Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen. Nr. 22.

Wanderungsgeschwindigkeiten einiger Ionen.

Eine zweite Prüfung der Theorie des Ionenleitvermögens von Paul Hertz.

VON RICHARD LORENZ UND WILHELM NEU.^{*)}

Mit 5 Figuren und 1 Kurve im Text.

Die Fortpflanzung von Unstetigkeiten beim Stromdurchgang durch elektrolytische Lösungen wurde von F. KOHLRAUSCH¹⁾ und H. WEBER²⁾ theoretisch untersucht, nachdem sie zuerst von OLIVER LODGE³⁾ zur Messung von Ionenbeweglichkeiten angewendet worden war. Dieser verwendete eine mit Phenolphthalein-Natrium versetzte Chlornatriumlösung, die mit Säurelösung in Berührung stand. Behufs Erhaltung der Grenzschieben waren die Lösungen mit Gelatine versetzt und damit erstarrt. LODGE beobachtete die bei dauerndem Stromschluß eintretende stetig fortschreitende Entfärbung des Indikators, die der Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions entspricht. Allerdings hat LODGE seine Versuche nicht in richtiger Weise gedeutet. WHETHAM⁴⁾ verbesserte diese Methode und bestimmte die Geschwindigkeit des komplexen Ions von Kupfer in ammoniakalischer Lösung, ferner die des Cl' und $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -Ions. Er verfuhr in der Weise, daß er in einer Röhre zwei Lösungen von gleichem spezifischem Widerstand übereinander schichtete (die dichtere unten) und die Wanderung der Grenzschicht, die durch die Farbgränze gekennzeichnet ist, beobachtete. Einen ähnlichen Gedanken hat NERNST zu dem bekannt gewordenen Vorlesungsversuch⁵⁾ über die absolute Wanderungsgeschwindigkeit verwendet; hier tritt nur noch die „Beschwerung“ des wandernden Elektrolyten durch einen neutralen Stoff (Harn-

^{*)} Inauguraldissertation der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt a. M. von WILHELM NEU.

¹⁾ F. KOHLRAUSCH, *Ann. d. Phys.* **62** (1897), 209.

²⁾ H. WEBER, *Berl. Akad. Ber.* **1897**, 936.

³⁾ OLIVER LODGE, *Brit. Assoc. Reports* **1886**, 389.

⁴⁾ W. C. D. WHETHAM, *Z. phys. Chem.* **11** (1893), 220.

⁵⁾ W. NERNST, *Z. Elektrochem.* **3** (1897), 308.

stoff) hinzu. Gelatine wird ebensowenig wie bei WHETHAM verwendet. Weiter hat MASSON¹⁾, wiederanknüpfend an die Versuchsanordnung von LODGE unter Verwendung von Gelatine Wanderungsversuche ausgeführt, und schließlich beschäftigte sich ABEGG gemeinschaftlich mit STEELE und GAUSS²⁾ mit diesem Gegenstand. Letztere Forscher zeigten, daß die Methode auch für völlig farblose Lösungen anwendbar gemacht werden kann, da die verschiedene optische Dichte genügt, um die Grenzen erkennbar zu machen. Bei diesen Versuchen findet also eine teilweise Vereinigung der vorhergehenden Arbeitsweisen statt, indem die zu untersuchende Lösung zwar ohne Gelatine ist, jedoch zwischen zwei gelatinierte Abteilungen eingeschlossen wird. ABEGG, STEELE und GAUSS bestimmten die Wanderungsgeschwindigkeiten verschiedener Ionen bei verschiedenen Konzentrationen. Ferner benutzten ABEGG und GAUSS diese Gelegenheit, um die Frage des Einflusses der Gelatine zu untersuchen. Hierbei ergab sich, daß in der Tat unter gewissen Bedingungen kataphoretische Einflüsse auftreten können, wie dies wiederholt vermutet worden war. Die Sachlage über direkte Beobachtung der Wanderung der Ionen ist nach diesen Arbeiten mithin folgende: Gelatine zu verwenden hat den Vorteil, die Versuche in experimenteller Hinsicht sehr zu erleichtern, weil die Flüssigkeitsschichten gefestigt werden, besitzt aber den Nachteil, daß Störungen durch Kataphorese eintreten können. Die Schichtung und Wanderung ohne Gelatine ist experimentell recht schwierig durchzuführen. Hierbei zeigt es sich von ganz besonderer Wichtigkeit, alle Bedingungen zu kennen, welche zur Erhaltung einer scharfen Grenzfläche notwendig sind. Diese sind aber keineswegs vollständig in den Ableitungen von KOHLRAUSCH und WEBER enthalten, worauf R. LORENZ aufmerksam gemacht hat.³⁾ Insbesondere ist der Einfluß der elektrolytischen Dissoziation in diesen Arbeiten nicht berücksichtigt. Aus dem gleichen Grunde ist dieser Einfluß auch in den Ergebnissen der vorhin erwähnten experimentellen Arbeiten nicht berücksichtigt und es war vom Standpunkte einer Kritik derselben daher immerhin zweifelhaft, was diese Messungen eigentlich in Wirklichkeit zu bedeuten hatten. Diese Behauptung kann nach dem hier dargelegten Zusammenhängen sicher mit Fug und Recht

¹⁾ ORME MASSON, *Z. phys. Chem.* **29** (1899), 501.

²⁾ STEELE, *Z. phys. Chem.* **40** (1902), 689; ABEGG u. GAUSS, *Z. phys. Chem.* **40** (1902), 737.

