

Ueber die Anomalie der starken einwertigen Elektrolyte.

Von

M. Katayama, *Rigakushi.*

Einleitung.

Die Unanwendbarkeit des OSTWALD'schen Verdünnungsgesetzes auf den starken Elektrolyten war schon seit Anfang der modernen Elektrochemie immer das Objekt lebhafter Diskussionen. Die verschiedenen Gedankenlinien, die man von theoretischer Ueberlegung oder experimenteller Beobachtung bekommt, können in folgender Weise geteilt werden.

1. Das Massenwirkungsgesetz ist gültig.
 - a. Die Aequivalentleitfähigkeit ist das Mass für den Dissoziationsgrad.
 - b. Die Aequivalentleitfähigkeit ist kein Mass für den Dissoziationsgrad.
2. Das Massenwirkungsgesetz ist nicht gültig.
 - a. Die Aequivalentleitfähigkeit ist das Mass für den Dissoziationsgrad.
 - b. Die Aequivalentleitfähigkeit ist auch kein Mass für den Dissoziationsgrad.

Es wird hier eine kurze Zusammenfassung der hauptsächlichsten Arbeit gegeben.

1. Das Massenwirkungsgesetz ist gültig.

Dass das Massenwirkungsgesetz nicht allgemein anwendbar ist, ist schon klar durch die anomale Natur der Gefrierpunkterniedrigung, da man hier mit der Leitfähigkeit nichts zu tun hat. Aber hier und da ist in einigen speziellen Fällen eine gute Uebereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz beobachtet.

a. Die Aequivalentleitfähigkeit ist das Mass für den Dissoziationsgrad.

Zwischen den organischen Säuren sieht man oft ziemlich starke Säure, deren Leitfähigkeit das Verdünnungsgesetz erfüllt. Nach den Messungen von OSTWALD (Zeitschr. f. physik. Chem., 3, 170, 241, 369, 1889) ist das Gesetz bis zu den Säuren anwendbar, die Dissoziationskonstante von 0.05 (Liter Mol.) haben.

Eine von den stärksten Säuren dieser Klasse ist Dichlorfluoressigsäure. Nach der Messung von SWARTS (Mém. publ. par l'Acad. de Belgique, 51, 1895) bei 24.7° bekommt man eine Dissoziationskonstante von ca. 0.5 in Siemenseinheit für Liter Mol.

NOYES und ABBOTT (Zeitschr. f. physik. Chem., 16, 125, 1895) haben die Thalliumsalze Chlorid, Bromat und Thiocyanid bei 39.75° auf ihre Löslichkeit in reinem Wasser und zu je zwei in gemeinschaftlicher Lösung untersucht. Aus der Löslichkeit wurde der Dissoziationsgrad in der reinen wässrigen Lösung berechnet, unter der Annahme, dass das Massenwirkungsgesetz gültig ist. Hierbei ergaben sich von den verschiedenen Kombinationen übereinstimmende Werte für dieselbe Substanz. Die Werte des Dissoziationsgrades, die aus der Leitfähig-

keit berechnet wurden, stimmen auch vorzüglich mit den von den Löslichkeiten berechneten Werten überein. Die anderen ähnlichen Arbeiten von NOYES (Zeitschr. f. physik. Chem., **11**, 603, 1892), NOYES und WOODWORTH (ibid., **26**, 152, 1898) zeigen auch, dass die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und die Berechnung des Dissociationsgrades aus der Leitfähigkeit annähernd zuverlässig sind. ABEGG und CUMMING (Zeitschr. f. Elektrochem., **13**, 18, 1907) haben die Konzentrationsketten von Silbernitrat bei 25° gemessen. Die nach der einfachen NERNST'schen Formel von den Leitfähigkeiten berechneten Werte stimmen gut mit den beobachteten Werten überein. Da die NERNST'sche Formel das Massenwirkungsgesetz in sich enthält, so scheinen in diesem Falle die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und das Leitfähigkeitsprinzip gültig zu sein. Andererseits sieht man aber, dass das Verdünnungsgesetz für die Leitfähigkeiten der Silbernitratlösungen nicht anwendbar ist.

- b. Die Äquivalentleitfähigkeit ist kein Mass für den Dissociationsgrad.

BILTZ (Zeitschr. f. physik. Chem., **40**, 185, 1902) hat verschiedene Salze auf dem Dampfdruck, Gefrierpunkt und Siedepunkt ihrer Lösungen untersucht. Der einzige Fall, wo das Massenwirkungsgesetz anwendbar war, war die Gefrierpunktniedrigung von Caesiumnitratlösung. In einem Konzentrationsbereich von 0.0077–0.43 normal bekommt man konstante Werte für den bekannten Ausdruck $\frac{a^2}{(1-a)V}$. Aber die aus der Leitfähigkeit bei 25° berechneten Werte für den Dissociationsgrad stimmen

nicht mit den kryoskopisch gefundenen überein. Die Leitfähigkeit scheint daher kein exaktes Mass für den Dissociationsgrad zu sein. Der Verfasser schreibt die Abweichung vom Massenwirkungsgesetz im andern Falle zu der Hydratation der Ionen.

