommt es dann bei den geringen Konzentrationen darauf an, den gekrümmten Teil der Leitfähigkeitskurve durch möglichst viele und gute Beobachtungen recht scharf zu charakterisieren, insbesondere wird die Bestimmung $1/_{2048}$ kaum zu umgehen sein, was (sehr zum Nachteil unserer bisherigen Kenntnis des Leitvermögens) leider bisher nicht üblich gewesen ist. Man stelle sich daher sehr gutes Leitfähigkeitswasser her und wiederhole namentlich die letztere Bestimmung mehrere Male.

Die neue Methode der Bestimmung der Grenzwerte des Leitvermögens ist, da sie auf der rationellen Grundlage einer Theorie

(der universellen Leitfähigkeitskurve von P. HERTZ) aufgebaut ist, geeignet, unsere Anschauungen über den Ionenzustand der Elektrolyte ganz wesentlich zu vertiefen. Vielleicht bietet das physikochemische Praktikum eine gute Gelegenheit, an diesem Punkte nicht nur dem Unterrichte zu dienen, sondern gleichzeitig den wissenschaftlichen Fortschritt zu fördern. Insbesondere würde es sich darum handeln, möglichst viele *A*- und *B*-Konstanten möglichst zahlreicher Stoffe, insbesondere von homologen Reihen zutage zu fördern. Ich bitte daher die Fachgenossen, alle guten Bestimmungen möglichst zur Veröffentlichung zu bringen.

Bei der Ausführung der vorstehenden Arbeit hat mich mein früherer Schüler Herr Dr. WILHELM MICHAEL (jetzt Ludwigshafen a. Rh.) in unermüdlicher Weise unterstützt, wofür ihm auch an dieser Stelle bester Dank ausgesprochen sei.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität und des physikalischen Vereins.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Januar 1921.