PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 66.

1. *Die Beweglichkeiten electrischer Ionen in verdünnten wässerigen Lösungen bis zu $\frac{1}{10}$ -normaler Concentration bei 18°; von Friedrich Kohlrausch.*

Regeln oder Tabellen aufzustellen, aus denen das electrische Leitvermögen der Lösungen berechnet werden kann, ist mindestens eine nützliche Aufgabe. Für Leiter niederer Ordnung, sobald man ihre Dissociationsconstante und die Ionenbeweglichkeiten in unendlicher Verdünnung kennt, erscheint die Aufgabe durch die Zurückführung des Leitvermögens auf das Dissociationsgesetz von Ostwald im wesentlichen gelöst. Für die guten Leiter dagegen fehlt bekanntlich der Anschluss an eine Theorie und für sie kann man zur Zeit also nur empirische Tabellen aufzustellen suchen.

Soll nun hierbei etwas anderes herauskommen, als eben die Einzeltabellen der Leitvermögen, so muss man offenbar auf die Beweglichkeiten der beiden Ionen zurückgreifen, die sich in bekannter Weise aus dem Leitvermögen und dem Hittorf'schen Wanderungsverhältniss ableiten. Damit aber diese Arbeit die Uebersicht fördert und nicht selbst auf zahllose Tabellen hinausführt, muss man nach Eigenschaften suchen, welche den Ionen unabhängig von den Einzelumständen erhalten bleiben, und womöglich nach Gruppierungen der Ionen, nach gemeinsamen Eigenschaften des Ganges ihrer Beweglichkeit mit der Concentration.

Es ist vorauszusehen, dass solche empirische allgemeinere Gesichtspunkte, wenn es deren überhaupt giebt, sich auf verdünnte Lösungen beschränken werden.

Leider fehlen nun gerade hier zur empirischen Behandlung der Aufgabe ganz befriedigende sichere Unterlagen. Durch die neueren Beobachtungen von Ueberföhrzahlen in den Ar-

beiten insbesondere der Herren Kuschel¹⁾, Löb und Nernst²⁾, Bein³⁾, Hopfgartner⁴⁾, Kümmell⁵⁾, ist allerdings das Hittorf'sche Material auch für verdünnte Lösungen vielfach ergänzt worden, aber die Zahlen sind gerade in den Fällen, bei welchen Vermuthungen über die Ueberführung sich schwer anstellen lassen, noch nicht frei von Widersprüchen. Das ist wegen der Schwierigkeit dieser Untersuchungen begreiflich, aber es wird dadurch leider einem sicheren Vorgehen theilweise die Grundlage entzogen.

Die beobachteten Leitvermögen sind den Ueberführzahlen an Genauigkeit überlegen; immerhin zeigt sich bei verdünnten Lösungen, ausser der bewussten, die Säuren und Basen betreffenden Lücke, auch an den eigentlichen Salzen, dass es wünschenswerth ist, die Genauigkeit noch weiter zu treiben, um entscheiden zu können, ob manche, als Näherungen zweifellos auftretende Beziehungen nur diese Eigenschaft haben, oder ob ein Theil der Abweichungen in einer Unsicherheit der Beobachtungen begründet ist. Die letztere Frage ist auch theoretisch, bezüglich des Satzes von der unabhängigen Beweglichkeit der Ionen von grosser Bedeutung.

Bis, nach Ausfüllung aller dieser Lücken, die Aufgabe streng gelöst werden kann, dürfte aber eine geraume Zeit vergehen. Der vorliegende Aufsatz stellt sich daher auf den technischen Standpunkt, die Aufgabe erstens mit dem blossen Anspruch auf eine genäherte Gültigkeit der Resultate und ferner unter Verzicht auf theoretische Begründung so gut zu lösen, wie mir das augenblicklich ausführbar erscheint.

Die Aufgabe werde so ausgesprochen. Es sollen Tabellen der Ionenbeweglichkeiten aufgestellt werden, aus denen die Leitvermögen der (verdünnten) Lösungen sich durch Addition ergeben, und zwar unter thunlichster Einschränkung erstens der Anzahl der nöthigen Tabellen und zweitens der Regeln, nach denen diese gebildet werden. Natürlich wird man alle be-

1) Kuschel, Wied. Ann. **13**. p. 289. 1881.

2) Löb u. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**. p. 948. 1888.

3) Bein, Wied. Ann. **46**. p. 29. 1892; Zeitschr. f. physik. Chem. **27**. p. 1. 1898.

4) Hopfgartner, l. c. **25**. p. 115. 1898.

5) Kümmell, Wied. Ann. **64**. p. 655. 1898.

kannten Ueberföhrzahlen zur Ableitung heranziehen; aber auch wo diese nicht zur vollständigen Begründung ausreichen, soll die Aufstellung additiver Tabellen für das Leitvermögen versucht werden. Als entscheidender Gesichtspunkt für die Berechtigung soll nur die praktische Lösung der obigen Aufgabe gelten. Hypothetisch bleibt also das System zu einem Theil. Ein technischer Erfolg aber, grösser als ich erwartet habe, ergibt sich schliesslich, und zwar auf einer unerwartet einfachen Grundlage.

Die Betrachtungen werden sich bis zu Concentrationen von $\frac{1}{20}$ -oder auch $\frac{1}{10}$ -normaler Lösung ausdehnen lassen; für stärkere Gehalte würden die Abweichungen stetig wachsen.

Als Nutzen der Tabellen kann man z. B. anführen, dass sie das bequemste und zum Theil einzige Mittel gewähren, das Leitvermögen zur chemischen Analyse verdünnter Lösungen zu verwenden, etwa zur Bestimmung von Löslichkeiten schwer löslicher Körper; das letztere Bedürfniss hat wohl zu den Betrachtungen die Anregung geliefert.

1. Der Gang der Rechnung.

Anfänge zu der Art des hier befolgten Vorgehens finden sich in einem früheren Aufsätze¹⁾, der den Stoff unter Beschränkung auf einige Fälle mit sicherer Grundlage behandelt. Dieser öfters heranzuziehende Aufsatz wird mit „l. c.“ citirt.

Die Betrachtungen gehen von den wenigen Fällen aus, in denen die verdünnten Lösungen sowohl bezüglich ihres Leitvermögens wie ihrer Ionenwanderung untersucht worden sind und wo man bezüglich der letzteren Grösse mit Wahrscheinlichkeit auf grosse Verdünnungen, in denen ja die Ueberföhrzahlen überhaupt nicht bestimmt worden sind, extrapoliren kann. Sie benutzen weiter den gruppenweise parallelen Gang der Leitvermögen²⁾, dehnen die Annahme desselben auf Gruppen von Ionenbeweglichkeiten aus und versuchen, wie weit man mit der Hypothese kommen kann, *dass dasselbe Ion in verschiedenen Electrolyten bei derselben Concentration dieselbe Beweglichkeit besitzt*. Ich bin mir vollkommen bewusst, dass eine solche Annahme bis jetzt keine theoretische Begründung

1) F. K., Wied. Ann. 50. p. 385. 1893.

2) l. c. p. 400.

hat, ja dass sie vom Standpunkte der Dissociationstheorie als anstössig betrachtet werden wird. Ich weiss aber zur Zeit nichts Besseres an die Stelle zu setzen. Eine Controle der Berechtigung wird erst durch eine sichere Feststellung der Ueberföhrzahlen bei sehr grosser Verdünnung möglich sein.

Hätte der obige Satz über die additive Natur der Beweglichkeiten strenge Gültigkeit und wäre sicheres Material vorhanden, so würde die Entwicklung folgenden einfachen Weg einzuschlagen haben.

Wir betrachten die aus zwei Anionen A und A' und zwei Kationen K und K' herstellbaren vier Electrolyte AK , $A'K$, AK' und $A'K'$. Bei einer bestimmten Aequivalentconcentration von η g-Aequivalenten im Cubikcentimeter seien bekannt die Leitvermögen κ , κ' , κ'' und κ''' und die Aequivalentleitvermögen Λ , Λ' , Λ'' und Λ''' , wobei $\Lambda = \kappa / \eta$, $\Lambda' = \kappa' / \eta$ ist etc. Von dem ersten Electrolyt sei ferner die Ueberföhrzahl n des Anions bekannt.

Nennen wir l_A , $l_{A'}$, l_K und $l_{K'}$ die vier gesuchten Ionenbeweglichkeiten, so hat man zuvörderst:

$$l_A = \Lambda \cdot n \quad \text{und} \quad l_K = \Lambda (1 - n).$$

Für $l_{A'}$ und $l_{K'}$ braucht man keine Ueberföhrzahlen mehr, sondern nur die Leitvermögen der Electrolyte $A'K$ und $A'K'$, denn man hat sofort $l_{A'} = l_A + \Lambda' - \Lambda$ und $l_{K'} = l_K + \Lambda' - \Lambda$.

Das vierte Leitvermögen liefert nur die Probe

$$\Lambda''' = l_{A'} + l_{K'}$$

für den postulirten Satz. Ebensolche Proben liefern die anderen Ueberföhrzahlen.

Als Einheit des Leitvermögens soll das Leitvermögen eines Körpers dienen, dessen Centimeterwürfel den Widerstand 1 Ohm hat¹⁾, die Concentrationen sollen, wie gesagt, nach Grammäquivalenten im Cubikcentimeter gezählt werden.

Leitvermögen von Lösungen bis zu grossen Verdünnungen sind in grösserer Anzahl nur für 18° beobachtet. Dement-

1) Ueber die Grundlagen der Umrechnung der alten Angaben von Quecksilber auf die obige Einheit vgl. Kohlrausch, Holborn u. Diesselhorst, Wied. Ann. 64. p. 443. 1898. Das umgerechnete Material ist enthalten in Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Electrolyte, erschienen bei Teubner, Leipzig 1898.

sprechend wird das System für 18° aufgestellt, besonders unter Benutzung der Zahlen von Mac Gregory und von Kohlrausch.¹⁾ Einige Ergänzungen werden aus den bei 25° angestellten und so gut wie möglich auf 18° umgerechneten Beobachtungen von Ostwald und Walden gesucht.

2. Die Rechnung für 1×1 -werthige Electrolyte mit KCl und AgNO_3 als Grundlage.

Unter den verdünnten Lösungen kennt man ziemlich sicher (durch Hittorf und Bein) die Ueberföhrzahlen des Chlorkaliums, da anzunehmen ist, dass diese, welche bekanntlich überhaupt mit der Concentration wenig veränderlich sind, von der grössten beobachteten Verdünnung von 100 l/g-Aeq. , d. h. einer Hundertstel-Normallösung an sich nicht mehr merklich ändern. Ich setzte als Ausgangspunkt der Rechnung $\lim n_{\text{Cl}/(\text{Cl} + \text{K})} = 0,506$.

Für einige Concentrationen von 0,0001 bis 0,1 normal verläuft die Rechnung an den Ionen Cl, K, NO_3 und Na nun folgendermaassen:

Concentr. m	= 0,0001	0,001	0,01	0,03	0,05	0,1	$\frac{\text{g-Aeq.}}{\text{Liter}}$
A_{KCl} beob. =	129,5	127,6	122,5	118,3	115,9	111,9	
n_{Cl} „ =	(0,506)	(0,506)	0,506	0,507	0,507	0,508	
l_{Cl} ber. = n. A =	65,53	64,57	61,98	59,98	58,76	56,85	
also l_{K} ber. =	63,97	63,03	60,52	58,32	57,14	55,05	
Ferner A_{NaCl} beob. =	109,7	107,8	102,8	98,3	95,9	92,5	
also l_{Na} =	44,17	43,23	40,82	38,32	37,14	35,65	
A_{KNO_3} beob. =	124,7	122,9	118,1	113,0	110,0	104,4	
also l_{NO_3} =	60,73	59,87	57,58	54,68	52,86	49,35	

Zur Prüfung der Zahlen sollen sie erstens auf NaNO_3 angewandt werden:

A_{NaNO_3} ber. =	104,9	103,1	98,4	93,0	90,0	85,0
beob. =	103,7	101,8	97,1	93,8	91,4	87,4

und zweitens auf die Ueberföhrzahlen n des Chlors in NaCl:

n ber. =	—	—	0,603	—	0,614	0,615
n beob. =	—	—	0,607	—	0,613	0,617

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 161. 1885; — Mac Gregory, ib. 51. p. 126. 1894.

Die Ueberföhrzahlen stimmen fast vollkommen, aber in den Leitvermögen von NaNO_3 (bis 0,05) finden sich Abweichungen bis zu $1\frac{1}{2}$ Proc. Die Resultate müssen also ausgeglichen werden.