ROTHMUND und DRUCKER (Zeitschr. f. physik. Chem., 46, 827, 1903) haben die Verteilung der Pikrinsäure zwischen Wasser und Benzol bei 18° untersucht. Es ergab sich eine gute Bestätigung des Massenwirkungsgesetzes. Aber die Berechnung aus der Leitfähigkeit weicht ganz von dem Gesetz ab. Eine andere Untersuchung von DRUCKER (ibid., 49, 563, 1904) auf die Verteilung von Trichloressigsäure, Trichlorbuttersäure und Dichloressigsäure hin zeigt auch die Gültigkeit vom Massenwirkungsgesetz. Aber die Berechnungen sind etwas komplizierter und unsicherer als die mit der Pikrinsäure, da die Halogenfettsäure sich in Benzol polymerisiert. Die Abweichung der Leitfähigkeit von dem Verdünnungsgesetz ist viel kleiner als stärkere Säure. Es wurde darauf aufmerksam gemacht, dass die Unsicherheit der Beweglichkeit von Wasserstoffion einen grossen Einfluss auf die Berechnung der Dissociationskonstante hat. BOGDAN (Zeitschr. f. Elektrochem., 11, 824, 1905) hat auch eine ähnliche Methode bei der Verteilung von Salpetersäure zwischen Wasser und Aether angewendet und annähernde Gültigkeit vom Massenwirkungsgesetz gefunden. Der Verfasser (ibid., 12, 489, 1906) hat diesen Versuch weiter fortgesetzt. Er fand, dass die Leitfähigkeit der verdünnten Lösungen von Salpetersäure in äthergesättigtem Wasser das OSTWALD'sche Gesetz erfüllt. Beim Verteilen ist das

Massenwirkungsgesetz auch gültig unter Berücksichtigung von passender Dissociation in der Aetherphase.

DANNEEL (ibid., 11, 249, 1905) setzt die Beweglichkeit von Ionen als eine lineare Funktion von totaler Konzentration an und hat für Kaliumchlorid und Natriumchlorid eine annähernde Anwendbarkeit des Verdünnungsgesetzes gefunden.

2. Das Massenwirkungsgesetz ist nicht gültig.

a. Die Aequivalentleitfähigkeit ist das Mass für den Dissociationsgrad.

ARRHENIUS (Zeitschr. f. physik. Chem., 11, 391, 1893; 31, 197, 1899; 36, 28, 1901) hält immer seinen Standpunkt fest, dass die aus der Leitfähigkeit berechneten Werte des Dissociationsgrades die richtigen seien. Nach seiner Untersuchung über die Aenderung der katalytischen Wirkung der Essigsäure durch Salzzusatz hat der Zusatz von starken Ionen einen bedeutenden Einfluss auf den Dissociationsgrad der schwachen Säure, und zwar vermehrt er die Dissociation. Dieselbe kann auch mit der starken Elektrolyte selbst stattfinden.

Vom rein empirischen Standpunkte aus wurde die OSTWALD'sche Formel zuerst von RUDOLPHI und VAN'T HOFF in der wohlbekannten Form geändert. Diese wurde von STORCH (ibid., 19, 13, 1896) und BANCROFT (ibid., 31, 188, 1899) zu der Form

$$K = \frac{c_i^n}{c_n}$$

verallgemeinert. Darin bezeichnet c_i und c_n respektiv die Konzentration der Ionen und die der nichtdissociierten

Moleküle, und K und n sind zwei Konstante, deren Wert sich je nach dem betreffenden Stoff ändert.

KOHLRAUSCH (Leitvermögen der Elektrolyte, S. 107; Sitzgsber. d. Berl. Akad., 44, 1002, 1900) hat die zwei folgenden empirischen Formeln für die Beziehung zwischen der Konzentration η , der Aequivalentleitfähigkeit λ , und derselben für die unendliche Verdünnung λ_∞ gegeben:

$$\lambda_\infty - \lambda = a \eta^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda^p} = c \lambda^{\frac{1}{2}}$$

a , p und c sind für jeden Elektrolyten charakteristische Konstante. Wenn man diese Formeln unter der Annahme, dass der Ausdruck $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ dem Dissoziationsgrad gleich ist, umformt, so bekommt man für die erste

$$A = \frac{c^{1.333}}{c_n}$$

und für die zweite

$$B = \frac{c^p c^{1.5-p}}{c_n}$$

Darin bezeichnen A und B zwei Konstante und c die totale Konzentration.

