**Mitteilungen aus dem Laboratorium für Anorganische und
Physikalische Chemie der Reichs-Universität in Groningen (Holland).**

II. Die genaue Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten bei Temperaturen bis 1600° C.

Von F. M. JAEGER und B. KAPMA.

Mit 6 Figuren im Text.

§ 1. Die genaue Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit von geschmolzenen Salzen ist für Technik und Wissenschaft von hervorragendem Interesse.

Für die Praxis, — weil gerade die sich immer mehr einbürgernde Benutzung der elektrischen Energie, die Elektrolyse der geschmolzenen Salze als ein Hauptverfahren der technischen Elektrochemie zur Folge hat, namentlich für die Darstellung vieler Metalle; also für denselben Zweck, zu dem DAVY im Anfang des neunzehnten Jahrhunderts seine berühmten Versuche machte. Für die Wissenschaft, — weil nach der Aufstellung und intensiven Entwicklung der Dissoziationstheorie die Frage nach dem inneren Zustande der geschmolzenen Salze immer mehr in den Vordergrund gerückt ist, und es schon zahlreiche Versuche zur endgültigen Klärung dieser fundamentalen Frage gegeben hat, die jedoch noch keineswegs zu einer unbestrittenen Vorstellung über den Molekularzustand dieser merkwürdigen Elektrolyte geführt haben.

Es muß klar sein, daß ein Erfolg in dieser Hinsicht in erster Reihe davon abhängen wird, ob man imstande sein wird, die zur Beurteilung nötigen Größen, und darunter in erster Linie das elektrische Leitvermögen der genannten Schmelzen, mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Die Schwierigkeiten, die sich der Lösung dieses Problems in experimenteller Hinsicht gegenüberstellen, sind nun tatsächlich sehr große, und nehmen bei Erhöhung der Temperatur in enormem Verhältnis zu.

Bisher ist dann auch dieser Aufgabe dadurch eine immerhin noch zu bald eintretende Grenze gestellt; die besten und zuverlässigsten Messungen, wie sie namentlich von R. LORENZ und seinen Schülern, von GOODWIN und MAILEY, von ATEN usw. angestellt worden sind, sind wohl nie über 1000° C hinausgegangen, und es ist sehr die Frage, ob dieselben oberhalb 700° C eigentlich noch für den gestellten Zweck brauchbare Resultate geliefert haben, weil die von verschiedenen Autoren erhaltenen Kurven in diesem Gebiet nicht unbeträchtliche Abweichungen erkennen lassen.

Wundern können uns diese Divergenzen gar nicht in Anbetracht der wirklich enormen experimentellen Schwierigkeiten, und der bei Steigerung der Temperatur immer zahlreicher auftretenden Fehlerquellen. Vorerst ist da der Umstand zu erwähnen, daß die meisten Stoffe, welche bei niederen Temperaturen noch als Isolatoren angesehen werden können, bei höheren Temperaturen leitend werden, wodurch solche Materialien nicht mehr als Gefäßsubstanzen zu gebrauchen sind. Das Verhalten des Glases¹⁾ ist in dieser Hinsicht wohlbekannt; aber selbst die feuerfesten Materialien wie der Veitscher Magnesit, das Alundum usw. zeigen diese Eigenschaft.²⁾ Dann aber werden die meisten Substanzen bei höheren Temperaturen immer rascher und intensiver von den geschmolzenen Salzen angegriffen, ein Umstand, der sich z. B. bei den Messungen der Oberflächenspannungen solcher glühender Schmelzen als sehr hindernd kennbar machte.³⁾ Eine Verunreinigung der Schmelzen durch diese Lösungserscheinungen ist, wie auch bei den genannten Messungen, dadurch zu befürchten, weil die elektrische Leitfähigkeit, ganz wie die Oberflächenspannung, für solche Beimischungen äußerst empfindlich ist, und deshalb die Resultate getrübt erscheinen müssen. Drittens ist auch der Umstand, daß die Masse bei einigermaßen größeren Abmessungen nicht überall dieselbe Temperatur haben wird, eine sehr wichtige Fehlerquelle, weil die genannten Eigen-

¹⁾ ROBERTS-AUSTEN, *Engin.* 59 (1895), 742; E. WARBURG und A. TEGETMEYER, *Wied. Ann.* 21 (1884), 622; 32 (1887), 442; 35 (1888), 455; 41 (1890), 18; R. AMBRONN, *Ann. der Physik* 58 (1919), 139.

²⁾ F. M. JAEGER, „Eine Anleitung zur Ausführung exakter physiko-chemischer Messungen bei höheren Temperaturen“, Groningen (1913), S. 132.

³⁾ F. M. JAEGER, *Proc. Kon. Akad. van Wetenschappen, Amsterdam*, 17 (1914), 329; F. M. JAEGER und J. KAHN, *ibid.* 19 (1916), 381, 397; F. M. JAEGER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 101 (1917), 1–214.

schaften auch von der Temperatur in hohem Grade abhängig sind. Auch die ganz genaue Messung der innezuhaltenden Temperaturen selbst, hat in manchen älteren Untersuchungen vieles zu wünschen übrig gelassen, besonders wo es sehr hohe Temperaturen anbelangte. Schließlich sind viele dieser Untersuchungen mittels Gleichstrom ausgeführt, wodurch die hinderliche Polarisierung eine für die Genauigkeit dieser Messungen stark beeinträchtigende Erscheinung war, welcher nur in beschränktem Maße später Rechnung getragen werden konnte.

Es lag ganz im Rahmen der seit einigen Jahren angefangenen, durch den Krieg zeitlich unterbrochenen Untersuchungen des hiesigen Laboratoriums¹⁾, die Ausarbeitung einer zuverlässigen und exakten Methode der Leitfähigkeitsbestimmung bei Flüssigkeiten bis 1600° C zu versuchen, gerade weil die analoge Frage in bezug auf die Oberflächenspannungsmessung jetzt als gelöst anzusehen ist.²⁾

Im folgenden werden wir über die diesbezüglichen Untersuchungen näheren Bericht abstaten; das Problem kann als prinzipiell gelöst betrachtet werden, und es werden in dieser Abhandlung die ersten Serien von Messungen mitgeteilt werden, welche sich dennoch bloß auf verhältnismäßig wenig zahlreiche Beispiele beschränken. Reicheres Tatsachenmaterial wird aber hoffentlich in nächster Zukunft gesammelt und demnach veröffentlicht werden. Diese Arbeit wird zunächst eine Beschreibung der benutzten Methode und der nach manchen Umgestaltungen angewandten Apparatur enthalten; dann werden die Messungsergebnisse an einer Reihe Versuchsobjekten mitgeteilt werden, und am Ende einige Schlußfolgerungen ihren Platz finden, die auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials gezogen werden konnten.

§ 2. Über die älteren Versuche in dieser Richtung können wir ganz kurz sein, weil die wichtigsten Resultate, bis 1905, in der vorzüglichen und ausgedehnten Monographie von R. LORENZ: Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Halle a. S. (1905), zusammengestellt und kritisch besprochen worden sind. Es finden sich dort auch alle älteren Literaturangaben. Seitdem sind noch diesbezügliche

¹⁾ l. c., S. 118f.

²⁾ F. M. JAEGER usw., *Proc. Kon. Akad. van Wetenschappen, Amsterdam*, 17 (1917), 329–430; 18 (1915), 75, 269, 285, 297, 595, 617; 19 (1916), 381, 397 usw.; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 101 (1917), 1–214.

Arbeiten erschienen von ARNDT¹⁾, LORENZ und KALMUS²⁾, BOGORODSKY³⁾, GOODWIN und MAILEY⁴⁾, ATEN⁵⁾ usw.

ARNDT hat dabei in porzellanern U-Röhren gearbeitet von etwa 75 mm Höhe. Es wurden Messungen an folgenden Salzen angestellt: Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Calciumchlorid, Strontiumchlorid, Bariumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumsulfat und Kaliumkarbonat. Eine Besprechung der bezüglichen Resultate findet sich bei LORENZ.²⁾ Später wurden von ihm noch Messungen vorgenommen an: Kaliumbromid, Kaliumjodid, Natriumbromid, Natriumjodid und die Halogenide des Silbers, sowie an Lösungen von Natriummetaphosphat in geschmolzenem Borsäureanhydrid.

LORENZ und KALMUS verwenden Wechselstrom bei ihren Versuchen, wobei die geschmolzenen Salze in kapillaren Gefäßen enthalten waren. Gemessen wurden: Kaliumnitrat, Kaliumbichromat, Natriumnitrat und das Chlorid und Bromid des Bleies. Auch bei diesen, sowie in BOGORODSKYS Versuchen kann man darüber in Zweifel sein, ob bei diesen Abmessungen der Gefäße wohl je die Temperatur überall dieselbe und ohne Schwankungen gewesen ist. GOODWIN und MAILEY haben ein Quarzgefäß verwendet, und sie bestimmten das Leitvermögen, die Dichte und die innere Reibung der geschmolzenen Salze: Lithiumnitrat, Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Silbernitrat, Silberchlorat und von einigen ihrer Mischungen. ATEN studierte die Leitfähigkeit von Metallen gelöst in ihren geschmolzenen Salzen und die spezifische Leitfähigkeit des Kaliumnitrats. Namentlich die letztere Arbeit wurde mit großer Sorgfalt ausgeführt, obwohl auch wieder in Kapillargefäßen. Wir werden im folgendem noch Gelegenheit

¹⁾ K. ARNDT, *Z. f. Elektrochemie* **12** (1906), 337; **13** (1907), 509; **14** (1908), 662, 665.

²⁾ R. LORENZ und H. T. KALMUS, *Z. phys. Chem.* **59** (1907), 17; R. LORENZ und A. HOCHBERG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **94** (1916), 288, 305; *Z. phys. Chem.* **79** (1912), 63.

³⁾ A. BOGORODSKY, *Journ. de la Soc. phys. chim. russe St. Petersbourg* **40** (1908), 192.

⁴⁾ H. M. GOODWIN und R. D. MAILEY, *Physical Review* **25** (1907), 469; **26** (1908), 28.