Zuvor soll noch aus dem zweiten Beispiel, welches durch die Ueberföhrbestimmungen von Hittorf und Löb und Nernst im Silbernitrat vorliegt, ebenfalls NO_3 bestimmt werden. Ich setzte $\lim n_{(\text{NO}_3/\text{AgNO}_3)} = 0,527$. Die Rechnung lautet:

Concentr. m	= 0,0001	0,001	0,01	0,03	0,05	0,1	$\frac{\text{g-Aequ.}}{\text{Liter}}$
$\mathcal{A}_{\text{AgNO}_3}$ beob.	= 115,5	114,0	108,7	103,3	100,1	94,7	
n_{NO_3} „	= (0,527)	(0,527)	0,527	0,527	0,527	0,526	
l_{NO_3} ber.	= 60,87	60,08	57,28	54,44	52,75	49,81	

Hieraus und aus $\mathcal{A}_{\text{KNO}_3}$, bez. $\mathcal{A}_{\text{NaNO}_3}$ (vgl. p. 789) wird gefunden:

l_{K}	= 63,83	62,82	60,82	58,56	57,25	54,59
l_{Na}	= 42,83	41,72	39,82	39,36	38,65	37,59

Endlich durch Combination letzterer Werthe mit $\mathcal{A}_{\text{KCl}}$ und $\mathcal{A}_{\text{NaCl}}$:

l_{Cl}	= 66,27	65,43	62,33	59,34	57,95	56,11
-----------------	---------	-------	-------	-------	-------	-------

Angenommen, dass weitere Ausgleichungen nicht hinzutreten, würde man also Mittel bilden; unter Beilegung von Gewichten, je nach directerem oder weiterem Weg zum Resultate, erhält man:

Concentr. m	= 0,0001	0,001	0,01	0,03	0,05	0,1	$\frac{\text{g-Aequ.}}{\text{Liter}}$
l_{Cl}	= 65,9	65,0	62,2	59,7	58,4	56,5	
l_{NO_3}	= 60,5	59,7	57,1	54,8	53,2	50,2	
l_{K}	= 63,9	63,0	60,6	58,4	57,2	54,9	
l_{Na}	= 43,5	42,5	40,2	38,8	37,9	36,7	

Nehmen wir, ausser AgNO_3 oben, noch die beobachteten Leitvermögen von LiCl und KJ hinzu, nämlich:

$\mathcal{A}_{\text{LiCl}}$	= 100,7	98,5	93,6	89,2	86,7	82,9
$\mathcal{A}_{\text{KJ}}$	= 130,3	128,8	124,0	120,0	117,9	114,1

so kommt durch Subtraction der obigen Werthe:

l_{Ag}	= 55,0	54,3	51,6	48,5	46,9	44,5
l_{Li}	= 34,8	33,5	31,4	29,5	28,3	26,4
l_{J}	= 66,4	65,8	63,4	61,6	60,7	59,2

Für die endgültige Ausgleichung der Zahlen sind natürlich auch die übrigen Electrolyte in Betracht zu ziehen. Der Weg, den ich bei diesen etwas mühsamen Rechnungen verfolgt habe, interessirt hier nicht; zudem stellte sich im Laufe desselben ein Zusammenhang zwischen allen Ionen in 1×1 -werthigen Salzen heraus, durch den die Rechnung schliesslich bedeutend vereinfacht wurde (§ 3).

Es ist aber noch festzustellen, bis zu welcher Concentration man den Versuch ausdehnen will. Je mehr man sich beschränkt, desto kleiner fallen die Abweichungen aus; man darf aber auch nicht zu weit beschränken, sonst bleibt zu wenig übrig, besonders da nach den grossen Verdünnungen hin die Beobachtungen ungenauer werden. Nun treten meistens bei der $\frac{1}{10}$ -Normallösung stärkere Differenzen hervor, welche die Unsicherheit der Beobachtung übersteigen. Ich werde diese Concentration noch in die Tabellen aufnehmen, will ihr aber keinen Einfluss mehr auf die allgemeinen Erwägungen zuschreiben.

3. Der gleiche Abfall aller Ionenbeweglichkeiten in den Salzen aus zwei einwerthigen Ionen.

Erst im Verfolg der Rechnungen, die ich so, wie an den mitgetheilten Beispielen, rein empirisch ausführte, wurde ich aufmerksam darauf, dass die Ionenbeweglichkeiten aller 1×1 -werthigen Salze¹⁾ das merkwürdige und sehr einfache gemeinsame Verhalten zeigen, auf welches ich bei der Gruppe der Alkalichloride früher bezüglich ihrer Metallionen hinwies: *Der Abfall der Beweglichkeit mit steigender Concentration ist bei allen Ionen ungefähr gleich gross*; die individuellen Abweichungen von einem mittleren Gang sind meistens nicht grösser, als dass sie aus der Unsicherheit der Grundlagen erklärt werden können, die zu ihrer Ableitung gedient haben. Und zwar *unterscheiden sich auch Kationen und Anionen nicht merklich von einander*. In den Beispielen des § 2 beträgt, von 0,0001 an gerechnet bis 0,01 bez. 0,05 der Abfall im Mittel bei den

1) Die Bezeichnung eines Electrolytes, dessen Molecül ein p -werthiges Ion verbunden mit einem q -werthigen enthält, als $p \times q$ -werthig ist natürlich nur durch die Kürze zu rechtfertigen.

vier Kationen 3,35 bez. 6,72, bei den drei Anionen 3,37 bez. 6,83. Die Zuziehung weiterer Salze aus einwerthigen Ionen bestätigt dieses Ergebniss.

Dass die beiden Geschlechter der Ionen sich merklich gleich verhalten, rechnete sich ganz ohne meine Erwartung heraus. Es ist aber bei näherer Ueberlegung wohl nicht so unerwartet, denn man sieht keinen Grund, aus welchem Kationen und Anionen sich diesbezüglich unterscheiden sollen. Die Hindernisse, welche das moleculare Leitvermögen mit wachsender Concentration abnehmen lassen, treffen nach der Auffassung der Dissociationstheorie die beiden Ionen in gleicher Weise. Wenn nun diese Auffassung in gewöhnlicher Form auch nicht zutrifft, indem sie die Abnahme weder ihrer Grösse noch ihrem Gange nach erklärt, so wird die richtige Auffassung des Vorganges doch derjenigen der statischen Dissociationstheorie verwandt sein und kann das gleiche Verhalten von Kationen und Anionen im Gefolge haben.

Auf jeden Fall ist es für den Zweck dieses Aufsatzes angemessen, die hieraus für die Ableitung wie für die Resultate entspringende Vereinfachung festzuhalten, soweit sie Stich hält. Es werden also im Folgenden alle Ionen auf der Grundlage eines gleich grossen Abfalles ihrer Beweglichkeit mit der Concentration behandelt, soweit sich dies als zulässig erweisen wird. Dieser Abfall δ , von der Concentration 0,0001 an gerechnet, beträgt bei der Concentration m g-Aeq./l oder der Verdünnung v l/g-Aeq.¹⁾:

Tabelle 1.

m	v	δ	m	v	δ
0,0001	10000	0,00	0,01	100	3,35
0,0002	5000	0,23	0,02	50	4,62
0,0005	2000	0,55	0,03	33 $\frac{1}{3}$	5,50
0,001	1000	0,93	0,05	20	6,77
0,002	500	1,45	0,1	10	8,82
0,005	200	2,37			

1) Die beiden Fluoride sind erst seit diesen Rechnungen beobachtet worden.

Bemerkt möge gleich werden, dass für OH fast der doppelte und für H etwas mehr als der doppelte Abfall angenommen werden muss als für die übrigen einwerthigen Ionen.¹⁾

4. Extrapolation auf unendliche Verdünnung und Tabelle für einwerthige Ionen.

Die Verdünnung von 10000 l/g-Aequ. ist die stärkste, für welche man beobachtete Leitvermögen noch als einigermaassen zuverlässige Zahlen ansehen kann. Ich war freilich bis zu 100000 gegangen, aber diese ersten Zahlen, obwohl sie sich den anderen noch nahe anschlossen, zeigten Sprünge, welche auf 1 Proc. Unsicherheit schliessen lassen. Auch wegen der nothwendigen Elimination des eigenen Leitvermögens des lösenden Wassers werden sie zweifelhaft. Daher gehe ich hier mit einzelnen Zahlen nicht weiter als bis 10000 oder bis 0,0001 g-Aequ./l.

Immerhin besteht ein Hauptziel darin, die Beweglichkeiten in ∞ Verdünnung zu ermitteln. Dies muss durch Extrapolation geschehen. Um überhaupt eine empirische Grundlage hierfür zu suchen, kann man aus den von mir beobachteten 1 $\times$ 1-werthigen Electrolyten das Mittel nehmen. Man findet dann von der Concentration 0,001 g-Aequ./l nach grösseren Verdünnungen das Aequivalentleitvermögen gewachsen um ΔA

bis	0,00001	0,00002	0,00006	0,0001	0,0002	0,0006	0,001
um $\Delta A =$	2,4	2,3	2,0	1,9	1,5	0,6	0,0

Das Leitvermögen des Wassers war stets abgerechnet. Mit Rücksicht darauf, dass dieses Verfahren die ΔA in äusserster Verdünnung jedenfalls nicht zu gross, wohl aber zu klein ergeben haben kann, mag bei der Extrapolation auf ∞ Verdünnung ihr Zuwachs von 0,001 an für die ganzen Salze zu $\Delta A = 3$

1) Da dem H und OH zugleich eine viel grössere Beweglichkeit zukommt als den übrigen, so liegt der Gedanke nahe, ob man nicht überhaupt die Gefälle der Beweglichkeit bei den beweglicheren Ionen grösser einzuführen versuchen soll. Bei $C_2H_3O_2$ und F würde man hierdurch das Resultat verbessern können (vgl. Anm. p. 814); bei den übrigen Ionen, Li eingeschlossen, lässt sich kein regelmässiger mit der Grösse ihrer Beweglichkeit zusammenhängender Unterschied sicher nachweisen. Von einer Proportionalität des Gefälles mit den Beweglichkeiten, welche man annimmt, wenn man das Gefälle ausschliesslich auf Dissociation zurückführt, ist jedenfalls keine Rede. Vgl. auch l. c. p. 400.

angenommen werden, also für die Ionen selbst $\Delta l = 1,5$. Hiernach wären die Zahlen von Tab. 1 um 0,6 zu vergrössern, um den Abfall der Beweglichkeit der Ionen K, Na etc., Cl, NO₃ etc. von unendlicher Verdünnung an darzustellen.

OH hat im beobachteten Gebiet fast doppeltes, H mehr als doppeltes Gefälle, also werde $\Delta l = 3$ für OH und 4 für H gesetzt. Letztere beiden Zahlen sind aber als blossе Schätzungen anzusehen.

Für den Abfall $-\Delta l$ der Beweglichkeit von ∞ Verdünnung an bis zur Concentration m g-Aequ./l oder bis zur Verdünnung $v = (1/m \text{ l/g-Aequ.})$ wurden demnach für alle einwertigen Ionen (ausser H und OH) die Zahlen gesetzt:

Tabelle 2.

m	v	$-\Delta l$	m	v	$-\Delta l$
0	∞	0,00	0,005	200	2,97
0,0001	10000	0,60	0,01	100	3,95
0,0002	5000	0,83	0,02	50	5,22
0,0005	2000	1,15	0,03	$33\frac{1}{3}$	6,10
0,001	1000	1,53	0,05	20	7,37
0,002	500	2,05	0,1	10	9,42

So entstand die Tab. 3 (folgende Seite), in der aber die Zahlen auf die erste Decimale und bei H und OH auf Ganze abgerundet werden.

Mit Ausnahme von H und OH genügte für jedes Ion ein einziger Werth und die gemeinschaftlichen Zahlen der Tab. 2, um Tab. 3 herzustellen.

Proben auf die Leistungsfähigkeit der Tabelle vgl. §§ 9 u. 10.

5. Ergänzung der Beweglichkeiten einwerthiger Ionen bei 18° aus Beobachtungen bei 25°.

Von den Herren Ostwald, Walden, Boltwood und Bredig ist das Leitvermögen von einwerthigen Salzen für die sechs Concentrationen $\frac{1}{1024}$, $\frac{1}{512}$. . . $\frac{1}{32}$ bei 25° bestimmt worden.¹⁾ Ich habe diese Beobachtungen folgendermaassen

1) Dieselben finden sich, von Hg auf $\text{cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$ umgerechnet, bei Kohlrausch u. Holborn, Das Leitvermögen der Electrolyte. Teubner, Leipzig 1898, in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Beweglichkeiten einwerthiger Ionen.¹⁾

<i>m</i> g-Aequ. Liter		Kationen.						Anionen.						<i>v</i> Liter g-Aequ.	
	K	Na	Li	Rb	NH ₄	Ag	H	Cl	J	F	NO ₃	ClO ₃	C ₂ H ₃ O ₂	OH	
0	65,3	44,4	35,5	67,3	64,2	55,7	318	65,9	66,7	46,1	60,8	55,3	34,5	174	∞
0,0001	64,7	43,8	34,9	66,7	63,6	55,1	316	65,3	66,1	45,5	60,2	54,7	33,9	172	10000
0,0002	64,4	43,6	34,7	66,4	63,4	54,8	316	65,1	65,9	45,3	60,0	54,5	33,7	172	5000
0,0005	64,1	43,3	34,4	66,1	63,0	54,5	315	64,8	65,5	45,0	59,6	54,1	33,3	171	2000
0,001	63,7	42,9	34,0	65,7	62,7	54,1	314	64,4	65,1	44,6	59,3	53,8	33,0	171	1000
0,002	63,2	42,4	33,5	65,2	62,2	53,6	313	63,9	64,6	44,1	58,8	53,3	32,4	170	500
0,005	62,3	41,4	32,6	64,3	61,2	52,7	311	63,0	63,7	43,2	57,8	52,3	31,5	168	200
0,01	61,3	40,5	31,6	63,3	60,2	51,7	310	62,0	62,7	42,2	56,8	51,4	30,5	167	100
0,02	60,0	39,2	30,3	62,0	59,0	50,4	307	60,7	61,5	40,9	55,6	50,1	29,3	165	50
0,03	59,2	38,3	29,4	61,2	58,1	49,6	305	59,8	60,6	40,0	54,7	49,2	28,4	163	33 1/3
0,05	57,9	37,0	28,2	59,9	56,8	48,3	302	58,6	59,3	38,8	53,4	47,9	27,1	161	20
0,1	55,8	35,0	26,1	57,8	54,8	46,2	296	56,5	57,3	36,7	51,4	45,9	25,1	157	10

1) Ueber Rb und F vgl. § 11 dieses Aufsatzes.

zur Aufstellung der Beweglichkeiten der Ionen Rb, Cs, Br, BrO_3 , JO_3 , ClO_4 , JO_4 und der Fettsäureradiale bis zur Capronsäure benutzt.