BARMWATER (Zeitschr. f. physik. Chem., 28, 115, 1899) hat aus der theoretischen Ueberlegung eine Formel entwickelt, die für sehr verdünnte Lösung mit der ersten Gleichung KOHLRAUSCHS identisch ist. Die Gleichung ist

$$\lambda_\infty - \lambda = g \sqrt[3]{\lambda c} \quad (g = \text{konstant}).$$

Da λ von sehr verdünnter Lösung fast konstant ist, so resultiert die erste Gleichung KOHLRAUSCHS. Für schwache Elektrolyten nimmt der Verfasser zwei Hypo-

thesen an, ausserdem die in der Haupttheorie enthaltenen. Dieselben sind 1.): dass die schwache Elektrolyte wie Essigsäure sich in der Lösung polymerisiert, 2.): dass aber diese Reaktion nur auf die rotierende Bewegung der Ionen Einfluss hat. In seinem späteren Versuche (ibid., 28, 424, 1899; ibid., 45, 557, 1904; ibid, 56, 225, 1906) über die Leitfähigkeit der gemischten Elektrolyten, sind die Ueberreinstimmungen von dem beobachteten und theoretisch berechneten Werte ziemlich gut.

LIEBENOW (Zeitschr. f. Elektrochem., 8, 933, 1902) hat von der Hypothese, dass das in der Nähe der Molekel befindliche Ion auf dieselbe zunächst eine drehende, dann eine zerreissende Wirkung ausübt, die folgende Formel entwickelt:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = A + B \left(\frac{\alpha}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Darin bezeichnet α den Dissoziationsgrad, V die Verdünnung und A und B zwei Konstante. Die aus dieser Formel berechneten Werte für λ stimmen nicht schlecht zu den Zahlen KOHLRAUSCHS.

LIEBENOW (Zeitschr. f. Elektrochem., 11, 301, 1905) hat auch eine andere Formel

$$\frac{c_i^{2-r}}{c_n} e^{-k \int_{c_{oi}}^{c_i} \frac{dc_n}{c_i}} = K$$

entwickelt. Die Annahme, die der Ableitung dieser Formel zugrunde liegt, ist, dass das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Sorten von Wassermolekülen beim Auflösen von Salz geändert wird. Die Auflösung des Integrals erfolgt durch sukzessive Näherungsrechnung. Die Ueber-

einstimmung der berechneten Werte mit den Zahlen KOHLRAUSCHS ist bei Kaliumchlorid sehr gut.

v. STEINWEHR (ibid., 7, 685, 1901) hat im Anschluss an TAMMANS Ansichten und Experimente über den Binnendruck von Lösungen eine Korrektion zum Massenwirkungsgesetz eingebracht. Die Grösse des Druckeinflusses wurde aus dem Einfluss von Salzzusatz auf die Zuckerinversion annähernd berechnet. Die so korrigierten Zahlen sind weniger veränderlich mit der Verdünnung, als die von der Leitfähigkeit direkt berechneten Werte von $\frac{c_i^2}{c_n}$.

- b. Die Aequivalentleitfähigkeit ist kein Mass für den Dissoziationsgrad.

DIETERICI (Wied. Ann., 62, 616, 1897) und PLANCK (Zeitschr. f. physik. Chem., 41, 222, 1902) haben schon einige Einwände gegen die Leitfähigkeitsmethode gemacht. Die Meinung ist, dass die Anwendung einer dynamischen Methode, wie diejenige der Leitfähigkeit, für die Untersuchung von Problemen statischer Natur nicht berechtigt ist.

Viele Autoren, wie VAN DER WAALS, VAN LAAR, NERNST, JAHN, haben die Theorie für die nicht ideale verdünnte Lösung entwickelt. Die NERNST'sche (Zeitschr. f. physik. Chem., 38, 487, 1901) und die JAHN'sche (ibid., 37, 490, 1901; 41, 257, 1902) sind mit einander sehr verwandt. JAHN geht von den Gleichungen PLANCKS aus. In den einfachen PLANCK'schen Formeln sind der Gesamtenergiegehalt und das Gesamtvolumen einer ideal verdünnten Lösung als eine lineare Funktion von ent-

sprechenden Grössen der vorhandenen Stoffarten dargestellt. JAHN führt ausserdem verschiedene quadratische Glieder in der Gleichung ein. NERNST nimmt eine mit der Lösung koexistierende ideale Gasphase an und bringt die Korrektur in das Teilungsverhalten jeder Stoffart.

Die von beiden Autoren entwickelten Gleichungen für die Gefrierpunktserniedrigung oder für das Massenwirkungsgesetz sind wohl formal verschieden, aber im Inhalt fast gleich.

JAHN ist schon von seiner früheren Arbeit (Zeitschr. f. physik. Chem., 27, 354, 1898; 33, 545, 1900; 35, 1, 1900), wo er das Massenwirkungsgesetz beibehalten wollte, immer der Gegner des Leitfähigkeitsprinzips geblieben.