⁵⁾ A. W. ATEN, *Z. phys. Chem.* **66** (1909), 641; **68** (1910), 578, 624; **78** (1911), 1. Eine Literaturzusammenstellung aller bis 1905 erhaltenen Resultate findet sich in R. LORENZ' Monographie: „Die Elektrolyse geschmolzener Salze“, Halle 1905.

haben, auf diese und auf die Arbeiten anderer Autoren zurückzukommen, und ihre Resultate mit den hier erhaltenen zu vergleichen. Es wird sich dabei herausstellen, daß die Resultate verschiedener Untersucher bis jetzt nicht in gewünschter Übereinstimmung miteinander genannt werden können; eine Tatsache, die unzweifelhaft ihre Erklärung in der obengenannten Einrichtung der Versuche ihren Grund hat.

§ 3. Meßmethoden und Apparatur. Eine der Hauptbedingungen, welche erfüllt sein müssen, will man exakte Messungen dieser Art anstellen, ist die, daß die Temperatur während des Versuches uniform, genau konstant und scharf bestimmt sein soll. Was den letzteren Umstand anbelangt, so ist die im hiesigen Laboratorium übliche Methode der Temperaturmessung¹⁾ vollkommen dazu geeignet, Temperaturen bis 1600° C auf 0,1° C genau zu messen, wobei alle Angaben auf die Skala des Stickstoffgasthermometers²⁾ bezogen werden.

Die bezüglichen Einrichtungen und Apparaturen brauchen deshalb hier nicht wieder beschrieben zu werden, und es kann in dieser Hinsicht nach den obengenannten Literaturstellen verwiesen werden.

Die Erfüllung der Bedingung, überall eine gleichmäßige Temperaturverteilung in dem Experimentierraum zu erzeugen, ist ebenfalls mehrmals Gegenstand von Experimenten und Diskussionen gewesen. In bezug auf den für unsere Versuche benutzten Öfen mit Nichrom- oder Platinentwicklung hat es sich herausgestellt, daß nur dann diese Bedingung erfüllt wird, wenn: 1. Das Versuchsobjekt sich in dem kleinen, bei unseren Öfen nur auf 4–6 cm Länge ausstreckenden Raum konstanter Temperatur befindet. Es muß die Lage dieses Gebietes, in welchem allein der Ofen als wirklicher „Thermostat“ fungiert³⁾, und der sich bei Temperaturänderung immerhin ein wenig im Ofen verschiebt, für jeden Ofen durch Vorversuche systematisch aufgefunden werden. 2. Das Versuchsobjekt muß so klein und so symmetrisch wie nur möglich sein und aus gut die Wärme leitendem Material bestehen, damit sich eventuelle lokale Temperaturschwankungen schnell und leicht ausgleichen.

Die beiden Bedingungen lassen es nun schon sofort als unzulässig erscheinen, die von früheren Autoren benutzten Gefäße an-

¹⁾ F. M. JAEGER, Anleitung usw., S. 13–22.

²⁾ A. L. DAY und R. B. SOSMAN, *Carnegie-Publication* 157 (1912), *Amer. Journ. of Science*, 33 (1912), 517.

³⁾ F. M. JAEGER, l. c. S. 43.

zuwenden. Erstens sind derartige Gefäße, mögen dieselben nun kapillar sein oder nicht, viel zu unsymmetrisch und zu viel Raum beanspruchend, um auch nur einigermaßen Sicherheit für uniforme Temperaturverteilung zu geben. Dann aber ist isolierendes Material, wie es in diesem Falle unbedingt notwendig ist, zugleich auch ein schlechter Leiter der Wärme; und obendrein ist ein Material, welches z. B. bei 400° C noch ganz gut elektrisch isoliert, bei 1000° C oft ein vorzüglicher Leiter der Elektrizität. Es möge in dieser Hinsicht an die Nernststifte der Glühlampen erinnert werden.

Diese Überlegungen führten nun, unter Rücksichtnahme auf die hohen Temperaturen, womit hier in der Zukunft experimentiert werden sollte, zu der Überzeugung, daß hier als Behälter für die geschmolzenen Salze nur Gefäße aus iridiumfreiem Platin in Betracht kommen dürften, welche obendrein so symmetrisch und in ihren Dimensionen so klein wie nur möglich im Verhältnis zu jenen des Ofens selbst gewählt werden sollten. Zwar wird dabei die Schwierigkeit geschaffen, daß solche Gefäße nur kleine Substanzmengen zur Messung aufnehmen könnten; aber dieser Nachteil hat sich doch auch bei der Schmelzpunktbestimmung der Silikate glänzend aufheben lassen, und es war keine Ursache zu meinen, daß solches in diesem Falle nicht ebenso gelingen würde. In der Erfahrung hat sich diese Meinung tatsächlich bewährt: ungeachtet der geringen Dimensionen der Platingefäße hat sich die vollkommene Reproduzierbarkeit und Bestimmtheit der erhaltenen Resultate in jeder Hinsicht bestätigen lassen.

Obendrein kann der eigene Widerstand des Platingefäßes durch geeignete Konstruktion so klein wie nur möglich gemacht werden, und es ist dieser Widerstand leicht bei jeder Temperatur genau festzustellen. Das macht also die Korrektur, welche an dem gemessenen Widerstand des Ganzen jedesmal anzubringen ist, genau bestimmt, und besonders wenn man, wie es bei unseren Versuchen stets der Fall war, die Zuleitungen aus schweren Platindrähten macht, und den Widerstand des weiteren Zuleitungsapparates genau kennt für alle Temperaturen.

§ 4. Wiederholte Überlegungen haben uns denn am Ende zu jener Form des Gefäßes geführt, welche in Fig. 1 samt des benutzten Stativs mit Zentrier- und Justiereinrichtung, und mit Angabe der Verbindungsweise und der Stellung im elektrischen Ofen, reproduziert ist; die innere Weite des letzteren soll so groß gewählt werden,

als es die Umstände gestatten, um der direkten Strahlung der Ofenwände möglichst zu entgehen.

a) Das eigentliche Elektrolysegefäß *A* ist ein halbkugeliges Gebilde von 35 mm Durchmesser, mit einer zylindrischen Verlängerung von 10 mm Höhe, welche aus einem Stück etwa 0,4 mm dickem iridiumfreiem Platin¹⁾ angefertigt ist, und das mit drei dicken (1,5 mm starken) iridiumfreien Platindrähten von 160 mm Länge,

Fig. 1.

welche mittels des Knallgasgebläses daran festgeschweißt sind, an dem Kupferring *D* bleibend befestigt ist. Das Gefäß mit den Platindrähten und den Teilen *D* und *B* bildet gleichzeitig die eine Elektrode; die andere Elektrode *E* ist gleichförmig mit der Außenwand gebildet, hat aber einen Kugeldurchmesser von etwa 10 mm. Diese

¹⁾ Iridiumfrei (weniger als 0,01% Ir) muß alles im Ofen benutztes Platin sein, weil sonst die Thermoelemente durch Verdampfung des Iridiums bei höherer Temperatur infiziert werden und dann ihre Kalibrierung wertlos wird (vgl. JAEGER, Anleitung usw.).

innere Elektrode ist mittels eines 1,5 mm starken, iridiumfreien Platindrahtes *F*, von etwa gleicher Länge als die anderen, bei *G* und *H* an der Justier- und Zentriervorrichtung *M K L* dauernd befestigt. Die Abmessungen und die Gleichförmigkeit der inneren Elektrode mit dem äußeren Gefäß gestatten zu erreichen, daß die Oberflächen beider eventuell genau parallel und äquidistant sind, wenn beide koaxial gestellt worden sind.

b) Die Justier- und Zentriereinrichtung hat drei Schlittenbewegungen, welche mittels der Schrauben *K*, *L* und *M* arretiert und eingestellt werden können, ungefähr so, wie es bei Goniometern üblich ist. Die Schrauben *K* und *L* gestatten die Bewegungen von vorne nach hinten, und von rechts nach links; die Schraube *M* eine solche von oben nach unten und vice-versa. Eine seitliche Skalenverteilung gestattet eine besondere Lage der Schlitten zu jeder Zeit wieder einzustellen. Die Stahlfeder und Einrichtung bei *N* macht es möglich, mit Hilfe der vertikal darüber stehenden Schraube die Innenelektrode in genau vertikale Stellung zu bringen oder dieser eine geringe Neigung zur Vertikale zu erteilen. Der Platindraht *F* ist bei *G* in einer mit vier Schlitzen versehenen, federnden Kupferröhre eingeschoben, welche schwach konisch gebaut ist; mittels der Schraube *H* läßt sich der Platindraht *F* durch die vier Teile der Hülse fest in derselben einklemmen, so daß ein vorzüglicher Kontakt hergestellt werden kann. Der ganze Schlittensatz ist oben durch ein dickes Rotkupferband direkt mit *P* verbunden, um den schädlichen Übergangswiderständen möglichst vorzubeugen.

Die Stäbe *B* und *Q*, sowie die Zufuhrdrähte *S* und *T*, welche in den Quecksilbernappen bei *R* befestigt sind, sind alle aus sehr dicken Rotkupferbarren hergestellt; bei *X* und *Y* sind isolierende Elfenbeinzwischenstücke eingeschaltet. Der ganze Apparat ist mit gut gleitenden Hülsen am Stativ *C* befestigt. *Z* sind die beiden Drähte eines Thermoelementes aus Platin-Platinrhodium (10%) von 0,3 oder 0,4 mm Dicke, wie in diesem Laboratorium stets üblich. Parallel mit dieser Zelle ist ein Präzisionsdekadenkondensator *D* geschaltet, welcher eventuell zur Ausbesserung des Telephonminimums benutzt wird.

c) Methode der Messung. Die Widerstandsmessungen wurden ausgeführt mit Wechselstrom und der bekannten WHEATSTONESchen Brückenordnung.