Es wurde stets aus allen sechs Aequivalentleitvermögen das Mittel genommen; es kommt zunächst darauf an, dieses von 25° auf 18° umzurechnen. Der Mittelwerth entspricht etwa der Concentration 0,0075-normal, man darf deswegen Temperaturcoefficienten anwenden, die für 0,01-normal bestimmt sind. Von den in Betracht kommenden Natriumsalzen der Fettsäure ist von mir das Acetat, von Déguisne das Valerat untersucht worden. Ausserdem hat Arrhenius das Acetat, Propionat und Butyrat untersucht, allerdings zwischen 18 und 35° , aber zum Interpoliren genügt dies.¹⁾ Formiat und Capronat wurden nach dem Gange extrapolirt. Man nahm an

$$\begin{array}{cccccc} \text{NaCHO}_2 & \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 & \text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_2 & \text{NaC}_4\text{H}_7\text{O}_2 & \text{NaC}_5\text{H}_9\text{O}_2 & \text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_2 \\ \frac{1}{\kappa_{18}} \frac{d\kappa}{dt_{22}} = & 0,0248 & 0,0250 & 0,0252 & 0,0254 & 0,0255 & 0,0257 \end{array}$$

Ferner benutzte ich die von mir für einige Hundertstel-Normallösungen (l. c.) und später für RbCl, KF und NaF zwischen 18 und 26° bestimmten Werthe und leitete daraus, unter der Annahme, dass die Ueberführung in KCl mit der Temperatur ungeändert bleibt, den Temperaturcoefficienten der *Ionenbeweglichkeiten* ab. Dabei ergab sich

$$\begin{array}{cccccccccccccc} \text{für} & \text{K} & \text{Na} & \text{Li} & \text{Rb} & \text{NH}_4 & \text{Ag} & \text{Cl} & \text{J} & \text{NO}_3 & \text{ClO}_3 & \text{F} \\ \frac{1}{\kappa_{18}} \frac{d\kappa}{dt_{22}} = & 0,0 & 221 & 256 & 252 & 211 & 230 & 241 & 216 & 215 & 204 & 216 & 242 \end{array}$$

Cs wurde wie Rb angenommen. Für die nicht untersuchten Anionen konnte man die Zahlen nur nach Analogie schätzen und setzte 0,0216 für Br und 0,021 für die übrigen.

Hiermit wurde das oben genannte, für 25° geltende Mittel auf 18° umgerechnet.

Weiter interpolirte man den mittleren Abfall der Beweglichkeiten einwerthiger Ionen von ∞ Verdünnung zu den Con-

1) Déguisne, Dissert., Strassburg 1895; Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. p. 96. 1889; F. K., Wied. Ann. 26. p. 223. 1885. Zusammenstellungen aller genannten Beobachtungen auch in Kohlrausch u. Holborn, Tab. 7.

centrationen des Ostwald'schen Schemas, unter Zugrundelegung von Tab. 2, p. 794. Mit Hülfe einer graphischen Darstellung dieser Zahlen mit $m^{1/2}$ als Abscisse kann dies sehr genau geschehen, weil die Curve fast geradlinig verläuft (vgl. § 6). Für etwaige ähnliche Anwendungen mögen die Zahlen angeführt werden; der Abfall beträgt

Verdünnung = ∞	1024	512	256	128	64	32
Abfall = 0	1,51	2,02	2,66	3,55	4,70	6,20

Das Mittel aus den sechs Zahlen ist 3,44. Das Doppelte desselben 6,88 ist also zu dem vorgenannten Mittel der Aequivalentleitvermögen zu addiren, um Zahlen zu bekommen, welche den Aequivalentleitvermögen entsprechen, die man aus Tab. 3 durch Addition für das betreffende Salz für ∞ Verdünnung erhält.

Zur Probe des Verfahrens sollen die Resultate dieser Rechnung zuerst für die Salze angegeben werden, deren *beide* Ionen sich bereits in Tab. 3 finden.

	KCl	KJ	KF	KNO ₃	KClO ₃	NH ₄ Cl	NaCl	NaJ	NaF
A_{∞} { beob.	130,6	132,4	111,4	125,7	120,3	129,8	110,6	110,7	91,6
18° { ber.	131,2	132,0	111,4	126,1	120,6	130,1	110,3	111,1	90,5
ber.—beob.	+0,6	-0,4	$\pm$	+0,4	+0,3	+0,3	-0,3	+0,4	-1,1

	NaNO ₃	NaClO ₃	NaC ₂ H ₃ O ₂	LiCl	LiJ	LiNO ₃	LiClO ₃	RbCl
A_{∞} { beob.	107,1	99,5	79,9	102,1	101,9	97,4	90,7	133,8
18° { ber.	105,2	99,7	78,9	101,4	102,2	96,3	90,8	133,2
ber.—beob.	-1,9	+0,2	-1,0	-0,7	+0,3	-1,1	+0,1	-0,6

Die Uebereinstimmung ist, ausser bei Natriumnitrat, so gut, wie man nur erwarten kann. Das arithmetisch gewonnene Mittel aus den Differenzen beträgt nur -0,26. Also wird man auch der folgenden Rechnung, welche zur Auffindung noch unbekannter Ionenbeweglichkeiten angestellt wird, einiges Vertrauen schenken dürfen.

Die erste Zeile enthält wieder die aus den Beobachtungen abgeleiteten Aequivalentleitvermögen bei 18° in ∞ Verdünnung, die zweite die Beweglichkeit des bekannten Ions, die dritte, als die Differenz beider, die Beweglichkeit des anderen Ions in ∞ Verdünnung.

	KBr	NaBr	KBrO ₃	KJO ₃	NaJO ₃	KClO ₄	NaClO ₄	NaJO ₄
Λ_{∞} beob. 18° =	132,8	111,9	112,2	100,3	80,3	129,0	109,5	92,7
Ab für K oder Na	65,3	44,4	65,3	65,3	44,4	65,3	44,4	44,4
Bleibt	67,5	67,5	46,9	35,0	35,9	63,7	65,1	48,3
Mittel		67,5	46,9	35,5		64,4		48,3

	CsCl	NaCHO ₂	NaC ₃ H ₅ O ₂	NaC ₄ H ₇ O ₂	NaC ₅ H ₉ O ₂	NaC ₆ H ₁₁ O ₂
Λ_{∞} beob. 18° =	133,7	91,6	76,2	72,7	70,9	69,7
Ab für Cl od. Na	65,9	44,4	44,4	44,4	44,4	44,4
Bleibt	67,8	47,2	31,8	28,3	26,5	25,3

Wo zwei Werthe vorliegen, stimmen sie gut miteinander. Wir erhalten also für die Beweglichkeiten in ∞ Verdünnung bei 18° als Ergänzung der Tab. 3 die Zahlen der Tab. 4.

Tabelle 4.

l_{∞} bei 18°.						
Cs	Br	BrO ₃	JO ₃	ClO ₄	JO ₄	
$l_{\infty} = 67,8$	67,5	46,9	35,5	64,4	48,3	
CHO ₂	C ₂ H ₃ O ₂	C ₃ H ₅ O ₂	C ₄ H ₇ O ₂	C ₅ H ₉ O ₂	C ₆ H ₁₁ O ₂	
$l_{\infty} = 47,2$	35,4	31,8	28,3	26,5	25,3	

Von diesen Zahlen ist, um die Beweglichkeit des Ions bei einer anderen Concentration zu finden, der Abfall der Beweglichkeit bis zu dieser Concentration abzuziehen, welcher sich aus Tab. 2 ergibt.¹⁾

6. Darstellung des Leitvermögens einwerthiger Salze durch eine Formel.

Ich habe früher darauf hingewiesen, dass die Aequivalentleitvermögen sich genähert durch eine lineare Function der Concentration darstellen lassen, wenn man anstatt der räumlichen Concentration m die lineare $m^{1/2}$ nimmt.²⁾ Ebendasselbe gilt nun für die Beweglichkeiten der *einzelnen Ionen* und

1) Die Leitvermögen sind bei HClO₃, NaCl und NaClO₄ Mittelzahlen nach Ostwald und Walden, bei KCl nach Ostwald, Walden und Boltwood, bei RbCl und CsCl nach Bredigu u. Boltwood; Fluoride, Bromate, Jodate und Perjodate sind von Walden, alle übrigen Salze von Ostwald beobachtet. Das Gefälle zwischen der Verdünnung 1024 und 32 kommt bei den von Walden herrührenden Beobachtungen nach thunlichster Reduction von 25° auf 18° dem unserigen nahe, bei Ostwald's Beobachtungen ist es durchschnittlich grösser, auf der ganzen Strecke im Mittel um etwa 6 Proc.

2) F. K., Wied. Ann. 26. p. 201. 1885.

zwar mit grosser Annäherung (vgl. l. c. p. 394). Dies soll hier noch für den mittleren Gang der Ionenbeweglichkeit (Tab. 1, p. 792) nachgewiesen werden.

Der Ausgangspunkt für ∞ Verdünnung war in Tab. 2, um Hypothesen zu vermeiden und um überhaupt eine Grundlage zu gewinnen, im Anschluss an meine *Beobachtungen bei den allergrössten Verdünnungen* geschätzt worden, jetzt soll er aber in der Annahme, dass die Formel bis zu ∞ Verdünnung gelte, als ein durch sie festzulegender Punkt behandelt werden. Das von Arrhenius und mir zuerst gebrauchte Verfahren, bei der Berechnung des Leitvermögens des gelösten Körpers das ursprüngliche Leitvermögen des Wassers von dem gesamten Leitvermögen abzuziehen, führt bei verdünnten Lösungen zu einem Werthe, der bei neutralen Salzen wohl nahe richtig, aber immerhin um einen unbekannten Betrag zu klein sein wird. Im Anschluss an die Versuche, welche angestellt wurden, um die Berechtigung des Verfahrens zu prüfen, sagte ich: „es scheint, dass weniger reines Lösungswasser den Zuwachs des Leitungsvermögens durch die ersten Dosen des Salzes im allgemeinen etwas herunterdrückt. Darnach würde man annehmen müssen, dass absolut reines Wasser das Leitungsvermögen der gelösten Stoffe wohl noch um ein Weniges grösser ergeben haben würde als die unserigen.“ Die Dissociationstheorie hat seitdem Sätze aufgestellt, aus denen diese aus den Versuchen vermuthete Depression im allgemeinen wahrscheinlich wird.¹⁾

Nach der Bestimmung von Heydweiller und mir hat das reine Wasser ein (auf Hg bezogenes) Leitvermögen von $0,04 \cdot 10^{-10}$. Das destillirte Wasser, welches bei meinen Beobachtungen zur Lösung diente, hatte aber durchschnittlich $1,2 \cdot 10^{-10}$, also rührten 97 Proc. seines Leitvermögens von fremden Bestandtheilen her. Bei meiner verdünntesten Lösung betrug der von dem gefundenen Leitvermögen abzurechnende Werth etwa ebensoviel, wie der Rest, der als Leitvermögen des gelösten Körpers angesehen wurde. Wenn hierbei der Zuwachs des Leitvermögens (die Dissociation des Salzes) z. B. um den fünfzigsten Theil des Leitvermögens des Wassers heruntergedrückt worden ist, so würde die erste Ionenbeweglich-

1) Vgl. Arrhenius, Wied. Ann. **30**. p. 51. 1887.

keit um 1, die für $m = 0,001$ gefundene um 0,1 zu klein gefunden worden sein. Diese Möglichkeit kann man nicht in Abrede stellen.

Bezeichnen wir die unbekannte Beweglichkeit eines Ions in ∞ verdünnter Lösung mit l_0 , so soll also die Beweglichkeit l bei der Concentration m dargestellt werden durch

$$l = l_0 - C \cdot m^{1/2} \quad \text{oder} \quad l_0 - l = C \cdot m^{1/2}.$$

Die Grössen δ der Tab. 1 bedeuten, wenn man sie um eine zu bestimmende Constante K , nämlich um den Abfall der Beweglichkeit bis zur Concentration 0,0001 vermehrt, die Grösse $l_0 - l$, also hat man K und C aus der Formel zu bestimmen:

$$l_0 - l = \delta + K = C \cdot m^{1/2}.$$

Man findet mit kleinsten Quadraten aus den Beobachtungen $C = 21,3$ und $K = 1,14$.¹⁾

Vergleicht man die um 1,14 vergrösserten Zahlen der Tab. 1, welche nun also den Abfall $l_0 = l$ von ∞ Verdünnung an bedeuten, mit der Rechnung nach der Formel $l_0 - l = 21,3 \cdot m^{1/2}$, so kommt:

Tabelle 5.

m	$l_0 - l$		ber.-beob.	m	$l_0 - l$		ber.-beob.
	beob.	ber.			beob.	ber.	
0	—	0,00	—	0,005	3,51	3,65	+0,14
0,0001	1,14	0,99	-0,15	0,01	4,49	4,59	+0,10
0,0002	1,37	1,25	-0,12	0,02	5,76	5,79	+0,03
0,0005	1,69	1,69	$\pm$	0,03	6,64	6,62	-0,02
0,001	2,07	2,13	+0,06	0,05	7,91	7,85	-0,06
0,002	2,59	2,69	+0,10	0,1	9,96	9,90	-0,06

Der mittlere Fehler beträgt $\pm 0,10$, also von dem ganzen Gange nur etwa 1 Proc.

Man sieht, dass die Extrapolation nach der Formel für ∞ Verdünnung um 0,5, d. h. durchschnittlich um etwa 1 Proc. grössere Beweglichkeiten giebt, als die empirische Extrapolation auf p. 793. Auf Grundlage der Formel hätte man also die

1) Rechnet man die Concentrationen in Consequenz der für die Werthe Δ angenommenen Einheit nach g-Aequ. im cm^3 anstatt im Liter, so wird C zehnmal grösser, also = 213.

