

## ÜBER IONENBEWEGLICHKEITEN IM WASSER.

Von *Friedrich Kohlrausch.*



In Nr. 10, S. 81 dieser Zeitschrift wertet Herr Drucker die den letzten Jahren entstammenden Arbeiten von Goodwin und Haskell sowie von Whetham über das Leitvermögen verdünnter Säuren und die zahlreichen und wichtigen neuen Messungen Hittorfscher Ueberföhrzahlen in verdünnten Lösungen zur Neuauftellung von Ionenbeweglichkeiten für 18<sup>0</sup>, insbesondere zunächst des Wasserstoffes, über den ja genaue Zahlen noch nicht vorliegen. Die von mir aus unvollkommenen alten Bestimmungen abgeleitete Zahl 318 hat stets, wie es auch durch Kleindruck der Ziffern angedeutet wurde, nur den Anspruch auf einen Näherungswert erhoben, und ich darf bezüglich der Exaktheit jener Zahl vollkommen befriedigt sein, wenn die von Herrn Drucker für die Konzentration 0,0001 n. abgeleitete Zahl 313, die sich, auf Wasser reduziert, noch ein wenig erhöht, die richtige ist.

Aus Anlass des übrigen Teiles der Abhandlung möchte ich bitten, einige Ansichten über die Ableitung von Ionenbeweglichkeiten, etwas weiter ausholend, darlegen zu dürfen.

Ohne Zweifel besteht das Bedürfnis und es ist ein verdienstliches Unternehmen Herrn Druckers, in der vorliegenden Frage die vermehrte Kenntnis Hittorfscher Ueberföhrzahlen in verdünnten Lösungen zu verwerten, welche wir in den letzten Jahren den unter Jahns Leitung ausgeführten Arbeiten der Herren Bogdan, Bukschnewsky, Goldhaber, Berliner, Redlich, Metelka<sup>1)</sup> und, soeben erst veröffentlicht, von Joachim, Wolff, Schulz, Hertz, Goldlust, Hugbrechts<sup>2)</sup>, sowie den Messungen von Noyes<sup>3)</sup> und von Steele und Denison<sup>4)</sup> verdanken.

### 1. Die bisherigen Aufstellungen der Ionenbeweglichkeit im Wasser.

Diese sind sich in Sprüngen von grossen Zeitintervallen gefolgt. Der erste, 30 Jahre alte, rohe Versuch, angestellt gelegentlich der Ein-

1) Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 707 u. 712 (1901).

2) Jahn, *ib.* **58**, 641 (1907); veröffentlicht durch Nernst. Herr Drucker kannte diesen Aufsatz noch nicht.

3) *ib.* **36**, 63 (1901).

4) *ib.* **40**, 751 (1902). — Ausser dem unter Anm. 2 Angeführten findet man alles übersichtlich und eingehend dargestellt von Luther in Winkelmanns Handb. d. Physik **4**, 891 ff. (1905).

föhrung der Begriffe Aequivalentleitvermögen und Ionenbeweglichkeit, der letzteren als einer Folge des damals ausgesprochenen Gesetzes von der unabhängigen Wanderung<sup>1)</sup>, musste sich auf Leitvermögen stützen, die von starken Lösungen auf verdünnte extrapoliert wurden. Trotz diesem, wie sich später zeigte, mit Fehlern behafteten Verfahren föhrte er wenigstens zu einem genäherten Bild der relativen Beweglichkeit der einwertigen Ionen; die absoluten Zahlen fielen freilich um etwa 25 % zu klein aus. Noch stärker wichen die mehrwertigen Ionen vom richtigen Werte ab und obendrein liessen diese sich nicht einmal einheitlich behandeln, sondern wurden, unter Anerkennung des zweifelhaften Charakters einer solchen Einteilung, in Verbindung untereinander und mit einwertigen Ionen gesondert betrachtet.

Bei dem zweiten Versuch<sup>2)</sup> lagen für verdünnte Lösungen die Leitvermögen bekannt vor, allein die Ueberföhrzahlen, bis dahin fast ausschliesslich durch Hittorf bestimmt, reichten im allgemeinen nicht weiter abwärts, als bis zu 1/10 n. Lösungen. Für diese Konzentration wurden die Ionenbeweglichkeiten einer Anzahl von hauptsächlich einwertigen Ionen aufgestellt und mit der Theorie verglichen; es wurde auch darauf hingewiesen, dass sich für grosse Verdünnungen ein auch die übrigen umfassendes System aus dem Leitvermögen ableiten lasse, aber in Ermangelung der Ueberföhrzahlen als Prüfstein hierauf verzichtet.

Als dann später<sup>3)</sup> ausser den Hittorfschen Messungen solche von Bein, Kirmis, Kuschel und Löb und Nernst auch nach der Seite grösserer Verdünnung vorlagen<sup>4)</sup>, versuchte ich die Beweglichkeiten wenigstens der einwertigen Ionen auf das Wasser zu extrapolieren, was zu einem ziemlich zutreffenden Bilde föhrte.

1) Kohlrausch, Gött. Nachr. **1876**, 213; **1877**, 181. Wied. Ann. **6**, 172 (1879). — Begriff und Benennung „spezifische Leitungsfähigkeit nach Aequivalenten“ findet sich, zahlenmässig auf unendliche Verdünnung angewendet, schon bei Kohlrausch und Grotrian, Gött. Nachr. **1874**, 418; Pogg. Ann. **154**, 236, 1875. R. Lenz, welchem wohl die Bezeichnung zugeschrieben wird, hatte, als der erste, welcher (1878) Messungen an verdünnten Lösungen veröffentlichte, zuerst Veranlassung, die an diesen gefundenen Resultate dem Begriff entsprechend auszudrücken.

2) Wied. Ann. **26**, 215 (1885).

3) *ib.* **50**, 408 (1893).

4) Vergl. die Tabelle der Ueberföhrzahlen, I. c., S. 387.

Mehrwertige Ionen wurden erst im Jahre 1898 eingereicht<sup>1)</sup>, wobei die Zahlen zugleich von der früheren Quecksilber-Widerstandseinheit nach den inzwischen von K., Holborn und Diesselhorst gegebenen Grundlagen auf das Ohm umgerechnet wurden. Die beobachteten Ueberführverhältnisse (ausser von den schon Genannten von Hopfgartner und Kümmel<sup>2)</sup>) reichten teilweise bis unter 0,01 n., zeigten aber manche Unregelmässigkeiten, so dass die Ableitung der Grenzwerte grösstenteils nicht sicher stand.

Aus diesem Grunde stützte sich meine Ableitung der Ionenbeweglichkeiten im Wasser in dem Teile der Rechnung, welcher die Ueberführverhältnisse benutzt, vor allem auf denjenigen Elektrolyt, der erstens am ausgiebigsten untersucht worden war, bei dem man aber zweitens von vornherein sowohl, wie nach den gefundenen Zahlen vermuten darf, dass das Wanderverhältnis mit der Konzentration wenig variiert, auf das Kaliumchlorid; in zweiter Linie noch auf das Silbernitrat, dessen Verhältnisse von Löb und Nernst sorgfältig untersucht und an die Hittorfschen Zahlen gut anschliessend gefunden worden waren.

Zugleich aber drängte sich damals das Bedürfnis nach einer verschärften Bestimmung der Leitvermögen verdünnter Lösungen auf. Seit den alten, 15 Jahre vorher ausgeführten Messungen waren die Einheiten durch die Arbeiten in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt sicher gestellt und bezüglich der Methoden manche Erfahrungen gewonnen, und man durfte erwarten, dass die in den alten Bestimmungen enthaltenen, unter Umständen wohl reichlich 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> betragenden Fehler sich jetzt mindestens auf den zehnten Teil herabdrücken liessen, was sich auch bestätigte.

Als nun bald darauf die erste Gruppe solcher Messungen ausgeführt worden war<sup>3)</sup>, hatte sich die Kenntnis der Wanderungsverhältnisse kaum erweitert, und man war also in der Verteilung der Stromleitung auf die einzelnen Ionen wesentlich auf die frühere Grundlage angewiesen. Auf dieser (nämlich auf den Quotienten 0,497:0,503 als Verhältnis der Beweglichkeiten von *K* zu *Cl* im Wasser) beruhen die zuerst abgeleiteten Ionenbeweglichkeiten von *K*, *Na*, *Li*, *Cl*, *NO<sub>3</sub>* und *JO<sub>3</sub>*<sup>4)</sup>; an diese wurden die allmählich zur Beobachtung gezogenen anderen Ionen wesentlich nach den Ergebnissen der Leitvermögen

angeschlossen<sup>1)</sup>. Letzteres empfahl sich schon der Kontinuität wegen, denn die Benutzung der nunmehr nach und nach von verschiedenen Seiten neu mitgeteilten Ueberführverhältnisse in verdünnten Lösungen würde die Zahlen einem öfteren Wechsel unterworfen und dadurch eine lästige Undeutlichkeit hereingetragen haben. Erhebliche Aenderungen würden in den bestbestimmten Zahlen auch nicht eingetreten sein, da *KCl*, *NaCl* und *AgNO<sub>3</sub>* sich den neuen Bestimmungen<sup>2)</sup> genügend anschlossen. Dass letzteres auch jetzt noch wesentlich ungeändert gilt, wird durch die neu berechnete Tabelle der Ionenbeweglichkeiten (Anm. 2, S. 342 der vorliegenden Mitteilung) bestätigt.