JAHN (ibid., 50, 129, 1904) hat nach seiner Formel die entsprechenden Koeffizienten in Korrektionsglieder aus den Beobachtungen auf die Gefrierpunktserniedrigung und die Konzentrationskette berechnet. Daraus schliesst er, dass die Beweglichkeit des Kalium- und Natriumion im Konzentrationsintervall 0.025–0.1 normal im Betrag von 13–15% sich ändert.

MALMSTRÖM (Zeitschr. f. Elektrochem., II, 797, 1905) hat eine Theorie der Lösung entwickelt. Es wurde zuerst unter Benutzung der VAN DER WAALS'schen Gleichung eine Gleichung für die freie Energie des gelösten Stoffes. Die JAHN'sche Formel kann als ein spezieller Fall daraus abgeleitet werden. Der Verfasser hat auch eine neue Zustandsgleichung unter Berücksichtigung des gegenseitigen elektrischen Einflusses von Ionen abgeleitet. Hieraus bekommt man eine andere Formel für das Gleichgewicht.

Die Formeln geben keine Konstante, wenn die Ionenkonzentrationen aus Leitfähigkeit berechnet werden.

Zusammenfassend dürfen wir sagen, dass noch viel übrig bleibt, um diese verwickelte Frage zu lösen. Der NERNST-JAHN'sche Gedankengang ist zumeist rationell. Aber die daraus geschlossene Aenderung der Ionenbeweglichkeit scheint etwas zu gross zu sein. Die folgende Berechnung wurde aufgenommen, um zu untersuchen, ob in irgend einer Weise die Gedankenlinie von NERNST und JAHN mit der von STORCH und BANCROFT verbunden werden kann. Es wurde kein neues experimentales Material beigelegt, sondern nur die wertvollen Beobachtungen verschiedener Autoren frei benutzt.

Aequivalentleitfähigkeit.

Man hat überhaupt keinen direkten Beweis dafür, dass die Beweglichkeit von Ionen konstant bleibt. Nur so weit als die Ueberführungszahl konstant ist und das KOHLRAUSCH'sche Gesetz, verbunden mit dem HITTORF'schen Gesetz die übereinstimmenden Werte für Ionenbeweglichkeit gibt, bleibt es höchst wahrscheinlich, dass die Ionenbeweglichkeit konstant ist. Nach diesem Gedanken muss man, für die höchste Konzentration bis ca. 0.1 normal, nur die Leitfähigkeit der einwertigen binären Elektrolyten als vertrauenswert aufnehmen. Die zweiwertigen dreionigen Elektrolyten zeigen meistens veränderliche Ueberführungszahl (HOPFGARTNER, Zeitschr. f. physik. Chemie, 25, 115, 1898; NOYES, ibid., 36, 74, 1901; JAHN, ibid., 58, 6, 1907). Bariumnitrat

hat nach NOYES eine konstante Ueberführungszahl, aber der von KOHLRAUSCH gegebene Wert für λ_{∞} ist ungefähr 4% grösser als der aus der Ueberführungszahl und der Beweglichkeit von Nitration berechnete. Mit den zweiwertigen binären Elektrolyten ist die Sache ebenso (REDLICH, *ibid.*, 37, 707, 1901; GANS, DRUDE's Ann., 6, 315, 1901; JAHN, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 58, 6, 1907).

In der folgenden Berechnung wurden die Beobachtungen von KOHLRAUSCH und MALTBY (*Sitzgsber. Berl. Akad.*, 1899, S. 665) und KOHLRAUSCH und v. STEINWEHR (*ibid.*, 1902, S. 581) benutzt. Die STORCH-BANCROFT'sche Formel ist

$$K = \frac{c_i^n}{c_n}$$

$$\text{d. i.} \quad n \log c_i - \log c_n = \text{konstant.}$$

Wenn man diese Formel auf KOHLRAUSCH's Zahlen anwendet, so sieht man, dass der Wert $\frac{\Delta \log c_n}{\Delta \log c_i}$ nicht konstant ist, sondern sich gewöhnlich mit der Verdünnung vermehrt. Diese Beziehung ist zwar deutlich mit Alkalihaloiden. Es wurde also eine möglichst allgemein anwendbare empirische Formel gesucht, die gleichzeitig möglichst wenige Konstante enthält. Die folgende etwas komplizierte Formel passt sehr gut auf die Beobachtungen:

$$K = \frac{c_i^n}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}$$

$$\text{d. i.} \quad \ln K = n \ln c_i - \ln c_n - 0.3 \frac{c_i^2}{c_n} \ln \frac{c_i}{c_n}$$

$$\text{d. i.} \quad \ln K = n \ln \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} c - \ln \frac{\lambda_{\infty} - \lambda}{\lambda_{\infty}} c - 0.3 \frac{\lambda^2 c}{(\lambda_{\infty} - \lambda) \lambda_{\infty}} \ln \frac{\lambda}{\lambda_{\infty} - \lambda}$$

In den obigen Gleichungen und den nachfolgenden Tabellen sind die Bezeichnungen wie folgt:

- K Eine Konstante.
 c_i Die Konzentration des Ions in Gm. Mol. per Liter.
 c_n Dieselbe der neutralen, nicht dissocierten Moleküle.
 $c_i + c_n = c$ Die totale Konzentration.
 n Eine Konstante.
 λ Die Aequivalentleitfähigkeit für die Konzentration c .
 λ_∞ Dieselbe für die unendliche Verdünnung.