Zahlen der ersten Horizontalreihe in Tab. 3 um 0,5 zu vergrössern, um sie auf den idealen Fall ganz reinen Wassers zu beziehen. Ich trage aber doch Bedenken, dies zu thun. Denn wenn auch der in der Formel ausgedrückte nahe lineare Gang der Beweglichkeit mit der (linearen) Concentration für mittlere Verdünnungen ausser Zweifel steht, so ist damit doch nicht bewiesen, dass er für die alleräussersten Verdünnungen gilt. Ich sehe nämlich keinen rechten Grund, aus welchem die Ostwald'sche Dissociationsformel, wenn sie bei den guten Leitern auch bei den untersuchten Verdünnungen versagt, nicht doch als Grenzformel für den allerersten, bis jetzt unzugänglichen Zustand zutreffen sollte. Ist letzteres aber der Fall, so kann meine Formel nicht bis zu ∞ Verdünnung gelten.

Schliesslich ist der Unterschied von 0,5 ja auch nicht von grosser Bedeutung.

7. Electrolyte aus einwerthigen mit zweiwerthigen Ionen.

Das Aequivalentleitvermögen fällt hier bekanntlich in einer viel steileren Curve ab, als bei den bisher behandelten Electrolyten aus zwei einwerthigen Ionen.¹⁾ Woran dies liegt, mit anderen Worten, ob einem der Ionen oder ob beiden die rasche Abnahme der Beweglichkeit zukommt, kann man nicht von vornherein sagen.

Die Beweglichkeiten würden sich ebenso wie im Früheren berechnen lassen, wenn die experimentellen Grundlagen so wie dort gegeben wären. Unter der Voraussetzung, dass die Beweglichkeit eines Ions durch die Concentration bestimmt ist, würde es ausreichen, wenn, ausser dem Leitvermögen, nur für einen einzigen Körper die Hittorf'schen Wanderungszahlen bekannt wären. Dies ist aber nicht in genügendem Maasse der Fall. Die beobachteten Wanderungszahlen gehen theilweise beträchtlich auseinander und es ist nicht möglich, aus ihnen eine Curve mit einiger Sicherheit zu construiren, selbst wenn man deren Anfangspunkt kennt, was ja in der That der Fall ist. Denn für ∞ Verdünnung kann man, wenn man das Aequivalentleitvermögen A_{∞} extrapolirt, das Ueberführungsverhältniss berechnen, sobald man ausserdem den Satz von der unabhängigen Beweglichkeit der Ionen in ∞ Verdünnung als

1) Vgl. z. B. die Curven bei F. K. in Wied. Ann. 26. Taf. II. 1885.
Ann. d. Chem. u. Phys. N. F. 66.

allgemein gültig annimmt, was nach der Dissociationstheorie doch wohl unbedenklich ist. Λ_{∞} dividirt in die dem Vorigen entnommene Beweglichkeit des einwerthigen Ions giebt ja die Ueberföhrzahl des letzteren. Das Verfahren wird zu leidlich sicheren Resultaten föhren. Aber, wie gesagt, ich habe keinen Weg gefunden, selbst von den so gewonnenen Anfangspunkten aus die unregelmässig liegenden beobachteten Punkte mit einiger verbürgten Annäherung ausgleichend zu behandeln. Aus den von Hittorf, Bein und Hopfgartner beobachteten Ueberföhrungen für BaCl_2 und CaCl_2 (vgl. Tab. 9, p. 818) würde ich etwa folgende Ueberföhrzahlen des Chlors vermuthen:

für	0	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1 - norm. Lösung ($\frac{1}{2}$ Mol.)
$n_{\text{Cl}} =$	(0,535)	0,56	0,565	0,57	0,575	0,585 in BaCl_2
und	(0,55)	0,58	0,59	0,60	0,61	0,64 in CaCl_2

Hierzu die Aequivalentleitvermögen Λ für 18° nach meinen bez. Mac Gregory's Bestimmungen genommen (Tab. 8, p. 812):

$\Lambda =$	107,7	103,3	100,5	96,8	92,2	für BaCl_2
und	103,2	99,1	96,3	92,8	87,9	für CaCl_2

berechnet sich:

$l_{\text{Cl}} =$	60,3	58,4	57,3	55,7	53,9	aus BaCl_2
und	59,8	58,4	57,8	56,6	56,3	aus CaCl_2 .

Von Kümmell liegen Messungen an ZnCl_2 und ZnJ_2 vor, die bis zu Concentrationen von $\frac{1}{40}$ -normal hinabreichen. Hittorf's Zahl für 0,05 hinzugenommen erhält man:

für	0,0025	0,005	0,01	0,05	normale Concentr.
$n_{\text{Cl}} =$	0,583	0,62	0,60	0,71	in ZnCl_2
$n_{\text{J}} =$	0,579	0,586	0,60	0,67	in ZnJ_2

Die Leitvermögen werden dargestellt:

$\Lambda =$	104	101	98	88	für ZnCl_2
und	105	102	99	89	für ZnJ_2 ¹⁾

Hieraus findet sich:

$l_{\text{Cl}} =$	60,6	62,6	58,8	62,5
und $l_{\text{J}} =$	60,8	59,8	59,4	59,6

Eine Vergleichung mit den Zahlen der Tab. 3 lässt ersehen,

1) Die Λ für ZnJ_2 sind nicht beobachtet, sondern um 1 grösser als für ZnCl_2 angenommen, was nach dem Verhalten der Jodide und Chloride zu einander und nach Ostwald und Walden nahe richtig sein wird. — Kümmell's n für ZnBr_2 sind denen für ZnCl_2 nahe gleich.

dass die Abweichungen beider voneinander einige Procente betragen; 3,9 ist die grösste vorkommende Differenz. Um eine Anzahl von Procenten aber sind die Zahlen an sich unsicher.

Weitere Reihen von Ueberföhrzahlen, die bis zu grossen Verdünnungen reichen, sind mir nicht bekannt, ausser an Cadmiumsalzen, die aber aus bekannten Gründen nicht heranzuziehen sind.

Von vereinzelt Concentrationen lasse ich aber die Beispiele nachfolgen. CaN_2O_6 und K_2SO_4 stammen von Hittorf, Li_2SO_4 von Kuschel, die übrigen von Bein.

$\frac{1}{2} \text{SrCl}_2$	0,01	0,05	$\frac{1}{2} \text{BaN}_2\text{O}_6$	0,05	0,1	$\frac{1}{2} \text{CaN}_2\text{O}_6$	0,109
n =	0,560	0,573		0,602			0,618
A_{18}	= 105,4	94,4		88,6	80,8		81,0
l_{Cl}	= 59,0	54,1	l_{NO_3}	53,3	49,9		49,7
$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$	0,028	$\frac{1}{2} \text{Li}_2\text{SO}_4$	0,09	$\frac{1}{2} \text{MgCl}_2$	0,056	0,1	
1 - n =	0,498	1 - n =	0,405	n =	0,615	0,68	
A	= 108,5		69,0		89,0	85,0	
l_{K}	= 54,1	l_{Li}	= 27,8	l_{Cl}	= 54,7	57,7	

Auch hier werden die einzelnen Abweichungen von Tab. 3 nirgends die Unsicherheit der Annahmen übersteigen. Durchschnittlich werden aber offenbar die Beweglichkeiten jetzt etwas kleiner gefunden als aus den 1×1 -werthigen Electrolyten, der Unterschied ist freilich nirgends sicher verbürgt.

Unter diesen Umständen wird es, bis sicherstehende Ueberföhrzahlen vorliegen werden, gestattet erscheinen, *die im Vorigen aufgestellten Beweglichkeiten einwerthiger Ionen auch auf ihre Verbindungen mit zweiwerthigen zu übertragen*. Für den Gebrauch der Tabellen ist dies am bequemsten, ganz unrichtig wird es nicht sein und einem Versuch, das Richtigere nur zu errathen, wird man dieses Verfahren vorziehen müssen.¹⁾

1) Der Zweck, Additionstabellen für die Leitvermögen aufzustellen, wird hierdurch nicht beeinträchtigt. Insoweit für eine Gruppe von Electrolyten allgemein gültige Beweglichkeiten der Ionen existiren, kann man stets Beweglichkeiten des einen Geschlechtes beliebig wählen und die des anderen dieser Wahl anpassen. Nur die Ueberföhrzahlen können dadurch Fehler bekommen. Ich würde nach den Beobachtungen der letzteren (§ 10) schätzen, dass man den Unterschied des Gefälles im Aequivalentleitvermögen 2×1 werthiger gegen 1×1 werthige Electrolyte, statt ihn, wie hier, ganz den zweiwerthigen Ionen zur Last zu legen, etwa zu seinem vierten Theile den einwerthigen zuschreiben sollte. Entscheiden lässt sich dies zur Zeit aber noch nicht.

Die Beweglichkeit des zweiwerthigen Ions wird wieder einfach durch Subtraction der anderen vom Aequivalentleitvermögen gebildet. Die so berechneten Zahlen haben für Ba, Sr, Ca, Zn einen ungefähr parallelen Gang (von welchem nur BaN_2O_6 erheblicher abweicht). *Den Beweglichkeiten aller Metalle ist deswegen in der Tabelle dasselbe Gefälle beigelegt.* Dasselbe ist innerhalb unseres Gebietes durchschnittlich $2\frac{1}{2}$ mal so gross als bei den einwerthigen Ionen, aber das Verhältniss beider ist nicht constant. Es beginnt nahe mit 3 und sinkt zum Schluss auf etwa 2.

Für zweiwerthige Anionen in Verbindung mit einwerthigen liegen nur wenige beobachtete Beispiele vor. $\frac{1}{2}\text{SO}_4$, im Mittel aus den drei Alkalisalzen berechnet, hat im ganzen ein um etwa 20 Proc. grösseres Gefälle als die Metalle, im Anfang scheint der Unterschied dagegen nicht gross zu sein. $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4$ im Kalisalz läuft nahe den Metallen parallel, $\frac{1}{2}\text{CO}_3$, nach dem Natrium- und Kaliumcarbonat beurtheilt, dagegen hat etwa 80 Proc. Gefälle mehr. Das Gefälle jedes Anions ist selbständig aufgestellt.

Extrapolation auf unendliche Verdünnung. Diese ist, um eine Unterlage zu haben, wieder an meine Beobachtungen bis zur Concentration 0,00001 angeschlossen worden. Entsprechend den Zahlen auf p. 793 findet man bei den Salzen aus ein- mit zweiwerthigen Ionen als mittleren Gang der Aequivalentleitvermögen von der Concentration 0,001 g-Aequ./l gerechnet:

bis	0,00001	0,00002	0,00006	0,0001	0,0002	0,0006	0,001
$\Lambda\Lambda =$	5,7	5,6	4,5	3,9	2,9	1,2	0,0

Hiervon ab die supponirten Beweglichkeiten der einwerthigen Ionen

1,2	1,2	1,0	0,9	0,7	0,3	0,0
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

bleibt für die zweiwerthigen

4,5	4,4	3,5	3,0	2,2	0,9	0,0
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Hiernach wird der Abfall von ∞ Verdünnung bis zur Concentration 0,001 etwa gleich 5 angenommen.

So entstand die Tab. 6, welche das Aequivalentleitvermögen einer Salzlösung von bestimmter Concentration geben soll, indem man zu der Concentration der Lösung die Zahl

des zweiwerthigen Ions entnimmt und sie zu der entsprechenden des einwerthigen aus Tab. 3 addirt.

Tabelle 6.

Beweglichkeiten zweiwerthiger Ionen in Verbindung mit einwerthigen.

<i>m</i>	$\frac{1}{2}\text{Ba}$	$\frac{1}{2}\text{Sr}$	$\frac{1}{2}\text{Ca}$	$\frac{1}{2}\text{Mg}$	$\frac{1}{2}\text{Zn}$	$\frac{1}{2}\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4$	$\frac{1}{2}\text{CO}_3$	<i>v</i>
g-Aeq.									Liter
Liter									g-Aeq.
0	57,3	54,0	53,0	48	47,5	69,7	63	—	∞
0,0001	55,0	51,7	50,6	46	45,1	67,2	61	—	10000
0,0002	54,3	51,0	50,9	45	44,5	66,6	60	—	5000
0,0005	53,3	50,0	48,9	44	43,5	65,4	59	—	2000
0,001	52,2	48,9	47,8	43	42,3	64,0	58	69	1000
0,002	50,7	47,4	46,4	42	40,9	62,3	56	66	500
0,005	48,2	44,9	43,9	40	38,4	59,2	54	60	200
0,01	45,7	42,4	41,4	37	35,9	56,1	51	55	100
0,02	42,7	39,4	38,3	34	32,9	52,3	48	50	50
0,03	40,5	37,2	36,1	32	30,7	49,7	46	47	$33\frac{1}{3}$
0,05	37,7	34,4	33,4	29	27,9	46,1	43	43	20
0,1	33,8	30,5	39,4	25	24,0	41,9	39	38	10

Ueber die Prüfung der Zahlen an den beobachteten Leitvermögen und Ueberführungen vgl. §§ 9 u. 10.

Es muss hier aber noch auf einen Umstand hingewiesen werden, durch den sich allgemeine Regeln für die Beweglichkeiten zweiwerthiger Ionen von den für einwerthige aufgestellten sehr ungünstig unterscheiden; es giebt bekanntlich *Ausnahmen*, die sich ganz anders verhalten als die übrigen Körper. Zu diesen gehören wegen der Bildung complexer Ionen die Cadmiumhalogene¹⁾, die Silicate wegen der Hydrolyse, auch die Wasserstoffverbindungen, von denen wenigstens H_2SO_4 sich den Zahlen durchaus nicht fügt.²⁾ In ∞ Verdünnung schliesst sie sich, soweit man es beurtheilen kann, denselben ungefähr an, aber ihr Aequivalentleitvermögen sinkt viel schneller ab und beträgt bei der Concentration 0,1 g-Aeq./l nur $\frac{2}{3}$ von dem, welches sich aus Tab. 3 und 6 berechnen würde. Diese interessanten Verhältnisse verlangen besondere Untersuchungen.