Immerhin ist, wie bemerkt, jetzt die Verwertung der neuen Versuchsreihen eine dankenswerte Aufgabe.

## 2. Die Hypothese der unabhängigen Ionenbeweglichkeiten im Wasser.

Diese Grundlage aller Entwicklungen verdient eine besondere Kritik.

Dass in sehr verdünnter Lösung einem jeden Ion eine ihm eigentümliche, nicht von seinem Partner beeinflusste, elektrolytische Bewegung zukomme oder, wie es damals auch ausgedrückt wurde, dass die Ionen dann unabhängig voneinander wandern<sup>3)</sup>, schloss ich aus der Betrachtung, dass, je mehr die Anzahl der Wasserpartikeln diejenige der Ionen überwiegt, desto mehr nur die elektrolytische Reibung der Ionen im Wasser, nicht aber ihre wechselseitige Reibung in Betracht komme.

Hinzuzunehmen war für den Stromvorgang noch die von Clausius betonte Vorstellung, dass die Elektrolyse nicht durch das Zerreißen fest verbundener Moleküle eingeleitet werden muss, sondern dass in jeder Lösung bereits freie Ionen bestehen, die durch die elektromotorischen Kräfte in Bewegung gesetzt werden<sup>4)</sup>. Andererseits würde für die Elektrolyse, wenigstens bei kleinen Kräften, das Ohmsche Gesetz nicht mehr gelten können, und dass es im Gegenteil merklich genau gilt, liess sich bis zu sehr kleinen Kräften durch den Versuch nachweisen<sup>5)</sup>.

Noch klarer und uneingeschränkter ergibt sich meines Erachtens die Forderung der „unabhängigen Beweglichkeit“ aus der im Jahre 1884 von Arrhenius<sup>6)</sup> in ihre Konsequenzen ent-

1) Kohlrausch und von Steinwehr, ib. **1902**, 586, und Kohlrausch und Grüneisen, ib. **1904**, 1215.

2) Vergl. Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 707 (1901), und die Tabelle bei Drucker, S. 82.

3) Gött. Nachr. **1876**, 215.

4) Clausius, Pogg. Ann. **101**, 338 (1857).

5) Kohlrausch, Gött. Nachr. **1869**, 1; Kohlrausch und Nippoldt, Pogg. Ann. **138**, 370 (1869).

6) Arrhenius, Bihang Sv. Vet.-Ak. Handl. **8**, 3 (1884).

1) ib. **66**, 795, 805 u. 809 (1898).

2) Siehe die vollständige Zusammenstellung, l. c., S. 816.

3) Kohlrausch und M. Maltby, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. **1899**, 665 bis 671; Wiss. Abhandl. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt **3**, 157 bis 227 (1900).

4) Kohlrausch und Maltby, l. c., und Kohlrausch, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. **1900**, 1002.

wickelten Theorie der Dissociation; die Folgerung, dass in unendlicher Verdünnung diese Dissociation vollkommen hergestellt ist, führt logisch zu der Forderung, dass hier einem jeden Ion eine nur durch seine eigene Natur im Zusammenwirken mit dem Wasser bedingte Beschaffenheit zukommt, also auch eine hierdurch vollständig bestimmte Beweglichkeit. Denn der Ausdruck „vollkommen dissociiert“ sagt ja aus, dass ein Ion von den übrigen nicht beeinflusst wird.

### 3. Die Hilfsmittel zur gegenseitigen Prüfung der Theorie und der Erfahrung.

Unabhängige Ionenbeweglichkeiten verlangen, wie man leicht sieht, die folgenden Beziehungen.

1. Vergleich der Aequivalentleitvermögen in sich. Gegeben seien zwei Anionen  $\alpha$ ,  $\alpha'$  und zwei Kationen  $f$ ,  $f'$ . Zu deren vier Salzen . . . . .  $\alpha f$ ,  $\alpha' f$ ,  $\alpha f'$ ,  $\alpha' f'$  sollen gehören die Aequivalentleitvermögen . . . . .  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ . Dann muss sein:

$$A_1 - A_2 = A_3 - A_4. \quad (1)$$

2. Vergleich der Ueberföhrzahlen in sich. Die Ueberföhrzahlen des Anions seien, dem obigen entsprechend, mit  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_4$  bezeichnet; dann muss gelten:

$$\frac{n_1}{1 - n_1} \frac{n_4}{1 - n_4} = \frac{n_2}{1 - n_2} \frac{n_3}{1 - n_3}. \quad (2)$$

3. Wechselseitige Prüfung von  $A$  und  $n$ . Hierzu genügen zwei Salze  $\alpha f$ ,  $\alpha' f'$ ; die Theorie fordert:

$$n_1 A_1 = n_2 A_2. \quad (3)$$

Sind diese Beziehungen nicht erfüllt, so ist entweder die Theorie oder es sind die aus der Beobachtung abgeleiteten Zahlen unrichtig.

### 4. Die der Beobachtung zugänglichen Verhältnisse.

Den Grenzzustand „unendlicher Verdünnung in wässriger“ Lösung zu verwirklichen, hindern schon die im Wasser enthaltenen anderweitigen leitenden Teile. Aber auch die Messungen werden mit wachsender Verdünnung schwieriger. Ueberföhrversuche sind meines Wissens selten weiter ausgedehnt worden, als bis zu  $1/200$  n. Lösungen.

Bei Bestimmungen des Leitvermögens verlangt in Konzentrationen von  $1/10,000$  n. schon die Veränderlichkeit des Wassers beträchtliche Vorsicht, und ferner sind bei Messungen mit Wechselstrom die aus der hohen Dielektrizitätskonstante entspringenden Störungen hier bereits recht un bequem. Das letztgenannte Hindernis wird noch wachsen und man wird die Messung mit Wechselstrom verlassen oder dieser Schwierigkeit entsprechend ausbilden müssen, wenn man, was selbstverständlich wünschenswert ist, mit

reinem Wasser (unter Luftabschluss, wie Herr Whetham und die Herren Goodwin und Haskell es bereits zu einem gewissen Grade verwirklicht haben) arbeitend, zu höheren Verdünnungen übergeht.

Als exakte bisherige Beobachtungen möchte ich nur diejenigen bis  $1/10,000$  n. ansehen. Das Leitvermögen solcher Lösungen beträgt bei den Salzen rund das Zehnfache des lösenden Wassers. Das erstere lässt sich bis auf weniger als  $1/1,000$ , das letztere bis auf weniger als  $1/100$  seines Wertes bestimmen<sup>1)</sup>, so dass die Differenz beider Leitvermögen bis auf einen Fehler von der Ordnung  $1/1,000$  verbürgt werden kann. Viel weiter wird man meines Erachtens schwerlich kommen.

Wird man diese Genauigkeit nun auch als ausreichend ansehen dürfen, so stehen doch noch zwei Punkte zur Beantwortung; zunächst die Frage, mit welcher Annäherung das Leitvermögen des Wassers und des gelösten Körpers superponiert, also die eben genannte Differenz als das Leitvermögen angesehen werden darf, welche diese Konzentration des Salzes in nicht leitendem Wasser zeigen würde. Dass dieses Verfahren bei starken Salzen zu einem praktisch richtigen Werte führt, solange das Leitvermögen des Salzes dasjenige des Wassers weit überwiegt, darf man annehmen. In sehr verdünnten Lösungen andererseits ist der Annahme freilich der Umstand günstig, dass hier die Dissociation an sich einen hohen Grad erreicht; man muss jedoch mit gesteigerter Kritik die Frage im Auge behalten, ob die im Lösungswasser enthaltenen Fremdkörper nicht etwa mit dem untersuchten Elektrolyt neue Ionen bilden, was ja die Messungen an nicht neutral reagierenden Körpern so erschwert. Dazu kommen die Gefahren aus der Hydrolyse.

Der zweite Punkt, die Aufgabe, aus der Beobachtung den Grenzwert in unendlicher Verdünnung abzuleiten, soll besonders behandelt werden.

### 5. Die Ueberföhrverhältnisse.

Wenn bloss einige sehr verdünnte Lösungen beobachtet worden sind, so ist man darauf angewiesen, den Mittelwert als den Grenzwert anzusehen. Da, wo die Messungen bis zu stärkeren Lösungen ausgedehnt wurden, zeigen sie nicht selten einen deutlichen Gang mit der Konzentration (z. B.  $LiCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $CdSO_4$ ); dies ist vielleicht der Grund, aus welchem Jahn teilweise kein Schlussergebnis ableitet. Ich habe den Gang, der natürlich von der Unsicherheit der Beobachtung nicht immer leicht abzusondern ist, bei der Extrapolation auf Null tunlichst be-

1) Vergl. Kohlrausch und Maltby, Wiss. Abh. d. P. T. R. 3, 190 ff. u. 199 ff.

rücksichtigt. Das für  $LiCl$  von Jahn gezogene Mittel 0,669 ändert sich hierdurch in 0,664.

Die dritte Dezimale wird nirgends auf eine Einheit zu verbürgen sein.

## 6. Der Gang des Leitvermögens verdünnter Lösungen.

Ich komme jetzt zu der Grundlage, auf welcher Herr Drucker die absoluten Beweglichkeiten im Wasser aufstellt, nämlich zu seiner Annahme, dass bei der Konzentration  $\frac{1}{10000}$  n. „sicher bei Salzen einwertiger Ionen, nahezu bei Salzen mit zweiwertigen Ionen der Zustand vollkommener Dissociation praktisch erreicht ist“. Dies würde um so erfreulicher sein, als, wie gesagt,  $\frac{1}{10000}$  bis jetzt die Grössenordnung der Konzentration darstellt, unterhalb deren man nicht mehr mit vollem Vertrauen messen kann. Gegen jene Annahme bestehen indessen meines Erachtens leider gewichtige Bedenken.