³⁾ Zitiert bei M. VON LAUE, vgl. die folgende Anm.

aufgestellt werden, trotzdem sie merkwürdigerweise bisher unbeachtet geblieben ist und die Literatur hieran ziemlich kritiklos vorübergegangen ist. Gewiß, wenn man sich heutzutage auf den Standpunkt stellt, daß starke Elektrolyte auch in nur mäßigen Verdünnungen vollständig dissoziiert sind, wofür ja viele Gründe sprechen, so verschwinden alle die soeben ausgesprochenen Bedenken. Aber dieser Standpunkt war doch früher nicht vorhanden, und bleibt auch jetzt noch solchen Versuchen gegenüber rein hypothetisch. Um wirklich zu wissen, wie man derartige Experimente deuten soll, war es daher durchaus erforderlich, erst einmal die Theorie darüber zu besitzen, welchen Einfluß der Dissoziationsgrad auf die sichtbare „absolute“ Wanderung der Ionen ausübt. Diese Theorie war aber bisher nicht vorhanden. Man verdankt dieselbe M. von LAUE¹⁾, der es einer Anregung von R. LORENZ folgend, unternahm die Gesetze der Wanderung von Unstetigkeiten in elektrolytischen Lösungen in völliger Allgemeinheit zu entwickeln, so daß jetzt Klarheit über die Rolle der elektrolytischen Dissoziation auf die Grenzschicht herrscht. Die Hoffnung, daß man auf diesem Wege eine direkte Entscheidung der Frage treffen könnte, ob die starken Elektrolyte wirklich vollständig dissoziiert sind, hat sich leider nicht verwirklicht, weil die Theorie M. von LAUE's lehrt, daß der Dissoziationsgrad ohne Einfluß ist. Trotzdem war dieser etwas umständliche Weg nicht unnötig, er entspricht vielmehr dem berechtigten Wunsche nach Klarheit und Sicherheit in der Deutung der Versuche. Außerdem finden sich in der Arbeit von LAUE die Bedingungen der Stabilität der Grenzschichten so eindeutig festgelegt, daß man hoffen konnte, durch ihre Innehaltung nunmehr die Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten durch Messung von wandernden Ionen übereinander geschichteter Flüssigkeiten ohne Gelatine und ohne jedes Beschwerungsmittel mit der wünschenswerten Sicherheit durchführen zu können. Dies ist dank der Theorie von LAUE in der Tat so weitgehend gelungen, daß die Ionenbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht werden konnte und zwar so eingehend, daß mit den erhaltenen Ergebnissen die Theorie von PAUL HERTZ einer weiteren Prüfung unterzogen werden konnte. Die bisherige Prüfung dieser Theorie durch R. LORENZ und PH. OSSWALD²⁾ bezog sich lediglich auf das molare Leitvermögen, während

¹⁾ M. von LAUE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **93** (1915), 329.

²⁾ R. LORENZ u. PH. OSSWALD, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **114** (1920), 209.

hier Ionenbeweglichkeiten direkt untersucht werden, für welche allein die Theorie von P. HERTZ vollgültig abgeleitet ist.

Der Apparat.

Die verwendete Methode lehnte sich an die Versuche von WHET-
HAM und NERNST an, wobei im wesentlichen von dem NERNST-
schen Apparate ausgegangen wurde, der jedoch für die Zwecke der

Fig. 1.

Fig. 2.

genauen Messungen verbessert und vervollkommenet werden mußte. Es handelte sich darum, den Apparat so einzurichten, daß einmal eine genaue Schichtung ermöglicht wird, also eine scharfe Grenze von vorn herein hergestellt wird, zweitens daß ein scharfes Ablesen stattfinden kann, und drittens, daß die Wärmewirkungen des durchgeschickten Stromes auf das geringste Maß zurückgeführt werden. Zu dem Zwecke wurde ein Apparat, wie ihn Fig. 1 zeigt, verwendet, der in einen Thermostaten mit einem $0,05^\circ$ anzeigenden Thermometer angebracht wurde. Die beiden oberen seitlichen Ansätze dienten zur Aufnahme der Elektroden, die unten an dem U-Rohr

angebrachte Vorrichtung zum vorsichtigen Füllen des Apparates. Die Theorie lehrt, daß eine scharfe Grenze nur dann erhalten werden kann, wenn diese schon von vorn herein scharf vorhanden war. Demgemäß mußte auf die Schichtung besonders geachtet werden. Das Kapillarrohr, in welchem das Aufsteigen der unterhalb zu schichtenden Flüssigkeit von unten stattfand, wurde möglichst eng gewählt und weiter war es von einem zweiten Gefäße umgeben,

Fig. 3.