1) Hittorf, Pogg. Ann. **106**. p. 513. 1859.

2) F. K., Wied. Ann. **47**. p. 756. 1892; **26**. p. 161. 1885.

Fraglich sind auch die Carbonate, deren Ueberführbeobachtungen durch Kuschel für K_2CO_3 und Na_2CO_3 ebenfalls eine Ausnahmestellung anzeigen würden. Da aber eine Bestimmung von Kuschel an Lithiumcarbonatlösung 0,2 ungetähr in die Fortsetzung unserer Curven fällt und da zwei Zahlen von Bein an Kalium- und Natriumcarbonat sich nicht weit von den berechneten entfernen (Tab. 9) so ist $\frac{1}{2}CO_3$ mit aufgenommen, aber ohne Bürgschaft für die Richtigkeit!

8. Electrolyte aus zwei zweiwerthigen Ionen.

Sobald doppelte Bindungen von Ionen vorkommen, wie z. B. bei den Sulfaten von Mg, Zn etc., so sinken die Aequivalentleitvermögen von hohen Anfangswerthen mit zunehmender Concentration sehr rasch bedeutend ab. Die vollständige Kenntniss des Verhaltens der Ionen hierbei hat offenbar das höchste Interesse für die Chemie, denn dasselbe ist eins von den Kriterien der mehrfachen Bindung. Stände die Chemie noch auf dem vor 40 Jahren herrschenden Standpunkt, auf Grund des Faraday'schen Gesetzes die Atomgewichte mit den Aequivalentgewichten gleich zu achten, z. B. die Atome Mg, S, O halb so gross anzunehmen, als sie es jetzt thut, und ein Molecül $MgSO_4$ zu construiren, welches gleichwerthig mit dem Molecül KNO_3 wäre, so würde der Gang des Leitvermögens der beiderseitigen Lösungen genügen, um diese Anschauung in Zweifel zu ziehen. Es besteht offenbar die Aufgabe, diesen Unterschied des Verhaltens einwerthiger und mehrwerthiger Ionen zur Aufklärung des räthselhaften Begriffes der mehrfachen chemischen Bindung zu verwerthen, was aber erst durch die quantitative Kenntniss der Ionenbeweglichkeiten ermöglicht werden wird.

Die Ueberführzahlen, welche von Hittorf, Bein, Hopfgartner, Kümmell in verdünnten Lösungen ermittelt worden sind und theilweise eine ziemlich befriedigende Uebereinstimmung aufweisen, zeigen in Verbindung mit den Leitvermögen sofort, dass man die aus den Verbindungen mit einwerthigen Ionen abgeleiteten Beweglichkeiten hier weder für das Anion noch für das Kation gebrauchen kann.

Für die demnach geforderte selbständige Ableitung ist nun freilich das Material sehr dürftig, was hier um so schwerer

ins Gewicht fällt, weil die Ueberführverhältnisse sich gerade in sehr grosser Verdünnung noch zu ändern scheinen. Die folgenden, für die einzelnen Ionen zum Theil mehr errathenen als eigentlich abgeleiteten Zahlen können deswegen ein grosses Vertrauen nicht beanspruchen. Dem Zwecke dieses Aufsatzes, additive Ionenbeweglichkeiten für das Leitvermögen aufzustellen, genügen sie für die bekannten Fälle so ziemlich; auf unbekannte wird man sie zum Theil nur mit Vorbehalt anwenden dürfen.

In Ermangelung einer zuverlässigeren Grundlage habe ich einen Weg folgendermaassen gesucht. Es kommt darauf an, Ueberföhrzahlen für grosse Verdünnungen aufzustellen, während solche nur für mässige Verdünnungen beobachtet sind.

Zu dem Zweck wurden Zahlen zunächst für ∞ Verdünnung aus den Beweglichkeiten berechnet. Die letzteren extrapolire ich aus den graphisch dargestellten Beweglichkeiten der Ionen, wie sie sich aus dem Vorigen ergeben, wobei ich also annehme, dass in ∞ Verdünnung die Beweglichkeiten beider Ionen voneinander unabhängig sind und dass demnach die Beweglichkeiten, welche für zweiwerthige Ionen aus ihren Verbindungen mit einwerthigen abgeleitet werden, auch für die gegenseitigen Verbindungen gelten.

Leider liegen nun gerade für Cu, dessen Ueberföhrung im Sulfat am besten bekannt ist, keine brauchbaren Leitvermögen an Haloiden, dem Nitrat etc. vor. Hier wurde deswegen für ∞ Verdünnung das Aequivalentleitvermögen des CuSO_4 selbst aus seiner Curve extrapolirt. Auch bei MgSO_4 , ZnSO_4 , CaSO_4 geschah dies; die gefundenen Werthe wurden gegen die aus den 1×2 werthigen Verbindungen gefundenen ausgeglichen.

Ueberföhrzahlen in verdünnten Sulfatlösungen sind, wie gesagt, ziemlich ausgiebig beobachtet für das Kupfersalz; einigermaassen brauchbar auch für Zinksulfat. Mit dem Magnesiumsulfat ist bei dem starken Auseinandergehen der Resultate nicht viel anzufangen; die für Cadmiumsulfat erhaltenen Zahlen sind leider nicht direct verwerthbar, weil hier die Leitvermögen nicht genügend weit fortgesetzt sind, um auf ∞ Verdünnung zu extrapoliren.

Die ausgeglichenen Curven der Ueberföhrverhältnisse der erstgenannten Körper wurden bis zur Concentration Null so fortgeführt, dass sie durch den hierfür berechneten Punkt liefen;

aus der entstandenen Curve entnahm man die Ueberföhrzahlen der in Betracht kommenden Concentrationen und berechnete mit ihrer Hölfe aus den zugehörenden Leitvermögen die Beweglichkeiten des Anions $\frac{1}{2}\text{SO}_4$, von deren geeignet genommenen Mittelwerthen aus dann weiter vorgegangen wurde, wie p. 789.

Die Zahlen sind für jedes Metall gesondert aufgestellt, da die Unterschiede des Abfalls, wenn auch nicht sehr gross, doch recht merklich erscheinen.

Der Gang der ausgleichenden Rechnung interessirt nicht; die Ergebnisse werden aus Tab. 7 und den späteren Vergleichen ersehen.

Die Metalle sowohl wie das Anion SO_4 zeigen hier im Vergleich mit den Beweglichkeiten, die sich für die Verbindungen mit einwerthigen Ionen berechneten (Tab. 6), kleinere Zahlen. Von dem gemeinschaftlichen Grenzwerte für ∞ Verdünnung tritt in dem beobachteten Gebiete sofort ein merklich stärkerer Abfall ein als dort.¹⁾ Der Unterschied der Steilheit nimmt mit steigender Concentration zunächst noch zu, aber von etwa 0,01-normal an laufen die Curven wieder fast parallel (in dem Gebiete stärkerer Concentration oberhalb unseres Gebietes nähern sie sich einander wieder). Auf die Grössenverhältnisse einzugehen hat keinen Zweck, solange die Grundlagen für die Ausrechnung der Beweglichkeiten der einzelnen mehrwerthigen Ionen noch unsicher sind.

Eine Schwierigkeit ergibt sich für die übrigen zwei-basischen Säuren, deren Salze mit zweiwerthigen Metallen schwer löslich sind. Nur für Kohlensäure und Oxalsäure sind unten Zahlen aufgestellt. Es ist hier angenommen worden, dass die Beweglichkeit zu derjenigen des Anions SO_4 im gleichen Verhältniss stehe, wie bei den Verbindungen mit einwerthigen

1) Auch in meinen *Beobachtungen bis 0,00001* tritt dies unverkennbar hervor. Die als Mittelwerthe aus Magnesium-, Zink- und Kupfersulfat gebildeten Differenzen gegen die Aequivalentleitvermögen bei 0,001 normaler Lösung (Wied. Ann. 26. p. 196. 1885) lauten nämlich:

0,00001	0,00002	0,00006	0,0001	0,0002	0,0006	0,001
$\Delta A = 14,2$	13,5	12,0	11,2	8,9	3,7	0

Das im Vergleich mit den für 1×1 - und 1×2 -werthige Verbindungen 6, bez. $2\frac{1}{2}$ mal grössere Gefälle ist selbst in den ersten Zahlen noch deutlich vertreten.

Metallen; ein willkürliches Verfahren, welches aber nach einigen Proben zu brauchbaren Resultaten zu führen scheint.

Tabelle 7.

Beweglichkeiten zweierwerthiger Ionen in gegenseitiger Verbindung.

<i>m</i>	$\frac{1}{2}\text{Mg}$	$\frac{1}{2}\text{Zn}$	$\frac{1}{2}\text{Cu}$	$\frac{1}{2}\text{Cd}$	$\frac{1}{2}\text{Ba}$	$\frac{1}{2}\text{Sr}$	$\frac{1}{2}\text{Ca}$	$\frac{1}{2}\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4$	<i>v</i>
g-Aeq.										Liter
Liter										g-Aeq.
0	48	47	49	—	57	54	53	70	63	∞
0,0001	44	43	47	—	53	49	49	66	61	10000
0,0002	43	42	46	—	52	48	48	65	60	5000
0,0005	42	40	44	—	50	45	46	63	58	2000
0,001	40	38	41	37	47	43	44	60	56	1000
0,002	38	36	37	35	—	—	41	57	53	500
0,005	34	31	31	30	—	—	35	51	—	200
0,01	31	27	26	26	—	—	31	46	—	100
0,02	27	24	22	21	—	—	—	41	—	50
0,03	25	22	20	18	—	—	—	38	—	$33\frac{1}{3}$
0,05	23	19	17	16	—	—	—	34	—	20
0,1	20	17	16	13	—	—	—	30	—	10

9. Vergleich der nach den Tabellen berechneten mit den beobachteten Leitvermögen.

Schliesslich sollen sämmtliche mögliche Proben dafür an gestellt werden, wie nahe die eingeführten additiven Ionenbeweglichkeiten den thatsächlichen Verhältnissen Rechnung tragen, nämlich eine Vergleichung erstens mit den beobachteten Leitvermögen und zweitens mit den Ueberführzahlen. Die erstere Vergleichung soll in der Form ausgeführt werden, dass die von Mac Gregory¹⁾ (Chlorid und Nitrat von Sr und Ca, Acetat von Ba, Sr, Ca, Oxalat von K und Sulfat von Ca), von Wershoven²⁾ (Nitrat und Sulfat von Cd) und von Kohlrausch³⁾ (die übrigen Körper) beobachteten bez. interpolirten Aequivalentleitvermögen von ihrer Quecksilbereinheit auf die hier durchgeführte Einheit $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ umgerechnet angeführt werden.⁴⁾

1) Mac Gregory, Wied. Ann. 51. p. 121. 1894.

2) Wershoven, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 481. 1890.

3) F. K., Wied. Ann. 26. p. 161. 1885.

4) Vgl. Kohlrausch, Holborn u. Diesselhorst, Wied. Ann. 64. p. 443. 1898.

Die Beobachtungen wurden dabei graphisch noch einmal controlirt; offenbare Beobachtungsfehler, die sich in kurzen Unebenheiten der Curven zeigen, glückte man, um dem richtigen Werth möglichst nahe zu kommen, so aus, wie man es für wahrscheinlich hielt. In den verdünntesten Lösungen Mac Gregory's, welche erhebliche Sprünge aufweisen, sind daraus zum Theil nicht unbeträchtliche Aenderungen erwachsen. Ferner geschahen bei zwei verdünnten Lösungen die Interpolationen nicht wie früher auf 0,0006 und 0,006, sondern der aus ersichtlichen Gründen in diesem Aufsätze durchgeführten Anordnung 1, 2, 5, 10 entsprechend auf 0,0005 und 0,005. Drittens entstand bei Mac Gregory's Concentrationen des Calciumnitrats und der Acetate aus dem Vergleich seiner specifischen Gewichte mit anderen ein Zweifel. Es wurden daher von Hrn. Mylius Normallösungen dieser Salze hergestellt und im Anschluss an deren specifische Gewichte die angegebenen Concentrationen der Mac Gregory'schen Lösungen bei CaN_2O_6 mit 1,042 und bei dem Acetate von Ba mit $(1-0,049)$, von Sr mit 1,009, von Ca mit $(1-0,087)$ multiplicirt und die Aequivalentleitvermögen diesem entsprechend geändert. Weiter habe ich bei den beiden Säuren und dem Aetzkali die von Hrn. Loomis bestimmten specifischen Gewichte von Normallösungen¹⁾ berücksichtigt und meine Concentrationen bei HCl mit $(1-0,0124)$, bei HNO_3 mit $(1-0,0144)$ und bei KOH mit $(1-0,0033)$ multiplicirt. Endlich ist überall der seit den Veröffentlichungen erfolgten Aenderung der wahrscheinlichsten Atomgewichte Rechnung getragen worden.²⁾

Neben die beobachteten Werthe sollen die Abweichungen der aus den Tabellen 3, 6 und 7 durch Addition erhaltenen geschrieben werden. + bedeutet, dass die berechneten Zahlen die grösseren sind.³⁾ Kleine Schrift bedeutet interpolirte oder aus irgend einer Ursache unsichere Leitvermögen.

1) Loomis, Wied. Ann. 60. p. 547. 1897.

2) Es wird angenommen: O = 16,00, H = 1,008, K = 39,14, Na = 23,05, Li = 7,03, Rb = 85,4, Ag = 107,92, Ba = 137,4, Sr = 87,62, Ca = 40,04, Mg = 24,34, Zn = 65,4, Cu = 63,6, Cd = 112,1, Cl = 35,45, Br = 79,96, J = 126,86, S = 32,06, C = 12,0, N = 14,04, F = 19,05.

