

Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 27.

Über eine einfache Ermittlung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens starker Elektrolyte.

VON RICHARD LORENZ UND A. LANDÉ.

Die klassische Theorie zerlegt den Grenzwert des molaren Leitvermögens binärer Elektrolyte in die Summe zweier Ionenbeweglichkeiten (Kation u_0 , Anion v_0) nach der Gleichung:

$$\mu_0 = u_0 + v_0, \quad (1)$$

worin u_0 und v_0 als konstante Größen betrachtet werden. Das molare Leitvermögen bei endlichen Konzentrationen soll (auch bei starken Elektrolyten) im Zusammenhang mit den Ionenbeweglichkeiten durch den Dissoziationsgrad α in folgender Weise verbunden sein:

$$\mu = \alpha(u_0 + v_0). \quad (2)$$

Hierbei soll der Dissoziationsgrad α der OSTWALDSchen Verdünnungsgleichung gehorchen, was, wie bekannt, nicht der Fall ist und eine der Schwächen dieser Auffassung den starken Elektrolyten gegenüber darstellt.

Man kann nun aber, worauf bereits KOHLRAUSCH gelegentlich der Aufstellung seines Additivitätsgesetzes¹⁾ hingewiesen hat, jedes molare Leitvermögen bei allen Konzentrationen in zwei Größen u und v , welche KOHLRAUSCH Ionenbeweglichkeit oder Ionenleitvermögen genannt hat, zerlegt denken nach der Gleichung

$$\mu = u + v \quad (3)$$

Dies ist ohne weiteres möglich, wenn die Überföhrungszahlen n bekannt sind, und man die Gleichung von HITTORF

$$n = \frac{u}{u + v} \quad \text{und} \quad (1 - n) = \frac{v}{u + v} \quad (4)$$

¹⁾ Vgl. RICHARD LORENZ, „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit“, Leipzig 1922. (Dieses Buch soll im folgenden mit R. u. I. zitiert werden.) S. 154.

anwendet, denn es wird dann für irgendeine Konzentration

$$\left. \begin{aligned} n &= \frac{u}{\mu} & \text{bzw.} & \quad u = n \mu \\ 1 - n &= \frac{v}{\mu} & \text{bzw.} & \quad v = (1 - n) \mu. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Diese Größen u und v (Ionenleitvermögen, Ionenbeweglichkeit) sind nun erfahrungsgemäß ganz ebenso wie das molare Leitvermögen selbst mit der Konzentration (Verdünnung) veränderlich. Dies kann beispielsweise aus den Kolonnen 3, 4, 5 der Tabelle 1 ersehen werden, in denen die Zerlegung für KCl und NaCl durchgeführt ist.¹⁾

Die Beweglichkeiten u und v sind in der Tabelle mit K' Na' Cl' bezeichnet.

Die klassische Theorie kann nicht zugeben, daß diese Größen des „Ionenleitvermögens“ wirklich veränderliche Ionenbeweglichkeiten darstellen, vielmehr wird von ihr diese Veränderlichkeit als durch den Dissoziationsgrad scheinbar hervorgerufen betrachtet, entsprechend der Gleichung

$$\mu = \alpha(u_0 + v_0) = \alpha u_0 + \alpha v_0 = u + v. \quad (6)$$

Es ist also nach der klassischen Theorie

$$u = \alpha u_0, \quad v = \alpha v_0. \quad (7)$$

Als ein Ergebnis der Untersuchungen von R. LORENZ über die Theorie des Leitvermögens von P. HERTZ und im Zusammenhange mit dem von NIELS BJERRUM und LORENZ fast gleichzeitig ausgesprochenem Satz, daß die starken Elektrolyte als vollständig dissoziiert angesehen werden müssen, hat LORENZ darauf hingewiesen, daß diese „Ionenleitvermögen“ als wirkliche veränderliche Ionenbeweglichkeiten aufgefaßt werden können. Die Größen u_0 und v_0 sind dann (genau wie beim molaren Leitvermögen) als die Grenzwerte der veränderlichen Ionenbeweglichkeiten u und v zu betrachten, welche diese bei der Konzentration Null (unendliche Verdünnung) besitzen.²⁾ Es wird also

$$\mu = u + v \quad \text{im Grenzwert} \quad \mu_0 = u_0 + v. \quad (8)$$

Während nun nach der klassischen Theorie das Verhältnis der Größen u und v zu ihren Grenzwerten gemäß Gleichung (7)

$$\frac{u}{u_0} = \alpha \quad \text{und} \quad \frac{v}{v_0} = \alpha \quad (9)$$