Fig. 4.

welches die oberhalb zu schichtende Flüssigkeit zunächst aufnahm. Nun mußte aber die Unterflüssigkeit in möglichst langsamem Strome heraufgedrückt werden können, und dieser mußte regulierbar sein. Hierzu diente der in Fig. 2 abgebildete Apparat. Er bestand aus zwei mehr oder weniger mit Wasser gefüllten Gefäßen, wovon das eine, durch Heben oder Senken des anderen, als Druck- oder Sauggefäß diente. Auf diesem befand sich der von dem hiesigen Institutsmechaniker Herrn AUGUST METZGER besonders hergestellte, mit Mikrometerschraube versehene Regulierhahn. An diesen war das lange, mit Schliffhahn versehene Füllrohr des Apparates Fig. 1 an-

geschlossen. Die unterhalb zu schichtende Flüssigkeit (z. B. KMnO_4) wurde zunächst durch Aufsaugen durch den unteren Schliffhahn in das die Kapillare umgebende Gefäß gebracht. Hierauf wurde der untere Schliffhahn geschlossen. Nunmehr wird die Flüssigkeit in der Kapillare bis zu einer gewissen Höhe (Niveau des U-Rohres) hochgetrieben und der andere Schliffhahn geschlossen. Weiter wird jetzt das U-Rohr mit der oberhalb zu schichtenden Flüssigkeit (z. B. KNO_3) gefüllt. Nachdem dies geschehen ist, öffnet man den zuletzt geschlossenen Hahn wieder und läßt die Unterschichtung vor sich gehen. Das Unterschichten selbst dauerte bei den großkalibrigen Apparaten etwa $\frac{3}{4}$ Stunde bis 1 Stunde und bei den kleinkalibrigen etwa 15 bis 20 Minuten. Dabei standen in beiden Schenkeln des Gefäßes die KMnO_4 -Säulen etwa 4 cm hoch.

Fig. 3 zeigt dann einen weiteren Apparat, der auf Grund der am ersten Apparat gewonnenen Erfahrungen konstruiert worden war. Bei dem ersten Apparat ergaben die seitlichen Ansätze den Vorteil, daß die durch die Gasentwicklungen an der Kathode und Anode entstehenden Strömungen in dem U-Rohr ohne Einfluß waren und auch die Grenzschicht nicht zerstören konnten, jedoch konnte die Bestimmung des Potentialabfalles über der Längeneinheit nicht sehr genau durchgeführt werden. Wir mußten dabei die seitlichen Ansätze fallen lassen und entschlossen uns, zu dem geraden U-Rohre zurückzukehren. Diese Möglichkeit war dadurch gegeben, daß wir uns durch genaue Versuche überzeugt hatten, wie weit der Einfluß der Wirbel von den Elektroden herabreicht. Dieser Erfahrung entspricht die hier angegebene größere Länge dieses Rohres. Auf S. 48 ist der hierzu gehörige Schichtapparat (Aufstiegsgefäß) abgebildet, dessen Form sich ebenfalls recht gut bewährt hat. Die Rückwand des in Fig. 3 abgebildeten Apparates bestand aus Milchglas, so daß die Teilung wie in einer Bürette abgelesen werden konnte.

In Fig. 4 ist endlich noch die allerletzte Konstruktion unseres Apparates abgebildet, die nun alle Erfahrungen, die wir gemacht haben, enthält. Für die Konstanthaltung der Temperatur innerhalb des Elektrolysierrohres ist es vorteilhaft, geringe Querschnitte anzuwenden, da dann die Kühlung durch den Thermostaten wirksamer wird. Die Stromdichte pro Querschnittseinheit ist ja in allen Röhren ungefähr dieselbe. Andererseits darf der Querschnitt nicht zu gering gewählt werden, weil sich dann ein Einfluß der Kapillarität auf die Wanderungsgeschwindigkeit und die Schichtung störend bemerkbar macht. Dieser Apparat wurde, um diesen Einfluß festzustellen, in

mehreren Abmessungen hergestellt. Wegen des engeren Querschnitts mußten die Elektroden in weiteren Querschnitten untergebracht werden. Diese wurden so weit gewählt, daß die Potentialdifferenz von dem Beginn des engen Querschnitts an, ohne einen Fehler zu begehen, gezählt werden konnte. Bezüglich der Aufstiegsvorrichtung wurde zur älteren Form zurückgekehrt, nur wurde die obere Decke derselben möglichst abgeplattet. Außerdem wurden die Schenkel des Rohres möglichst spitzwinklig gestellt. Dies letztere erwies sich für die Erzeugung der scharfen Trennungsfläche als ganz besonders vorteilhaft. Beobachtet wurde bei allen Apparaten durch ein Kathetometer, die angelegte Spannung mittels eines Präzisionsvoltmeters, die Stromstärke wurde mit einem Milliampereometer abgelesen. Die Elektroden waren jeweils dem Querschnitt des Gefäßes angepaßt, die Größe der Fläche genau bestimmt und aus Platin und Nickel hergestellt. Der Thermostat hatte zwei Spiegelglasscheiben. Zur besseren Beobachtung der Grenzschichten wurde hinter dem Apparat in ca. 20 cm Entfernung ein weißer Papierschirm aufgestellt. Gegen diesen hob sich die Grenze prachtvoll ab.

Die Lösung.

Bei der Wahl der Lösungen für die ersten Versuche wurde, wie bei den Versuchen von WHETHAM, der Kunstgriff angewendet, die Lösungspaare von gleichem spezifischen Widerstand zu wählen. Die jeweilige Konzentration wurde errechnet. Als Lösungsmittel diente Leitfähigkeitswasser. Die konzentrierteren Lösungen wurden durch Abwägen, die verdünnteren durch Pipettieren mit gut geeichten Pipetten dargestellt nach den in der Arbeit von LORENZ und OSSWALD angegebenen Grundsätzen. Die Temperatur, bei der gearbeitet wurde, mußte auch maßgebend sein für die Zubereitung der Lösungen. Zu den Bedingungen der Erhaltung einer scharfen Grenze gehört, daß das rascher wandernde Ion stets das vorangehende sein muß. Dies kann man noch während des Versuches regulieren, indem man, je nachdem man eine scharfe Grenze erhält oder nicht, den Strom weiter durchschickt oder ihn wendet.