3) Ueber die Beobachtung von RbCl, KF und NaF vgl. § 11.

Tabelle 8.

<i>m</i>	KCl		NaCl		LiCl		RbCl		NH ₄ Cl		HCl		<i>v</i>
g-Aeq.													Liter
Liter													g-Aeq.
0,0001	129,5	+0,5	109,7	-0,6	100,7	-0,5	132,3	-0,3	129,2	-0,3			10000
0,0002	129,1	+0,4	109,2	-0,5	100,2	-0,4	131,9	-0,4	128,8	-0,3			5000
0,0005	128,3	+0,6	108,5	-0,4	99,3	-0,1	131,2	-0,3	128,1	-0,3			2000
0,001	127,6	+0,5	107,8	-0,5	98,5	-0,1	130,3	-0,2	127,3	-0,2	377	+1,4	1000
0,002	126,6	+0,5	106,7	-0,4	97,4	±	129,4	-0,3	126,2	-0,1	376	±	500
0,005	124,6	+0,7	104,8	-0,4	95,5	+0,1	127,4	-0,1	124,2	±	373	+1,0	200
0,01	122,5	+0,8	102,8	-0,3	93,6	±	125,3	±	122,1	+0,1	370	+2,0	100
0,02	120,0	+0,7	100,2	-0,3	91,1	-0,1	122,8	-0,1	119,6	+0,1	367	+0,7	50
0,03	118,3	+0,7	98,3	-0,2	89,2	±	120,7	+0,3	117,8	+0,1	364	+0,8	33 $\frac{1}{3}$
0,05	115,9	+0,6	95,9	-0,3	86,7	+0,1	117,8	+0,7	115,2	+0,2	360	+0,6	20
0,1	111,9	+0,4	92,5	-1,0	82,9	-0,3	114,0	+0,3	110,7	+0,6	351	+1,5	10

<i>m</i>	KJ		KNO ₃		NaNO ₃		AgNO ₃		HNO ₃		KClO ₃		<i>v</i>
0,0001	130,3	+0,5	124,7	+0,2	103,7	+0,3	115,5	-0,2			120,2	-0,8	10000
0,0002	130,0	+0,3	124,3	+0,1	103,3	+0,3	115,2	-0,4			119,6	-0,7	5000
0,0005	129,4	+0,2	123,6	+0,1	102,5	+0,4	114,5	-0,4			118,7	-0,5	2000
0,001	128,8	+0,1	122,9	+0,1	101,8	+0,4	114,0	-0,6	375	-1,7	117,8	-0,3	1000
0,002	128,0	-0,2	122,0	±	100,7	+0,5	113,0	-0,6	374	-2,2	116,7	-0,2	500
0,005	126,2	-0,2	120,1	±	98,9	+0,3	111,0	-0,5	371	-2,2	114,7	-0,1	200
0,01	124,0	±	118,1	±	97,1	+0,3	108,7	-0,2	368	-1,2	112,6	+0,1	100
0,02	121,6	-0,1	115,2	+0,2	95,0	-0,2	105,6	+0,4	364	-1,4	109,9	+0,2	50
0,03	120,0	-0,2	113,0	+0,9	93,8	-0,3	103,3	+1,0	361	-1,3	107,5	+0,9	33 $\frac{1}{3}$
0,05	117,9	-0,7	110,0	+1,3	91,4	+1,0	100,1	+1,6	357	-1,6	104,3	+1,5	20
0,1	114,1	-1,0	104,4	+2,8	87,4	-1,0	94,7	+2,9	350	-2,6	99,1	+2,6	10

<i>m</i>	KC ₂ H ₃ O ₂		NaC ₂ H ₃ O ₂		KF		NaF		KOH		<i>v</i>
0,0001	100,0	-1,0	76,8	+0,9	110,3	-0,1	87,4	+1,9			10000
0,0002	96,6	-1,5	76,4	+0,9	110,0	-0,3	87,4	+1,5			5000
0,0005	98,9	-1,5	75,8	+0,8	109,2	-0,1	87,0	+1,3			2000
0,001	98,3	-1,6	75,2	+0,7	108,5	-0,2	86,4	+1,1	234	+0,7	1000
0,002	97,5	-1,9	74,3	+0,5	107,7	-0,4	85,7	+0,8	233	+0,2	500
0,005	95,7	-1,9	72,4	+0,5	105,8	-0,3	84,4	+0,2	230	+0,3	200
0,01	94,0	-2,2	70,2	+0,8	104,0	-0,5	82,7	±	228	+0,3	100
0,02	91,5	-2,2	67,9	+0,6	101,8	-0,9	80,3	-0,2	225	±	50
0,03	89,9	-2,3	66,3	+0,4	100,0	-0,8	78,8	-0,5	222	+0,2	33 $\frac{1}{3}$
0,05	87,7	-2,7	64,2	-0,1	97,9	-1,2	76,2	-0,4	219	-0,1	20
0,1	83,8	-2,9	61,1	-1,0	93,8	-1,3	72,2	-0,5	213	-0,2	10

Tabelle 8 (Fortsetzung).

m	$\frac{1}{2}\text{BaCl}_2$	$\frac{1}{2}\text{SrCl}_2$	$\frac{1}{2}\text{CaCl}_2$	$\frac{1}{2}\text{ZnCl}_2$	$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\frac{1}{2}\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	v						
g-Aeq.							Liter						
Liter							g-Aeq.						
0,0001	120,5	-0,3	118,7	-1,7	115,2	+0,7	110	+0,4	117,2	-2,1	112	-0,1	10000
0,0002	119,8	-0,5	117,6	-1,5	114,4	+0,7	109	+0,6	116,2	-2,0	111	±	5000
0,0005	118,3	-0,3	116,0	-1,2	112,9	+0,8	108	+0,3	114,6	-1,8	109,1	+0,5	2000
0,001	116,9	-0,4	114,5	-1,2	111,5	+0,7	107	-0,3	112,8	-1,4	107,5	+0,7	1000
0,002	115,0	-0,5	112,5	-1,2	109,6	+0,7	105	-0,2	110,5	-1,1	105,4	+0,8	500
0,005	111,3	-0,2	108,9	-1,0	106,4	+0,5	101	+0,4	106,3	-0,4	101,8	+0,9	200
0,01	107,7	-0,1	105,4	-1,0	103,2	+0,2	98	-0,1	101,8	+0,6	98,3	+0,9	100
0,02	103,3	±	101,0	-0,9	99,1	-0,1	94	-0,4	96,7	+1,5	93,9	+1,1	50
0,03	100,5	-0,3	98,0	-1,0	96,3	-0,4	91	-0,5	93,3	+1,8	90,5	+1,4	33½
0,05	96,8	-0,6	94,4	-1,4	92,8	-0,8	87	-0,5	88,6	+2,4	86,2	+1,6	20
0,1	92,2	-2,0	90,2	-3,2	87,9	-2,0	82	-1,5	80,8	+4,3	80,2	+1,7	10

m	$\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$		$\frac{1}{2}\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$		$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$		$\frac{1}{2}\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$		$\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$		v
0,0001	112	-0,2			88	+0,9	83	+3,0	82	+2,0	10000
0,0002	110,9	-0,9			87,1	+0,9	82,1	+2,6	81,7	+2,0	5000
0,0005	109,4	-0,9			86,1	+0,5	81,1	+2,2	80,7	+1,5	2000
0,001	108,8	-0,9			85,0	+0,2	80,1	+1,8	79,6	+1,2	1000
0,002	106,2	-1,0			83,3	-0,2	78,5	+1,3	78,2	+0,6	500
0,005	102,6	-0,9	100	+0,6	80,4	-0,7	75,8	+0,6	75,0	+0,4	200
0,01	99,2	-1,0	96	+1,1	77,1	-0,9	72,8	+0,1	71,9	$\pm$	100
0,02	94,7	-0,8	92,5	+0,3	72,6	-0,6	69,1	-0,4	67,9	-0,3	50
0,03	91,8	-1,0	90,1	-0,4	69,5	-0,6	66,5	-0,9	64,8	-0,3	33½
0,05	87,9	-1,1	86,4	-0,7	65,7	-0,9	62,3	-0,8	60,3	+0,2	20
0,1	82,1	-1,3	80,8	-1,1	60,2	-1,3	56,7	-1,1	54,0	+0,5	10

m	$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3$	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$	v						
0,0001	133,5	-1,6	110,5	+0,5	100,9	+1,2	125,0	-0,3					10000
0,0002	132,7	-1,7	109,6	+0,6	100,1	+1,2	124,3	+0,1					5000
0,0005	130,8	-1,3	108,3	+0,4	98,6	+1,2	122,9	+0,2					2000
0,001	129,0	-1,3	106,7	+0,2	96,9	+1,1	121,5	+0,2	133,0	-0,3	112,0	-0,1	1000
0,002	126,3	-0,8	104,8	-0,1	94,7	+1,1	119,7	+0,5	128,3	+0,9	108,5	-0,1	500
0,005	121,9	-0,4	100,8	-0,2	91,1	+0,7	116,3	$\pm$	121,6	+0,7	102,5	-1,1	200
0,01	117,4	$\pm$	96,8	-0,3	87,4	+0,3	112,8	-0,5	115,5	+0,8	96,2	-0,7	100
0,02	111,8	+0,5	91,9	-0,5	82,7	+0,1	108,3	-0,3	109,2	+0,8	89,5	-0,3	50
0,03	107,8	+1,1	88,5	-0,5	79,3	-0,2	105,0	+0,2	105,7	+0,5	85,4	-0,1	33½
0,05	102,5	+1,5	83,9	-0,8	74,9	-0,6	100,4	+0,5	100,7	+0,2	80,3	-0,3	20
0,1	95,9	+1,8	78,4	-1,5	68,1	-0,1	94,5	+0,3	94,1	-0,3	72,9	+0,1	10

Tabelle 8 (Fortsetzung).

<i>m</i>	$\frac{1}{2}\text{MgSO}_4$	$\frac{1}{2}\text{ZnSO}_4$	$\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$	$\frac{1}{2}\text{CaSO}_4$	$\frac{1}{2}\text{CaSO}_4$	<i>v</i>
g-Aeq.						Liter
Liter						g-Aeq.
0,0001	110,4 - 0,4	109,3 - 0,3	113,3 - 0,3	114,9 + 0,1		10000
0,0002	108,7 - 0,7	107,2 - 0,2	111,1 - 0,1	113,8 - 0,8		5000
0,0005	104,8 + 0,2	103,1 - 0,1	106,8 + 0,2	109,3 - 0,3		2000
0,001	100,2 - 0,2	98,4 - 0,4	101,6 - 0,6	104,3 - 0,3		1000
0,002	94,4 + 0,6	92,2 + 0,8	93,4 + 0,6	97,0 ±	92 ±	500
0,005	84,7 + 0,3	82,0 ±	81,5 + 0,5	85,9 + 0,1	80,5 + 0,5	200
0,01	76,6 + 0,4	73,4 - 0,4	72,2 - 0,2	77,0 ±	71,8 + 0,2	100
0,02	68,1 - 0,1	64,8 + 0,2	63,0 ±		61,8 + 0,2	50
0,03	62,9 + 0,1	59,5 + 0,5	57,4 + 0,6		56 ±	33½
0,05	57,0 ±	53,5 - 0,5	51,4 - 0,4		49,6 + 0,4	20
0,1	50,1 - 0,1	46,2 + 0,8	45,0 + 1,0		42,4 + 0,6	10

Verbindungen aus einwerthigen Ionen. Die Abweichungen in Tab. 8 bestehen erstens aus solchen mit constantem Vorzeichen durch eine ganze Reihe hindurch. Z. B. ist KCl überall um 0,4 bis 0,8 grösser berechnet, als beobachtet, NaCl um 0,2 bis 0,6 kleiner. Diese beiden Fehler sind bei der Ausgleichung hauptsächlich durch das Kaliumacetat entstanden, bei dem die Differenz im Mittel gegen 2 beträgt. Ob diese Abweichungen reell oder auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sind, ist durch neue Beobachtungen zu entscheiden; ich halte das Letztere für wahrscheinlicher, da die Differenzen sich bis zu den grössten Verdünnungen fortsetzen. Die Entscheidung der Frage ist von grosser Bedeutung.

Ausser solchen Abweichungen von ungefähr constantem Betrage ist der gegenseitige Gang der beobachteten und berechneten Zahlen zu beachten. Damit er wegfällt, müssten bei AgNO_3 , KClO_3 und bei den beiden Acetaten und Fluoriden die Anfangs- und Schlussbeobachtungen um etwa 1 Proc. vergrössert oder verkleinert werden. Ueber die beiden ersten Körper ist es schwer, sich ein Urtheil zu bilden, da ihre Ionen Ag und ClO_3 nur einmal vorkommen. Bei $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ kann man durch den gleichen Sinn des Ganges in dem Kalium- und dem Natriumsalze zu der Ansicht geführt werden, dass diesem

Ion ein kleinerer Abfall zuzuschreiben wäre, als der angewandte mittlere.¹⁾

Das arithmetische Mittel aus allen absolut genommenen Abweichungen ist etwa 0,5, d. h. etwa $\frac{1}{2}$ Proc. Wenn man berücksichtigt, dass diesen Tabellen ausser den 10 Beweglichkeiten der Ionen für unendliche Verdünnung (oder auch für eine beliebige Concentration) nur eine einzige Zahlenreihe für den Abfall der Beweglichkeit aller Ionen mit wachsender Concentration zu Grunde liegt, so wird man finden, dass diese Uebereinstimmung von 110 electrolytischen Leitvermögen ein praktisch nützliches und theoretisch beachtenswerthes Ergebniss ist.

Die Prüfung der Tabellen an den Ueberführzahlen (§ 10) wird diese Meinung noch verstärken.