Schon im Anfang traten dabei leicht verständliche und von

vornherein vermutete Schwierigkeiten auf, welche eine unmittelbare Folge der Polarisierung waren. Nach der KOHLRAUSCHschen Angabe soll für eine gute Bestimmung eines Widerstandes von x -Ohm, eine Elektrodenoberfläche von mindestens $10/x$ -qcm nötig sein, um bei gut platinieren Elektroden ein brauchbares Minimum im Telephon zu erhalten. Die durch die oben klargelegten Faktoren bedingte Form des Gefäßes ist nun offenbar in dieser Hinsicht eine ziemlich ungünstige; denn wenn man bei 40 mm Durchmesser die Kapazität der Zelle auf etwa 0,2 setzt, so ist der oben genannten Bedingung wohl unter keinen Umständen Genüge zu leisten.

Jedenfalls wollen wir hervorheben, daß im Gegensatz zu der in der bezüglichen Literatur manchmal geäußerten Ansicht, als würde bei höheren Temperaturen der Platinierung der Elektroden keine Bedeutung mehr zuzuschreiben sein, wir von einer guten Platinierung nach der LUMMER-KURLBAUMSchen Vorschrift die erbaulichsten Resultate zu verzeichnen haben. Bei den höheren Temperaturen bleibt dadurch die Oberfläche der Elektrode zwar nicht mehr schwarz, aber das anklebende Platin wird in Form kleiner Stücken an der Platinoberfläche wie angeschweißt, so daß diese gänzlich matt, und wie vom Sandstrahl mattiert erscheint. Es stellte sich nun heraus, daß ein solcher Zustand, namentlich der inneren Elektrode, für das Zustandekommen eines scharfen Minimums im Telephon, durchaus günstig ist.

Als nun ursprünglich der Versuch gemacht wurde, in dem oben beschriebenen Gefäß in gewohnter Weise den Widerstand einer Kaliumchloridlösung zu bestimmen mittels Induktorium und Telephon, ergab sich sofort die Unmöglichkeit, ein scharfes Minimum zu erhalten. Nur wenn in dem anderen Zweig der WHEATSTONEschen Brücke ein zweites Gefäß mit ungefähr gleicher Polarisierung eingeschaltet wurde, war ein Minimum zu beobachten, dank sei dieser symmetrischen Anordnung.

Ein derartiges Verfahren war aber bei diesen Ofenversuchen schon von vornherein ausgeschlossen, und obendrein kann die Methode nie zuverlässige Resultate geben.

Dagegen ergab sich, daß sofort ein gutes Minimum unter diesen Umständen erhalten werden konnte, wenn das Induktorium, nach dem Verfahren von WASHBURN und BELL¹⁾, durch eine regulierbare

¹⁾ E. W. WASHBURN und H. E. BELL, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **35** (1913), 177, 1430; vgl. auch W. A. TAYLOR und S. F. ACREE, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **38** (1916), 2396, 2403, 2431.

Hochfrequenzmaschine von SIEMENS & HALSKE ersetzt wurde, welche, wie bekannt, im Gegensatz zum Induktionsapparat, eine einheitlich sinussoidale Induktionswelle gibt; und wenn durch Parallelschaltung eines regulierbaren Kondensators D , die elektrostatische Kapazität der Zelle, wenn nötig, geändert werden konnte.¹⁾

Die Frequenz ist dabei mittels einer Bremse, und bei Kontrolle mittels eines Zungen-Hochfrequenzmessers, jedesmal zwischen etwa 450 und 1800 Unterbrechungen pro Sekunde genau einzustellen. Die Maschine, welche einen großen Lärm macht, wurde in ein entfernteres Zimmer unter einer Decke, und mit Teppichen umwickelt, aufgestellt, während die Nebenapparate wie Rheostaten, Ölkapazität, Bremseeinrichtung, Zungenfrequenzmesser usw. in unmittelbarer Nähe der übrigen Meßapparate angeordnet wurden. Dank dieser Einrichtung des Versuches war die Schärfe des Minimums so vorzüglich, daß die Einstellung der KOHLRAUSCHSchen Brückenwalze schließlich auf ein Zehntel jeder Teilung erfolgen konnte.

d) Als Brückenapparat sind wir nach manchen Versuchen mit einer WHEATSTONESchen Brücke von WOLFF in Berlin, mit eingebauten, induktionsfreien Dekadenwiderständen, schließlich wieder zur KOHLRAUSCHSchen Brückenwalze zurückgekehrt, und zwar in der handlichen Form, wie sie von der LEEDS AND NORTHRUP COMPANY in Philadelphia in den Handel gebracht sind. In diesen Apparaten ist ein 500 cm langer Meßdraht aus Manganin so in den Spiralgruben einer horizontalen Porzellantrommel eingewunden, daß man beim nach oben oder nach unten Schrauben der Trommel an der verteilten Aldihade und mit Hilfe eines Nonius, noch leicht ein 0,0001 Teil ablesen kann, was also 0,5 mm auf 5000 mm entspricht. Die Teilung wurde natürlich durch Vorversuche sorgfältig kalibriert und eine Fehlerkurve für das Instrument konstruiert, während auch die Vergleichswiderstände, welche zur Abänderung des Verzweigungsverhältnisses am Instrumente sich befinden, erst mit Standardwiderständen verglichen wurden. Es hat sich im Laufe der Messungen noch die Notwendigkeit ergeben, die Stöpsellöcher sorgfältig auszuschleifen, weil sonst bei festem oder weniger festem Andrücken derselben sich Änderungen der Zuleitungswiderstände ergaben; schließlich wurde auch dieser Umstand gänzlich beseitigt.

e) Wie gesagt, waren alle Zuleitungsdrähte aus starkem Rotkupfer hergestellt und notwendige Kontakte mittels Quecksilber-

¹⁾ Auch kann ein sog. VREELAND-Oscillator der LEEDS- und NORTHRUP-COMP. in Philadelphia zu diesem Zweck mit Vorteil benutzt werden.

nappen erzielt. Übrigens waren so viel wie nur möglich alle Kupferkontakte unveränderlich angelötet, so daß der Gesamtwiderstand der Zuleitungen sich unter keinen Umständen ändern konnte. Dieser Widerstand wurde bei verschiedenen Ofentemperaturen sorgfältig bestimmt, wobei der Platintiegel jedesmal zu genau derselben Tiefe in den Ofen eingesenkt wurde, so daß sich die Platindrähte auch jedesmal über derselben Länge im erhitztem Teil der Ofenröhre befanden. Der Widerstand dieser Teile ist so genau bestimmt worden, daß keine Fehlerquelle mehr von dieser Seite anwesend war; dabei mußte im Anfang die Schwierigkeit überwunden werden, daß sich die Kontakte irgendwo ändern könnten während der Messung. Die Bestimmungen geschahen hier mit Gleichstrom und einem empfindlichen Galvanometer.¹⁾

f) Die Platin-Platinrhodiumelemente (V und VIII des hiesigen Laboratoriums) wurden kalibriert durch die folgenden Fixpunkte: Schmelztemperatur des Eises, Siedepunkt des Wassers und des Naphtalins unter genau bekanntem Drucke, und durch die Schmelzpunkte von Zink (419,3°), Antimon (630°) und anhydrichem Natriumsulfat (884°); später wurde für höhere Temperaturen noch das Element III benutzt, welches durch die Schmelzpunkte von synthetischem Lithiummetasilikat (1202°), Diopsid (1391°) und Anorthit (1551°) geeicht worden war.

Das Thermoelement wurde in genau zentrierter Stellung an der inneren Elektrode befestigt; die Drähte waren durch Kapillare aus MARQUARDTScher Masse isoliert, während sich die heiße Lötstelle innerhalb des Mantels der hohlen inneren Elektrode befand. Die kalte Lötstelle wurde im Eiskessel bei allen Messungen auf 0° C gehalten. Für die Meßanordnung kann hier übrigens nach der schon mehrmals erwähnten „Anleitung“ verwiesen werden.

§ 4. Im Anfang ergaben sich Schwierigkeiten bei dem Konstanthalten der Temperatur, die z. B. in vier Minuten sich um ca. 4° C änderte. Es wurde gefunden, daß es unbedingt notwendig ist, den Ofen an der unteren Seite sorgfältig zu verschließen. Dann aber ist es möglich, nachdem das Gebiet der Temperaturkonstanz genau festgelegt worden, die Temperaturen so konstant zu erhalten, daß in z. B. 12 Minuten sich dieselbe auch bei höheren Temperaturen kaum um ± 2 Mikrovolt, d. i. um 0,2° C änderte.

¹⁾ Bei der Messung des Widerstandes der Platinteile wurde der Kontakt bei inneren und äußeren Elektroden durch angeschweißte Platindrähte von genau bekannten Abmessungen hergestellt, und der Widerstandsänderung derselben bei Temperaturänderungen genau Rechnung getragen.

Vor jeder Messung wurde die Ofentemperatur erst während längerer Zeit konstant gehalten; bei der vorzüglichen Wärmeleitung des umgebenden Materials ist in der nur einige Minuten beanspruchenden Zeit einer Messung die Temperatur ohne Zweifel als überall dieselbe zu betrachten. Wenn nicht völlige Sicherheit bestand, daß dieses während der Messung tatsächlich der Fall gewesen war, wurde die Messung unbedingt neu wiederholt. Die Resultate sind die Mittelwerte aus zahlreichen Einzelmessungen.

g) Eine Übersicht der ganzen Anordnung, mit Ausnahme der Kompensationseinrichtung, der Ofenrheostate und der bezüglichen Meßapparate — mag die Fig. 2 geben.

Fig. 2.

Darin ist $K L O P$ derselbe Apparatenkomplex als in Fig. 1. G ist die Meßbrücke, F gibt die Intensität des Wechselstromes; D ist eine Präzisionsdekadenkapazität, welcher der Elektrolysenzelle parallel geschaltet wird; B ist der Zungenhochfrequenzmesser; C ein Schieberwiderstand, wodurch die Tourenzahl der Hochfrequenzmaschine geregelt wird, dessen Motor mittels des Anlaufwiderstandes A in Bewegung gesetzt wird, während die Akkumulatoren-batterie E den Strom liefert, wodurch die magnetische Feldstärke bestimmt wird. Endlich ist H das Telephon. Durch Umwechselung der Stöpsel p und q in der Walzenbrücke kann man die beiden Teile des Meßdrahtes vertauschen; die bezüglichen Ablesungen ergänzen sich jedesmal zu 1000 Skalteilen, so daß die Abweichung der Summe von beiden Beobachtungen von dieser Zahl sofort eine Einsicht gibt in die Genauigkeit, womit die Brückeneinstellung geschehen kann.