Temperatur.

Da sich die Wanderungsgeschwindigkeit nicht unerheblich mit der Temperatur verschiebt, so mußte genau darauf gesehen werden, welchen Temperaturschwankungen der Versuch unterlag. Im Thermostaten wurde eine bis auf $0,05^{\circ}$ gleichmäßige Temperatur stets er-

zielt. Nun kam es also darauf an, innerhalb des Apparates Messungen und Untersuchungen anzustellen. Hierzu wurde ein Thermometer, ein gleiches wie im Thermostaten und mit diesem verglichen, in den mit Versuchsflüssigkeit gefüllten Apparat eingetauscht und alsdann Strom durchgeleitet. Dies dauerte etwa $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}$ Stunden, also weit länger als die Dauer einer Beobachtung betrug. Eine merkliche Erwärmung war nicht festzustellen. Folglich konnte mit der angelegten Maximalspannung (bei jedem Apparat selbstverständlich durch die verschiedenen Ausmaße anders) ohne Bedenken gearbeitet werden.

Potentialgefälle.

Die anzulegende Spannung war nicht allein durch den Apparat bedingt. Es zeigte sich, daß innerhalb gewisser Grenzen der Versuch ein Optimum hatte. Bei diesen Versuchen wurde die schärfste Grenze gewonnen, wenn das Potentialgefälle auf den Zentimeter zwischen 1,5—3 V. lag.

Störungen und Fehlerquellen.

Zur Beobachtung können nur scharfe Grenzen dienen. Verwischt sich daher eine solche Grenze, so muß man sofort den Versuch beenden. Derartige Störungen können eintreten dadurch, daß sich unter den Elektroden Blasen bilden, die bei einer gewissen Größe platzen und so eine Erschütterung der Flüssigkeitssäule herbeiführen. Man kann dies sehr weitgehend durch sorgfältige Reinigung der Elektroden vor jedem Versuch vermeiden. Ein weiterer Übelstand war das Aufsteigen von Schlieren, wenn die Grenzen in die Nähe der Elektroden kamen. Hier können die Strömungen um die Elektroden die Erscheinung hervorrufen. Sie wurde noch intensiver beobachtet, wenn statt Scheiben Stifte als Elektroden genommen wurden, wodurch die Stromdichte stieg. Folglich mußte man bei scheibenartigen Elektroden bleiben und sie möglichst dem jeweiligen Querschnitt des Apparates anpassen. Fehlerquellen ergaben sich bei dem ersten Apparat auf zweierlei Weise. Durch die Seitenansätze war, wie bereits oben erwähnt, eine genaue Längenbestimmung der Strombahn nicht möglich. Ebenso unvorteilhaft war der große Querschnitt der Röhre. Man erhielt stets einen Meniscus, nie eine Ebene als Grenze. Dem allen half man ab durch einen Apparat, der die Störungen durch Elektrodeneinflüsse nicht in Seitenansätzen, sondern mittels größerer Länge der Röhre zu vermeiden suchte, dessen Querschnitt kleiner und dessen Schichtapparatur gegen einen Überdruck in dem

Luftdruckgefäß unempfindlich war. Was vielleicht noch von Bedeutung sein könnte, wäre die überall auftretende Diffusion. Diese kann man aber gegenüber den hier wirkenden elektrischen Kräften größenordnungsweise vernachlässigen.

Versuch mit dem ersten Apparat.

Bei den Versuchen mit dem ersten Apparat traten die schon besprochenen Mängel zutage. Trotzdem waren die Messungen schon ziemlich brauchbar. Für ein und dieselbe Konzentration ergaben sich noch leidlich übereinstimmende Werte bis zu 2% Genauigkeit. Doch litten die Beobachtungen im allgemeinen unter der Form der Grenzfläche, neben den anderen erwähnten Übelständen. Es folgt hier die Tabelle der beobachteten Werte, die das Mittel aus einer Reihe von Beobachtungen darstellen.

<i>T</i>	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{512}$	$\frac{1}{1024}$	$\frac{1}{2148}$ <i>n</i>
18°	435	461	482	501	514	526	533	538	541	$541 \cdot 10^{-7}$ cm
25°	500	533	566	584	592	606	626	628	527	$629 \cdot 10^{-7}$ cm

Die Zahl der Beobachtungen bei jeder Verdünnung war hier und im folgenden stets neun, und zwar je drei Versuche mit drei Beobachtungen.

Versuche mit dem zweiten Apparat.

Der zweite Apparat war geeigneter zu genauen Untersuchungen, weil die Länge der Strombahn bis auf $\frac{1}{10}$ mm gemessen werden konnte. Hier sei noch kurz auf die Schichtapparatur (S. 48) verwiesen. Sie hat den Vorzug beim Einfüllen solcher, doch immerhin noch ansehnlichen Mengen, daß dauernd Flüssigkeit nachgedrückt wird und keine Luftblasen, trotz des vorhandenen Luftkissens, durchgehen, die die Grenze zerstören. Andererseits ist das Luftkissen elastisch und kann einer kleinen Druckschwankung nachgeben, ohne zu sehr das Einfüllen zu stören. Hier sei eine Beobachtungstabelle für $\frac{1}{4}$ n-KMnO₄ bei 25° gegeben. Es sind nur 2 Versuche angeführt. Dazu wurde noch ein dritter genommen und so ein Mittel gefunden, das der großen Tabelle zugrunde liegt. Auf zwei Beobachtungen in kurzen Zeiträumen folgte stets eine in längerer Zeit. Die Tabelle sieht also wie folgt aus:

Konz.	Volt	Zeit	Länge der Strombahn	Gewandert		Strecke	Geschw.
				von	bis		
$\frac{1}{4} n$	120,20	245,4"	74,28 cm	52,26	52,46	0,20 cm	$503,7 \cdot 10^{-7}$ cm
"	119,80	430,8"	74,28 "	52,46	52,81	0,35 "	503,2 "
"	120,00	2088,8"	74,28 "	52,81	54,51	1,70 "	504,0 "
"	121,20	323,3"	74,00 "	48,30	48,56	0,26 "	503,1 "
"	121,50	205,4"	74,00 "	48,56	48,73	0,17 "	504,1 "
"	121,00	2185,2"	74,00 "	48,73	50,53	1,80 "	503,7 "

W-G-Mittelwert $503,6 \cdot 10^{-7}$ cm/sek.

Die so gewonnenen Mittelwerte wurden den nachfolgenden Tabellen zugrunde gelegt.

Versuche mit dem dritten Apparat.

Die Ergebnisse mit dem dritten Apparat, wie ihn Fig. 4 zeigt, decken sich in jeder Beziehung mit den gefundenen Tabellenwerten des zweiten Apparates. Nur war hier die Grenze noch entschieden besser ausgeprägt, eine gerade Linie und messerscharf. Auch die Strombahn war genau zu messen, konnte man doch praktisch den Stromeintritt in den Anfang der engeren Röhre legen. Denn der Querschnitt des oberen, weiteren Gefäßes verhielt sich zu dem Rohre wie 100:1, also der Widerstand in beiden Behältern wie 1:100. Unregelmäßigkeiten im Querschnitt der U-Röhre, entstanden durch das Anblasen der Zuführungskapillare an die Röhre, wurden ebenfalls berechnet, ihr Fehler trat bei einigermaßen gutem Arbeiten mit höchstens 0,08—0,1% in die Rechnung ein. In unserem Falle betrug er 0,05%.

Versuche mit dem vierten Apparat.

Der letzte Apparat sollte Aufschluß darüber geben, inwieweit der Querschnitt des Apparates Einfluß auf Beweglichkeiten haben kann. Da trat das Merkwürdige zutage, daß bei niedriger Spannung (24 Volt) eine Verzögerung der Geschwindigkeit, bei höherer (48 bis 72 Volt) eine Vergrößerung derselben eintrat. Das erste ist sicher auf kapillare Einflüsse zurückzuführen, während bei den letzten Versuchen der schlechte Wärmeausgleich eine zu hohe Temperatur auftreten ließ. Danach ist in diesen engen Röhren eine Messung so beeinflusst, daß die Ergebnisse nicht zu gebrauchen sind. Dieser Apparat war genau, wie ihn Fig. 4 zeigt, nur statt 3 mm war das Maß hier 1 mm.

Allgemeine Versuchsergebnisse.

Die Beobachtungen mit den Apparaten 2 und 3 wurden bei 18° und 25° ausgeführt. Die Ergebnisse bei 18° sind in der Tab. 1, die bei 25° in der Tab. 2 zusammengestellt. Nachdem Permanganat in dieser Weise untersucht war, lag der Gedanke nahe, KMnO_4 als Indikator für Ionengeschwindigkeiten zu benutzen, wenn die Ionen langsamer wandern als MnO_4 . Die Grenze gibt dann immer die Wanderungsgeschwindigkeit des nachfolgenden Ions an. Bei diesen Untersuchungen fiel das etwas abnorme Verhalten von KJO_3 auf. Versuche mit KJO_3 waren nur auf die äußersten Verdünnungen beschränkt, da der Stoff sehr schwer löslich ist. Eine Bestimmung der Konstanten war daher nicht möglich, da sie lediglich eine Kurve liefern würden, die für die wenigen beobachteten Werte allein strenge Gültigkeit besäße. Versuche zur Sichtbarmachung von Ionenwanderungen führten dazu, Farbstoffe zu verwenden. Aber sie erwiesen sich als wenig brauchbar. In starken Konzentrationen kann man sie nicht anwenden wegen ihrer, für unsere Zwecke geringen Löslichkeit, und in den sehr großen Verdünnungen sind sie nicht mehr so intensiv gefärbt, als daß man deutlich sichtbare Grenzen erhalten könnte. Zu dem kommt noch ihre ziemlich geringe Wanderungsgeschwindigkeit. Zur Durchführung dieser Versuche mit einem Kation war kein geeignetes zu finden. Alle waren dadurch beschränkt, daß die Kationen in den größeren Verdünnungen nicht genügend gefärbt waren. Es folgen nachstehend die Tabellen, die die Versuchsergebnisse einschließen.

Bemerkenswert an den beobachteten Daten sind die Zahlen für die Wanderungsgeschwindigkeiten des JO_3 -Ions. Anscheinend verhält es sich in den niederen Konzentrationen nicht normal. Dort, wo die Beobachtung keine Werte gab, sind die folgenden Zahlen zum Teil durch die Rechnung ersetzt.

(Siehe die Tabellen auf S. 56 und 57.)

Berechnung der Leitfähigkeitskonstanten.

Diese Berechnung, entsprechend der Theorie von P. HERTZ, wurde in der von LORENZ und OSSWALD¹⁾ angegebenen Weise durchgeführt. Nach der Annäherungsmethode wurden gefunden:

$$\begin{aligned}\sqrt[3]{A_1'} &= 8,80 = A \\ B_1 &= 0,442 = B \\ v_0 &= 61,20 = \bar{v}_0\end{aligned}$$

¹⁾ Siehe Anmerkung 2, S. 47.