Die beiden Beispiele von Säuren stimmen so gut, wie man dies erwarten darf, d. h. man kann ihr Leitvermögen nahezu berechnen, indem man die Beweglichkeit des Anions einsetzt, welche aus den Salzen abgeleitet wurde, und für den Wasserstoff gemeinschaftliche Zahlen, die freilich aus den Beispielen selbst abgeleitet worden sind. KOH als einziges Beispiel für OH enthält keinen Beweis.

Einwerthige und zweiwerthige Ionen. So günstig wie bei der vorigen einfachsten Klasse der Electrolyte liegen die Resultate hier nicht. Die Abweichungen werden freilich im Mittel

1) Behandelt man Ag, ClO₃ und F unabhängig und richtet die Zahlen für C₂H₃O₂ zugleich so ein, dass sie den Acetaten nicht nur der einwerthigen, sondern auch der zweiwerthigen Metalle thunlichst entsprechen, so werden die Beweglichkeiten an Stelle der in Tab. 3 enthaltenen:

	Ag	ClO ₃	C ₂ H ₃ O ₂	F		Ag	ClO ₃	C ₂ H ₃ O ₂	F
0	55,7	56,2	33,7	45,2	0,005	53,2	52,4	31,6	43,1
0,0001	55,3	55,5	33,1	44,7	0,01	51,9	51,3	30,8	42,4
0,0002	55,1	55,2	33,0	44,6	0,02	50,0	49,7	29,8	41,4
0,0005	54,9	54,6	32,8	44,4	0,03	48,6	48,4	29,0	40,6
0,001	54,7	54,1	32,6	44,1	0,05	46,6	46,4	28,0	39,6
0,002	54,2	53,4	32,4	43,8	0,1	43,3	43,2	26,4	37,6

Es sei aber bemerkt, dass aus den Beobachtungen von Ostwald und Walden bei 25° in den Chloraten auf kein stärkeres Gefälle zu schliessen ist, als in den Chloriden etc. Bei den Fettsäuren freilich tritt auch dort ein schwächeres Gefälle hervor.

nur etwa um die Hälfte grösser als bei den binären Verbindungen, was an sich sehr befriedigend ist, weil wir einen reichlich doppelt so starken Abfall haben. Indessen zeigt sich bei K_2SO_4 und $BaNO_3$ ein Gang von positiven zu negativen Differenzen, ein umgekehrter bei den Acetaten, dessen Grösse wohl die möglichen Beobachtungsfehler überschreitet. Demnach scheint es, dass die summarische Behandlung der Beweglichkeiten, die wir von den binären Electrolyten übernommen haben, bei dem Eintritt mehrwerthiger Ionen nicht genügt. Man wird vermuthlich stärker individualisiren müssen.

Im Zusammenhange damit steht auch der Umstand, dass die berechneten Grenzwerte für ∞ Verdünnung von denjenigen, die man aus der Beobachtung extrapoliren würde, bis zu einigen Procenten abweichen.

Mit dem Versuche, die Resultate zu verbessern, wird man indessen warten müssen, bis ausgedehnteres und wohl auch einheitlicheres Beobachtungsmaterial vorliegt. Ich halte auch hier eine bis zur höchsten Genauigkeit getriebene experimentelle Untersuchung für eine grundlegende Aufgabe.

Immerhin wird man zugeben, dass die Additionstabellen schon jetzt ein nahe zutreffendes und für viele praktische Zwecke genügendes Bild der Leitvermögen auch bei den Salzen mit einem zweiwerthigen Ion liefern.

Dass Körper, wie die Cadmiumhalogene oder zweibasische Säuren von dieser Gruppe, als Ausnahmen ausgeschlossen werden müssten, ist freilich im Auge zu behalten.

Zweiwerthige mit zweiwerthigen Ionen. Die Vergleichstabelle muss sich auf Sulfate beschränken. Diese zeigen gute Uebereinstimmungen, die aber nicht eigentlich als Proben für die Zulässigkeit der Summirung angesehen werden können, weil man die Beweglichkeiten der Metalle eben den Leitvermögen angepasst hat. Eine einigermaassen befriedigende Probe auf das Gesetz der unabhängigen Beweglichkeit der Ionen bietet aber der Anschluss der ersten Werthe an die für ∞ Verdünnung aufgestellten.

10. Vergleichung mit den Ueberführzahlen.

Die vorige Vergleichung belehrt nur über die Summe der Beweglichkeiten; ob dieselben zwischen Anion und Kation

richtig vertheilt waren, folgt nur aus den Hittorf'schen Ueberführverhältnissen. Diese letzteren sollen nun sämmtlich, soweit mir bekannte Bestimmungen vorliegen, in Tabellen mit der Rechnung verglichen werden; die Zusammenstellung der zerstreuten Beobachtungen wird auch sonst nützlich sein.¹⁾ Ein Theil der Zahlen wurde mir von Hrn. Bein vor seiner letzten Veröffentlichung²⁾ freundlichst zur Verfügung gestellt.

Wo es möglich war, sind die Zahlen auf 18° reducirt; vielfach fehlt aber diese Möglichkeit und die Temperaturen mögen theilweise bis zu 10° abweichen.

Alle Ueberführverhältnisse n beziehen sich auf das Anion.

Neben den Concentrationen stehen die Beobachter, Hittorf (H), Kuschel (K), Bein (B), Hopfgartner (h) und Kümmell (k), mit Ziffern, welche die jeweilige Anzahl von Bestimmungen bedeuten. Aus den Einzelresultaten wird unter Rücksichtnahme auf die Anzahl der Messungen eventuell das Mittel genommen. Es folgen dann die aus den Tabellen 3, 6 und 7 berechneten Ueberführzahlen $l_{An.} / (l_{An.} + l_{Kat.})$ und endlich die Abweichungen als ber. — beob.

Tabelle 9.
Ueberführzahlen n des Anions.

	g-Aeq. Liter		n beob.		n	
			einzeln	Mittel	ber.	ber.-beob.
KCl	0,01	B. 5		0,506	0,503	— 0,003
	0,03	H.		0,503	0,503	±
	0,05	{H. 2 B.	{0,515 0,466}	0,499	0,503	+ 0,004
	0,085	B. 3		0,504	0,503	— 0,001
	0,13	H. 4		0,508	0,503	— 0,005
NaCl	0,01	B. 5		0,607	0,605	— 0,002
	0,055	{H. 4 B. 4	{0,621 0,607}	0,614	0,614	±
	0,07	B. 8		0,609	0,616	+ 0,007
	0,1	h. 3		0,617	0,617	±

1) Weggelassen sind nur drei Bestimmungen Hittorf's an verdünnten Säuren, an denen der Beobachter selbst Zweifel hat, und Kuschel's Zahlen für die Carbonate. — ZnJ_2 vgl. p. 802 dieses Aufsatzes.

2) Bein, Zeitschr. f. phys. Chem. 27. p. 1. 1898.

Tabelle 9 (Fortsetzung).
Ueberföhrzahlen n des Anions.

	g-Aeq. Liter		n beob.		n	
			einzelu	Mittel	ber.	ber.-beob.
LiCl	0,01	B. 2		0,625	0,662	+ 0,037
	0,042	K. 2		0,674	0,673	- 0,001
	0,056	B. 2		0,682	0,677	- 0,005
	0,073	B. 3		0,666	0,680	+ 0,014
	0,11	K.		0,699	0,686	- 0,013
NH ₄ Cl	0,05	B. 2		0,507	0,509	+ 0,002
RbCl	0,05	B.		0,515	0,495	- 0,020
CsCl	0,05	B.		0,508	0,493	- 0,015
KJ	0,035	H.		0,492	0,506	+ 0,014
	0,05	B.		0,505	0,506	+ 0,001
LiJ	0,014	K. 2		0,682	0,667	- 0,015
	0,037	K. 3		0,702	0,675	- 0,027
	0,074	K. 3		0,692	0,683	- 0,009
NaBr	0,05	B.		0,625	0,617	- 0,008
KNO ₃	0,1	H.		0,497	0,480	- 0,017
NaNO ₃	0,05	B.		0,629	0,591	- 0,038
	0,10	H. 2		0,613	0,595	- 0,018
AgNO ₃	0,01	L.N.		0,523	0,523	±
	0,025	{H. L.N.	{0,534 0,528}	0,531	0,524	- 0,007
	0,053	{H. L.N.	{0,526 0,524}	0,525	0,525	±
	0,11	{H. L.N.	{0,526 0,528}	0,527	0,527	±
KClO ₃	0,068	H.		0,462	0,452	- 0,010
AgClO ₃	0,024	L.N.		0,501	0,498	- 0,003
KC ₂ H ₃ O ₂	0,1	H.		0,324	0,313	- 0,011
NaC ₂ H ₃ O ₂	0,14	H.		0,443	0,415	- 0,028
AgC ₂ H ₃ O ₂	0,01	L.N.		0,376	0,371	- 0,005
	0,04	B.		0,412	0,362	- 0,050
	0,046	H.		0,373	0,360	- 0,013
KOH	0,10	K. 2		0,742	0,738	- 0,004

Tabelle 9 (Fortsetzung).
 Ueberföhrzahlen n des Anions.

	g-Aeq. Liter		n beob.		n	
			einzelu	Mittel	ber.	ber.-beob.
NaOH	0,04	B.		0,799	0,809	+0,010
	0,108	K. 2		0,843	0,819	-0,024
LiOH	0,20	K. 2		0,848	0,86	+0,012
HCl	0,01	B. 2		0,173	0,167	-0,006
	0,058	B. 2		0,166	0,163	-0,003
	0,1	h.		0,167	0,160	-0,007
	0,14	B. 5		0,175	0,16	-0,015
HNO ₃	0,05	B.		0,172	0,150	-0,022
$\frac{1}{2}$ BaCl ₂	0,011	B.		0,550	0,577	+0,027
	0,08	{H. 2 B. 2}	{0,614 0,568}	0,591	0,621	+0,030
	0,1	h. 4		0,579	0,626	+0,047
	0,12	H.		0,616	0,63	+0,014
$\frac{1}{2}$ SrCl ₂	0,01	B.		0,560	0,594	+0,034
	0,056	B.		0,575	0,633	+0,058
$\frac{1}{2}$ CaCl ₂	0,011	B.		0,552	0,600	+0,048
	0,06	B. 3		0,588	0,642	+0,054
	0,079	H.		0,683	0,649	-0,034
	0,12	B.		0,597	0,667	+0,070
	0,13	H.		0,673	0,670	-0,003
$\frac{1}{2}$ MgCl ₂	0,056	B.		0,615	0,673	+0,058
	0,087	H.		0,678	0,688	+0,010
$\frac{1}{2}$ ZnCl ₂	0,0026	k.		0,583	0,612	+0,029
	0,0052	k.		0,621	0,622	+0,001
	0,012	k. 2		0,604	0,636	+0,032
	0,044	H.		0,700	0,670	-0,030
$\frac{1}{2}$ ZnBr ₂	0,0027	k.		0,584	0,616	+0,032
	0,0053	k.		0,609	0,625	+0,016
	0,010	k.		0,607	0,637	+0,030
$\frac{1}{2}$ BaNa ₂ O ₆	0,05	H.		0,602	0,587	-0,015
	0,13	H.		0,620	0,61	-0,010
$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	0,028	H. 2		0,502	0,457	-0,045
$\frac{1}{2}$ Li ₂ SO ₄	0,09	K.		0,595	0,617	+0,022

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Ueberföhrzahlen n des Anions.

g-Aeq. Liter		n beob.	n	
			ber.	ber.-beob.
$\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 0,052	H.	0,554	0,497	-0,057
$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3$ 0,043	B.	0,435	0,431	-0,004
$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0,054	B. 2	0,590	0,520	-0,070
$\frac{1}{2}\text{CaO}_2\text{H}_2$ 0,03	B.	0,786	0,811	+0,025
<hr/>				
$\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$ 0,01	B.	0,627	0,639	+0,012
0,08	H.	0,639	0,65	+0,011
0,1	B.	0,610	0,652	+0,042
$\frac{1}{2}\text{MgSO}_4$ 0,05	B.	0,541	0,597	+0,056
0,08	H.	0,656	0,60	-0,056
$\frac{1}{2}\text{ZnSO}_4$ 0,0028	k.	0,661	0,616	-0,045
0,0095	k. 2	0,668	0,63	-0,038
0,0463	H.	0,636	0,64	+0,004
$\frac{1}{2}\text{CdSO}_4$ 0,0036	k.	0,630	0,624	-0,006
0,0053	k.	0,626	0,630	+0,004
0,0073	k.	0,600	0,635	+0,035
0,011	k.	0,620	0,643	+0,023

1 × 1-werthige Electrolyte. Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist überraschend gut. Die (absoluten) Abweichungen liefern ein Gesamtmittel von nur 0,010 und bleiben einzeln kleiner als die Abweichungen zwischen verschiedenen Beobachtungen. Sie würden noch etwas kleiner werden, wenn nicht, den Zahlen der 1 × 2-werthigen Körper zu Liebe, die Beweglichkeiten bei dem Anion etwas kleiner, bei dem Kation etwas grösser angenommen worden wären, als aus der binären Gruppe allein folgt. Daraus entspringt der Umstand, dass die negativen Differenzen stark überwiegen. Die Berechtigung dieser Vermischung ist aber zweifelhaft.

Ich bemerke daher, dass man, falls nur auf die binären Verbindungen Rücksicht genommen werden soll, den Ueberföhrzahlen entsprechend in Tab. 3 die Beweglichkeiten der

Anionen um etwa 0,5 zu vergrössern und die der Kationen um 0,5 zu verkleinern hat. Dann fällt der einseitige Unterschied zwischen berechneten und beobachteten Ueberföhrzahlen weg und die mittlere Abweichung wird zugleich noch etwas kleiner. (Tab. 8 wird natürlich dadurch nicht beeinflusst.)

