

ÜBER LEITVERMÖGEN VERDÜNNTER SÄUREN.

Von *Friedrich Kohlrausch.*



Mit grossem Interesse habe ich die Mitteilung Herrn Bogdans über das Leitvermögen verdünnter Salpeter- und Salzsäuren in Heft 35 der Z. f. Elektroch., S. 596 gesehen, denn der Herr Verfasser schliesst, dass, bis zur Konzentration von etwa 0,13 n., das Leitvermögen dem bekannten, von Ostwald aus dem Massenwirkungsgesetz und der Dissociationstheorie abgeleiteten Gesetze folge. Dann würde also dieser, bei guten Leitern bisher vergeblich gesuchte einfache Zusammenhang wenigstens in einer Gruppe von solchen gelten.

Für grundsätzlich unmöglich wird man nicht halten, dass ein in Wasser gelöster Elektrolyt, dessen eines Ion auch ein Bestandteil des Wassers ist, sich anders verhält als ein Elektrolyt aus zwei dem Lösungsmittel fremden Ionen¹⁾. In den äusseren Erscheinungen findet man ja auch Unterschiede, denn, wie man lange weiss, zeigen die Elektrolyte mit *H* oder *OH* als Ionen in verdünnter Lösung einen anderen Gang des Leitvermögens, als die neutralen Salze. Man hat dies aber auf die nicht zur Sache gehörenden, bis jetzt unvermeidlichen Fremdkörper geschoben, ohne freilich zu einer erschöpfenden Erklärung durchgedrungen zu sein, wie z. B. Herr Whetham noch kürzlich ausgesprochen hat, als er den Einfluss von Verunreinigungen des Wassers auf das Leitvermögen verdünnter Schwefelsäure untersuchte²⁾.

Trifft Herrn Bogdans Auffassung zu, so hätten die bisherigen Forscher auf diesem Gebiete sich durch einen unberechtigten Analogieschluss verleiten lassen, dort Fehler zu suchen, wo, teilweise wenigstens, die Natur der Sache Unähnlichkeiten bedingte.

Bei der bedeutenden Tragweite der Frage schien es mir der Mühe wert zu sein, die Zahlen, welche Herrn Bogdan als Unterlage zu seiner neuen Auffassung gedient haben, eingehender zu betrachten; dabei drängen sich freilich starke Zweifel auf, ob der Nachweis, dass das Ostwaldsche Gesetz hier gelte, wirklich geführt ist.

Es soll nun nicht untersucht werden, ob die von Bogdan für die Leitvermögen gefundenen kleineren Werte die richtigen sind oder die grösseren, die sich den anderen Beobachtern

ergeben haben¹⁾; denn um dies zu beurteilen, müsste man die Grundlagen der Messungen genau kennen. Auch möge die Frage nach der Rücksichtnahme auf das Eigenleitvermögen des Wassers, von welchem Bogdan abgesehen hat, ausser Betracht bleiben.

Es soll also aus den nämlichen Zahlen geschlossen werden, aus denen der Verfasser folgert. Auch dann aber wage ich ihm in seinem Schlusse, dass für die beiden starken Säuren das Ostwaldsche Gesetz gelte, dass sie sich also von anderen bekannten guten Leitern grundsätzlich unterscheiden, nicht zu folgen. Denn erstens überzeugt man sich leicht, dass z. B. die von mir mit gutem Anschluss auf die Salze angewandte Formel²⁾ auch den Bogdanschen Versuchen gut entspricht, und zwar in einem viel grösseren Gebiete als nach seiner Rechnung die Ostwaldsche Formel. Ferner aber führt die letztere Formel zu einem von der Beobachtung charakteristisch so verschiedenen Verlaufe des Leitvermögens mit der Konzentration, dass man der Möglichkeit, auf einer kurzen Strecke ein ungefähres Zusammentreffen herbeizuführen, kaum einen Wert beilegen darf.

Wir wollen, um dies zu erkennen, die Leitvermögen nach den verschiedenen Formeln ausdrücken. Es sei *A* das Aequivalent-Leitvermögen für die Konzentration *m* Gramm-Aequiv. | Liter, *A*₀ die für unendliche Verdünnung angenommene Konstante. Dann sagt das Ostwaldsche Gesetz, wenn *D* die Dissociationskonstante ist,

$$A_0 \frac{A_0 - A}{A^2} = \frac{m}{D} \quad \dots \quad \text{I.}$$

Wir werden als Konstanten die von Herrn Bogdan abgeleiteten Werte einsetzen: für

$$HCl \quad A_0 = 369,6, \quad D = 0,85;$$

$$HNO_3 \quad A_0 = 366,8, \quad D = 0,86.$$

Die von mir auf verdünnte Salzlösungen anwendbar gefundene Formel lautet:

$$A_0 - A = P m^{1/2} \quad \dots \quad \text{II.}$$

Ich setze für

$$HCl \quad A_0 = 371,7, \quad P = 61;$$

$$HNO_3 \quad A_0 = 369,0, \quad P = 64.$$

Um der Uebersichtlichkeit und Kürze willen mögen Herrn Bogdans beide Beobachtungsreihen jeder Säure vereinigt werden; die beiderseitigen Konzentrationen liegen einander so nahe (vergl. Fig. 378), dass einfache Mittelnahme

¹⁾ Vergl. z. B. Danneel, Z. f. Elektroch. **12**, 249 (1905).

²⁾ Whetham, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 206 (1905).

¹⁾ Z. B. neuerdings noch den Herren Goodwin und Haskell, Proc. Amer. Acad. **40**, 415 (1904).