Tabelle 1. Absolute Wanderung und Beweglichkeit von MnO_4' 18°.

[S]	$1/4$	$1/8$	$1/16$	$1/32$	$1/64$	$1/128$	$1/256$	$1/512$	$1/1024$	$1/2048$
$[\text{S}]^{1/2} = c$	0,630	0,50	0,396	0,320	0,25	0,195	0,159	0,126	0,0975	0,0773
$V \cdot 10^7 I$	433,2	462,0	485,4	499,2	513,5	523,6	533,2	538,0	540,0	541,0
$V \cdot 10^7 II$	433,0	462,0	485,1	499,0	513,1	523,6	523,3	527,2		
$V \cdot 10^7 \text{ Mittel}$	433,1	462,0	485,2	499,1	513,3	523,6	533,2	537,6	540,0	541,0
$F \cdot 10^7$	41,9	44,59	46,82	48,26	49,54	50,53	51,44	51,88	52,15	52,52
$v_0 - v$	11,23	8,54	6,31	4,87	3,59	2,60	1,69	1,25	0,98	0,61
$B (v_0 - v)$	5,30	4,03	2,98	2,30	1,70	1,23	0,79	0,59	0,46	0,28
Δc	5,73	4,55	3,60	2,91	2,28	1,77	1,46	1,15	0,89	0,71

 $A = 9,13, B = 0,471, v_0 = 53,13.$ Tabelle 2. Absolute Wanderung und Beweglichkeit von MnO_4' 25°.

[S]	$1/4$	$1/8$	$1/16$	$1/32$	$1/64$	$1/128$	$1/256$	$1/512$	$1/1024$	$1/2048$
$[\text{S}]^{1/2} = c$	0,630	0,50	0,396	0,320	0,250	0,195	0,159	0,126	0,0975	0,077
$V \cdot 10^7 I$	503,6	533,3	564,3	580,3	597,0	608,8	620,0	625,3	627,9	628,2
$V \cdot 10^7 II$	503,6	533,1	563,8	580,4	596,6	608,8	620,0	625,0	627,1	628,3
$V \cdot 10^7 III$	503,7	533,2	564,2	580,4	597,0	608,7	620,0	625,1	628,4	
$V \cdot 10^7 \text{ Mittel}$	503,6	533,2	564,1	580,4	596,9	608,8	620,0	625,1	627,8	628,2
$F \cdot 10^7$	48,60	51,84	54,33	56,01	57,60	58,75	59,70	60,32	60,58	60,92
$v_0 - v$	13,08	9,84	7,35	5,67	4,08	2,93	1,98	1,36	1,10	0,76
$B (v_0 - v)$	5,67	4,27	3,19	2,46	1,77	1,27	0,86	0,59	0,48	0,33
Δc	5,54	4,39	3,49	2,77	2,20	1,745	1,385	1,099	0,873	0,68

 $A = 8,787, B = 0,402, v_0 = 61,68.$ Tabelle 3. Absolute Wanderung und Beweglichkeit von BrO_3' 18°.

[S]	$1/4$	$1/8$	$1/16$	$1/32$	$1/64$	$1/128$	$1/256$	$1/512$	$1/1024$	$1/2048$
$[\text{S}]^{1/2} = c$	0,630	0,50	0,396	0,320	0,250	0,195	0,159	0,126	0,0975	0,0773
$V \cdot 10^7$	356,5	383,5	404,1	417,6	430,1	440,4	448,7	456,0	459,1	-
$F \cdot 10^7$	34,4	37,0	39,0	40,3	41,5	42,5	43,3	44,0	44,3	-
$v_0 - v$	10,8	8,2	6,2	4,9	3,7	2,7	1,9	1,2	0,9	-
$B (v_0 - v)$	5,313	4,03	3,05	2,41	1,83	1,33	0,93	0,58	0,44	-
Δc	5,733	4,55	3,60	2,91	2,28	1,77	1,46	1,15	0,89	0,71

 $A = 9,14, B = 0,4920, v_0 = 45,20.$

Tabelle 4. Absolute Wanderung und Beweglichkeit von F' 18°.

$[S]$	$1/4$	$1/8$	$1/16$	$1/32$	$1/64$	$1/128$	$1/256$	$1/512$	$1/1024$	$1/2048$
$[S]^{1/2} = c$	0,630	0,50	0,396	0,320	0,250	0,195	0,159	0,126	0,0975	0,077
$F' \cdot 10^7$	—	398,6	412,1	426,2	440,2	450,8	460,1	466,1	470,5	472,1
$F'V = v$	—	37,6	39,8	41,13	42,48	43,50	44,40	44,98	45,40	45,56
$v_0 = v$	—	—	6,37	5,04	3,69	2,67	1,77	1,19	0,77	0,61
$B(v_0 - v)$	—	3,98	2,93	2,32	1,70	1,23	0,82	0,55	0,36	0,28
$A \cdot c$	—	4,50	3,56	2,88	2,25	1,76	1,44	1,13	0,88	0,69

$$A = 9,02, \quad B = 0,4647, \quad v_0 = 46,17.$$

Tabelle 5. Absolute Wanderung und Beweglichkeit bei 25° von:

$[S]$	$1/4$	$1/8$	$1/16$	$1/32$	$1/64$	$1/128$	$1/256$	$1/512$	$1/1024$	$1/2048$
$[S]^{1/2} = c$	0,630	0,50	0,396	0,320	0,250	0,195	0,159	0,126	0,0975	0,077
$F' \cdot 10^7$	—	444,1	469,8	485,9	501,8	513,9	524,5	531,4	536,4	538,2
$F'V = v$	—	42,86	45,37	46,89	48,43	49,59	50,62	51,28	51,76	51,94
$v_0 = v$	—	404,1	404,1	410,6	411,4	412,4	413,5	414,5	418,6	420,9
$B(v_0 - v)$	—	39,5	39,5	39,6	39,7	39,8	39,9	40,0	40,4	40,5

Tabelle 6. Absolute Wanderung und Beweglichkeit von ClO_3' 18°.

