Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 20.

Bemerkungen zur P. Hertz'schen Theorie der Ionenbeweglichkeit.

VON RICHARD LORENZ.

§ 1. Berechnung der A -Konstante.

Bezeichnet λ das Ionenleitvermögen und λ_0 seinen Grenzwert bei unendlicher Verdünnung, so ist die Abhängigkeit desselben von der Konzentration nach der Theorie von P. HERTZ¹⁾ gegeben durch die Gleichung

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

worin B eine dem Ion eigentümliche Konstante und $\psi(\omega)$ eine Funktion der Konzentration ist, in welcher

$$\omega = \sqrt[3]{A'} \sqrt[3]{C} \quad (2)$$

bedeutet. Hierin ist A' eine universelle Konstante und C die Konzentration. Die Funktion selbst ist

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

Darin bedeuten die Zeichen Si und Ci den Integralsinus und Integralcosinus. Die Universalkonstante A' ist gegeben durch

$$A' = \frac{27 m^3 M^3}{32 \alpha^3 m_H \alpha^3 T^3} \cdot 10^{-3}. \quad (4)$$

Die Bedeutung dieser Zeichen ist folgende:

- m = Masse des Ions,
- M = Konstante des Anziehungsgesetzes,
- α = eine Konstante, deren Wert $\frac{5}{9}$ beträgt,
- m_H = Masse eines Wasserstoffatoms,
- α = BOLTZMANN-DRUDESche Konstante, d.h. die Zahl, mit der die Temperatur zu multiplizieren ist, um die mittlere kinetische Energie der Teile eines mechanischen Systems zu erhalten,
- T = Temperatur in absoluter Zählung.

Nun kann aber nach LORENTZ-LORENZ bei großer Dielektrizitätskonstante

$$M = \frac{e^2}{3m} \quad (5)$$

gesetzt werden, worin e das Elementarquantum bedeutet.

¹⁾ *Ann. d. Phys.* [4] 37 (1912), 37.

Mithin wird

$$A' = \frac{e^6}{32 \alpha^3 m_H \alpha^3 T^3} 10^{-3}. \quad (6)$$

Setzen wir nunmehr in Zahlen

$$\begin{aligned} \alpha &= 5/9 & \alpha^3 &= 125/729 = 0,1714 \\ e &= 4,7 \cdot 10^{-10} & e^6 &= 11779,2 \cdot 10^{-60} \\ \alpha &= 2 \cdot 10^{-16} & \alpha^3 &= 8 \cdot 10^{-48} \\ m_H &= 1,6 \cdot 10^{-24} \end{aligned}$$

so wird

$$A' = \frac{167,7}{T^3} \cdot 10^9. \quad (7)$$

Dies ist eine sehr bequeme Form für diese Konstante. Sie gilt für einwertige Ionen. Vielfach findet sich in der Theorie die Größe

$$A = \sqrt[3]{A'} \quad (8)$$

gebraucht; diese ist hiernach

$$A = \frac{5515}{T}. \quad (9)$$

Für mehrwertige Ionen ist, wenn ν die Wertigkeit bedeutet

$$A' = \nu^6 \frac{167,7}{T^3} 10^9 \quad \text{bzw.} \quad A = \nu^2 \frac{5515}{T}, \quad (10)$$

was also die allgemeine Form der A -Konstante ist. Wohlgermerkt müssen die Konzentrationen der mehrwertigen Ionen nach Molen (nicht nach Äquivalenten) gerechnet werden¹⁾, da sonst andere Koeffizienten herauskommen.

§ 2. Ionenbeweglichkeit und Leitvermögen.