¹⁾ Diese Tabelle enthält hier lediglich eine Neuberechnung der schon von KOHLRAUSCH durchgeführten Zerlegungen; vgl. R. u. I. S. 155; vgl. auch KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig (1898), S. 200.

²⁾ R. u. I., S. 150 ff. (besonders S. 153).

Tabelle 1. (Für 18°)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
C	$\sqrt[3]{C}$	K'	Na'	Cl'	KCl beob.	KCl ber.	NaCl beob.	NaCl ber.
0,00	0,00	64,660	48,361			130,345	108,99	109,05
0,0001	0,046	64,047	42,900	65,112	129,07	129,16	108,10	108,01
0,0002	0,058	63,899	42,748	65,022	128,77	128,92	107,82	107,77
0,0005	0,079	63,539	42,455	64,648	128,11	128,19	107,18	107,10
0,001	0,100	63,127	41,793	63,955	127,34	127,08	106,49	105,75
0,002	0,126	62,611	41,619	63,815	126,31	126,43	105,55	105,43
0,005	0,171	61,558	40,789	62,917	124,41	124,48	103,78	103,71
0,01	0,215	60,521	40,025	61,907	122,41	122,43	101,95	101,93
0,02	0,271	59,190	38,905	60,748	119,96	119,93	99,62	99,65
0,05	0,368	56,939	37,117	58,672	115,75	115,61	95,71	95,79
0,1	0,465	55,078	35,177	56,898	112,03	111,98	92,02	92,08
0,2	0,584	52,973	32,987	54,840	107,96	107,81	87,73	87,83
0,5	0,793	50,522	29,650	51,589	102,41	102,11	80,94	81,24
1,0	1,000	47,740	25,591	49,645	98,27	97,39	74,35	75,24

10	11	12	13	14	15	16	17	18
$x_{K'}$	$x_{Na'}$	$y_{Cl'}$	$1 - x_{K'}$	$1 - x_{Na'}$	$1 - y_{Cl'}$	$\frac{1 - x_{K'}}{1 - y_{Cl'}}$	$\frac{1 - x_{Na'}}{1 - y_{Cl'}}$	$\frac{1 - x_{Na'}}{1 - x_{K'}}$
1,000	1,000	1,000	0	0	0	—	—	—
0,991	0,989	0,991	0,009	0,011	0,009	1,00	1,2	1,22
0,988	0,986	0,990	0,012	0,014	0,010	1,20	1,4	1,16
0,983	0,979	0,984	0,017	0,021	0,016	1,10	1,3	1,23
0,976	0,964	0,974	0,024	0,036	0,026	0,90	1,4	1,5
0,968	0,960	0,972	0,032	0,040	0,028	1,10	1,4	1,25
0,932	0,941	0,958	0,046	0,059	0,042	1,10	1,40	1,28
0,936	0,923	0,942	0,064	0,077	0,058	1,10	1,33	1,20
0,915	0,897	0,925	0,085	0,103	0,075	1,13	1,37	1,21
0,881	0,856	0,893	0,119	0,144	0,107	1,11	1,35	1,21
0,852	0,811	0,866	0,148	0,189	0,134	1,10	1,41	1,27
0,819	0,761	0,835	0,181	0,239	0,165	1,10	1,45	1,32
0,781	0,684	0,785	0,219	0,316	0,215	1,02	1,47	1,44
0,738	0,590	0,756	0,262	0,410	0,244	1,07	1,63	1,51
						1,079	1,396	1,292

bei einem binären Elektrolyten dasselbe sein soll (nämlich entsprechend dem Dissoziationsgrade α), ist eine solche Forderung in der neuen Theorie der starken Elektrolyte nicht enthalten. Vielmehr könnte jedes Ion für sich eine gewisse, ihm eigentümliche Größe (x, y) besitzen, die das Verhältnis seiner mit der Konzentration veränderlichen Beweglichkeit zu deren Grenzwert charakterisiert, d. h. es wäre zu schreiben:

$$\frac{u}{u_0} = x \quad \text{und} \quad \frac{v}{v_0} = y, \quad (10)$$

wobei x und y nicht notwendigerweise gleich sein müssen.