Es hatte sich gefunden, dass das Aequivalentleitvermögen  $\Lambda$  sehr verdünnter Lösungen von starken Salzen sich merklich vollkommen, nämlich bis auf einige Zehntausendstel seines Wertes durch den einfachen Ausdruck wiedergeben lässt<sup>1)</sup>:

$$\Lambda_0 - \Lambda = P \eta^{1/2}, \quad (I)$$

wo  $\eta$  die Konzentration der Lösung,  $\Lambda_0$  und  $P$  Konstanten des betreffenden Salzes bedeuten. Die Gleichung besagt also, dass der Abfall des Aequivalentleitvermögens, wenn man ihn von der in der Gleichung als Grenzwert bei unendlicher Verdünnung auftretenden Grösse  $\Lambda_0$  an rechnet, der Quadratwurzel aus der Konzentration proportional verläuft.

Aus diesem Verlauf glaubte ich schliessen zu müssen, dass bei 0,0001 der Grenzwert noch nicht erreicht ist<sup>2)</sup>, und auf der Gesetzmässigkeit des Ganges beruhte der Versuch, auf unendliche Verdünnung zu extrapolieren.

In der Annahme, dass diesen Ansichten nicht allseitig zugestimmt wird, glaube ich auf sie etwas näher eingehen zu sollen. Vielleicht ist nun eine unmittelbar augenfällige Darstellung eindrucksvoller, als die früheren Zahlennachweise, daher möge hier das Beobachtungsmaterial<sup>3)</sup>, und zwar in der Weise graphisch gegeben

1) Kohlrausch und Maltby, Wiss. Abh. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt 3, 218 (1900); siehe auch Kohlrausch und Grüneisen, l. c. 1220.

2) Unbegründet erscheint hingegen die Befürchtung, dass der Temperaturkoeffizient so verdünnter Lösungen stark dissociierter Elektrolyte noch nicht merklich den Grenzwert darstelle.

3) Das Zahlenmaterial findet sich in den Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 1900, 1003; 1902, 585 (Kohlrausch und Steinwehr); 1905, 1216 u. 1218 (Kohlrausch und Grüneisen). — Oder auch Z. f. Elektroch. 1900 bis 1901, 526; 1902, 629; 1904, 196. — Ferner grösstenteils Zeitschr. f. physik. Chemie 36, 750 u. 752 (1901); 51, 745 (1905). — Endlich ausführlich in Danneels

werden, welche sich dem Zwecke am direktesten anpasst, nämlich mit der Quadratwurzel der Konzentration als Abscisse; in dieser Darstellung muss das Aequivalentleitvermögen  $\Lambda$  als Ordinate, soweit der Ausdruck (1) gilt, linear verlaufen.

Die Kurventafel (Fig. 270) ist, um jede Willkür auszuschliessen, ohne Ausgleichungen, durch Verbindung der beobachteten Punkte mit dem Lineal gezeichnet worden. Das freundliche Entgegenkommen der Redaktion hat dann die photographische Wiedergabe dieser Zeichnung ermöglicht.

Die tief liegenden Salze Natriumfluorid, Natrium- und Lithiumjodat sind, um sie aufnehmen zu können, mit den angemerkten Erhöhungen ihrer Ordinaten eingezeichnet.

Der Anstieg wird gewiss nicht bei 0,0001 n. aufhören. Setzt er sich im Zuge der Kurven fort, so beträgt er bis Null an den Salzen aus einwertigen Ionen noch etwa  $\frac{3}{4}$  bis 1 0/0, an denen aus zwei- und einwertigen  $\frac{4}{3}$  bis 2 0/0, an den Sulfaten der zweiwertigen Metalle 4 bis 5 0/0<sup>1)</sup>. Geben also die  $\Lambda_{0,0001}$  in den einzelnen Gruppen auch ein ungefähres Bild der relativen Stellung, so gilt dies doch nicht mehr bei Vergleichen aus verschiedenen Gruppen.

Es möge noch auf das Magnesiumoxalat in der Kurventafel (Fig. 271) hingewiesen werden. Hier ist der Anstieg von 0,0001 bis 0 aus dem Gang der Kurve sogar auf etwa 15 0/0 zu schätzen. Die Beobachtung wurde, weil bei solcher Steilheit auch weniger genaue Zahlen instruktiv sind, bis zu etwa  $\frac{1}{40000}$  n. fortgeführt; sie führte bereits hier, in gutem Anschluss an den übrigen Kurvenzug, zu einem Werte, welcher  $\Lambda_{0,0001}$  um etwa 8 0/0 übersteigt<sup>2)</sup>.

Kurz, wenn man in der an sich gerechtfertigten Absicht, nur experimentell ermittelte Zahlen anzuwenden, sich darauf beschränkt, das für 0,0001 n. beobachtete<sup>3)</sup>  $\Lambda$  für  $\Lambda_0$  zu substituieren, so muss man sich bewusst bleiben, dass man, wenn auch in stark verkleinertem

Jahrbuch der Elektrochemie 1900, 139; 1902, 194; 1904, 237.

1) Meine alten Versuche (Wied. Ann. 26, 195 [1885]) gingen bis zu  $10^{-5}$  n. Mittelt man die einzeln in dieser Gegend zu ungenauen Zahlen, so kommen Anstiege von den oben genannten Ordnungen heraus.

2) Vergl. Kohlrausch und Mylius, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 1904, 1223. — Die Rechnung mit der Quadratwurzel gibt aus  $\Lambda = 111,0 - 1670 m^{1/2}$  ( $m$  bedeutet 1000  $\eta$ ):

$m = 0,000$	0266	0528	155	310	528 g-Aeq./Liter,
$\Lambda_{ber.} =$	102,4	98,9	90,2	81,6	(72,6)
$\Lambda_{beob.} =$	102,4	99,3	89,9	81,4	73,8

also in den ersten Zahlen einen leidlich guten Anschluss.

3) Oder, um nicht die gerade hier möglichen grösseren Beobachtungs- u. s. w. Fehler unkontrolliert mitzunehmen, wohl besser einen Wert, bei welchem die Nachbarzahlen mit berücksichtigt werden.

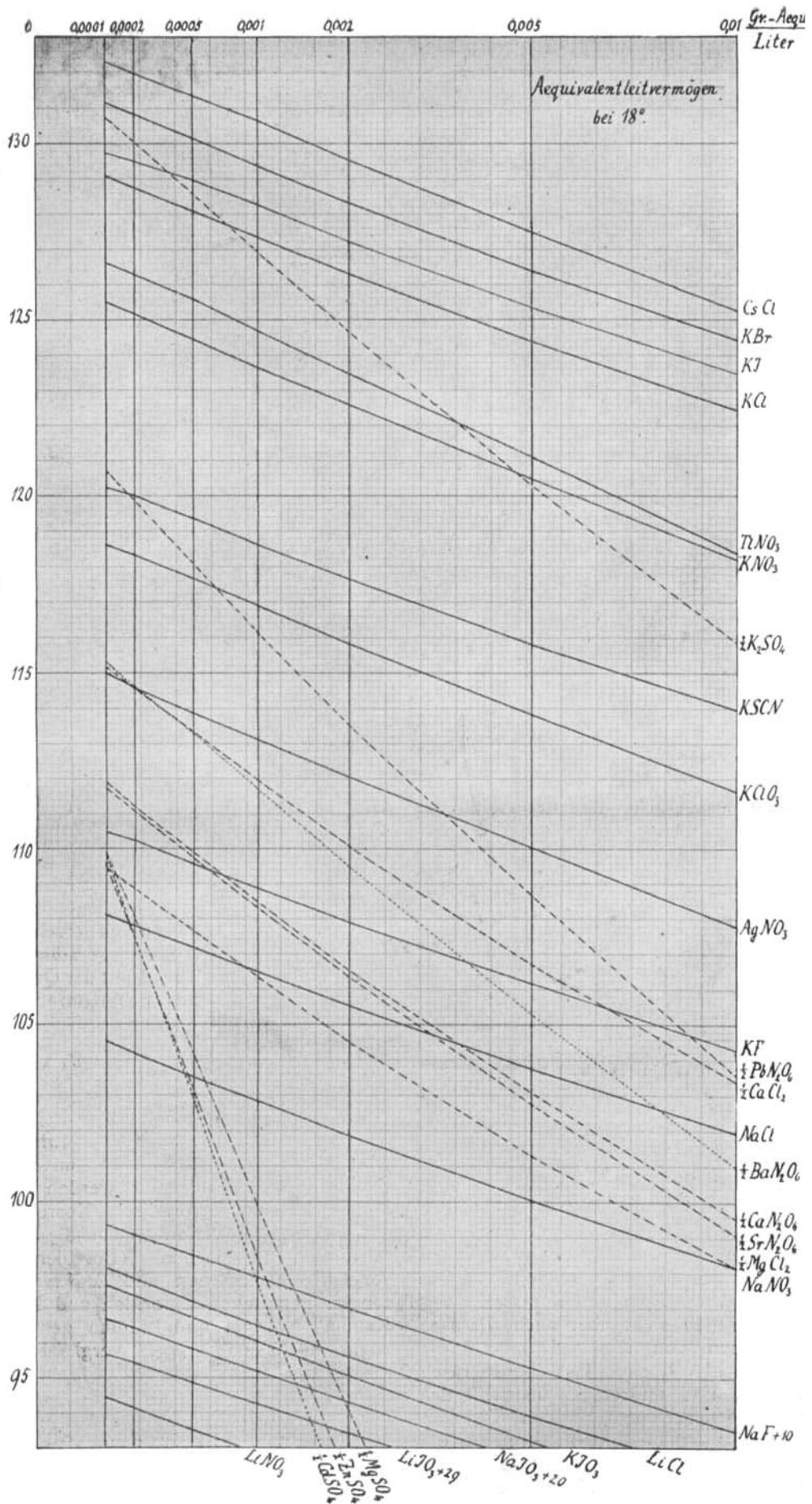


Fig. 270.