§ 5. Für die Messung ist es nun in erster Reihe nötig, einen Einblick zu haben in das Verhalten des Platingefäßes A , wenn die beiden Elektroden zueinander in verschiedene Stellung gebracht werden, sowie in die Größe und in die Änderungen der Widerstandskapazität desselben, welche von dieser gegenseitigen Stellung abhängig sind. Im folgenden wird über die diesbezüglichen Erfahrungen berichtet, und diese sehr wichtige Angelegenheit einer näheren Betrachtung unterzogen werden.

Wenn K die spezifische Leitfähigkeit eines Elektrolyten in reziproken Ohms ist, dann ist der gemessene Widerstand W in einem Gefäß von parallelopipedischer Form, worin die Länge l und der Durchschnitt s beträgt, wie bekannte

$$W = \frac{l}{s} \cdot \frac{1}{K} = \frac{C}{K}.$$

Diese Konstante C , welche von den Dimensionen und der geometrischen Form des Gefäßes abhängt, nennt man die Widerstandskapazität desselben. Nur in Ausnahmefällen ist es möglich, dieselbe genau aus den gemessenen Abständen und Oberflächen zu berechnen¹⁾; am besten bestimmt man sie direkt durch Widerstandsmessungen an einem Elektrolyten von genau bekannter spezi-

¹⁾ Dieser Fall wäre hier tatsächlich anwesend, wenn nur die Voraussetzung zutrifft, daß die Äquipotentialflächen in der Flüssigkeit den Wänden überall parallel wären; erfahrungsgemäß findet dies hier mit großer Annäherung statt. Wenn der Radius der inneren Kugenschale r , die der äußeren R beträgt, und die Schmelze in einer Höhe h über die Medianfläche AA^1 der beiden konzentrischen Kugenschalen steht, so ist die Kapazität der unendlich dünnen Schicht S natürlich:

$\frac{dx}{2\pi x^2 + 2\pi x h}$. Die Widerstandskapazität des ganzen wird daher:

$$\frac{1}{2\pi} \int_r^R \frac{dx}{x^2 + h x} = \frac{1}{0,8686 \pi h} {}^{10}\log \frac{R(r+h)}{r(R+h)}.$$

Fig. 3.

Durch Ausmessung von r und R in 0,1 mm genau, und bei bestimmter Füllung wurde für die Kapazität berechnet: 0,1577, während der Versuch in diesem Falle 0,1595 ergab. Obgleich die Berechnung dieser Größe auch hier keine praktische Bedeutung hat, so ist die Übereinstimmung beider Zahlen, in Anbetracht der unvermeidlichen Unsicherheiten bei der Ausmessung der geometrischen Form des Gefäßes, doch recht befriedigend zu erachten, und ein Beleg dafür, daß die Form der Äquipotentialflächen ziemlich nahe derjenigen der Gefäßwände entspricht.

fischen Leitfähigkeit. Wenn man dazu, wie üblich, eine $\frac{1}{10}$ n. Lösung von Kaliumchlorid verwendet, so ergeben sich in unserem Falle für die Kapazität des Platingefäßes, wenn darin die Flüssigkeit bis zu einer bestimmten Höhe h des zylindrischen Teiles eingefüllt ist, Werte in der Gegend von 0,16.

Bei der genau bekannten Form des Gefäßes und der thermischen Expansionskoeffizienten des benutzten, völlig homogenen und iridiumfreien Platins, kann dann die Kapazitätsänderung bei Erhöhung der Temperatur leicht berechnet werden. Späterhin, nachdem der spezifische Widerstand von reinstem geschmolzenem Kaliumnitrat mit großer Genauigkeit und in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von anderen Autoren bei einer Reihe von Temperaturen bestimmt worden ist, kann die Widerstandskapazität des Gefäßes auch jedesmal neu, durch Widerstandsmessung mit diesem Salze, ausgeführt werden. Dadurch wird die nötige Extrapolation bei variierender Temperatur geringer; aber die Arbeit wird zwar viel zeitraubender und umständlicher.

Es ist nun aber von Wichtigkeit systematisch zu untersuchen, welche Fehler und Kapazitätsänderungen dabei durch eine nicht vollkommene Zentrierung und Koaxialstellung der beiden Elektroden zueinander hervorgebracht werden.

Diese Versuche wurden mit 15 ccm einer Kaliumchloridlösung und plattinierten Elektroden angestellt. Es wurden die beiden

Bewegung der Innenelektrode in horizontaler Richtung:		Bewegung der Innenelektrode in vertikaler Richtung:	
Verschiebung aus der zentralen Lage:	Gemessener Wider- stand in Ohms:	Verschiebung aus der zentralen Lage:	Gemessene Wider- stand in Ohms:
0	9,414	0	14,88
1 mm	9,385	1 mm nach oben	16,80
2 „	9,265	2 „ „ „	19,00
3 „	9,135	3 „ „ „	21,75
4 „	8,920	4 „ „ „	25,57
5 „	8,650	5 „ „ „	30,70
6 „	8,290	5 „ „ „	9,36
		4 „ „ „	10,25
		3 „ „ „	11,14
		2 „ „ „	12,22
		1 „ „ „	13,53
		0	14,88

Elektroden so gut wie nur möglich war, koaxial und vertikal gestellt und die oberen, scharfen Kanten beider in dieselbe Horizontalebene gebracht. Dann wurde die innere Elektrode 1, 2, 3,

4, 5 oder 6 mm nach rechts oder nach links verschoben, und jedesmal der Widerstand des Elektrolyten genau gemessen. In analoger Weise wurde die Innenelektrode 1—5 mm nach oben oder nach unten hin verschoben und der Widerstand in jedem Falle genau

Fig. 4

bestimmt. Die Resultate dieser Messungen sind in nebenstehender Tabelle verzeichnet, sowie in der Fig. 4 mittels einiger Kurven übersichtlich dargestellt.

Diese Daten und die beiden Kurven der Fig. 4 lassen nun sofort erkennen, daß die Verschiebung die Elektrode nach links oder rechts einen viel geringeren Einfluß auf der Widerstandskapazität des Gefäßes hat als eine gleiche Verschiebung in vertikaler Richtung. Bei horizontaler Exzentrizität nimmt offenbar der Widerstand desto schneller ab, desto größer die Exzentrizität ist, was von vornherein zu erwarten war.¹⁾

¹⁾ Es ist sofort ersichtlich (Fig. 5), daß eine gleiche Verschiebung, z. B. pq , desto mehr ins Gewicht fallen wird, nachdem sie mehr exzentrisch geschieht. Denn die Wegvergrößerung ds ist prozentisch desto geringer, nachdem Sq größer ist, und ebenso fällt die Wegverringernung ds desto schwerer ins Gewicht, je nachdem Tp kleiner ist. Die Wegverringernung wird daher im ganzen desto mehr überwiegen, je nachdem pq weiter vom Mittelpunkt M entfernt ist, und der Widerstand nimmt natürlich in derselben Weise ab.

Fig. 5.

Es ist aus dem gesagten klar, daß eine geringe Horizontalverschiebung der Innenelektrode offenbar nur einen ganz geringfügigen Einfluß hat, so daß nicht einmal nötig ist, besondere Einrichtungen für die möglichst genaue Koaxialstellung zu machen. Eine Verschiebung in horizontaler Richtung vom Mittelpunkt aus über 1 mm — d. i. über einen Abstand, der natürlich bei den Versuchen nie gemacht wird — hat eine Verkleinerung des gemessenen Widerstandes um 0,3% zur Folge. Bei exakter Zentrierung der Innenelektrode, wie sie jeder erfahrene Experimentator machen kann, wird dieser Fehler wohl auf $\frac{1}{5}$ dieses Betrages reduziert. Zwei verschiedene Beobachter fanden z. B. für den Widerstand der Lösung nach unabhängiger Zentrierung der Innenelektrode: 15,610 und 15,615 Ohm; die Unsicherheit kann hier auf $\pm 0,03\%$ gestellt werden. Es wurde deshalb von jeder weiteren Komplikation der Apparatur, um diese Zentrierung zu verfeinern, Abstand genommen.

Was der Einfluß der vertikalen Exzentrizität anbelangt, so ist dieser ansehnlich größer und offenbar stärker, nachdem die innere Elektrode mehr nach oben hin verschoben ist. Die Erklärung dieser Tatsache ist analog wie die bei der horizontalen Verschiebung gegebene.

Eine Verschiebung um 1 mm in vertikaler Richtung kann die Kapazität um 10% oder mehr verändern. Jedoch ist keine besondere Zentrierungsvorrichtung hier nötig, weil die richtige Einstellung hier sehr viel leichter und genauer erfolgen kann als bei der horizontalen Exzentrizität. Namentlich braucht man bei der gewählten Form des Gefäßes nur dafür Sorge zu tragen, daß die scharfen Ränder der beiden Elektroden sich in derselben Horizontalebene befinden, was praktisch eine genau zu erfüllende Bedingung ist, welcher leicht Folge geleistet werden kann durch Benutzung eines Fernrohres. Ohne Mühe ist es dann möglich, wie die Erfahrung zeigte, um für den sukzessiv gemessenen Widerstand nach jedesmal neu erfolgter Zentrierung Werte zu finden, die innerhalb 0,03% reproduzierbar sind.

§ 6. Messungen. Nachdem also die bezüglichen experimentellen Anordnungen und die ganze Methode besprochen sind, können wir zu der Besprechung der eigentlichen Messungen schreiten.

Nachdem also die Kapazität des Gefäßes genau bestimmt ist, wird eine bestimmte Quantität des sorgfältig gereinigten und gepulverten Salzes abgewogen und in den Platintiegel *A* gegeben.