Eine zweite Frage, welche für die praktische Anwendung der Theorie von HERTZ wichtig ist, ergibt sich aus folgendem: Die Kurve des Leitvermögens (molares Leitvermögen als Funktion der Konzentration) setzt sich aus der Summation der Kurven der einzelnen Ionen des Salzes zusammen. Eine solche Summation ist vom Standpunkt der Theorie aus berechtigt.²⁾ Die Frage ist nun folgende: Ist die summierte Kurve wiederum eine P.HERTZ-Funktion? Diese Frage ist zu bejahen, wenn tatsächlich, wie die Theorie es fordert A' bzw. A eine Universalkonstante ist. Es seien u und u_0 die Beweglichkeiten des Kations, v und v_0 diejenigen des Anions, beide seien

¹⁾ Wie dies auch in der Systematik des Leitvermögens von LORENZ gefordert wird (vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **106** [1919], 49).

²⁾ Was auch die Ansicht von Herrn P. HERTZ ist.

der Einfachheit halber als einwertig angenommen. Die zugehörigen individuellen B -Konstanten seien B_1 und B_2 , dann ergeben sich die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} B_1(u_0 - u) &= \psi(\omega)_1 \\ B_2(v_0 - v) &= \psi(\omega)_2 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Für jeweils gleiche Konzentrationen ist nach Gleichung (2) u. (3):

$$\psi(\omega)_1 = \psi(\omega)_2,$$

wenn A' für beide Ionen gleich, also universell ist.

Mithin ist, wenn wir die Gleichung (11) zunächst in anderer Form schreiben und dann addieren

$$\begin{aligned} u_0 - u &= \frac{1}{B_1} \psi(\omega) \\ v_0 - v &= \frac{1}{B_2} \psi(\omega) \\ \hline (u_0 + v_0) - (u + v) &= \left(\frac{1}{B_1} + \frac{1}{B_2} \right) \psi(\omega) \end{aligned} \quad (12)$$

Weiter bilden wir aus der Summe der Ionenbeweglichkeiten das Leitvermögen, indem wir setzen

$$u_0 + v_0 = \mu_0 \quad \text{und} \quad u + v = \mu \quad (13)$$

und ferner setzen wir

$$\frac{1}{B_1} + \frac{1}{B_2} = \frac{1}{B}. \quad (14)$$

Es wird dann Gleichung (12) zu

$$\mu_0 - \mu = \frac{1}{B} \psi(\omega) \quad (15)$$

bzw.

$$B(\mu_0 - \mu) = \psi(\omega). \quad (16)$$

Dies ist aber, wie ersichtlich, genau die ursprüngliche Funktion Gl. (1), in der für das Salz sich wiederum (wie für die einzelnen Ionen) eine besondere Konstante B befindet. Dieselbe ist nach Gl. (14)

$$B = \frac{B_1 B_2}{B_1 + B_2}. \quad (17)$$

Nun soll ja A nach der Theorie universell sein. Experimentell läßt sich dies jedoch nicht ohne Anwendung von Leitfähigkeitskurven beweisen. Wenn diese also vor den Beweglichkeitskurven vorliegen, so muß die Additionsfrage theoretisch zunächst allgemein aufgeworfen und gelöst werden; denn es ist notwendig zu wissen, ob in der Leitfähigkeitskurve schon eine P. HERTZ-Kurve vorliegt.

Im allgemeinen werden vom Standpunkte des Experimentes drei Fälle möglich sein:

- a) Die A -Konstanten werden wirklich, wie die Theorie es fordert, universell gefunden. Dieser Fall ist oben theoretisch bereits beantwortet. Vom Standpunkt des Experimentes ist er insofern der unwahrscheinlichste, als ja selbst, wenn die Theorie richtig ist, praktisch keine ganz vollständige Übereinstimmung wegen der Beobachtungsfehler erzielt werden wird.
- b) Die A -Konstanten seien innerhalb gewisser Grenzen ähnlich also nicht allzu verschieden voneinander, sei es, daß Beobachtungsfehler die Schuld tragen oder daß die Theorie vielleicht nur in erster Annäherung richtig ist.
- c) Die A -Konstanten seien voneinander völlig verschieden. In letzterem Falle würde die Theorie überhaupt nicht stimmen.