Diese Bezeichnungen werden nachher beibehalten.

Hier sieht man vier Konstanten, K , n , λ_∞ und 0.3. Also hat diese Gleichung eine Konstante mehr, als die STORCH-BANCROFT'sche Formel, aber die vierte Konstante 0.3 ist für alle Substanzen anwendbar.

Die Resultate der Berechnung sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. In Kolonne B stehen die Werte der nach der BANCROFT'schen Formel berechneten Konstanten. Dieselben wurden nachher für die Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung benützt. Die Werte von λ_∞ wurden durch Probieren bestimmt.

Kaliumchlorid: 18° : $\lambda_\infty = 130.00$.

$$K = \frac{c_i^{1.51}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}, \quad B = \frac{c_i^{1.46}}{c_n}.$$

c	λ	K	B
0.0001	129.07	1.24	2.00
0.0002	128.77	1.31	2.07
0.0005	128.11	1.34	2.04
0.001	127.34	1.32	1.97
0.002	126.31	1.32	1.94
0.005	124.41	1.32	1.89
0.01	122.43	1.32	1.89
0.02	119.96	1.32	1.90

0.05	115.76	1.32	1.94
0.1	112.03	1.33	2.02
0.2	107.96	1.33	—
0.5	102.41	1.30	—
1	98.27	1.21	—
Mittel			1.97

Natriumchlorid: 18° : $\lambda_\infty = 108.97$.

$$K = \frac{c_i^{1.505}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}, \quad B = \frac{c_i^{1.47}}{c_n}.$$

c	λ	K	B
0.0001	108.10	1.16	1.63
0.0002	107.82	1.23	1.70
0.0005	107.18	1.24	1.67
0.001	106.49	1.24	1.65
0.002	105.55	1.24	1.64
0.005	103.78	1.23	1.62
0.01	101.95	1.23	1.62
0.02	99.62	1.23	1.63
0.05	95.71	1.23	1.66
0.1	92.02	1.23	1.70
0.2	87.73	1.24	—
0.5	80.94	1.27	—
1	74.35	1.27	—
Mittel			1.65

Lithiumchlorid: 18° : $\lambda_\infty = 98.94$.

$$K = \frac{c_i^{1.502}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}, \quad B = \frac{c_i^{1.48}}{c_n}.$$

c	λ	K	B
0.0001	98.14	1.18	1.47
0.0002	97.85	1.21	1.50

0.0005	97.19	1.17	1.43
0.001	96.52	1.18	1.43
0.002	95.62	1.18	1.44
0.005	93.92	1.18	1.44
0.01	92.14	1.17	1.44
0.02	89.91	1.18	1.45
0.05	86.42	1.18	1.49
0.1	82.42	1.17	1.51
0.2	77.93	1.17	—
0.5	70.71	1.17	—
1	63.36	1.12	—
			Mittel 1.46

Caesiumchlorid : 18° : $\lambda_\infty = 133.3$.

$$K = \frac{c_i^{1.52}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{\alpha^2}{c_n}}, \quad B = \frac{c_i^{1.48}}{c_n}.$$

c	λ	K	B
0.0001	132.30	1.08	1.59
0.0002	132.00	1.17	1.70
0.0005	131.38	1.25	1.77
0.001	130.68	1.28	1.80
0.002	129.52	1.24	1.71
0.005	127.47	1.23	1.68
0.01	125.20	1.20	1.63
—	—	—	—
—	—	—	—
0.1	113.55	1.24	1.77
			Mittel 1.71

Kaliumnitrat: 18° : $\lambda_\infty = 126.40$.

$$K = \frac{c_i^{1.53}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}, \quad B = \frac{c_i^{1.5}}{c_n}.$$

c	λ	K	B
0.0001	125.50	1.03	1.36
0.0002	125.18	1.09	1.44
0.0005	124.44	1.08	1.41
0.001	123.65	1.09	1.41
0.002	122.60	1.10	1.42
0.005	120.47	1.10	1.40
0.01	118.19	1.09	1.39
0.02	115.21	1.08	1.39
0.05	109.86	1.07	1.39
0.1	104.79	1.07	1.40
0.2	98.74	1.08	—
0.5	89.24	1.11	—
1	80.46	1.14	—
		Mittel	1.40