Die Menge muß so groß sein, daß nach dem Schmelzen die Elektroden zu genügender Höhe in der Schmelze stehen, was bei Bekanntsein des spezifischen Gewichtes der geschmolzenen und festen Salze leicht zu erreichen ist. Die Elektroden werden sorgfältig zentriert, und nach dem Schmelzen ihre gegenseitige Stellung nochmals kontrolliert, was durch Herausheben des ganzen Apparates aus dem Ofen mit Hilfe der gleitenden Hülzen des Stativs keine Beschwerden macht. Wenn die Temperatur längere Zeit hindurch konstant geblieben ist, wird der Widerstand gemessen und die Messung nach einigen Minuten wiederholt usw. Aus den so erhaltenen, nur unerheblich abweichenden Zahlen, wird der Mittelwert genommen. Dann wird die Ofentemperatur etwas erhöht; wenn die neue Temperatur längere Zeit innegehalten ist, schreitet man zu einer neuen Beobachtungsreihe. In solcher Weise wird die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes ermittelt.

Sind die Messungen beendet, so muß man, nach Herausheben der inneren Elektrode, die noch flüssige Schmelze sofort aus dem Tiegel ausgießen, um eine Formänderung des Versuchsgefäßes bei der Erstarrung des geschmolzenen Salzes vorzubeugen.

§ 7. Ausführung der Messungen. Die Widerstandsmessungen können, wie die Erfahrung in zahlreichen Fällen bestätigt hat, wenn von den störenden Eigenschaften der Salze selbst, welche sich eventuell bei höheren Temperaturen kundgeben werden, abgesehen wird, innerhalb 0,1% ihrer Werte reproduziert werden. Die angewandte Methode leistet deshalb in dieser Hinsicht alles, was man von ihr nur verlangen könnte.

Wie schon früher bei den aus diesem Laboratorium hervorgegangenen Oberflächenspannungsmessungen an geschmolzenen Salzen hervorgehoben wurde, können aber die spezifischen Eigenschaften der sich auf höherer Temperatur befindlichen Salze die Genauigkeit der Messungen sehr beeinträchtigen. Unter diese hindernden Eigenschaften gehört wohl in erster Reihe wiederum die Flüchtigkeit vieler Salze, sowie auch die Tatsache, daß dieselben bei höheren Temperaturen im offenen Tiegel, sei es mit, sei es ohne Mitwirkung des atmosphärischen Wasserdampfes, teilweise zersetzt werden, oder daß diese Zersetzung, wie bei den Nitraten, unter gradueller Sauerstoffabspaltung stattfindet. Wenn die Salze hygroskopisch sind, wie beim Lithiumnitrat, so wird die Wahrscheinlichkeit etwaiger Hydrolyse schon größer. Bei den Nitraten war die Zersetzung unterhalb 500° C nur unbedeutend; sie hatte offenbar nur

unerheblichen Einfluß auf den weiteren Verlauf der Widerstandskurven.

Die genaue Bestimmung der Widerstandskapazität aber fordert besondere Vorsicht, weil die verschiedenen Korrekturen, die hier angebracht werden müssen, verhältnismäßig schwer ins Gewicht fallen, und deshalb genau bestimmt werden müssen. Die Kapazität des Gefäßes ist abhängig von dem Volum der Flüssigkeit, welches sich zwischen den Elektroden befindet. Die direkte Bestimmung derselben geschah, wie gesagt, mit einer 0,1 n. Kaliumchloridlösung, welche in genau bekanntem Volumen in den Apparat eingeführt wurde. Die benutzten Pipetten und Meßinstrumente sind zu diesem Zweck von vornherein genau kalibriert durch Auswägung. Man kann dann nach einer Reihe zuverlässiger Messungen die gefundenen Kapazitäten als Abszissen gegen die benutzten Volumina als Ordinaten graphisch darstellen, wodurch für jedes beliebige Volumen der Kaliumchloridlösung die zugehörige Kapazität des Gefäßes durch Interpolation gefunden wird.

Es muß aus dieser Kapazität dann diejenige des Gefäßes bei den Beobachtungstemperaturen berechnet werden.

Für die Ausdehnung des reinen hier benutzten Platins gilt die Formel: $l_t = l_0 \cdot 1 + 8,8868 \cdot 10^{-6} t + 1,324 \cdot 10^{-9} t^2$, während für die in Rechnung zu setzenden Dichteänderungen der geschmolzenen Salze die in diesem Laboratorium bei Gelegenheit der Oberflächenspannungsmessungen bestimmten Dichten¹⁾, bisweilen auch die von GOODWIN und MAILEY²⁾, oder die von LORENZ, FREI und JABS³⁾ benutzt worden sind; die ersteren werden in der Folge mit *A*, die zweiten mit *B*, und die dritten mit *C* angedeutet werden.

Es kann hier noch bemerkt werden, daß die Bestimmungen *A*, *B* und *C* im allgemeinen gut übereinstimmen. Es sind natürlich Unterschiede vorhanden, wie folgendes Beispiel für Kaliumnitrat zwischen 950° und 500° zeigen mag, welche Differenzen auch kleine Verschiedenheiten in dem Endresultat bedingen. Dieselben sind aber, wie sich zeigen wird, für die allgemeinen Schlußfolgerungen unwesentlich.

¹⁾ F. M. JAEGER und JUL. KAHN, *Proceed. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam*, 19 (1916), 381; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 101 (1917), 1—214.

²⁾ H. M. GOODWIN und R. D. MAILEY, *Physical Review* 25 (1907) 469; 26 (1908), 28.

³⁾ R. LORENZ, H. FREI und A. JABS, *Z. physikal. Chem.* 61 (1909), 471.

Dichtebestimmungen am KNO_3 .

Temperatur:	A	B	C
350°	1,860	1,863	1,834
400°	1,822	1,826	1,804
450°	1,783	1,789	1,774
500°	1,745	1,752	1,744

Die beste Übereinstimmung zeigen die Werte der Reihen A und B; dieselben sind auch im folgenden vorzugsweise benutzt worden.

Nehmen wir nun den Fall, daß das Gefäß bei 360° C mit KNO_3 gefüllt ist, und daß deshalb, sei es aus der Formel:

$$d_t = 1,898 - 0,0007652 (t - 300), \quad (\text{A})$$

oder aus

$$d_t = 1,826 - 0,0007395 (t - 400), \quad (\text{B})$$

die Dichte des geschmolzenen Salzes bei dieser Temperatur den Wert 1,849 hat, während für die Ausdehnung des Platins bei derselben Temperatur gilt: $l_{360} = l_{20} 1,00317$.

Wenn nun das Gewicht des eingefüllten Salzes genau bekannt ist, so ist deshalb auch das Volum desselben bei 360° bekannt; sagen wir, daß es in unserem Falle genau 15 ccm beträgt.

Es läßt sich dann, wenn die innere Elektrode möglichst genau zentriert ist, die Steighöhe h des Salzes im zylindrischen Teil des Gefäßes berechnen aus

$$h = \frac{15 - (\frac{2}{3}\pi R^3 - \frac{2}{3}\pi r^3)}{\pi R^2 - \pi r^2},$$

wenn R und r bekannt sind.

Nun ist $R = 1,820$ cm und $r = 0,488$ cm bei 20° C; bei dieser Temperatur findet man für $h = 0,271$, und deshalb aus

$$C = \frac{1}{0,8686 \pi h} {}^{10}\log \frac{R(r+h)}{r(R+h)}$$

für die Kapazität bei 20° C den Wert 0,1779.

Wenn aber $R = 1,83$ wäre, so würde man gefunden haben: $h = 0,2463$ und $C = 0,1823$. Es ist aber R bei 360° C gleich: $21,8 \cdot 1,00317 = 1,82576$ cm und deshalb ist die Zunahme der Kapazität nicht 0,0044, aber nur $0,0044 \times 0,576 = 0,0025$.

Die Kapazität des Gefäßes in unserem Falle ist daher $0,1779 + 0,0025 = 0,1804$.

Ein Beispiel mag dieses noch etwas verdeutlichen. Bei einem

Versuch wurde 27,80 g des Salzes in den Apparat gebracht; das Volum desselben bei 364° C war 15,03 ccm. Aus der Interpolationsfigur ergibt sich, daß die Kapazität bei 20° C für dieses Volum gleich 0.1790 ist. Wegen der Ausdehnung bei 364,1° C wird die Kapazität um 0,0025 größer; der Wert derselben ist also in diesem Falle 0.1815.

Es wurde nun gefunden:

1. Messung. Temperatur: 2896 Mikro-Vol.; korr. + 16 Mikro-Vol.; entspricht 364° C; Widerstand: 0,3002 Ohm.

2. Messung. Temperatur: 2899 Mikro-Vol.; korr. + 16 Mikro-Vol.; entspricht 364,3° C; Widerstand: 0,2999 Ohm.

Als Mittel ist deshalb bei 364,1° C der Widerstand 0,3001 Ohm zu stellen. Der Widerstand der Zuleitungen wurde bei dieser Temperatur gefunden zu 0,0449 Ohm. Der Widerstand des Salzes ist daher 0,2552 Ohm. Deshalb ist das spezifische Leistungsvermögen des Salzes bei 364,1° C gleich $\frac{0,1815}{0,2552} = 0,711$ Ohm.

In bezug auf die Übereinstimmung dieser Zahl mit den Werten, welche von anderen Autoren in ganz anderer Weise erhalten wurden, läßt sich folgendes angeben:

Spezifische Leitfähigkeit	Hier gefunden:	ATEN:	GOODWIN und MALEY	LORENZ und KALMUS
κ von KNO_3 bei 364,1° C:	0,711 ¹	0,710 ⁶	0,716 ⁵	0,707 ⁴

Wie nötig es ist, die Messungen der Kapazität des Gefäßes jedesmal zu wiederholen und dieselbe stets zu kontrollieren, mag aus dem Folgenden deutlich werden.

Bei einer Reihe von Messungen, welche mit einer gleichen Menge von Kaliumnitrat ausgeführt wurden, ergab sich, daß der Widerstand bei jeder Versuchsreihe fortwährend zunahm:

Bei 400° C erst 0,2380 Ohm, und nach einer Serie Messungen am Ende 0,2621 Ohm; bei 345° C erst 0,2970 Ohm, und später etwa 0,3254 Ohm; bei 440,5° C erst 0,2154 Ohm, und nach einigen Experimenten 0,2320 Ohm usw.