Ein Blick auf die Kolonnen 10, 11, 12 von Tabelle 1, in welchen diese Größen für K^+ , Na^+ und Cl^- berechnet und mit x_{K^+} , x_{Na^+} und y_{Cl^-} bezeichnet sind, zeigt nun sofort, daß dieselben auch tatsächlich nicht gleich sind.

Die Theorie ist, worauf später zurückzukommen sein wird¹⁾, imstande, sich über die Größen x , y Rechenschaft zu geben, und es ergibt sich, daß sie in der Tat nicht gleich zu sein brauchen. Ferner lehrt sie aber, daß für verschiedene Ionen die Ausdrücke

$$\frac{1-x}{1-y} \quad (11)$$

verschiedene Konstanten darstellen müssen. Diese Konstanten sind in Tabelle 1 in den Kolonnen 16, 17, 18 für K^+ zu Cl^- , Na^+ zu Cl^- und K^+ zu Na^+ entsprechend den Ausdrücken

$$\left. \begin{aligned} \frac{1-x_{K^+}}{1-y_{Cl^-}} &= \text{Konst.} = a \\ \frac{1-x_{Na^+}}{1-y_{Cl^-}} &= \text{Konst.} = b \\ \frac{1-x_{Na^+}}{1-y_{K^+}} &= \text{Konst.} = c \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

gebildet. Die Einzelwerte der drei Konstanten a , b , c schweben um einen Mittelwert herum. Die arithmetischen Mittelwerte sind (siehe Tabelle 1) $a = 1,079$, $b = 1,396$, $c = 1,292$.

Doch wird weiter unten der Wert dieser Konstanten noch genauer angegeben werden.

Unter Benutzung dieser Kenntnisse ist es möglich, ein Verfahren zur Bestimmung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens der starken Elektrolyte anzugeben. Dieses ist noch einfacher, als das kürzlich angegebene graphische.²⁾ Es kommt an Einfachheit der bisher gebrauchten O.W.B.-Regel³⁾ gleich, hat aber vor ihr den Vorzug, rationell begründet zu sein.

Als „Normalelektrolyt“ dient ein solcher, bei welchem das molare Leitvermögen, eine Zerlegung in die Ionenbeweglichkeiten und die Grenzwerte der letzteren experimentell möglichst genau bestimmt sind und für den die Gültigkeit der Theorie der universellen Leitfähigkeitskurve bekannt ist. Beispielsweise sind diese Bedingungen für KCl (auch $NaCl$) bisher am besten erfüllt. Die Ionenbeweg-

¹⁾ Vgl. die Schlußbemerkung in dieser Abhandlung.

²⁾ RICHARD LORENZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 118 (1921), 209; R. u. I. S. 185.

³⁾ R. u. I. S. 129.

lichkeiten u für das Kalium- und v für das Chlorion seien der Einfachheit halber mit K' und Cl' bezeichnet. Ferner sei

$$\frac{K'}{K_0'} = x \quad \text{und} \quad \frac{Cl'}{Cl_0'} = y. \quad (13)$$

Man verfährt nun zunächst ganz ähnlich wie bei der O.W.B-Regel in der Weise, daß man, falls eine Säure vorliegt, das Kaliumsalz oder Natriumsalz, falls eine Base vorliegt das Chlorid (Chlorhydrat) bildet. Man mißt das molare Leitvermögen μ bei wenigstens zwei Konzentrationen C_1 und C_2 . Gesucht sei der Grenzwert μ_0 bei der Konzentration C_0 (unendliche Verdünnung). Es ist dann (für die Säure)

$$\left. \begin{array}{l} \text{bei } C_0 \dots \mu_0 = K_0' + v_0 \\ \text{bei } C_1 \dots \mu_1 = K_1' + v_1 \\ \text{bei } C_2 \dots \mu_2 = K_2' + v_2 \end{array} \right\} \quad (14)$$