Maßstabe, eine ähnliche entstellende Vernachlässigung einführt, wie die bei meinen ersten Aufstellungen begangene.

Man wird dies ungern tun und steht also vor der Aufgabe,  $\Lambda_0$ , wenn möglich, aus den Beobachtungen zu extrapolieren.

### 7. Beispiele stärkerer Lösungen.

In der Darstellung des § 6, also mit  $\eta^{1/2}$  als Abscisse, mögen bis zu grösserer Konzentration noch einige Salze als typische Beispiele dargestellt werden und im Gegensatz dazu  $TIF$  mit

Dem in § 6 Gesagten entsprechend beginnt in dieser Darstellung das Gefälle ( $TIF$  ausgenommen, vergl. hierüber S. 339) nahe geradlinig, später aber krümmen die Kurven sich, bei den verschiedenen Elektrolyten ungleich stark, sämtlich nach oben. Zeichnet man weiter, so pflegt diese Krümmung wieder abzunehmen, auch findet man teilweise Wendepunkte. Wenn zu irgend einem Zweck eine Darstellung gewünscht wird, in der sich der Gesamtverlauf von einer Geraden nicht zu sehr entfernt, so bleibt, für normale Elektrolyte aus einwertigen Ionen,  $\eta^{1/2}$  als Abscisse wohl am geeignetsten<sup>1)</sup>.

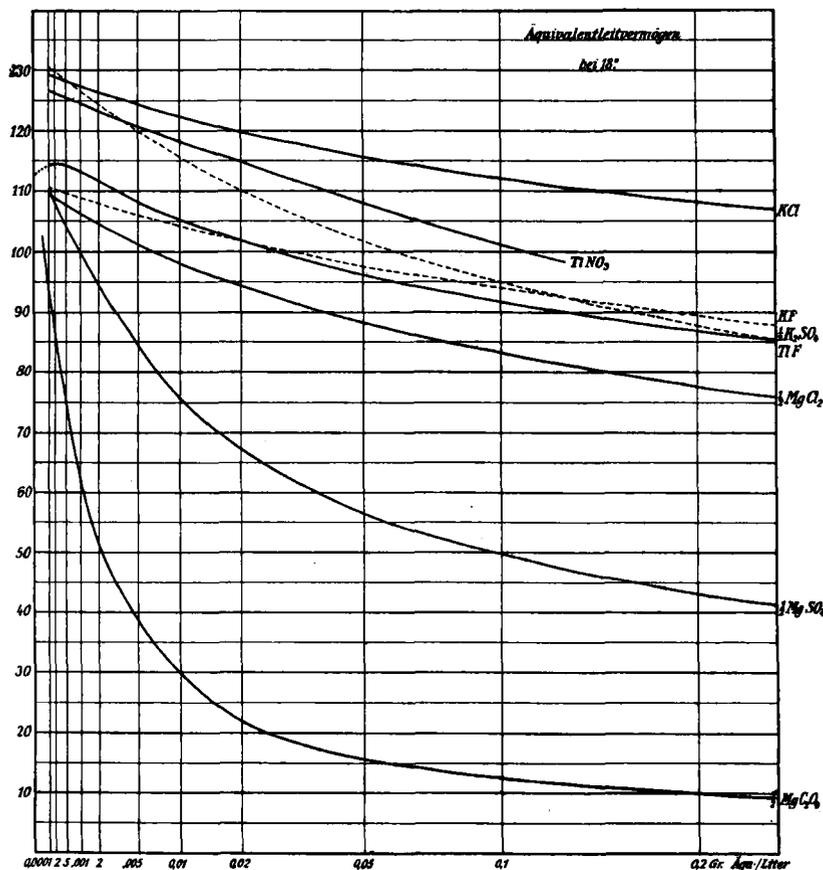


Fig. 271.

seiner charakteristischen anfänglichen Krümmung, sowie  $MgC_2O_4$  mit seinem beispiellos starken Gefälle. In den Kurven (Fig. 271) zeigt sich das bekannte, gruppenweise raschere Absinken von  $\Lambda$  in den Salzen aus zwei einwertigen, aus zwei- mit einwertigen und aus zwei zweiwertigen Ionen; man sieht aber auch, dass es starke Ausnahmen von dieser Durchschnittsregel gibt, denn  $TiNO_3$  sinkt fast ebenso rasch ab, wie  $MgCl_2$ , und andererseits übertrifft das Magnesiumoxalat mit seinem rapiden Absinken (bis  $1/500$  n. auf die Hälfte und bis  $1/5$  n. auf ein Zehntel) das Sulfat des Magnesiums und anderer zweiwertiger Metalle um ein Vielfaches.

### 8. Die Extrapolation von $\Lambda_0$ ; Prüfung der Zahlen.

Salze aus einwertigen Ionen. Ueber das zur Zeit wahrscheinlichste Verfahren erscheint mir bei diesen Körpern kein Zweifel möglich, denn hier gibt der Ausdruck I (S. 336) zwischen  $1/10000$  und einigen Tausendstel normaler Konzentration die beobachteten Werte mit einer so gut wie vollkommenen Übereinstimmung wieder. Dies geht aus den berechneten Zahlen<sup>2)</sup> und noch übersichtlicher aus den Kurven der Fig. 270 hervor, welche das zuverlässigste, bis jetzt vorliegende Material<sup>3)</sup> wesentlich erschöpfen, und wo der geradlinige Verlauf von  $\Lambda$  mit der Quadratwurzel aus der Konzentration sich bis zu  $0,002$  n. merklich erfüllt zeigt. Kleine Abweichungen nach oben oder nach unten finden sich fast nur in den allerersten Werten und nur von einem Betrage, der aus den hier unvermeidlichen

Beobachtungsfehlern erklärt werden kann; denn es werden nur sporadisch Korrekturen um ein Tausendstel verlangt, um die Knicke verschwinden zu machen. (Bei den besonders sorgfältig gemessenen und aus zwei Beobachtungen gemittelten Chloriden und Nitraten von Kalium, Natrium und Lithium genügen hierzu sogar höchstens  $3/10000$ ; vergl. Kohlrausch

1) Bezüglich grosser Strecken stärkerer Lösungen kommt auch die neue Darstellung Gibsons in Betracht; Edinb. Trans. 45, 241 (1906); Z. f. Elektroch. 13, 327.

2) Siehe z. B. Kohlrausch und Maltby, l. c., S. 222.

3) Ueber die Literatur vergl. Ann. 3, S. 336, Sp. 1.

und Maltby, l. c.) Nur bei Jodkalium erscheint eine grössere anfängliche Depression; man wird aber dieses Salz in grossen Verdünnungen kaum zu den starken Salzen rechnen dürfen.

Wenn nun hiernach der Gang des Leitvermögens bei wachsender Verdünnung mit solcher Schärfe in ein so einfaches Verhalten übergeht, so halte ich für sehr wahrscheinlich, dass dieses Verhalten das Gesetz darstellt. Freilich entspricht dasselbe nicht dem Wunsche, dass es sich aus der Theorie der Dissociation ableiten lasse, die ja zu einem ganz anderen Verhalten führt; allein als Einwand kann diese Tatsache nicht gelten, denn darüber, dass die Folgerungen aus der Dissociationstheorie nur auf schwache Elektrolyte anwendbar sind, besteht längst kein Zweifel mehr. Das Leitvermögen starker Elektrolyte wird offenbar durch andere Vorgänge in ihren Lösungen bestimmt, unter denen vielleicht die Polymerisation obenan steht. Dass die Theorie diese Verhältnisse noch nicht beherrscht, ist zu bedauern, aber vorläufig nicht zu ändern.

Zur Zeit bildet unsere empirische Beziehung meines Wissens die einzige Grundlage, auf der man weiter rückwärts gehen kann; ich meine deswegen, dass man diesen Weg einschlagen muss. Zu seiner Rechtfertigung lässt sich noch folgendes sagen:

Erstens haben Beobachtungen in noch grösserer Verdünnung als  $1/10000$  n. unzweideutig für  $\Lambda$  wachsende Zahlen ergeben, die in den Grenzen der Beobachtungsfehler mit der Hypothese des Verlaufes nach der Quadratwurzel der Konzentration verträglich sind<sup>1)</sup>.

Ferner geben die auf Null extrapolierten  $\Lambda$  Werte, welche der Forderung der unabhängigen Beweglichkeit der Ionen nahe entsprechen<sup>2)</sup> und auch zu bekannten Ueberföhrzahlen genügend stimmen; vergl. hierüber auch § 9.