Natriumnitrat: 18° : $\lambda_\infty = 105.38$.

$$K = \frac{c_i^{1.51}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}, \quad B = \frac{c_i^{1.48}}{c_n}.$$

c	λ	K	B
0.0001	104.55	1.12	1.51
0.0002	104.19	1.11	1.46
0.0005	103.53	1.11	1.44
0.001	102.85	1.13	1.46
0.002	101.89	1.13	1.45
0.005	100.06	1.14	1.44
0.01	98.16	1.13	1.44

0.02	95.66	1.13	1.44
0.05	91.43	1.13	1.45
0.1	87.24	1.12	1.46
0.2	82.28	1.12	—
0.5	74.05	1.12	—
1	65.86	1.12	—
			Mittel 1.45

Lithiumnitrat : 18° : $\lambda_\infty = 95.22$.

$$K = \frac{c_i^{1.503}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}$$

c	λ	K
0.0001	94.46	1.19
0.0002	94.15	1.19
0.0005	93.52	1.16
0.001	92.87	1.17
0.002	91.97	1.16
0.005	90.33	1.17
0.01	88.61	1.16
0.02	86.41	1.16
0.05	82.72	1.16
0.1	79.19	1.16
0.2	75.01	1.17
0.5	67.98	1.17
1	60.77	1.16

Kaliumiodat : 18° : $\lambda_\infty = 98.37$.Natriumiodat : 18° : $\lambda_\infty = 77.32$.

$$K = \frac{c_i^{1.534}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}$$

$$K = \frac{c_i^{1.54}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}$$

c	λ	K	λ	K
0.0001	97.64	.96	76.69	.82
0.0002	97.34	.97	76.44	.85

0.0005	96.72	.97	75.83	.81
0.001	96.04	.97	75.19	.80
0.002	95.04	.96	74.30	.80
0.005	93.19	.96	72.62	.80
0.01	91.24	.96	70.86	.81
0.02	88.64	.96	68.56	.81
0.05	84.06	.95	64.43	.81
0.1	79.67	.96	60.46	.81
0.2	74.34	.96	55.45	.78

Lithiumiodat: 18° : $\lambda_\infty = 67.27$. Kaliumbromid: 18° : $\lambda_\infty = 132.18$.

$$K = \frac{c_i^{1.54}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}$$

$$K = \frac{c_i^{1.5}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}, \quad B = \frac{c_i^{1.45}}{c_n}$$

c	λ	K	λ	K	B
0.0001	66.66	.74	131.15	1.25	2.06
0.0002	66.43	.77	130.86	1.35	2.14
0.0005	65.87	.75	130.15	1.37	2.08
0.001	65.27	.75	129.38	1.37	2.04
0.002	64.43	.74	128.32	1.38	2.00
0.005	62.89	.75	126.40	1.37	1.98
0.01	61.23	.75	124.40	1.37	1.96
0.02	59.05	.75	121.87	1.37	1.96
0.05	55.26	.75	117.78	1.37	2.02
0.1	51.50	.75	114.22	1.38	2.11
0.2	46.88	.73	110.40	1.37	—
0.5	38.98	.68	105.37	1.31	—
1	31.21	.68	—	—	—

Mittel 2.04

Kaliumiodid: $18^\circ: \lambda_\infty = 130.95$. Kaliumthiocyanat: $18^\circ: \lambda_\infty = 121.25$.

$$K = \frac{c_i^{1.495}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}$$

$$K = \frac{c_i^{1.5}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}$$

c	λ	K	λ	K
0.0001	129.76	1.12	120.22	1.14
0.0002	129.50	1.28	120.02	1.34
0.0005	128.97	1.44	119.38	1.36
0.001	128.25	1.46	118.64	1.35
0.002	127.21	1.44	117.65	1.35
0.005	125.33	1.44	115.81	1.34
0.01	123.44	1.44	113.95	1.34
0.02	121.10	1.44	111.59	1.34
0.05	117.26	1.44	107.74	1.35
0.1	113.98	1.44	104.28	1.35
0.2	—	—	—	—
0.5	—	—	95.69	1.31
1	—	—	91.61	1.22

Kaliumchlorat: $18^\circ: \lambda_\infty = 119.60$. Kaliumfluorid: $18^\circ: \lambda_\infty = 111.22$.

$$K = \frac{c_i^{1.52}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}$$

$$K = \frac{c_i^{1.52}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}$$

c	λ	K	λ	K
0.0001	118.63	1.00	110.47	1.19
0.0002	118.35	1.09	110.22	1.27
0.0005	117.68	1.12	109.57	1.21
0.001	116.92	1.13	108.89	1.21
0.002	115.84	1.13	107.91	1.19
0.005	113.84	1.13	106.16	1.19
0.01	111.64	1.11	104.28	1.18
0.02	108.81	1.11	101.87	1.18