Da der Wert K_0' bekannt ist, so ist μ_0 ohne weiteres gegeben, wenn v_0 aus v_1 und v_2 extrapoliert werden kann. v_1 und v_2 folgen aus den gemessenen Werten μ_1 und μ_2 , da ja K_1' und K_2' nach der Tabelle bekannt sind. Die Extrapolation auf v_0 würde ohne weiteres durchzuführen sein, wenn für das neu zu bestimmende Säureion die charakteristische Größe

$$\beta = \frac{v}{v_0} \quad (15)$$

bekannt wäre. Dies ist nicht der Fall. Aber Theorie und Erfahrung lehren, wie oben dargelegt, daß für das Kaliumsalz dieser Säure die Beziehung gilt

$$\frac{1 - x_1}{1 - \beta_1} = \frac{1 - x_2}{1 - \beta_2} = \text{Konst.} \quad (16)$$

Verbindet man diese Gleichung mit (15), so folgt:

$$\frac{1 - x_1}{1 - \frac{v_1}{v_0}} = \frac{1 - x_2}{1 - \frac{v_2}{v_0}} \quad (17)$$

und hieraus folgt:

$$v_0 = \frac{v_1(1 - x_2) - v_2(1 - x_1)}{x_1 - x_2}. \quad (18)$$

Ganz ebenso erhält man für ein unbekanntes Kation, dessen Chlorhydrat man gebildet hat,

$$u_0 = \frac{u_1(1 - y_2) - u_2(1 - y_1)}{y_1 - y_2}. \quad (19)$$

Tabelle 2. (Für 18°).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
C	KCl beob.	KCl ber.	NaCl beob.	NaCl ber.	K	Na	Cl	x_K	x_{Na}	y_{Cl}	$1 - x_K$	$1 - x_{Na}$	$1 - y_{Cl}$
0,00	130,11	130,27	108,99	109,00	64,646	43,375	65,627	1,000	1,000	1,000	0	0	0
0,0001	129,07	129,11	108,10	107,94	64,031	42,859	65,076	0,9905	0,9881	0,9916	0,0095	0,0119	0,0084
0,0002	128,77	128,91	107,82	107,68	63,937	42,718	64,971	0,989	0,986	0,990	0,011	0,014	0,010
0,0005	128,11	128,06	107,18	106,95	63,481	42,377	64,577	0,982	0,977	0,984	0,018	0,023	0,016
0,001	127,84	126,89	106,49	105,84	62,900	41,857	63,986	0,978	0,965	0,975	0,027	0,035	0,025
0,002	126,31	126,43	105,55	105,43	62,641	41,640	63,790	0,969	0,960	0,972	0,031	0,040	0,028
0,005	124,41	124,54	103,78	103,89	61,673	40,816	62,871	0,954	0,941	0,958	0,046	0,059	0,042
0,01	122,41	122,54	101,95	101,79	60,657	39,906	61,887	0,937	0,920	0,943	0,063	0,080	0,057
0,02	119,96	119,98	99,62	99,33	59,280	38,626	60,704	0,917	0,895	0,925	0,083	0,105	0,075
0,05	115,75	115,88	95,71	95,65	57,144	36,913	58,736	0,884	0,851	0,895	0,116	0,149	0,105
0,1	112,03	111,98	92,02	92,07	*55,078	*35,177	*56,898	*0,852	*0,811	*0,867	*0,148	*0,189	*0,133
0,2	107,96	107,55	87,73	87,91	52,815	33,182	54,733	0,817	0,765	0,834	0,183	0,235	0,166
0,5	102,41	101,04	80,94	81,82	49,454	30,234	51,582	0,765	0,697	0,786	0,285	0,303	0,214
1,0	98,27	—	74,35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

$$\frac{1 - x_K}{1 - y_{Cl}} = 1,100 \text{ (a)} \quad \frac{1 - x_{Na}}{1 - y_{Cl}} = 1,415 \text{ (b)} \quad \frac{1 - x_{Na}}{1 - x_K} = 1,286 \text{ (c)}$$