$[S]$	$1/4$	$1/8$	$1/16$	$1/32$	$1/64$	$1/128$	$1/256$	$1/512$	$1/1024$	$1/2048$
$[S]^{1/2} = c$	0,630	0,50	0,396	0,320	0,250	0,195	0,159	0,126	0,0975	0,077
$F' \cdot 10^7$	415,6	453,1	479,8	498,3	516,5	530,2	538,8	—	—	—
$F'V = v$	40,10	43,72	46,30	48,09	49,84	51,16	52,00	52,77	53,52	53,90
$v_0 = v$	14,50	10,78	8,30	6,51	4,76	3,44	2,60	1,73	1,08	0,70
$B(v_0 - v)$	5,31	3,95	3,04	2,38	1,74	1,26	0,95	0,63	0,39	0,26
$A \cdot c$	5,733	4,55	3,60	2,91	2,28	1,77	1,46	1,15	0,89	0,71

$$A = 9,10, \quad B = 0,3660, \quad v_0 = 54,60.$$

Zur genauen Bestimmung der Konstanten müssen alle gemessenen Werte herangezogen werden. Das Verfahren, nach dem die Berechnungen ausgeführt wurden, ist ebenfalls in der Arbeit von LORENZ und OSSWALD beschrieben.

Aus den Gleichungen der Fehlerkorrektur findet man

$$\begin{array}{ll} \xi = 0,481 & A = 8,787 \\ \eta = 0,0285 & B = 0,4935 \\ \zeta = 0,013 & v_0 = 61,681 \end{array}$$

Diese Werte gelten für die Temperatur 25° für KMnO_4 . Für 18° erhält man die Konstanten des MnO_4 -Ions

$$A = 9,13, \quad B = 0,472, \quad v_0 = 53,13.$$

Die Werte der Konstanten der anderen Ionen sind in den betreffenden Tabellen 3—6 zu finden, woselbst die Koordinaten zur Zeichnung der Hertzkurve ebenfalls angegeben sind. Nach der Theorie von HERTZ sollen die A -Konstanten universell sein. Unsere Untersuchungen für 18° zeigen, daß tatsächlich die Rechnung für die Anionen nahezu gleiche A -Werte liefert. In dieser Hinsicht findet sich also die Theorie von P. HERTZ durch unsere Untersuchungen bestätigt. Die nachfolgende Tabelle enthält die von uns gefundenen Konstanten für die von uns untersuchten Ionen (unter Hinzunahme des JO_3 -Ions).

	A	B	v_0	t
MnO_4'	9,13	0,472	53,13	18°
BrO_4'	9,14	0,4920	45,20	18°
F'	9,02	0,4647	46,17	18°
ClO_3'	9,10	0,3660	54,60	18°
MnO_4'	8,787	0,434	61,68	25°
F'	9,02	0,4065	52,63	25°

Wie aus vorstehender Zusammenstellung ersichtlich ist, finden wir die A -Konstante tatsächlich in weitestgehender Übereinstimmung konstant. Der Mittelwert für 18° ist

$$A = 9,1.$$

LORENZ und OSSWALD fanden bei der Untersuchung des Leitvermögens von Natriumacetat bei 18°

$$A = 8,5.$$

Dies steht mit unseren Beobachtungen in ziemlich gutem Einklang und würde beweisen, daß A in der Tat mindestens nahezu universell

sein müßte, weil nur dann diese Konstante auch aus dem Leitvermögen zu erhalten ist.¹⁾

Ferner liegen diese Werte der A -Konstante, wenigstens der Größenordnung nach, ungefähr ebenso wie diejenigen, welche P. HERTZ als ersten Versuch der Prüfung seiner Theorie aus dem Material von KOHLRAUSCH berechnet hat. HERTZ fand für 18°

$$\text{Na} \quad A' = 7,72 \cdot 10^3, \text{ also } A = 19,76$$

$$\text{Li} \quad A' = 4,98 \cdot 10^3 \quad ,, \quad A = 17,08$$

$$\text{K} \quad A' = 3,28 \cdot 10^3 \quad ,, \quad A = 14,77$$

Fig. 5.

Der theoretische Wert der A -Konstante für 18° beträgt nach LORENZ

$$A = 18,9.$$

Mithin liegen die sich hieraus berechnenden A -Konstanten näher an dem theoretischen Werte, während unsere direkten Beobachtungen davon abweichen. Worauf die Unterschiede zurückzuführen sind, läßt sich noch nicht bestimmen. Immerhin haben wir folgenden rechnerischen Versuch ausgeführt, der in der Beantwortung folgender Fragen besteht.

¹⁾ Vgl. LORENZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 113 (1920), 135.