0.05	103.74	1.09	97.73	1.18
0.1	99.19	1.10	94.02	1.19
0.2	93.73	1.12		
0.5	85.28	1.14		

Natriumfluorid: $18^\circ: \lambda_\infty = 90.13$. Thalliumchlorid: $18^\circ: \lambda_\infty = 130.98$.

$$K = \frac{c_i^{1.52}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}$$

$$K = \frac{c_i^{1.65}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}$$

c	λ	K	λ	K
0.0001	89.35	.93	130.33	.49
0.0002	89.06	.97	130.00	.50
0.0005	88.49	.99	129.18	.49
0.001	87.86	1.01	128.23	.49
0.002	86.99	1.02	126.81	.49
0.005	85.27	1.01	123.73	.49
0.01	83.48	1.01	120.21	.49
0.02	81.10	1.00		
0.05	77.03	1.00		
0.1	73.14	1.00		

Thalliumnitrat: $18^\circ: \lambda_\infty = 127.40$. Silbernitrat: $18^\circ: \lambda_\infty = 115.65$.

$$K = \frac{c_i^{1.58}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}$$

$$K = \frac{c_i^{1.55}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}$$

c	λ	K	λ	K
0.0001	126.63	.76	115.01	1.10
0.0002	126.30	.79	114.56	.94
0.0005	125.61	.79	113.88	.94
0.001	124.70	.79	113.14	.95
0.002	123.48	.79	112.07	.95
0.005	121.11	.78	110.03	.95

0.01	118.38	.79	107.80	.95
0.02	—	—	—	—
0.05	107.93	.79	99.50	.94
0.1	101.19	.78	94.33	.95

In der folgenden Tabelle sind die Werte von λ_∞ , n und die Mittelwerte von K im Konzentrationsbereich 0.001–0.1 normal zusammengestellt. Die von KOHLRAUSCH für λ_∞ gegebenen Werte sind auch unter Kolonne λ_k wiedergegeben.

	λ_k	λ_∞	n	K
K Cl	130.10	130.00	1.510	1.32
Na Cl	108.99	108.97	1.505	1.23
Li Cl	98.88	98.94	1.502	1.18
Cs Cl	133.60	133.30	1.520	1.24
K NO ₃	126.50	126.40	1.530	1.09
Na NO ₃	105.33	105.38	1.510	1.13
Li NO ₃	95.18	95.22	1.502	1.16
K IO ₃	98.49	98.37	1.534	.96
Na IO ₃	77.42	77.32	1.540	.81
Li IO ₃	67.36	67.27	1.540	.75
K Br	132.30	132.18	1.500	1.37
K I	131.10	130.95	1.495	1.44
K CNS	121.30	121.25	1.500	1.35
K ClO ₃	119.70	119.60	1.520	1.11
K F	111.35	111.22	1.520	1.19
Na F	90.15	90.13	1.520	1.01
Te Cl	131.47	130.98	1.650	.49
Te NO ₃	127.75	127.40	1.580	.79
Ag NO ₃	115.80	115.65	1.550	.95

Die Werte für λ_∞ erfüllt das KOHLRAUSCH'sche Gesetz gut, wie man aus der folgenden Tabelle ersieht.

	K	Dif.	Na	Dif.	Li	Dif.	Tl
Cl	130.00	21.03	108.97	10.03	98.94	32.04	130.98
NO ₃	126.40	21.02	105.38	10.16	95.22	32.18	127.40
IO ₃	98.37	21.00	77.37	10.10	67.27		
F	111.22	21.09	90.13				

Für die Säuren hat man Unsicherheit, da die Beweglichkeit des Wasserstoffions noch nicht sicher bestimmt ist. KOHLRAUSCH (Sitzgsber. Berl. Akad., 1901, S. 1026) setzt die Beweglichkeit des Wasserstoffions bei 18° zu 318 an. In dem Handbuch von OSTWALD und LUTHER ist der Wert 314 gegeben. Nach NOYES und SAMMET (Zeitschr. f. physik. Chem., 43, 49, 1903) und JAHN (ibid., 58, 6, 1907) ist die Ueberführungszahl des Wasserstoffions gleich 0.833. Hieraus berechnet man den Wert 329.8 für die Beweglichkeit des Wasserstoffions. Der Unterschied zwischen den bezeichneten Werten ist ziemlich gross. In den Abhandlungen von DRUCKER (Zeitschr. f. Elektrochem., 13, 81, 1907) und KOHLRAUSCH (ibid., 13, 333, 1907) wurden einige Kritiken über diesen Punkt gemacht, aber die Sache ist noch nicht entschieden.

In der folgenden Berechnung mit der Pikrinsäure und Dichloressigsäure wurde die Beobachtung von DRUCKER (Zeitschr. f. physik. Chem., 49, 565, 567, 1904) benutzt. Die Werte für λ_{∞} wurden wie früher nur empirisch bestimmt.