Sodann werde daran erinnert, dass auch die Elektrolyte mit mehrwertigen Ionen, welche bezüglich des Gefälles von  $\Lambda$  die einwertigen teilweise sehr bedeutend übertreffen und in der späteren Form der Kurven von ihnen grösstenteils erheblich abweichen, sich mit wachsender Verdünnung ebenfalls dem Gange nach der Quadratwurzel der Konzentration nähern; vergl. auch  $MgC_2O_4$  in der Anmerkung 2 auf S. 336, Spalte 2.

Erweiterter Ausdruck für den Gang des Leitvermögens. Extrapolation aus stärkeren Lösungen. Als fernere Stütze für unsere Extrapolation sehe ich die folgende Formel<sup>3)</sup> an, welche die vorige Behandlung ver-

dünnter Lösungen nach der Quadratwurzel in sich schliesst und bei starken Salzen aus einwertigen Ionen zu Resultaten führt, die sich von den anderen kaum unterscheiden.

Der lineare Abfall von  $\Lambda$  mit  $\sqrt{\eta}$  reicht nur bis zu einigen Tausendsteln Grammäquivalent im Liter. Es ergab sich nun, dass man mit demselben Grade einer in den Beobachtungsfehlern bleibenden Uebereinstimmung bis zu viel höheren Konzentrationen  $\Lambda$  als Funktion von  $\eta$  ausdrücken kann, wenn man die Formel I (S. 336) durch die Zunahme einer für das einzelne Salz zu ermittelnden Potenz von  $\Lambda$  verallgemeinert. Schon die Herren Rudolphi und van't Hoff hatten, ersterer  $\Lambda^2$ , letzterer  $\Lambda^{3/2}$ , im Nenner eines solchen Ausdruckes vorgeschlagen; indessen erweisen sich diese Formeln nur jede in einzelnen Fällen brauchbar. Der Ausdruck:

$$\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda^p} = C\eta^{1/2} \quad (II)$$

hingegen liefert bis zu 0,1 n. und bei manchen Salzen noch weiter hinauf eine ähnliche ausgezeichnete Uebereinstimmung, wie Gleichung I für die äussersten Verdünnungen.

Die Formel II entstand aus dem Wunsche nach einem Ausdruck, der die Extrapolation von  $\Lambda_0$  schon aus konzentrierten Lösungen gestattete und so nicht nur die Beobachtungen vereinfachen, sondern bei Elektrolyten, welche in grosser Verdünnung Anomalien zeigen, eine Lücke ausfüllen sollte. Einen charakteristischen Fall letzterer Art bietet das Fluorthallium *TlF*. Hier steigt  $\Lambda$  bei grosser Verdünnung ( $1/100$  bis  $1/2000$  n.) nach dem Nullpunkt hin erheblich steiler an, als das aus *TlNO<sub>3</sub>* und z. B. *KNO<sub>3</sub>* und *KF* abgeleitete  $\Lambda_0$  erwarten lässt, und übertrifft in der Tat schon bei  $1/1000$  n. jenen Wert, ein Verhalten, das mit der Fähigkeit des Thalliums, verschiedenwertig aufzutreten, zusammenhängen wird. Ermittelt man hingegen aus den Konzentrationen 0,1 bis 0,02 die Koeffizienten der Formel II, so zeigt das so gefundene  $\Lambda_0$  den erwarteten Wert. (Interessant ist dabei, dass der beobachtete Anstieg sich unterhalb von etwa  $1/500$  n. verlangsamt und sich noch vor  $1/10000$  in einen Rückgang verwandelt, der die Kurve [Fig. 271] bei Null jenem anderweitig abgeleiteten  $\Lambda_0$  zuzuföhren scheint<sup>1)</sup>.)

Auch bei Jodkalium und dem alkalisch reagierenden und daher in bekannter Weise deprimierten Kaliumoxalat lieferte die Formel II einen guten Erfolg. Solche Anwendungen stärken die Annahme, dass der Formel eine innere Bedeutung zukommt.

1) Vergl. Kohlrausch und Maltby, *Wiss. Abt. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt* 3, 207 (1900).

2) *Sitz.-Ber. d. Berl. Akad.* 1900, 1008; auch Kohlrausch und von Steinwehr, *ib.* 1902, 586.

3) *Berl. Sitz.-Ber.* 1900, 1002.

1) Es wäre wohl der Mühe wert, zu untersuchen, ob das Anwachsen über den normalen Wert, welches Abegg und Spencer (*Z. f. anorg. Ch.* 46, 412 [1905]) am Oxalat fanden, in sehr grosser Verdünnung sich ähnlich modifiziert.

In unserem Zusammenhange ist hauptsächlich Nachdruck darauf zu legen, dass man hier einen Weg zur Extrapolation aus stärkeren Lösungen hat, der zu nahe demselben  $\Lambda_0$  führt, wie, bei starken Salzen, die Quadratwurzelbeziehung (Formel I, S. 336) aus sehr verdünnten Lösungen; der Unterschied beträgt in den zahlreichen, bisher bekannten Fällen höchstens etwa  $\frac{1}{5}\%$ <sup>1)</sup>.

Mehrwertige Ionen. Hier fehlt es noch an einer befriedigenden Kenntnis. Erstens ist das vorliegende Material, sowohl in den Ueberföhrzahlen verdünnter Lösungen, wie in deren Leitvermögen recht lückenhaft. Die, mit Herrn Grüneisen von mir (l. c.) ausgeführten, unvollendet gebliebenen Messungen umfassen an Salzen aus zwei- und einwertigen Ionen in verdünnter Lösung überhaupt nur eine geringe Anzahl, und noch kleiner ist darunter die Zahl von solchen, deren Ueberföhrverhältnisse bekannt sind. Vollständiger sind in beiden Richtungen die Sulfate zweiwertiger Metalle vertreten.

Trotz der Unvollständigkeit lässt sich erkennen, dass der, die Elektrolyte aus einwertigen Ionen auszeichnende gute Anschluss an die Theorie hier nicht mehr besteht, so dass man schliessen muss, dass entweder die Theorie Lücken enthält, oder dass das Zahlenmaterial anfechtbar ist; vergl. hierüber das folgende.

Zweiwertige mit einwertigen Ionen.  $\Lambda_0$  wurde nach den beiden angegebenen Verfahren extrapoliert, einmal mit Zuziehung der stärkeren Konzentrationen nach dem Ausdruck II, S. 339. Dieser lässt sich nämlich auch hier bis zu 0,1 oder 0,2 n. Konzentration gebrauchen, freilich mit Abweichungen, welche nicht, wie bei den Salzen, aus ein- und einwertigen Ionen ganz den möglichen Versuchsfehlern zur Last geschrieben werden können, da sie in einzelnen Fällen  $\frac{1}{3}\%$  erreichen.

Extrapoliert man zweitens nur aus den grössten Verdünnungen nach deren Gange mit der Quadratwurzel der Konzentration (Formel I, S. 336), so kommen, im Zusammenhange mit jenen Abweichungen, nicht unerheblich kleinere Werte für  $\Lambda_0$ ; die Unterschiede, welche vorhin im Mittel etwa 0,1%, im äussersten Falle 0,2% betragen, wachsen hier etwa auf das Vierfache, nämlich im Mittel auf  $\frac{1}{2}\%$ , im Höchsthalle auf  $\frac{3}{4}\%$  (vergl. Kohlrausch und Grüneisen, l. c. S. 1218 u. 1220).

1) Formel II liefert, wie übrigens aus dem Verhältnis der beiden Formeln zueinander zu erwarten ist, im allgemeinen die grösseren Werte, im Durchschnitt um fast  $\frac{1}{10}\%$ . Ob man, wo dieser Unterschied zu berücksichtigen ist, dem einen oder dem anderen Verfahren den Vorzug geben wird, soll hier nicht untersucht werden. Einstweilen mag man das Mittel nehmen, von welchem die Einzelresultate sich also um höchstens  $\pm \frac{1}{10}\%$  unterscheiden.

Der Forderung unabhängiger Ionenbeweglichkeiten entsprechen die Differenzen dieser Zahlen in den wenigen verfügbaren Beispielen mit Abweichungen von einigen Zehntel Prozent des Ganzen.

In sich geprüft, stimmen die Ueberföhrzahlen (die Schwefelsäure vorbehalten) leidlich; das Nähere darüber siehe im nächsten Teil.

Die gegenseitige Prüfung der aus der Leitfähigkeit abgeleiteten und der bei den Ueberföhrversuchen gefundenen Verhältnisse der Ionenbeweglichkeiten ergibt mehrere Widersprüche; doch haben die Abweichungen verschiedenes Vorzeichen und übersteigen nur in einem Falle ( $Ba[NO_3]_2$  nämlich ergibt für die Ueberföhrzahl des Anions, nach den Leitvermögen berechnet, 0,526, nach Noyes, aus Ueberföhrmessungen, aber 0,545) den Betrag, welchen man nach Versuchs- u. s. w. Fehlern für möglich halten wird, erheblich.

Immerhin könnte man hier abwarten, ob nicht weitere Messungen die Widersprüche verschwinden lassen. Im folgenden erscheint mir letzteres aber nicht immer möglich.

Salze aus zwei zweiwertigen Ionen. Diese scheinen schon in den Leitvermögen zu vergrösserten Abweichungen zu führen. Wegen der Steilheit der Kurven (Fig. 270), welche von 0,0001 n. bis Null ein Anwachsen von  $\Lambda$  um 4 bis 5% erwarten lässt, ist eine Extrapolation unerlässlich. Unser Verfahren ist dabei auf die grössten Verdünnungen und damit auf deren Gang nach der Quadratwurzel angewiesen; denn der allgemeine Ausdruck II versagt schon bei mässiger Konzentration, und andererseits reicht die Genauigkeit der Beobachtung nicht aus, um seine Konstanten aus den äussersten Verdünnungen zu bestimmen.