Nachdem erst festgestellt worden war, daß die verschiedenen Kontakte eine bessere Befestigung nötig machten, was durch Anlöten erreicht würde, blieb dennoch eine Zunahme bestehen.

Die Lösung des Problems ergab sich am Ende durch die sichtbare Ausbauchung des Tiegels, welche dadurch verursacht wurde, daß dieselbe Salzmenge wiederholt benutzt wurde und beim Aufschmelzen derselben, weil sie sich beim Erhitzen viel stärker aus-

dehnt als das Platin, die Wand des Tiegels mehr oder weniger ausbaucht. Dadurch wird natürlich die Kapazität merklich geändert: in der Tat ergab die Messung auch eine starke Vergrößerung der Widerstandskapazität. Ein schnelles Ausgießen der Salzmasse vor dem Erstarren ist deshalb, wie gesagt, unbedingt notwendig.

Wenn man alle Fehlerquellen und alle die nötigen Korrekturen in Betracht zieht, so ergibt sich, daß für den Genauigkeitsgrad der Messungen in jenen Fällen, wo die spezifische Natur der Salze keine besonders beeinträchtigende Einflüsse hat, wenigstens 0,1%, und in einzelnen Fällen etwa 0,2% beansprucht werden kann. Sicherlich gilt dieses für die später zu betrachtenden Zahlen für die „molekulare Leitfähigkeit“, worin doch der Einfluß etwaiger Unsicherheiten in den Dichtebestimmungen zum größten Teile wieder kompensiert wird. Es ist eine ganz besonders erfreuliche Tatsache, daß ein so hoher Grad von Genauigkeit mit solchen Bedingungen für den Versuch, als hier gewählt werden müßten, verbunden werden kann.

§ 8. Messungsergebnisse. Im folgenden werden die Resultate mitgeteilt, welche mit den bis jetzt studierten Salzen erhalten wurden.

1. Kaliumnitrat.

Das Kaliumnitrat war ein reinstes Handelspräparat; später wurden noch besondere Messungen mit einem mehrfach gereinigten Präparat vorgenommen, die aber identische Resultate lieferten.

Die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; in der letzten Spalte finden sich die Werte für das sogenannte „molekulare Leitvermögen“ μ , welches erhalten wird, wenn man das spezifische Leitvermögen κ mit dem Molekularvolum $V_i = \left(\frac{M}{d_i}\right)$ des Salzes multipliziert.¹⁾

Es ist hierbei ausschließlich von den Dichtebestimmungen A Gebrauch gemacht worden. Wenn man statt dieser die Dichtebestimmungen B in Betracht zieht, so ergeben sich sehr kleine Differenzen, welche keineswegs die Gestalt der bezüglichen Kurven beeinflussen, aber bloß eine geringe Parallelverschiebung derselben nach links zur Folge haben, um einen Betrag, der etwa 0,4% des Endwertes ist.

¹⁾ Die Größe μ wäre also das Leitvermögen eines Kubus von 1 cm Kantenlänge, wenn darin 1 Grammmolekel des Salzes zusammengebracht werden konnte; sie ist also bei diesen geschmolzenen Salzen übrigens eine rein fiktive Größe.

Tabelle 1.
Widerstandsbestimmungen an Kaliumnitrat.

Temp. in °C	Gemessener Widerstand in Ohm	Spez Gewicht (A)	Volum des Salzes	Kapazität des Gefäßes	Spez. Leit- vermögen κ	Molekul. Leit- vermögen μ
346,1	0,2807	1,863	14,92	0,1833	0,653	35,44
353,7	0,2640	1,857	14,97	0,1790	0,678	36,92
364,8	0,2493	1,848	15,04	0,1777	0,713	39,00
380,8	0,2312	1,836	15,14	0,1763	0,762	41,99
385,2	0,2316	1,833	15,17	0,1797	0,776	42,80
386,6	0,2299	1,832	15,17	0,1797	0,781	43,11
404,6	0,2144	1,818	15,29	0,1782	0,831	46,23
406,4	0,2131	1,817	15,30	0,1780	0,835	46,78
418,4	0,2039	1,807	15,33	0,1787	0,876	49,04
434,3	0,1924	1,796	15,47	0,1773	0,921	51,89
452,4	0,1801	1,781	15,61	0,1753	0,973	55,26
470,7	0,1694	1,767	15,73	0,1738	1,026	58,70
500,4	0,1540	1,745	15,93	0,1707	1,108	64,20

Die von ATEN erhaltenen Zahlen für κ liegen etwa in der Mitte zwischen den Werten, welche man unter Rücksichtnahme der Dichtebestimmungen *A* oder *B* erhält. Dieselben weichen also nirgends um mehr als 0,2% des Endwertes von den oben verzeichneten ab. Die Messungen sind deshalb in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen ATENS, so daß die Temperaturabhängigkeit in beiden Fällen fast durch dieselben Kurven ausgedrückt wird.

Des weiteren ist aber sofort ersichtlich, daß die Temperaturabhängigkeit des molekularen Leitvermögens eine streng lineare ist, welche durch die Gleichung:

$$\mu = 36,21 + 0,1875 (t - 350)$$

in bester Übereinstimmung mit den Messungen ausgedrückt werden kann, wie folgende Daten zeigen:

Temperatur	μ gefunden	μ aus der Formel berechnet
346,1 °	35,44	35,48
353,7	36,92	36,90
364,8	39,00	38,98
380,8	41,99	41,98
385,2	42,80	42,81
386,6	43,11	43,07
404,6	46,23	46,45
406,4	46,78	46,78
418,4	49,04	49,03
434,3	51,89	52,01
452,4	55,26	55,41
470,7	58,70	58,84
500,4	64,20	64,41

Von 406° an sind die berechneten Werte immer um sehr wenig größer als die beobachteten, aber die Differenzen sind nie größer als 0,3%.

Vielleicht muß die Ursache davon in einer geringen Zersetzung der Schmelze gesucht werden, welche eine Vergrößerung des Widerstandes zur Folge haben kann.

Eine solche lineare Abhängigkeit von μ und t ergibt sich auch aus ARENS Messungen zwischen 350° und 500° C, wo der Temperaturkoeffizient konstant zu 0,186 gefunden wird.

2. Natriumnitrat.

§ 9. Es wurde für diese Versuche ein für Analyse garantiert reines Präparat von KAHLBAUM benutzt, welches sich als völlig rein ergab. Jedesmal wurde 28,51 g des Salzes abgewogen: die Dichte (d_t) wurde berechnet nach der Formel $d_t = 1,914 - 0,0006719 (t - 300)$.

Tabelle 2.

Widerstandsmessungen an Natriumnitrat.

Temp. in °C	Widerstand in Ohm	Spez. Gewicht	Volum des Salzes	Kapazität des Gefäßes	Spez. Leit- vermögen κ	Molekul. Leit- vermögen μ
321,5	0,1783	1,900	15,01	0,1834	1,029	46,04
323,0	0,1784	1,900	15,01	0,1844	1,034	46,26
346,4	0,1606	1,883	15,14	0,1814	1,130	51,02
350,1	0,1583	1,880	15,17	0,1820	1,150	52,00
364,6	0,1493	1,871	15,23	0,1800	1,206	54,80
386,8	0,1377	1,856	15,35	0,1783	1,295	59,31
428,8	0,1185	1,827	15,56	0,1753	1,479	68,12
462,1	0,1070	1,805	15,79	0,1718	1,606	75,04
487,3	0,1009	1,788	15,92	0,1699	1,684	80,06

Die molekulare Leitfähigkeit läßt sich wiederum linear berechnen aus der Beziehung $\mu_t = 41,56 + 0,205 (t - 300)$. Die Abweichungen der berechneten und beobachteten Werte sind nie mehr als 0,3% der Werte.

3. Lithiumnitrat.

§ 10. Es wurde die erforderliche Menge dieses Salzes hergestellt durch Lösen von reinstem Lithiumkarbonat in Salpetersäure, und Eindämpfen der schwach sauren Lösung. Das sehr reine Präparat enthielt nur geringfügige Spuren von Natrium und Eisen. Die bis zur Trockne eingedampfte Lösung gab ein Produkt, welches

längere Zeit im Vakuum auf 200° C erhitzt wurde, um alles Wasser zu entfernen. Weil es sehr hygroskopisch ist, so müssen auch bei dem Abwägen besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden.

Die Dichte wurde bestimmt nach der Formel

$$d_t = 1,755 - 0,000546 (t - 300) , \quad (A)$$

welche namentlich bei niederen Temperaturen etwas niedrigere Werte ergibt, als von GOODWIN und MAILEY erhalten wurden; bei höheren Temperaturen aber nähern sich die bezüglichen Werte mehr und mehr. Bei den Versuchen wurden 26,32 g der Substanz abgewogen; die erhaltenen Zahlen finden sich in folgender Tabelle.

Tabelle 3.
Widerstandsmessungen an Lithiumnitrat.

Temp. in °C	Widerstand in Ohm	Spez. Gewicht	Volum des Salzes	Kapazität des Gefäßes	Spez. Leit- vermögen x	Molekul. Leit- vermögen μ
272,0	0,2090	1,770	14,87	0,1854	0,887	34,56
283,3	0,1897	1,764	14,94	0,1843	0,971	37,76
315,6	0,1562	1,746	15,07	0,1824	1,168	45,86
323,3	0,1541	1,742	15,11	0,1816	1,178	46,39
355,1	0,1332	1,725	15,26	0,1794	1,347	53,59
401,7	0,1094	1,699	15,49	0,1764	1,612	65,42
420,4	0,1023	1,689	15,58	0,1749	1,710	69,81
440,6	0,0958	1,677	15,70	0,1731	1,807	74,30

Die von GOODWIN und MAILEY erhaltenen Werte differieren von diesen um 0,4—2%, hauptsächlich infolge der Unterschiede der Dichtebestimmungen; bei Benutzung der Dichtezahlen der amerikanischen Autoren reduzieren sich diese Differenzen auf etwa 0,3%.