²⁾ Siehe z. B. Z. f. Elektroch. **1907**, 336.

hier zu keinem in Betracht kommenden Fehler führt.

Neben den beobachteten Λ stehen unter „ber. — beob.“ ihre Unterschiede gegen die Rechnung.

HCl

$\frac{m}{\text{Gramm-Aequiv. Liter}}$	Λ beob. Bogdan	ber. — beob. Formel I	ber. — beob. Formel II
0,000 83	369,6	— 0,4	+ 0,3
0,001 62	369,4	— 0,5	— 0,2
0,003 27	368,15	\pm	+ 0,1
0,006 55	366,55	+ 0,3	+ 0,2
0,013 14	364,5	— 0,4	+ 0,2
0,025 8	362,0	(— 3)	— 0,1
0,051 5	357,9	(— 8)	\pm

HNO₃

0,000 74	366,4	+ 0,1	+ 0,9
0,001 48	366,8	— 0,6	— 0,3
0,003 08	365,45	\pm	\pm
0,006 15	364,0	+ 0,2	\pm
0,012 3	362,15	— 0,4	— 0,3
0,025 5	359,4	(— 3)	— 0,6
0,051 1	354,1	(— 7)	+ 0,4

In den Tabellen bestätigt sich also, dass in dem von Herrn Bogdan beanspruchten Gebiete bis etwa 0,13 n. die Formel I sich den Beobachtungen anpassen lässt. Selbst auf dieser Strecke aber schliesst sich die Formel II eher besser an, als I. (Die Differenz + 0,9 zur verdünntesten Salpetersäure wird grösstenteils der Beobachtung zur Last fallen, welche hier, im Gegensatz zu jeder Theorie, ein kleineres Λ geliefert hat als das folgende¹⁾.) Formel II besitzt nun aber den weiteren grossen Vorzug, dass ihr Anschluss an die Beobachtung sich bis zu fünfmal stärkeren Konzentrationen fortsetzt, wo die Formel I ja vollständig versagt.

Meine obige Behauptung, dass die letztere Formel überhaupt einen ganz anderen Charakter

1) Leider sind verdünntere Lösungen nicht untersucht worden, sonst liesse sich beurteilen, ob es sich hier bereits um einen durch die Unreinheit des Lösungsmittels bedingten Rückgang von Λ handelt, der bei Wasser vom Leitvermögen wie das hier gebrauchte, in dieser Gegend der Konzentration aufzutreten pflegt; vergl. z. B. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 190 (1885); auch Goodwin und Haskell, l. c.

der Kurve für das Leitvermögen bedingen würde, als die Beobachtung ergibt, möge durch eine graphische Darstellung der Beobachtung und der Rechnungen an der Salzsäure erhärtet werden. Damit die, durch Punkte angegebenen, Beobachtungen sich nicht in den kleinen Konzentrationen unübersichtlich zusammendrängen, wächst geometrisch die Abscisse proportional mit $m^{1/2}$; die nach Formel I berechnete, gestrichelte Kurve ist dann also eine Gerade. Man sieht,

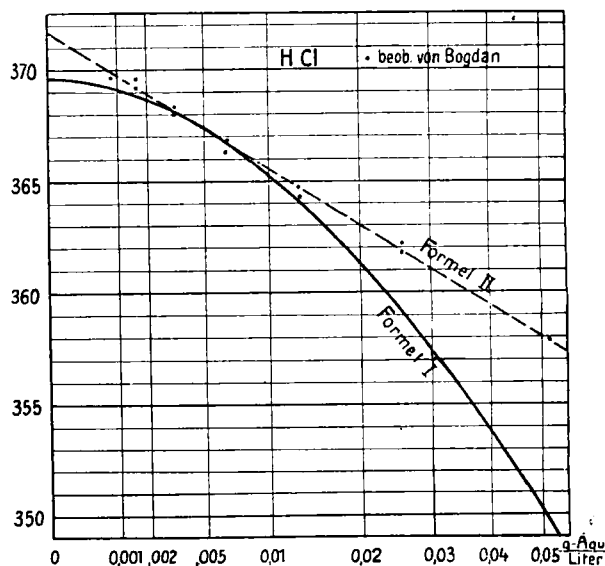


Fig. 378.

wie diese sich dem Gange der beobachteten Punkte nahe anschliesst, während die nach Formel I berechnete, ausgezogene Kurve einen ganz anderen Verlauf hat.

Ich glaube hiernach Herrn Bogdans Schlusse, dass die Säuren das aus dem Gesetz der Massenwirkung und der Dissociationstheorie abgeleitete Verhalten zeigen, nicht zustimmen zu können.

Das letzte Wort über verdünnte Säuren (und Basen) wird freilich erst dann gesprochen werden, wenn es gelungen sein wird, die Lösungen in reinem Wasser zu untersuchen.

Marburg, 4. September 1907.

(Eingegangen: 7. 9. 07.)

ÜBER DIE BESTIMMUNG VON SCHMELZPUNKTEN MIT DEM THERMOELEMENT.

Von L. Holborn.



In der Abhandlung von Herrn R. Loebe¹⁾ „Ueber eine neue Drahtmethode zur Schmelzpunktbestimmung von Metallen und zur Eichung von Thermoelementen“ möchte ich bemerken, dass die beschriebene Methode nicht

neu ist. Sie ist schon vielfach verwendet worden, unter anderen von W. Wien und mir¹⁾ bei der Bestimmung des Kupferschmelzpunktes. Das Verfahren, den zu schmelzenden Metalldraht direkt mit dem Thermoelement zu verbinden, ist

1) Z. f. Elektroch. **13**, 592.

1) L. Holborn und W. Wien, Wied. Ann. **47**, 132 (1892).