Extrapoliert man so in derselben Weise  $\Lambda_0$  für  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $K_2SO_4$  und  $KCl$ , so finden sich diejenigen Differenzen, die nach § 3, Gleichung (1), gleich sein sollten, um etwa 1% von  $\Lambda_0$  ungleich; das ist also wiederum ein erheblicher Fehlerzuwachs.

In Jahns nachgelassener Abhandlung sind dankenswerter Weise auch für  $MgSO_4$  und  $K_2SO_4$  die Ueberföhrzahlen gegeben. Zieht man diese nach § 3, Gleichung (3), zum Vergleich heran, so ergibt sich die Ionenbeweglichkeit von  $SO_4$  aus dem Magnesiumsalz ungefähr zu 70, aus dem Kaliumsalz dagegen zu 67. Man müsste  $\Lambda_0$  bei  $MgSO_4$  um reichlich 4 verkleinern, um die Zahlen zum Zusammenstimmen zu bringen. Dass irgendwo Versuchsfehler von solcher Grösse vorhanden sein könnten, um dies auszugleichen, wird man für unwahrscheinlich halten.

Leider ist dies das einzige bekannte Beispiel.

Endlich liegt jetzt durch die nachgelassene Arbeit von Jahn in Verbindung mit der früheren

auch für die Prüfung von Ueberführzahlen in sich ein etwas ausgiebigeres Material an Chloriden und Sulfaten vor, nämlich die Ueberführzahlen  $n$  des Anions bei  $18^{\circ}$  in verdünnten Lösungen von<sup>1)</sup>:

	"		"
<i>KCl</i>	0,503 Bogdan,	<i>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	0,506 Goldlust,
<i>NaCl</i>	0,604 "	<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	0,609 "
<i>CdCl<sub>2</sub></i>	0,570 "	<i>CdSO<sub>4</sub></i>	0,613 "
<i>HCl</i>	0,167 Joachim u. Wolff.	<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	0,156 Hug- brechts.

Die Gleichung (2), § 3, bietet die Handhabe, in einem Doppelpaar von Salzen  $af$ ,  $af'$ ,  $a'f$ ,  $a'f'$  aus den Ueberführzahlen von dreien die des vierten Salzes zu berechnen. Da die, sehr willkommenen neuen Messungen hier zum ersten Male fruchtbar gemacht werden, so sollen die Resultate numerisch mitgeteilt werden.

Berechnet werde  $n$  für das Anion in einem der Sulfate, bezw. in der Schwefelsäure selbst.  $a$ ,  $a'$  bedeuten  $Cl$ ,  $SO_4$ . Man erhält dann aus:

$f, f'$	= <i>K, Na</i>	<i>K, Cd</i>	<i>Na, Cd</i>
	für <i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	<i>CdSO<sub>4</sub></i>	<i>CdSO<sub>4</sub></i>
$n$ ber.	= 0,607	0,573	0,575
$n$ beob.	= 0,609	0,613	0,623
$f, f'$	= <i>K, H</i>	<i>Na, H</i>	<i>Cd, H</i>
	für <i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>
$n$ ber.	= 0,169	0,170	0,193
$n$ beob.	= 0,156	0,156	0,156

Nur die vier Alkalisalze stimmen zusammen. Alle übrigen Beispiele zeigen beträchtliche Differenzen; zu den letzteren ist freilich folgendes zu bemerken:

Erstens würde man ja ein Kadmiumhaloid, wegen seiner von Hittorf gefundenen Neigung zur Bildung komplexer Ionen, nicht zum Prüfstein wählen, wenn man über andere Körper verfügte. Indessen erscheint der Einwand wohl deswegen nicht begründet, weil bei dem Chlorid fast bis zu normaler Konzentration die Ueberführzahlen kaum anders verlaufen, als bei den Chloriden von Baryum, Calcium, Magnesium und ferner fand Herr Goldhaber am Cadmiumchlorid selbst, zwischen etwa  $\frac{1}{8}$  und  $\frac{1}{160}$  n., merklich konstante Zahlen. Man wird hiernach vermuten dürfen, dass in den Verdünnungen, aus denen die Ueberführzahlen entnommen worden sind, der Grenzwert merklich erreicht war.

Zu kritischen Erwägungen gibt nun aber die Schwefelsäure einigen Anlass; hier hat nämlich die Beobachtungsreihe das folgende Verhalten

1) H. Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 707 und 712 (1901); **58**, 641 (1907). 0,167, mit der Beobachtung von Noyes und Sammet (ib. **43**, 49 [1903]) stimmend, wird in der zweiten Jahnschen Abhandlung für *HCl* gegeben.

ergeben, welches schon, an sich betrachtet, verwundern muss. Die Zahl 0,156 fand Herr Hugbrechts fast identisch in den beiden verdünntesten Lösungen (0,0078 und 0,0093 n.); schroff daran anschliessend ergab sich aber, zwischen 0,011 und 0,12 n., wieder eine fast konstante Reihe von Resultaten anderer Grösse, nämlich, gemittelt,  $n = 0,175$ <sup>1)</sup>. Das Ueberführverhältnis ändert sich hiernach fast sprungartig.

Nun könnten natürlich in den verdünntesten Lösungen am leichtesten Versuchsfehler untergelaufen sein, es müsste sich im vorliegenden Falle jedoch um einen ungewöhnlichen Zufall handeln, denn diese beiden Lösungen sind kaum verdünnter, als die letzten von *HCl* und *HNO<sub>3</sub>*, die keine Unregelmässigkeiten zeigen. Noch dazu beruht der Wert 0,156 auf sechs nahe übereinstimmenden Einzelmessungen und endlich findet sich auch bei  $30^{\circ}$  eine ähnliche plötzliche Aenderung an der gleichen Stelle.

Jahn hält die plötzliche Abnahme offenbar für nachgewiesen, denn er zieht aus ihr Schlüsse, nämlich, „dass erst in diesen hochverdünnten Lösungen die Spaltung in drei Ionen einzutreten schein“<sup>2)</sup>. Dem letzteren gegenüber möchte ich freilich meine alte Ansicht festhalten<sup>2)</sup>, dass diese Spaltung schon bei etwa 0,1 n. einsetzt; der merkwürdige Gang des Leitvermögens der Schwefelsäure weist zu deutlich hierauf hin.

Immerhin mussten wir zunächst die von Jahn für die grössten Verdünnungen anerkannte Zahl einsetzen.

Die Frage, ob jene plötzliche Aenderung bei einer bestimmten Konzentration reell ist, muss als eine hochbedeutsame angesehen werden und verdient deswegen eine besondere Bestätigung, schon aus dem Grunde, weil ein so schroffer Wechsel eine bei Lösungen sonst wohl nirgends bekannte neue Tatsache darstellen würde.

Nimmt man, mag es auch unwahrscheinlich sein, an, dass in den genannten beiden verdünntesten Lösungen zufällige konstante Fehler die Abweichungen bewirkt hätten und dass die voraufgehende, im Intervall 0,011 bis 0,12 n. gefundene Zahl, die den Bestimmungen von Tower nahe kommt, bereits den Grenzwert darstelle, so würde also in der vorigen Tabelle 0,175 statt 0,156 zu schreiben sein. Die Abweichungen werden kleiner, bei den aus *HCl*

1) In einem Briefe vom 29. Juli 1902 schrieb Jahn an mich: „Es ergibt sich bei  $18^{\circ}$  genau derselbe Wert, den wir für Salzsäure und Salpetersäure gefunden haben, nämlich 0,825 bis 0,826“ (d. h. für das Anion 0,175 bis 0,174). Er war damals also der Ansicht, dass hiermit der Grenzwert erreicht sei, und die offenbar später untersuchten grössten Verdünnungen haben ihn selbst überrascht.

2) Wied. Ann. **26**, 206 u. 223 (1885); auch Figur, Tafel II.

und den Alkalisalzen abgeleiteten Zahlen fallen sie auf die andere Seite und rücken in die Grössenordnung, die man vielleicht hier noch auf Versuchsfehler zurückführen kann. Die Differenz gegen den aus den Kadmiumsalsen berechneten Wert bleibt jedoch unzulässig gross.

Sei dem nun, wie es wolle, die Resultate bedürfen noch einer von der experimentellen oder der theoretischen Seite zu erwartenden Klärung.

Weitere zusammenhängende, aus ein und derselben Quelle stammende Gruppen kenne ich nicht. Die Kombination der Messungen von Steele und Denison<sup>1)</sup> mit solchen von Noyes<sup>2)</sup>, bzw. Jahn (Buchsnewsky) gibt die Gruppe *Cl*, *NO<sub>3</sub>*, *Ca*, *Ba*. Gefunden wurde *n* (Anion) = 0,562 an *CaCl<sub>2</sub>*, 0,550 an (*CaNO<sub>3</sub>*)<sub>2</sub>, beides von Steele und Denison; ferner von Noyes 0,545 für *Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*. Die Gleichung (2), S. 335, d. h. die Forderung der unabhängigen Beweglichkeit, lässt hieraus für *BaCl<sub>2</sub>* *n* = 0,558 berechnen. Gefunden wurde von Noyes 0,558, von Jahn (Buchsnewsky) 0,553; hier besteht also Uebereinstimmung.