Die molekulare Leitfähigkeit läßt sich mit großer Annäherung an dem beobachteten Werte aus der linearen Beziehung:

$$\mu_t = 41,14 - 0,238 (t - 300)$$

herleiten; die Differenzen zwischen berechneten und beobachtetem Werte sind etwas größer als bei den vorigen Salzen, und betragen etwa 0,3—0,6%. Die spezifische Natur des Lithiumnitrats, seine Hygroskopität und die größere Flüchtigkeit der Lithiumsalze im allgemeinen sind daran sicherlich zum Teil Schuld.

4. Rubidiumnitrat.

§ 11. Ein Teil des benötigten Salzes wurde aus Rubidium-sulfat durch Umsatz mit Bariumnitrat dargestellt; des weiteren

wurde noch ein sehr reines KAHLBAUMSches Präparat verwendet. Die Dichten wurden berechnet nach der Formel (A):

$$d_t = 2,492 - 0,000972 (t - 300).$$

Die in den Tiegel gegebene Menge des Salzes war 37,35 g.

Tabelle 4.
Widerstandsmessungen an Rubidiumnitrat.

Temp. in °C	Widerstand in Ohm	Spez. Gewicht	Volum des Salzes	Kapazität des Gefäßes	Spez. Leit- vermögen κ	Molekul. Leit- vermögen μ
318,8	0,4143	2,474	15,10	0,1819	0,439	26,17
341,3	0,4137	2,452	15,22	0,1801	0,490	29,45
351,3	0,3500	2,442	15,29	0,1790	0,511	30,88
357,0	0,3402	2,437	15,33	0,1784	0,524	31,73
376,0	0,3100	2,417	15,45	0,1765	0,569	34,74
379,4	0,3069	2,415	15,48	0,1760	0,573	35,01
409,0	0,2725	2,386	15,65	0,1733	0,636	39,30
422,8	0,2564	2,372	15,75	0,1709	0,666	41,43
435,9	0,2462	2,360	15,83	0,1705	0,692	43,27
448,6	0,2343	2,347	15,93	0,1686	0,720	45,21
468,7	0,2209	2,328	16,06	0,1669	0,755	47,85
493	0,2045	2,304	16,21	0,1645	0,804	51,48

Das molekulare Leitvermögen läßt sich ganz genau durch die lineare Beziehung:

$$\mu_t = 33,51 + 0,145 (t - 300)$$

vorstellen; die Abweichungen von den berechneten und beobachteten Werte sind nie größer als 0,3%.

5. Cäsiumnitrat.

§ 12. Reinstes Cäsiumkarbonat wurde in chlorfreier Salpetersäure gelöst. Nach Umkristallisieren eines sehr reinen Handelsproduktes wurden dieselben Werte erhalten als mit dem oben dargestellten Präparat.

Die Dichten wurden nach der Formel (A):

$$d_t = 2,824 - 0,001114 (t - 400)$$

berechnet.

Die abgewogene Menge des Salzes im Tiegel betrug bei diesen Versuchen stets 42,36 g.

Es sind die erhaltenen Daten in untenstehender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 5.
Widerstandsmessungen an Cäsiumnitrat.

Temp. in °C	Widerstand in Ohm	Spez. Gewicht	Volum des Salzes	Kapazität des Gefäßes	Spez. Leit- vermögen x	Molekul. Leit- vermögen μ
446,6	0,3028	2,772	15,28	0,1798	0,594	41,73
472,7	0,2798	2,743	15,44	0,1775	0,634	45,01
490,2	0,2680	2,724	15,55	0,1757	0,656	46,89
498,0	0,2611	2,715	15,60	0,1750	0,670	48,09
510,1	0,2536	2,701	15,68	0,1738	0,685	49,43
525,3	0,2444	2,684	15,78	0,1723	0,705	51,17
541,7	0,2368	2,666	15,89	0,1705	0,723	52,84
556,3	0,2271	2,650	15,98	0,1690	0,744	54,71

Das molekulare Leitvermögen läßt sich mit gutem Anschluß zwischen Rechnung und Beobachtung bestimmen nach der Formel:

$$\mu_t = 42,13 + 0,120 (t - 450).$$

Die Abweichungen betragen 0,4%.

6. Kaliumfluorid.

§ 13. Für diese Messungen wurde ein reinstes KAHLBAUMSches Salz verwendet. Die Dichten wurden berechnet nach der Beziehung (A):

$$d_t = 1,878 - 0,000669 (t - 900).$$

Das Salz ist ziemlich hygroskopisch; auch sind die zu messenden Widerstände nur relativ klein.

In den Versuchen wurden 28,17 g abgewogen.

Tabelle 6.
Widerstandsmessungen an Kaliumfluorid.

Temp. in °C	Widerstand in Ohm	Spez. Gewicht	Volum des Salzes	Kapazität des Gefäßes	Spez. Leit- vermögen x	Molekul. Leit- vermögen μ
863,0	0,0653	1,903	14,80	0,1925	2,948	90,01
881,1	0,0613	1,890	14,90	0,1909	3,114	95,73
901,3	0,0577	1,877	15,01	0,1887	3,270	101,2
905,4	0,0568	1,874	15,03	0,1884	3,299	102,3
916,3	0,0546	1,867	15,09	0,1867	3,418	106,5
968,3	0,0469	1,832	15,38	0,1824	3,889	123,3
975,0	0,0460	1,828	15,41	0,1820	3,952	125,6

Die Temperaturabhängigkeit des molekularen Leitvermögens wird ziemlich genau dargestellt durch die lineare Beziehung:

$$\mu_t = 101,8 + 0,3163 (t - 900).$$

7. Kaliumchlorid.

§ 14. Reinstes Kaliumchlorid, wie es zur Analyse benutzt wird, wurde für die Bestimmungen verwendet. Die Dichte wurde berechnet nach der Beziehung (A):

$$d_t = 1,539 - 0,0005947 (t - 750),$$

welche Werte gibt, die nur unerheblich abweichen von jenen, welche BRUNNER¹⁾ erhielt. Die abgewogene Substanzmenge betrug 23,085 g.

Tabelle 7.

Widerstandsmessungen an Kaliumchlorid.

Temp. in °C	Widerstand in Ohm	Spez. Gewicht	Volum des Salzes	Kapazität des Gefäßes	Spez. Leit- vermögen κ	Molekul. Leit- vermögen μ
775,7	0,0828	1,524	15,15	0,1851	2,235	109,3
776,3	0,0825	1,523	15,16	0,1852	2,245	109,9
783,2	0,0812	1,519	15,20	0,1844	2,271	111,5
801,6	0,0779	1,508	15,31	0,1826	2,344	115,9
803,5	0,0778	1,507	15,32	0,1826	2,347	116,1
831,6	0,0731	1,490	15,49	0,1800	2,462	123,2
838,6	0,0716	1,486	15,54	0,1790	2,500	125,4
861,6	0,0683	1,473	15,67	0,1770	2,592	131,2
888,2	0,0645	1,457	15,85	0,1744	2,704	138,4
909,7	0,0615	1,444	15,98	0,1722	2,800	144,0
943,5	0,0571	1,424	16,21	0,1687	2,954	154,6

Es lassen sich die Resultate ziemlich gut darstellen durch die lineare Beziehung:

$$\mu_t = 115,4 + 0,2575 (t - 800);$$

die Abweichungen betrugen etwa 0,2—0,6%.

8. Kaliumbromid.

§ 15. Das Salz wurde durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt. Die Dichte wurde der Formel (A):

$$d_t = 2,106 - 0,000799 (t - 750)$$

entnommen, welche 3—4% höhere Werte ergibt als aus den entsprechenden Messungen von LORENZ, FREI und JABS gefolgert werden können.

¹⁾ E. BRUNNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **38** (1904), 356.

Es wurden für die Messungen 31,59 g abgewogen.

Die Resultate sind in untenstehender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 8.

Widerstandsmessungen an Kaliumbromid.

Temp. in °C	Widerstand in Ohm	Spez. Gewicht	Volum des Salzes	Kapazität des Gefäßes	Spez. Leit- vermögen κ	Molekul. Leit- vermögen μ
745,2	0,1189	2,110	14,97	0,1881	1,582	89,24
769,8	0,1127	2,090	15,11	0,1858	1,649	93,90
797,6	0,1063	2,068	15,28	0,1831	1,722	99,11
850,5	0,0964	2,026	15,59	0,1783	1,849	108,6
868,6	0,0928	2,011	15,71	0,1766	1,904	112,7

Es lassen sich die Werte für das molekulare Leitvermögen sehr befriedigend durch eine lineare Beziehung von der Form:

$$\mu_t = 90,09 + 0,1906 (t - 750)$$

darstellen. Die Abweichungen sind hier nur 0,1—0,5%.

9. Kaliumjodid.

§ 16. Reinstes Kaliumjodid für pharmazeutischen Gebrauch wurde durch Umkristallisieren in tadelloser Form erhalten. Die Dichten sind bestimmt nach der Formel (A):

$$d_t = 2,431 - 0,001022 (t - 700).$$

Im Tiegel befanden sich 36,46 g des Salzes.

Tabelle 9.

Widerstandsmessungen an Kaliumjodid.

Temp. in °C	Widerstand in Ohm	Spez. Gewicht	Volum des Salzes	Kapazität des Gefäßes	Spez. Leit- vermögen κ	Molekul. Leit- vermögen μ
691,5	0,1526	2,440	14,94	0,1882	1,233	83,89
708,7	0,1470	2,422	15,05	0,1864	1,267	86,85
715,3	0,1454	2,416	15,09	0,1857	1,277	87,75
740,5	0,1388	2,390	15,26	0,1831	1,319	91,62
745,3	0,1378	2,385	15,29	0,1826	1,325	92,23
766,5	0,1326	2,363	15,43	0,1805	1,361	95,62
779,8	0,1297	2,349	15,52	0,1789	1,380	97,54
797,8	0,1250	2,331	15,64	0,1770	1,416	100,9
812,1	0,1221	2,317	15,73	0,1758	1,440	103,2
814	0,1220	2,315	15,75	0,1754	1,438	103,1

Es lassen sich die Werte für das molekulare Leitvermögen sehr gut durch die lineare Beziehung:

$$\mu_t = 85,41 + 0,1564 (t - 700)$$

darstellen; die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung betragen nie mehr als 0,2 oder 0,3^o/₀.