Diese beiden Gleichungen (18) und (19) enthalten das ungemein einfache Verfahren der hier dargelegten Extrapolationsmethode.¹⁾

Ein besonderer Vorteil dieser Methode dürfte darin bestehen, daß es kaum erforderlich sein wird, die Beobachtungen (μ) auf sehr große Verdünnungen auszudehnen, sie können daher mit verhältnismäßig großer Genauigkeit durchgeführt werden.

In Tabelle 2 befinden sich in den Kolonnen 6 bis 14 die zur Extrapolation erforderlichen Werte für K' , Na' , Cl' , $1 - x_K$, $1 - x_{\text{Na}}$, $1 - y_{\text{Cl}}$, angegeben. Dieselben sind aus den Werten der Tabelle 1 nach einem graphischen Verfahren ausgeglichen, das der Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate entspricht. Hierbei sind die mit * bezeichneten Werte als Ausgangspunkte angenommen.

Die Konstanten sind $a = 1,100$; $b = 1,415$; $c = 1,286$.

Zur Kontrolle des Ausgleichs ist in Tabelle 2 in den Kolonnen 2 bis 5 ein Vergleich der hieraus berechneten Werte für das molare Leitvermögen von KCl und NaCl bei 18° mit den von KOHLRAUSCH gefundenen durchgeführt.

Zur Erklärung der Methode möge ein Beispiel angeführt werden.

Beispiel: Es soll der Grenzwert der Ionenbeweglichkeit des Essigsäureions ermittelt werden. Man stellt das Kaliumsalz dar und bestimmt sein molares Leitvermögen²⁾ bei den Konzentrationen 0,01 und 0,1. Man erhält dann folgende Tabelle

c	μ	K'	x	$1 - x$	v	
0,01	94,0	60,657	0,937	0,063	33,343	(1)
0,1	83,8	55,078	0,852	0,148	22,722	(2)

μ_1 und μ_2 sind gemessen, K' , x , $1 - x$ werden der Tabelle 2 entnommen und v_1 und v_2 werden berechnet aus

$$v_1 = \mu_1 - K_1 \quad \text{und} \quad v_2 = \mu_2 - K_2.$$

Hierauf bildet man nach Gleichung (18) den Ausdruck

$$v_0 = \frac{33,343 \times 0,148 - 22,722 \times 0,063}{0,937 - 0,852} = 36,77.^3)$$

¹⁾ Verbindet man mit Gleichung (16) außer Gleichung (15) auch noch Gleichung (13), so ergibt sich $v_0 = \frac{v_2(K_0' - K_1') - v_1(K_0' - K_2')}{K_1' - K_2'}$, die ebenfalls sehr einfach ist. Es ist jedoch nicht zweckmäßig, nach dieser Gleichung zu rechnen, da in ihr der empirisch unbekannte Wert K_0 vorkommt.

²⁾ Als Werte von μ für CH_3COOK bei 18° sind hier an Stelle von Messungen die Angaben aus KOHLRAUSCH u. HOLBORN (Leitvermögen der Elektrolyte) eingesetzt.

³⁾ KOHLRAUSCH berechnet 35,0.

Da der Grenzwert für das Kaliumion nach Tabelle 2

$$K_0' = 64,646$$

ist, so ergibt sich für Kaliumacetat der Grenzwert (für 18°)

$$\mu_0 = 64,646 + 36,77 = 101,4.$$

Die Genauigkeit der hier dargelegten Grenzwertebestimmung wird immer größer sein, je eingehender eine der Tabelle 2 analoge für irgend ein bestimmtes Salz (z. B. KCl) bekannt sein wird. Versuche hierüber sind im Gange.

Um die vorliegende Mitteilung nicht unnötig zu beschweren, soll die theoretische Begründung und die Bedeutung der Konstanten a , b , c einer besonderen Mitteilung vorbehalten bleiben.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1922.