Endlich werde *CaCl<sub>2</sub>* und *CaSO<sub>4</sub>* (Steele und Denison), *n* = 0,562, bzw. 0,559 mit den für *KCl*, *NaCl*, *CdCl<sub>2</sub>* und *K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *CdSO<sub>4</sub>* vorhin (S. 341) mitgeteilten Jahnschen Zahlen kombiniert. Man berechnet hierdurch für *CaSO<sub>4</sub>* aus:

<i>KCl</i> , <i>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> , <i>CaCl<sub>2</sub></i> ,	<i>n</i> = 0,565,
<i>NaCl</i> , <i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> , <i>CaCl<sub>2</sub></i> ,	0,567,
<i>CdCl<sub>2</sub></i> , <i>CdSO<sub>4</sub></i> , <i>CaCl<sub>2</sub></i> .	0,605.

Die beiden ersten Zahlen sind wenig, die letzte ist bedeutend grösser als der beobachtete Wert 0,559.

Alles in allem kommt man, sobald mehrwertige Ionen hereintreten, über ein non liquet einstweilen nicht hinaus.

### 9. Schluss.

Wir haben im vorigen die Theorie unabhängiger Ionenbeweglichkeiten und die Grenzwerte  $A_0$  des Aequivalentleitvermögens, sowie die Ueberföhrzahlen *n* verdünnter Lösungen einer gegenseitigen Kritik unterworfen und folgendes gefunden.

1. Bei starken Salzen aus einwertigen Ionen genügen die  $A_0$ , die sich hier auf einem kaum zweifelhaften Wege ableiten lassen, der in Gleichung (1), S. 335, enthaltenen Forderung konstanter Differenzen, denn die Unstimmigkeiten übersteigen die empirische Unsicherheit nicht. Die gegenseitige Kontrolle der  $A_0$  und *n*

(Gleichung [3], S. 335) befriedigt ausreichend; die Ueberföhrzahlen nach Gleichung (2) daselbst, in sich zu prüfen, gestattet das einseitige und dürftige Material nicht<sup>1)</sup>.

Die Resultate scheinen die Annahme zu rechtfertigen, dass in unendlicher Verdünnung die Elektrolyte vollkommen dissociert sind und jedes Ion mit einer ihm eigentümlichen Beweglichkeit auftritt<sup>2)</sup>.

1) Dankenswert würde die Ermittlung der Ueberföhrung in Alkalinitraten und mehr noch in ihren Jodatzen sein.

2) Mit Rücksicht auf die Jahnschen Ueberföhrzahlen wird man für 18° die folgende Tabelle aufstellen:

#### Aequivalentleitvermögen einwertiger Ionen.

<i>Cs</i>	<i>Rb</i>	<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Li</i>	<i>Ag</i>	<i>Tl</i>
68	67,5	64,6	43,5	33,4	54,3	66,0
<i>J</i>	<i>Br</i>	<i>Cl</i>	<i>F</i>	<i>SCN</i>	<i>NO<sub>3</sub></i>	<i>ClO<sub>3</sub></i>
66,5	67,0	65,5	46,6	56,6	61,7	55,0
						<i>JO<sub>3</sub></i>
						33,9

Die Zahlen unterscheiden sich kaum von den von mir früher abgeleiteten (siehe z. B. Lehrbuch der praktischen Physik, Tabelle 33, S. 639 [1905]); die unbedeutenden Aenderungen röhren teilweise auch davon her, dass die  $A_0$  jetzt als Mittel aus den nach den Formeln I und II (S. 336 u. 339) berechneten Werten angesetzt worden sind; vergl. S. 340, Anm. Durch die Bevorzugung der Jahnschen Ueberföhrmessungen ist sowohl *Ag* wie *Br* um 0,4 gewachsen. In letzterer Beziehung bleibt noch aufzuklären, warum bei diesen Messungen die Ueberföhrung in den Chloriden und den Bromiden merklich gleich gefunden worden ist (Bein freilich fand  $n_{Br}$  deutlich grösser als  $n_{Cl}$ ), während alle Bestimmungen von Leitvermögen *Br* beweglicher als Chlor ergeben haben.

Wasserstoff würde ich nach den von Goodwin und Haskell (l. c.) bestimmten Leitvermögen, mit Rücksicht auf die neueste von Jahn (Joachim und Wolff) angegebene Ueberföhrzahl, zu etwa 315 annehmen. Bei dieser Gelegenheit möge angemerkt werden, dass der aus den Säuren berechneten Beweglichkeit eines Anions nur ein sehr geringes Gewicht beigelegt werden darf, denn eine kleine Aenderung der Ueberföhrzahl hat hier eine bedeutende Verschiebung der Ionenbeweglichkeiten zur Folge; Jahns neue Berichtigung der an *HCl* früher gefundenen Zahl 0,174 in 0,167 verwandelt das aus *HCl* abgeleitete *Cl* aus 65,8 in 63,1!

Die Prüfung der aufgestellten Ionenbeweglichkeiten an sämtlichem Beobachtungsmaterial sieht man aus folgendem. (Die geklammerten Zahlen enthalten, weil eines der Ionen nur einmal beobachtet ist, keine Prüfung.)

<i>n</i> (Anion)	<i>KCl</i>	<i>NaCl</i>	<i>LiCl</i>	<i>KBr</i>	<i>NaBr</i>	<i>AgNO<sub>3</sub></i>
beobachtet	0,503	0,604	0,664	0,505	0,605	0,530
berechnet	0,503	0,601	0,662	0,509	0,606	0,532

$A_0$	<i>CsCl</i>	<i>RbCl</i>	<i>KCl</i>	<i>NaCl</i>	<i>LiCl</i>	<i>TlCl</i>	<i>KBr</i>
beob.	133,5	133,0	130,0	108,9	98,9	131,4	132,2
ber.	(133,5)	(133,0)	130,1	109,0	98,9	131,5	131,6

$A_0$	<i>KJ</i>	<i>KF</i>	<i>NaF</i>	<i>TlF</i>	<i>KSCN</i>	<i>KNO<sub>3</sub></i>	<i>NaNO<sub>3</sub></i>
beob.	131,1	111,3	90,1	112,5	121,2	126,5	105,3
ber.	(131,1)	111,2	90,1	112,6	(121,2)	126,3	105,2

$A_0$	<i>LiNO<sub>3</sub></i>	<i>AgNO<sub>3</sub></i>	<i>TlNO<sub>3</sub></i>	<i>KClO<sub>3</sub></i>	<i>KJO<sub>3</sub></i>
beob.	95,2	115,8	127,7	119,6	98,4
ber.	95,1	116,0	127,7	(119,6)	98,5

$A_0$	<i>NaJO<sub>3</sub></i>	<i>LiJO<sub>3</sub></i>
beob.	77,4	67,4
ber.	77,4	67,3

1) Steele und Denison, Zeitschr. f. physik. Chemie 40, 752 (1902).

2) Noyes, ib. 36, 63 (1901).

2. Bei den Salzen aus zwei- mit einwertigen Ionen unterliegt die Ableitung von  $A_0$  Unsicherheiten von reichlich  $\frac{1}{2}\%$ ; das bisherige Beobachtungsmaterial lässt zahlreiche Lücken. An Ueberföhrzahlen in verdünnten Lösungen liegt einiges Neue vor, aber die Anzahl der hiermit ausführbaren Prüfungen ist dürftig. Die  $A_0$  und ebenso die  $n$  stimmen, je in sich verglichen, in den wenigen verfügbaren Beispielen mässig. Aus den, ebenfalls nicht zahlreichen, Kombinationen von  $A_0$  und  $n$  berechnen sich die Beweglichkeiten der einwertigen Ionen durchschnittlich um etwa  $2\%$  grösser als aus ihren Salzen miteinander, ein Betrag, der zu Bedenken veranlasst.

Ein gewichtiges weiteres Bedenken bei den Elektrolyten von dieser Struktur kann man in den neuesten Ueberföhrmessungen an sehr verdünnter Schwefelsäure (Jahn, 1907) finden, wo ein ganz anderes, mit der Theorie einstweilen unvereinbares Verhalten gefunden wird, als man nach den etwas stärkeren Lösungen erwartete; vergl. hierüber S. 341.

Diese Umstände sprechen dagegen, dass man zur Zeit ein System von Ionenbeweglichkeiten aufzustellen sucht, in welches man die zweiwertigen und die einwertigen Ionen mit gleichem Gewicht einföhrt. Es erscheint vielmehr ratsam, die vortreffliche Uebereinstimmung innerhalb der einwertigen Ionen bestehen zu lassen und, zu praktischen Zweöcken, sich bei den zweiwertigen Ionen auf Zahlen zu beschränken, welche man, die Unstimmigkeiten, so gut es eben geht, ausgleichend, als Näherungswerte an die einwertigen Ionen anschliesst<sup>1)</sup>.

3. In den Salzen aus zweiwertigen Ionen treten die Unsicherheiten und die Abweichungen

Die Uebereinstimmung ist vortrefflich; über *KBr* vergl. die frühere Bemerkung.

Die von Herrn Drucker (l. c. 83) für *K*, *Ag*, *Cl* abgeleiteten Werte unterscheiden sich von den obigen wesentlich nur um Beträge, die der dortigen Identifizierung von  $A_{0,0001}$  mit  $A_0$  entsprechen; *Li*, *Na*,  $NO_3$  unterscheiden sich stärker. Ich darf wohl darauf hinweisen, dass die den Druckerschen Werten mit  $\pm$  beigesetzten Differenzen nicht die Bedeutung wahrscheinlicher Fehler haben können, was z. B. daraus folgt, dass *Ag* mit  $\pm 0,0$  auftritt, während  $AgNO_3$  berechnet, bezw. beobachtet,  $A_0 = 116,3$ , bezw.  $115,0$ , und  $nNO_3 = 0,536$ , bezw.  $0,530$  gibt. Jahns inzwischen veröffentlichte nachgelassene Arbeit würde übrigens eine Aenderung von Herrn Druckers Zahlen bedingen.