Um die allgemeine mathematische Behandlung dieser Frage zu ermöglichen, setzen wir zunächst die Funktion Gleichung (2) in Gleichung (1) ein und bedienen uns gleichzeitig für zwei Ionen der in Gleichung (11) angewendeten Zeichen. Ferner schreiben wir in Gleichung (2) A der Kürze halber anstatt A^1 .) Dann erhalten wir [analog Gleichung (12)]:

$$\begin{aligned} u_0 - u &= \frac{A_1 C}{B} \left\{ \left[\frac{\pi}{2} - Si(\sqrt[3]{A_1 C}) \right]^2 + [Ci(\sqrt[3]{A_1 C})]^2 \right\} \\ v_0 - v &= \frac{A_2 C}{B_2} \left\{ \left[\frac{\pi}{2} - Si(\sqrt[3]{A_2 C}) \right]^2 + [Ci(\sqrt[3]{A_2 C})]^2 \right\} \end{aligned} \quad (18)$$

Herr Professor Dr. L. BIEBERBACH-Frankfurt a. M.²⁾ teilt mir nun hierüber folgendes mit:

„Setzt man voraus, daß die durch Summation der beiden HERTZ-Kurven Gleichung (18) entstehende Kurve

$$\mu_0 - \mu = (u_0 + v_0) - (u + v)$$

mit absoluter Genauigkeit wieder eine HERTZ-Kurve

$$\mu_0 - \mu = \frac{A C}{B} \left\{ \left[\frac{\pi}{2} - Si(\sqrt[3]{A C}) \right]^2 - [Ci(\sqrt[3]{A C})]^2 \right\} \quad (19)$$

sei, so ergibt sich, daß die drei A einander gleich sein müssen; denn dann muß aus funktionentheoretischen Gründen die Übereinstimmung auch für sehr kleine C gelten. Die S. 19 der JAHNKE-EMDESchen Formelsammlung angegebenen Reihenentwicklungen lehren aber, daß

¹⁾ Was also nicht mit Gleichung (8) verwechselt werden darf.

²⁾ Dem auch an dieser Stelle nochmals herzlicher Dank ausgesprochen sei.

$Si(\sqrt[3]{AC})$ für kleine C endlich bleibt, während $Ci(\sqrt[3]{AC})$ wie $\frac{1}{4}(\ln \sqrt[3]{AC})^4$ unendlich wird. Betrachtet man namentlich

$$[Ci(\sqrt[3]{AC})],$$

so lehren die erwähnten Formeln, daß die am stärksten unendlich werdenden Glieder in der Entwicklung von $[Ci(\sqrt[3]{AC})]$ diese sind

$$(\ln \sqrt[3]{C})^8 + 8(\ln \sqrt[3]{C})^7 \ln \sqrt[3]{A} + 28(\ln \sqrt[3]{C})^6 (\ln \sqrt[3]{A})^2.$$

Soll nun aber identisch in C

$$\frac{AC}{B} \left\{ \begin{array}{c} \\ \end{array} \right\} = \frac{A_1 C}{B_1} \left\{ \begin{array}{c} \\ \end{array} \right\} + \frac{A_2 C}{B} \left\{ \begin{array}{c} \\ \end{array} \right\}^1)$$

gelten, so müssen die Glieder gleicher Unendlichkeitsordnung sich einzeln für sich kompensieren. Es müssen also die Koeffizienten von $(\ln C)^8$, von $(\ln C)^7$ und von $(\ln C)^6$ je für sich genommen Null geben. Das führt zu drei Bedingungsgleichungen

$$\left. \begin{array}{l} \frac{A_1}{B_1} + \frac{A_2}{B_2} = \frac{A}{B} \\ \frac{A_1 \ln A_1}{B_1} + \frac{A_2 \ln A_2}{B_2} = \frac{A \ln A}{B} \\ \frac{A_1 (\ln A_1)^2}{B_1} + \frac{A_2 (\ln A_2)^2}{B_2} = \frac{A (\ln A)^2}{B} \end{array} \right\} \quad (20)$$