2 × 1-werthige Electrolyte. Hier gehen, aus einem mir nicht ersichtlichen Grunde, die Beobachtungen der Ueberföhrungen selbst erheblich weiter aus einander, als bei den binären Verbindungen. Trotzdem ist nicht zu verkennen, dass die berechneten Ueberföhrzahlen hier systematische Fehler zeigen. Sie sind, auf den einwerthigen Bestandtheil bezogen (zu welchem Zweck man bei den Sulfaten die Vorzeichen der Fehler umzukehren hat), fast überall zu gross. In der Voraussetzung, dass bei ∞ Verdünnung jedem Ion in der Verbindung mit einem ein- oder mehrwerthigen stets dieselbe Beweglichkeit zukommt, bedeutet dies, dass hier, wie schon früher bemerkt wurde, ein steilerer Abfall der Beweglichkeit einwerthiger Ionen mit der Concentration einzuföhren ist, als der einfach von den binären Verbindungen übernommene.

Man sieht aber, dass das Beobachtungsmaterial vollständiger sein oder wenigstens besser übereinstimmen müsste, um die Ableitung begründeter Zahlen zu versuchen.

2 × 2-werthige Electrolyte. Auch hier gehen die Beobachtungen selbst (z. B. bei MgSO_4) stark aus einander. Die Abweichungen ber. — beob. schwanken zwischen + und —. Das Material genügt nicht, um Weiteres darüber zu sagen, z. B. die Frage aufzuwerfen, wie weit etwa Hydrolyse mitspielt.

11. Leitvermögen von KF , NaF und RbCl .

Die in Tab. 8 für die Fluoride und das Chlorrybidium gegebenen Zahlen beruhen auf folgenden Beobachtungen.

Die beiden von Kahlbaum bezogenen Fluoride waren nach einer Analyse von Hrn. Mylius neutralisirt. Fluorkalium wurde in gewogener, geglöhter Menge gelöst; die Concentration wurde ausserdem durch Eindampfen bestimmt. Sie berechnete sich aus beiden Bestimmungen zu 1,9992 bez. 1,9984 g-Aequ./l. Fluornatrium löst sich bis zu etwas mehr als normaler Concentration. Das Glöhen vor dem Lösen hatte aber die Auflösung der-

artig erschwert, dass man Tage lang digeriren musste, um alles in Lösung zu bringen. Hierbei entsteht aber der Verdacht, dass das Fluorid durch die Luft verändert wird. Deswegen benutzte man nur eine Lösung des ungeglühten Salzes, deren Gehalt durch Eindampfen bestimmt wurde. Die andere gab bei gleicher Dichte etwa um 1 Proc grössere Leitvermögen.

Da Alkalifluoride Glas angreifen sollen, so wurden die Vorrathslösungen in Platin aufbewahrt.¹⁾ Uebrigens zeigten Lösungen, die ein Jahr lang in Glasflaschen (aus Gehlberg) gestanden hatten, welche allerdings paraffinirt gewesen waren, aber ihren Ueberzug zum grossen Theile abgestossen hatten, noch dasselbe Leitvermögen. Auch konnte in gläsernen Widerstandsgefässen durch stundenlanges Stehen eine Aenderung niemals nachgewiesen werden; solche Gefässe sind also mindestens bei den kurz dauernden Beobachtungen ganz unbedenklich.

Die verdünnten Lösungen wurden wie früher (Ann. Bd. 26) durch Einbringen von $\frac{1}{100}$ -, $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{1}$ - normalen Lösungen mittels Pipetten in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser hergestellt.²⁾ Die früher geforderten nachträglichen Correctionen fallen weg, da mit Nachspülen gearbeitet wurde.

Die 4 qcm grossen Platinelectroden sitzen in etwa 2 cm Abstand an zwei durch einen zwischengeschmolzenen Glassteg fest verbundenen hohlen Glasstielen, die in einen Deckel aus Nickelblech eingekittet sind. Angeschmolzene Kupferdrähte vermitteln die Zuleitung zum Platin. Diese einfach herstellbare Anordnung bewährte sich gut. Die Widerstandscapacität wurde mit KCl-Lösungen ermittelt.

Das Chlorrybidium war von Hrn. W. Benecke in Strassburg für Versuche über Pflanzenwachsthum in ungewöhnlicher Reinheit hergestellt worden; weder Kalium noch Cäsium liess sich spectral nachweisen. Die schon vor längerer Zeit angestellten Beobachtungen waren auf die damals von mir an-

1) Guttaperchaflaschen sind verwerflich. Lösungen, die in solchen gestanden hatten, zeigten bei der Verdünnung zunächst viel zu grosse Leitvermögen und in grosser Verdünnung die bekannte Depression, ähnlich wie bei den Karbonaten. Die Anomalie wuchs mit der Zeit.

2) Die Pipetten hatten 1,5, 2,5 und 5 ccm; die Reihenfolge vgl. bei Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Electrolyte, p. 91.

genommenen Einheiten bezogen und wurden durch Multiplication mit 1,0690 auf $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ umgerechnet.¹⁾

Die Verdünnung geschah von der stärksten Lösung aus allmählich durch Wasserzusatz.

In Tab. 10 und 10a bedeutet bei den Fluoriden K das bei der Temperatur t beobachtete Leitvermögen in $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Das Aequiv.-Leitvermögen Λ bei 18° ist hieraus mit Hülfe der unten angegebenen Temperaturcoefficienten unter Abrechnung des Wassers gefunden. Bei Chlorrybidium beziehen K und nach Abzug des Wassers k sich auf Quecksilber, Λ aber wieder auf $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 10.

Fluorkalium.				Fluornatrium.			
$m \left(\frac{\text{g-Aeq.}}{\text{Liter}} \right)$	t	$K_t \cdot 10^6$	Λ_{18}	$m \left(\frac{\text{g-Aeq.}}{\text{Liter}} \right)$	t	$K_t \cdot 10^6$	Λ_{18}
Wasser	17,95°	1,260		Wasser	17,44	1,228	
0,00005214	18,01	7,030	110,6				
0,00010373	17,97	12,688	110,24	0,00010380	17,47	10,186	87,39
0,0002053	17,96	23,811	109,95	0,0002055	17,50	18,967	87,37
0,0005115	17,94	57,03	109,16	0,0005121	17,56	45,29	86,94
0,0010180	17,92	111,51	108,49	0,0010193	17,62	88,47	86,87
0,002015	17,93	217,84	107,64	0,002018	17,67	172,79	85,69
0,005022	17,97	532,3	105,81	0,005029	17,70	422,8	84,42
0,009997	17,99	1040,9	104,03	0,010010	17,74	823,8	82,68
0,009994	17,48	1029,8	104,01	0,010007	17,61	821,3	82,72
0,01979	17,96	2015,4	101,85	0,01982	17,77	1585,3	80,37
0,04805	18,08	4719	98,01	0,04811	17,81	3659	76,39
0,09994	18,46	9475	93,85	0,10007	18,32	7285	72,23
				0,2001	18,37	13 591	67,33
0,4997	18,32	41500	82,48	0,5003	18,48	30 053	59,38
0,9994	18,47	76590	75,88	1,0007	17,69	51 110	51,36
1,9988	18,48	135 180	66,97				
$m = 2; s = 1,0925$							
$m = 1; s = 1,04724; -\frac{ds}{dt} = 0,00024$				$m = 1; s = 1,04140; -\frac{ds}{dt} = 0,00028$			
$\Delta \kappa_{22} = 0,0215$				$\Delta \kappa_{22} = 0,0243$			
$m = 0,1; \Delta \kappa_{22} = 0,0224$				$m = 0,01; \Delta \kappa_{14} = 0,0232; \Delta \kappa_{22} = 0,0248$			
$m = 0,03; \Delta \kappa_{14} = 0,0214; \Delta \kappa_{22} = 0,0226$							

1) F. Kohlrausch, Holborn u. Diesselhorst l. c.

Tabelle 10a.

Chlorrubidium.

$m \left(\frac{\text{g-Aeq.}}{\text{Liter}} \right)$	t	$K_t \cdot 10^{10}$	Wasser	$k_{18} \cdot 10^{10}$	A_{18}	$\frac{1}{k_{18}} \left(\frac{dk}{dt} \right)_{22}$	$s_{18/4}$
2,987	17,93°	260 700		261 100	93,43	0,0157	1,2548
0,9917	17,88	943 10		945 20	101,9	0,0187	
0,099 00	18,30	107 15		105 58	114,0	0,0213	
0,010 00	17,93	1169,9	1,2	1171,0	125,3	0,0215	
0,001 000	17,98	123,06	1,23	121,88	130,3	0,0218	
0,000 1000	17,36	13,54	1,35	12,38	132,3	0,0225	

Die Temperaturcoefficienten (Tab. 10) $\Delta \kappa = \frac{1}{\kappa_{18}} \frac{d\kappa}{dt}$ sind zwischen 10 und 18 oder zwischen 18 und 26° gemessen. Einige Angaben über das specifische Gewicht $s_{18/4}$ und seine Aenderung $-ds/dt$ auf 1° sind zugefügt.

Interesse bietet, weil die Fluoride auf Pflanzentfarben alkalisch reagiren, die Frage, ob sie in grosser Verdünnung die Depression von Δ zeigen, die z. B. bei den Carbonaten in der Verdünnung 5000 schon sehr stark hervortritt. Ein Kleinerwerden von Δ tritt auch in den grössten Verdünnungen nicht auf, aber allerdings erscheinen die ersten Werthe von NaF deutlich herabgedrückt. Hierauf wird in Tab. 3 ein Theil des starken Ganges ber.—beob. bei diesem Körper beruhen.

Das Ergebniss des Versuches, die Electricitätsleitung in verdünnten wässrigen Lösungen stark dissociirter Körper auf Tabellen mit additiven Beweglichkeiten der Ionen zurückzuführen, lässt sich so ausdrücken:

1. Bis zu $1/20$ - oder auch $1/10$ -normaler Concentration¹⁾ lassen sich die Leitvermögen der Verbindungen aus einwerthigen oder aus einwerthigen mit zweiwerthigen Ionen *mittels einer einzigen Zahlenreihe* (Tab. 3 u. 6, p. 795 u. 805) durch die Addition von Ionenbeweglichkeiten genähert erhalten, *die für jedes Ion nur von der Concentration abhängen*. Gegenseitige Verbindungen zweiwerthiger Ionen verlangen eine gesonderte Tabelle.

1) Unter Concentration soll immer die Anzahl der in der Volumeneinheit gelösten *Aequivalente* verstanden werden.

2. Bei *Salzen aus zwei einwerthigen Ionen* führt die Rechnung aus den Leitvermögen und den Ueberföhrzahlen zu Beweglichkeiten (l), die von einem, dem Ion in ∞ Verdünnung eigenthümlichen Grenzwerthe (l_{∞}), welcher bei 18° zwischen 25 und 70 liegt, bei allen Ionen mit wachsender Concentration ungefähr *gleich stark abfallen*. Der Tab. 3 (p. 795) liegt dieses gemeinsame Gefälle zu Grunde.

3. Der Abfall von dem Grenzwerthe bis zu einer bestimmten Concentration η ist genähert *umgekehrt proportional dem mittleren gegenseitigen Abstände r* bei dieser Concentration oder *direct proportional der linearen Concentration $\eta^{1/2}$* , also

$$l = l_{\infty} - \frac{P}{r} = l_{\infty} - Q \cdot \eta^{1/2},$$

wo P oder Q Constanten sind, die für alle Ionen nahe denselben Werth haben.

Drückt man die Leitvermögen in $\text{cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$ aus, die Concentrationen in g.-Aequiv./Liter, so hat Q den Werth 213 (vgl. § 6).

4. Die viel beweglicheren Ionen OH und H der Basen und Säuren haben ein mehrfach (zwei- bis dreifach) stärkeres Gefälle. Es ist durch genaue Versuche zu ermitteln, ob auch unter den anderen Ionen die beweglicheren ein etwas grösseres Gefälle haben.

5. Die Beweglichkeiten zweierwerthiger Ionen lassen sich in den Verbindungen derselben mit einwerthigen in den genannten Grenzen ebenfalls genähert durch Zahlen darstellen, welche nur von der Concentration abhängen. Ein ungefähr paralleles, aber im Vergleich mit den einwerthigen Ionen zwei- bis dreimal steileres Gefälle haben auch diese Zahlen, doch sind die Abweichungen grösser. Den Metallen liegt in Tab. 6 (p. 805) ein gleicher Gang zu Grunde; die Säuren sind gesondert behandelt. Die Zahlen von Tab. 6 sind so gewählt, dass sie zu den Beweglichkeiten der einwerthigen Partner (Tab. 3) addirt, die Aequivalentleitvermögen geben.

6. Aus den Ueberföhrzahlen der Ionen (Tab. 9) folgt, dass in den Verbindungen aus ein- mit zweierwerthigen Ionen die in Tab. 3 und 6 angenommene Verteilung der Beweglichkeiten etwas abgeändert werden muss; das Gefälle der zwei-

werthigen Ionen muss vermindert, das der einwerthigen muss vergrössert werden. Zur quantitativen Feststellung genügt aber das bisherige Beobachtungsmaterial nicht.

7. Zweiwerthige Anionen oder Kationen haben, mit zweiwerthigen Ionen verbunden, ein viel stärkeres Gefälle als mit einwerthigen. Die individuelle Aufstellung ihrer Beweglichkeiten (Tab. 7) ist nur ein erster Annäherungsversuch.

8. Der Satz von der unabhängigen Beweglichkeit der Ionen in ∞ Verdünnung führt bei keinem Körper zu Widersprüchen, die grösser wären als die möglichen Fehler, welche in den Beobachtungen und der Unsicherheit der Extrapolation von ihnen auf ∞ Verdünnung liegen.

Charlottenburg, October 1898.

(Eingegangen 16. October 1898.)