1) Etwa auf die folgenden Zahlen, in denen auch auf die Salze aus zwei- und zweiwertigen Ionen ein wenig Rücksicht genommen wird; denn die inneren Gründe, aus denen diese nicht stimmen, kennt man so wenig, wie bei den übrigen.

$\frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{cccccccc} Ba & Sr & Ca & Mg & Cd & Zn & Pb & Cu & SO_4 & C_2O_4 \\ 55 & 51 & 51 & 45 & 46 & 46 & 61 & 46 & 68 & 63 \end{array} \right.$

Die bleibenden Fehler übersteigen in  $A_0$  selten  $1\%$ , in den Ueberföhrzahlen freilich einmal ( $CuSO_4$ )  $0,02$ .

von der Theorie, die sich unter Nr. 2 zeigten, in vergrössertem MaÖe auf.

Die Ursache der Widersprüche kann im Experiment oder in der Theorie gesucht werden. Dass die gemessenen Ueberföhrzahlen oder Leitvermögen hinreichend fehlerhaft wären, um die Abweichungen zu erklären, wird man kaum annehmen dürfen. Dagegen könnte in der Extrapolation, bei den Ueberföhrungen von etwa  $\frac{1}{200}n$  und bei den Leitvermögen von  $\frac{1}{10000}n$  bis auf Null, da man sie nur empirisch nach dem in den Lösungen beobachteten Gange ausföhren kann, ein Fehler liegen; doch möchte ich diesen in beiden Fällen nicht für ausreichend gross erachten.

Sodann sind die fremden Bestandteile des Wassers zu erwägen: In den Ueberföhrversuchen wird man annehmen dürfen, dass eine angemessene Kontrolle des Wassers vorausgesetzt, auch in den verdünntesten Lösungen die Stromleitung durch die Fremdkörper einige Zehntel Prozent des ganzen Stromes niemals überschritten hat. Hingegen steigt dieser Bruchteil in den stärksten Verdünnungen, deren Leitfähigkeiten gemessen wurden, auf etwa  $10\%$ . Wenn nun auch angenommen werden darf, dass die der Elimination zu Grunde liegende Superposition beider Teile der Ordnung nach zutrifft, so ist doch der Grad der Genauigkeit nicht festzustellen. Deswegen lege ich Gewicht darauf, dass bei den Salzen aus einwertigen Ionen der Grenzwert  $A_0$ , aus stärkeren Konzentrationen ermittelt, dem nur aus den schwächsten abgeleiteten sehr nahe kommt.

Letzteres trifft jedoch bei den Verbindungen aus zwei- mit einwertigen Ionen nicht in gleichem MaÖe zu; bei denen aus zwei zweiwertigen endlich fehlt es ganz an dieser Kontrolle.

Daher muss man, auch wenn ein innerer Grund dafür nicht zu präzisieren ist, die Möglichkeit im Auge behalten, dass in den letzteren Fällen die Anwesenheit mehrwertiger Ionen dem Wasser eine andere Rolle in der Stromleitung zuteilt.

Ein derartiger Umstand würde die Theorie vollkommener Dissociation in unendlicher Verdünnung nicht notwendig beeinflussen; hier könnten die Einzelionen des Salzes und der Fremdkörper (und der kleine Bruchteil aus dem Wasser selbst) ganz unabhängig voneinander sein. In den kleinen, aber endlichen Konzentrationen des Experimentes jedoch kann es anders liegen, so dass die Annäherung an den Zustand Null in den allerletzten Stadien anders verlaufen würde, als aus den beobachteten Zuständen vorausgesehen wird.

Betrachten wir die Einwände gegen das Beobachtungsmaterial als hinfällig, so ist nun bezüglich der mehrwertigen Ionen die Theorie zu

kritisieren. Dergleichen habe ich bereits in den ersten Betrachtungen<sup>1)</sup> über unabhängige Ionen getan, z. B. mit den Worten: „man wird also den wandernden Atompaaren  $H_2$ ,  $K_2$  u. s. w. eine andere Beweglichkeit zuschreiben müssen, als den einzelnen Atomen.“ Seit den Arrheniuschen Konsequenzen aus der Dissociationslehre habe ich diese Ansicht aber fallen gelassen, und auch heute finde ich, das Faradaysche Gesetz als allgemein gültig angenommen, kein Hindernis gegen die Annahme, dass Ionen, aus mehrwertigen oder aus einwertigen Molekülen entstanden, in unendlicher Verdünnung gleich beschaffen seien; bewiesen aber ist diese Annahme nicht<sup>2)</sup>. Gilt sie nicht oder gilt sie

1) Gött. Nachr. 1877, 188.

2) Jahn sagt in seiner nachgelassenen Abhandlung (l. c.) bei Gelegenheit des Chlorbaryums, dass „es wegen der Stufendissociation nicht ganz sicher ist, mit welchem Kation man es zu tun hat“, fügt freilich hinzu, „namentlich in den konzentrierteren Lösungen“. — Auch Herr Drucker spricht von möglichen, „reellen Verschiedenheiten“ bei dem Hereintreten mehrwertiger Ionen.

etwa nur als Annäherung, so gilt auch die unabhängige Ionenbeweglichkeit im Wasser nicht oder nur genähert. Vielleicht führen die interessanten neueren Erfahrungen an nicht wässrigen Lösungen zur Klärung der Frage.

Einen weiteren Einwand gegen die Theorie wüsste ich nicht zu erheben. Ist er hinfällig, so bleibt kaum etwas anderes übrig als anzunehmen, dass die bisherige empirische Ableitung der Zustände in unendlicher Verdünnung bei den mehrwertigen Elektrolyten Fehler enthält, sei es in den Aequivalentleitvermögen, sei es in den Ueberföhrzahlen.

Marburg, Mai 1907.

(Eingegangen: 23. Mai.)

An einen meines Wissens immer noch nicht aufgeklärten Vorgang sollte man hier wohl auch denken, ich meine an die, am eingehendsten in den mannigfaltigen Beobachtungen von Zahn (Wied. Ann. 48, 606 [1893]) behandelten Farbreaktionen und Ausscheidungen bei dem Stromübergang aus konzentrierteren in verdünnte Lösungen.

## NOTIZ ÜBER DEN SPEZIFISCHEN WIDERSTAND UND DEN TEMPERATURKOEFFIZIENTEN DES TANTALS.

Von *Marcello von Pirani*.



In der Veröffentlichung von Bolton über die Herstellung und Eigenschaften des Tantals (Z. f. Elektroch. 3 [1905]) war der spezifische Widerstand des Tantals zu  $0,165 \pm 5\%$ , sein Temperaturkoeffizient zu  $0,3\%$  im Mittel angegeben worden.

Es schien von wissenschaftlichem Interesse, festzustellen, ob die grossen Unterschiede im spezifischen Widerstand verschiedener Tantallstücke beim Glühen im Vakuum erhalten blieben, oder in welcher Weise sie sich ändern, bezw. ob es möglich sei, einen einheitlichen Wert für den spezifischen Widerstand des reinen Tantals auf diese Weise festzusetzen.

Es wurden zu diesem Zweck Drähte verschiedener Dicke ausgesucht, deren Anfangswiderstand möglichst weit vom Mittelwerte abwich. Die folgende Tabelle gibt die Dicke der untersuchten Drähte und ihre spezifischen Widerstände:

Durchmesser	Spezifischer Widerstand
0,049	0,173
0,0505	0,18
0,06	0,175
0,126	0,188

Diese Drähte wurden in sehr hohem Vakuum 100 bis 200 Stunden lang bei einer Temperatur von etwa  $1900^\circ$  geglüht, dann wieder aus dem

Rezipienten, in die sie eingeschmolzen waren, herausgenommen und neu gemessen — Es ergab sich das überraschende Resultat, dass sämtliche Drähte dieselben spezifischen Widerstände hatten, und zwar lagen dieselben weit unter dem Mittelwerte. Es war jetzt:

Durchmesser	Spezifischer Widerstand
0,049	0,147
0,0505	0,145
0,06	0,147
0,126	0,145

Der Temperaturkoeffizient war auf  $0,33\%$  für  $1^\circ$  zwischen 0 und  $100^\circ$  gestiegen.

Der Temperaturkoeffizient eines anderen, ebenfalls lange im Vakuum geglühten Drahtes von 0,05 mm Dicke, wurde zwischen der Temperatur der flüssigen Luft und der Zimmertemperatur geprüft. Es ergab sich  $0,32\%$  pro Grad im Mittel.

Setzt man die Glühtemperatur des Tantaldrahtes in der Tantallampe bei 1,5 Watt pro Kerze zu  $1750^\circ$  an, eine Temperatur, die der wahren ziemlich nahe kommen dürfte, so ergibt sich, da der Widerstand bei dieser Temperatur sechsmal so gross ist, als der bei Zimmertemperatur, ein Temperaturkoeffizient von  $2,9\%$  im Mittel ( $500^\circ$  zu  $1730^\circ$ ).

Die angeführten Werte von 0,146 im Mittel für den spezifischen Widerstand des reinen