Faßt man dies als drei lineare Gleichungen für die nicht verschwindenden $1/B_1$, $1/B_2$, $1/B$ auf, so lehrt die Algebra, daß die Determinante

$$\begin{vmatrix} A_1 & A_2 & A \\ A_1 \ln A_1 & A_2 \ln A_2 & A \ln A \\ A_1 (\ln A_1)^2 & A_2 (\ln A_2)^2 & A (\ln A)^2 \end{vmatrix} \quad (21)$$

verschwinden muß. Da aber die A nicht verschwinden, so muß die Determinante

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \ln A_1 & \ln A_2 & \ln A \\ (\ln A_1)^2 & (\ln A_2)^2 & (\ln A)^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (22)$$

sein. Ausgerechnet ist sie aber

$$(\ln A_1 - \ln A_2)(\ln A_1 - \ln A)(\ln A_2 - \ln A). \quad (23)$$

Daher muß mindestens ein Paar der A einander gleich sein. Daß auch das dritte A diesen beiden gleich ist, sieht man so. Nehmen wir z. B. an, wir hätten schon $A_1 = A_2$ gefunden, so würde

$$\frac{A_1 C}{B_1} \left\{ \begin{array}{c} \\ \end{array} \right\} + \frac{A_2 C}{B_2} \left\{ \begin{array}{c} \\ \end{array} \right\} = A_1 C \left\{ \frac{1}{B_1} + \frac{1}{B_2} \right\} \left\{ \left[\frac{\pi}{2} - Si(\sqrt[3]{A_1 C}) \right]^2 + [Ci(\sqrt[3]{A_1 C})]^2 \right\}$$

¹⁾ In dieser Formel muß man sich in den Klammern die entsprechenden Klammerausdrücke aus Gl. (19) denken.

sein. Soll dies aber auch noch gleich

$$\frac{A C}{B} \left\{ \left[\frac{\pi}{2} - S i (\sqrt[3]{A C}) \right]^2 + [C i (\sqrt[3]{A C})]^2 \right\}$$

sein, so muß noch $A_1 = A$ sein, wie man wieder durch Vergleich der Glieder stärkster Unendlichkeit sieht. Man findet nämlich so, daß

$$A_1 \left\{ \frac{1}{B_1} + \frac{1}{B_2} \right\} = A \frac{1}{B}$$

$$A_1 \ln A_1 \left\{ \frac{1}{B_1} + \frac{1}{B_2} \right\} = A \ln A \frac{1}{B}$$

sein muß und daraus ergibt sich

$$\begin{vmatrix} A_1 & A \\ A_1 \ln A_1 & A \ln A \end{vmatrix} = 0.$$

Also wieder

$$\ln A_1 = \ln A,$$

also

$$A_1 = A,$$

was zu beweisen war.“

Damit sind also die Fälle a) und c) (S. 138) erledigt. Gleichzeitig erkennt man aus dieser Ableitung, daß eine rein mathematische Abschätzung des Falles b) außerordentlich schwierig ist. Es wird daher notwendig sein, diese Aufgabe aus der Erfahrung heraus zu lösen.

Zusammenfassung.

1. Die A' - bzw. A -Konstante der Theorie des Leitvermögens von P. HERTZ wird zahlenmäßig berechnet, wobei sie gleichzeitig auf eine für den praktischen Gebrauch passende Form gebracht wird.

2. Ein Ausdruck für die A -Konstante für mehrwertige Ionen wird gegeben.

3. Das Verhältnis von Ionenbeweglichkeit zu Leitvermögen wird erörtert. Es wird nachgewiesen, daß das Leitvermögen als Funktion der Konzentration nur dann eine HERTZ-Kurve darstellt, wenn die A -Konstante, wie die Theorie dies fordert, eine universelle Konstante ist.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juni 1920.