1. Läßt sich das Material von KOHLRAUSCH mit unserer A -Konstante 9,1 berechnen und wiedergeben?

2. Läßt sich unser Material mit der theoretischen Konstante $A = 18,9$ wiedergeben?

Diese beiden Fragen finden folgende Antwort:

Das Material von KOHLRAUSCH läßt sich mit der Konstante 9,1 ganz gut wiedergeben, umgekehrt aber ist unser Beobachtungsmaterial mit der Konstante $A = 18,9$ nicht darzustellen.

Nachdem die Konstanten A und B ermittelt sind, lassen sich die Beobachtungen nach den Gleichungen der Theorie

$$B(\lambda_0 - \lambda) = \psi(\omega) = \psi(A[S]^{1/2}) = \psi(Ac)$$

auf die universelle Leitfähigkeitskurve transformieren. Diese Transformation ist in Fig. 5 für einige Ionen wiedergegeben. Wie ersichtlich, kommen die beobachteten transformierten Punkte ganz scharf auf die (ausgezogene) Kurve des universellen Leitvermögens zu liegen. Hiermit ist die Anwendbarkeit der Theorie von P. HERTZ auf diese Beobachtungen erwiesen. Die Theorie kann demgemäß als in weitgehendem Maße bestätigt angesehen werden.

Zusammenfassung:

1. Es werden die bisherigen Untersuchungen über die absolute Wanderungsgeschwindigkeit gefärbter Ionen kritisch erörtert. Hierbei zeigte es sich, daß ihre bisherige Deutung unzureichend gewesen ist. Sie beruhen auf den Differentialgleichungen von F. KOHLRAUSCH und H. WEBER, die aber lediglich für einen vollständig dissoziierten Elektrolyten abgeleitet sind, während in ihnen ein etwaiger Einfluß des Dissoziationsgrades nicht berücksichtigt ist. Die Annahme, daß hierbei die Wanderungsgeschwindigkeit eines solchen Ions wirklich gemessen wird, war daher bisher willkürlich gewesen. Siesetzte die weitere Annahme voraus, daß die starken Elektrolyte vollständig dissoziiert seien, was aber nicht ausdrücklich hervorgehoben wurde. Trotzdem ist diese bisherige Deutung richtig gewesen, wie aus diesen hier wiedergegebenen Untersuchungen hervorgeht.

2. Die von M. VON LAUE entwickelte Theorie der Wanderung von Unstetigkeitsflächen beim Stromdurchgang in elektrolytischen Lösungen ist von obigen Mängeln frei und berücksichtigt den Dissoziationsgrad. Sie zeigt aber, daß derselbe bei den hier befolgten Untersuchungen keine Rolle spielt. Erst hierdurch ist man berechtigt anzunehmen, daß bei derartigen Versuchen die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen wirklich gemessen wird.

3. Andererseits konnte sich die Hoffnung nicht erfüllen, durch derartige Messungen eine experimentelle Entscheidung darüber herbeizuführen, ob die starken Elektrolyte wirklich völlig in ihre Ionen gespalten sind (vollständige Dissoziation der starken Elektrolyte).

4. Hingegen ermöglicht die Theorie von LAUE die Versuchsbedingungen zur Erhaltung einer scharfen Grenzschichte so genau zu erfassen, daß die Versuche der Wanderung ohne Gelatine und ohne Beschwerungsmittel mittels eines gefärbten Ions (Permanganation) durchgeführt werden konnten, und zwar so genau, daß die Abhängigkeit dieser Geschwindigkeit von der Konzentration ermittelt werden konnte.

5. Ferner ermöglicht diese Theorie das gefärbte Ion als Indikator für die mit wandernden Ionen der ungefärbten Schicht zu benutzen, weil sie die hierzu erforderlichen Bedingungen angibt. Sie konnte also dazu benutzt werden, die Wanderungsgeschwindigkeit auch einiger anderer Ionen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration darzustellen. (BrO_3' , F' , JO_3' , ClO_3' .)

6. Alle diese Bestimmungen konnten bei mehreren Temperaturen durchgeführt werden. 18 und 25°.

7. Das JO_3 -Ion zeigt einige Unregelmäßigkeiten, die nicht weiter aufgeklärt wurden.

8. Die Ionenbeweglichkeit aller übrigen Ionen als Funktion ihrer Konzentration ließ sich zwischen den Verdünnungen $\frac{1}{4}$ n. bis $\frac{1}{2048}$ n. so scharf festlegen, daß eine neuerliche Prüfung der Theorie des Ionenleitvermögens von P. HERTZ hiermit vorgenommen werden konnte.

9. Die Prüfung ergab die völlige Anwendbarkeit dieser Theorie für diese Fälle. Die A -Konstante wurde für die untersuchten Ionen weitgehend von derselben Größe gefunden (im Mittel $A = 9,1$), entspricht jedoch in ihrer absoluten Größe nicht dem von der Theorie geforderten Werte.

10. Da die Theorie von P. HERTZ in erster Linie für den Fall der Ionenbeweglichkeiten abgeleitet ist, so ist sie in dieser Arbeit zum erstenmal in dem Sinne geprüft worden, wie sie aufgestellt ist. Sie hat sich hierbei als brauchbar erwiesen, die Beobachtungen darzustellen.

11. Nachdem sie auf diese Weise sichergestellt ist, werden hierdurch auch die in der Arbeit von LORENZ und OSSWALD niedergelegten Beobachtungen über die Anwendung dieser Theorie auf das Leitvermögen eines Elektrolyten neuerlich sichergestellt.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1921.