10. Natriummolybdat: Na_2MoO_4 .

§ 17. Das Salz wurde durch Zusammenschmelzen von reinem Natriumhydroxyd und Molybdänsäure hergestellt, analysiert, durch Zugeben von Molybdänsäure verbessert, wieder geschmolzen usw., bis die Analyse die richtigen Zahlen lieferte. Jedesmal kamen 40,98 g der Substanz in Verwendung. Aus:

$$d_t = 2,795 - 0,000629 (t - 700)$$

wurde das spezifische Gewicht berechnet.

Temp. in °C	Widerstand in Ohm	Spez. Gewicht	Volum des Salzes in ccm	Kapazität des Gefäßes	Spez. Leit- vermögen κ	Molekul. Leit- vermögen μ
843	0,1256	2,705	15,149	0,1774	1,411	107,50
905,5	0,1147	2,666	15,372	0,1747	1,522	117,61
924,5	0,1105	2,654	15,440	0,1737	1,571	122,00
977	0,1016	2,621	15,635	0,1708	1,679	132,15
1026	0,0948	2,590	15,822	0,1683	1,775	141,18
1064,5	0,0902	2,566	15,970	0,1663	1,843	148,00
1122,5	0,0842	2,529	16,204	0,1635	1,940	158,10
1173	0,0789	2,498	16,406	0,1591	2,016	166,25
1217	0,0752	2,470	16,590	0,1574	2,093	174,55
1267,5	0,0719	2,438	16,809	0,1562	2,170	183,50
1306	0,0690	2,414	16,976	0,1542	2,232	190,50
1364	0,0648	2,378	17,233	0,1510	2,330	201,85
1408	0,0620	2,350	17,438	0,1490	2,403	210,61

Es läßt sich auch μ hier genügend exakt durch die lineare Beziehung:

$$\mu = 107,50 + 0,183 (t - 850)$$

darstellen.

11. Natriumwolframat: Na_2WO_4 .

§ 18. Das Salz wurde in analoger Weise, wie beim Molybdat angegeben wurde, dargestellt. Das Gewicht der Schmelze war jedesmal 55,10 g. Das spezifische Gewicht wurde berechnet aus:

$$d_t = 3,673 - 0,0009275 (t - 930) + 0,000000337 (t - 930)^2.$$

Temp. in °C	Widerstand in Ohm	Spez. Gewicht	Volum des Salzes in ccm	Kapazität des Gefäßes	Spez. Leit- vermögen $\times$	Molekul. Leit- vermögen μ
752,5	0,1706	3,843	14,315	0,1862	1,091	83,50
800	0,1574	3,799	14,505	0,1846	1,192	92,25
958	0,1194	3,648	15,108	0,1814	1,519	122,50
996,6	0,1065	3,613	15,255	0,1765	1,598	130,05
1066	0,0996	3,554	15,508	0,1713	1,718	142,15
1161	0,0880	3,479	15,534	0,1667	1,893	160,00
1209	0,0804	3,443	16,016	0,1631	1,990	170,05
1260	0,0778	3,406	16,188	0,1622	2,083	179,80
1361,5	0,0702	3,339	16,517	0,1581	2,250	198,21
1412	0,0650	3,308	16,676	0,1549	2,335	207,59
1501	0,0628	3,258	16,939	0,1518	2,453	221,35

Obgleich nicht so tadellos wie bei den niedriger schmelzenden Salzen, läßt sich μ doch auch hier ziemlich gut durch die lineare Beziehung:

$$\mu = 83,50 + 0,185 (t - 750)$$

darstellen.

§ 19. Eine graphische Darstellung der gewonnenen Resultate ist hier in Fig. 6 gegeben, und zwar ist darin das molekulare Leit-

Fig. 6.

vermögen dieser geschmolzenen Salze in Funktion der Temperatur (in Celsiusgraden) dargestellt. Obgleich die Neigung der verschie-

denen Kurven nicht gleich ist, so bleiben dieselben doch innerhalb eines schmalen Streifens des gesamten Feldes.

Bei den Nitraten der Alkalimetalle steigt der Temperaturkoeffizient der molekularen Leitfähigkeit offenbar mit abnehmendem Atomgewicht des Metalles; bei den Halogeniden des Kaliums ebenso mit abnehmendem Atomgewicht des Halogens. Auch beim Bleichlorid ist, nach früheren Untersuchungen, der Temperaturkoeffizient etwas größer als beim korrespondierenden Bleibromid.

Ob man nun mit LORENZ¹⁾ den Dissoziationszustand der geschmolzenen Salze als partiell und nur wenig mit der Temperatur veränderlich, oder mit ARNDT²⁾ denselben als total ansehen will — und bei dem jetzigen Stande der Untersuchungen ist es nicht möglich, diese Frage in einwandfreier Weise zu entscheiden —, jedenfalls sind alle Autoren, wie z. B. auch GOODWIN und MAILEY³⁾ wohl darüber einig, daß der Dissoziationsgrad dieser Elektrolyte sich nur unbedeutend mit der Temperatur zu verschieben scheint; auch wir sind auf Grund unserer Resultate zu dieser Ansicht geneigt. Gegen die Vorstellung der Zurückdringung dieses Dissoziationsgrades bei gelöstem Salze, welche ein Ion mit dem als Lösungsmittel benutzten geschmolzenen Salze gemeinsam haben, wie sie z. B. von SACKUR⁴⁾ hervorgehoben wurde, sind von GOODWIN und KALMUS⁵⁾ wie auch von BRAY⁶⁾ berechnete Argumente in den Vordergrund gestellt. Die Zunahme der Leitfähigkeit dieser Salze mit der Temperatur hängt zweifellos mit der relativ einfachen Änderung der Viskosität und auch der Dichte mit der Temperatur zusammen, welche in der Mehrzahl der Fälle linear geschieht. Auch die aus den Abweichungen von der RAMSAY-SHIELDSchen Regel beim Temperaturkoeffizienten der freien molekularen Oberflächenenergie gefolgerten Vorstellungen bezüglich der mehr oder weniger starken Assoziation solcher geschmolzenen Salze⁷⁾, sind als für die Frage unzulässig zu betrachten, wie wir schon damals hervorgehoben haben.⁸⁾ Aber von der geringen und, wenn vorhanden, in relativ einfacher Weise stattfindender

¹⁾ R. LORENZ, *Elektrolyse geschmolzener Salze*, I. c.

²⁾ K. ARNDT, *Ber.* 40 (1907), 2937, 3612.

³⁾ H. M. GOODWIN und R. D. MAILEY, *Phys. Review* 25 (1907), 469; 26 (1908), 28.

⁴⁾ O. SACKUR, *Z. phys. Chem.* 78 (1912), 550, 564; 83 (1913), 297.

⁵⁾ H. M. GOODWIN und H. T. KALMUS, *Phys. Review* 28 (1909), 19.

⁶⁾ W. C. BRAY, *Z. phys. Chem.* 80 (1912), 251, 378.

⁷⁾ R. LORENZ, A. LIEBMAN und A. HÖCHBERG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 94 (1916), 301.

⁸⁾ F. M. JAEGER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 101 (1917), 202, 214.

Änderung des Dissoziationszustandes mit der Temperatur scheinen wohl alle Beobachter überzeugt zu sein. Auch wird in einer Anzahl der schon erwähnten Arbeiten über die Messung der Leitfähigkeiten solcher Salze die von uns hier wieder gefundene lineare Abhängigkeit des molekularen oder äquivalenten Leitvermögens durch die Autoren hervorgehoben.¹⁾ Selbst läßt sich die obengenannte Regel, nach welcher sich der Temperaturkoeffizient der molekularen Leitfähigkeit bei homologen Salzen invers mit dem Atomgewicht der verbundenen Elemente ändert, aus den Messungen von LORENZ und HÖCHBERG¹⁾ am Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid bestätigen, wenn man μ in diesen drei Fällen berechnet nach den Beziehungen:

$$\text{AgCl: } \mu_t = 144,3 + 0,0855 (t - 700),$$

$$\text{AgBr: } \mu_t = 124,8 + 0,0679 (t - 700),$$

$$\text{AgJ: } \mu_t = 96,78 + 0,0443^5 (t - 700),$$

wonach die bezüglichen Koeffizienten sich bzw. zu 0,0855, 0,0679 und 0,0443 herausstellen, und welche Beziehungen sich vorzüglich mit den zwischen 600 und 700° beobachteten Werten decken.

Bekanntlich gibt es noch eine ganze Reihe von physikalischen Eigenschaften solcher geschmolzenen Salze, die sich linear oder fast linear mit der Temperatur ändern.²⁾ Es könnte sein, daß diese Tatsachen zu dem Schluß führen müßten, daß doch eigentlich der innerliche Zustand solcher geschmolzenen Salze relativ einfach sein muß, wie solches sich auch wohl aus den Beziehungen inhomologer Salzreihen angesehen der molekularen Oberflächenspannung folgern ließe. Jedenfalls aber spielt die Änderung der Viskosität mit der Temperatur bei der Zunahme der Ionenbeweglichkeiten zweifelsohne eine hervorragende Rolle und es ist zu erwarten, daß gerade die Messungen dieser Größe auch für unsere Einsicht in die Verhältnisse der elektrischen Stromleitung bei geschmolzenen Salzen noch manchen wichtigen Aufschluß geben wird.

¹⁾ A. H. W. ATEN, *Z. phys. Chem.* **66** (1909), 641; **68**, (1910), 578, 624; **78** (1912), 1; R. LORENZ und H. T. KALMUS, *Z. phys. Chem.* **59** (1907), 17; R. LORENZ und A. HÖCHBERG, *Z. phys. Chem.* **94** (1916), 288, 305.

²⁾ Für die Dichte sehe man unsere Messungen; für die Viskosität die schon zitierten Messungen von GOODWIN und MAILEY; für die Thermokraft zweier Elektroden in derselben Schmelze: L. POINCARÉ, *Ann. chim. phys.* [6] **21** (1890), 338 usw.

Groningen (Niederlande), *Laboratorium für anorganische und physikalische Chemie der Reichs-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Mai 1920.