Pikrinsäure: 18°: $\lambda_{\infty} = 341.5$.

$$K = \frac{c_i^{1.8}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}, \quad B = \frac{c_i^{1.82}}{c_n}.$$

c	λ	K	B
0.001088	338.1	.36	—
0.002175	336.6	.42	.45

0.004350	332.9	.41	.44
0.008700	327.1	.42	.45
0.01740	318.0	.42	.46
0.03480	302.3	.41	.44
			Mittel .45

DRUCKER gibt den Wert 342 für λ_{∞} .

Dichloressigsäure: 18° : $\lambda_{\infty}=351.0$.

$$K = \frac{c_t^{1.8}}{c_n} \left(\frac{c_t}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_t^2}{c_n}}, \quad A = \frac{c_t^2}{c_n}.$$

c	λ	K	A
0.001202	340.0	0.137	0.0740
0.00240	329.5	0.114	0.0515
0.00481	317.4	0.119	0.0510
0.00962	297.0	0.115	0.0513
0.01924	271.3	0.115	0.0557
0.03848	240.0	0.116	0.0612
0.07695	206.5	0.116	0.0690
0.1539	168.2	0.114	0.0718

Die Werte A sind diejenigen, die von DRUCKER nach dem Verdünnungsgesetz unter Benutzung des Wertes $\lambda_{\infty}=345$ berechnet wurden.

Für die Monobromessigsäure, die auch von DRUCKER bei 18° gemessen wurde, ist der Wert vom Ausdruck $\left(\frac{c_t}{c_n} \right)^{0.3 \frac{c_t^2}{c_n}}$ fast gleich eins. Die Abweichungen hatten keinen Einfluss auf die dritte Stelle von Konstanten und können vernachlässigt werden. Der Wert von n ist auch gleich 2, d. h. das einfache Verdünnungsgesetz ist anwendbar. Die Sache ist gleich auch mit schwächeren Säuren.

Man sieht also aus obigen Berechnungen, dass die Formel:

$$K = \frac{c_i^n}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}$$

ganz allgemein für jede Sorte von einwertigen Elektrolyten anwendbar ist. Da die Ausdrücke $\left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}$ gemeinsam für jeden Elektrolyten sind, so nehmen wir an, dass diese Korrektur einer allgemeinen Eigenschaft von Ionen entspricht. Andererseits sind die Werte n von jedem Molekül charakteristisch und ändern sich je nach der Natur von neutralen Molekülen.

Man denkt nach NERNST (Zeitschr. f. physik. Chem., 38, 488, 1901) eine Lösung, die auf n_1, n_2, n_3 Molekeln gelöster Stoffe N Moleküle Wasser enthält und eine in Berührung mit der Lösung existierende Dampfphase, in der die Dampfdrücke von gelösten Molekülen gleich π_1, π_2, π_3 sind und der des Wassers gleich p ist. Man nimmt an, dass für jeden Dampf die Gesetze von perfektem Gas anwendbar sind.

Von einwertigem Elektrolyt, setzen wir an:

n_1 = Die Molekülzahl des neutralen Moleküls.

$n_2 = n_3$ = Dieselbe von Kathion oder Anion.

π_1 = Der Dampfdruck von neutral. Molekülen.

$\pi_2 = \pi_3$ = Derselbe von Kathion oder Anion.

Zunächst nehmen wir Folgendes an:

$$\pi_1 = A_1 \frac{n_1}{N} \left(\frac{n_2}{N} \right)^s$$

$$\pi_2 = A_2 \frac{n_2}{N} \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^r \frac{n_2^2}{n_1 N}$$

Für verdünnte Wasserlösungen können wir ansetzen:

$$\frac{n_1}{N} = b c_n, \quad \frac{n_2}{N} = b c_i;$$

folglich haben wir:

$$\pi_1 = a_1 c_n c_i^s \dots\dots\dots(1)$$

$$\pi_2 = a_2 c_i \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^l \frac{c_i^2}{c_n} \dots\dots\dots(2)$$

In obigen Gleichungen bezeichnen A_1 , A_2 , a_1 , a_2 , S , r und l alle Konstanten, und b das Molekularvolumen des Wassers in Litern.

Nun ergibt sich in der Dampfphase das Aequilibrium:

$$\frac{\pi_2^2}{\pi_1} = \text{konstant} \dots\dots\dots(3)$$

Setzen wir (1) und (2) ein, so ergibt sich:

$$\frac{c_i^2 \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{2l} \frac{c_i^2}{c_n}}{c_n c_i^s} = \text{konstant}$$

Setzen wir an:

$$2-s=n, \quad 2l=-0.3$$

dann bekommt man die Formel:

$$\frac{c_i^n}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3} \frac{c_i^2}{c_n} = K.$$

Die Annahmen (1) und (2) können mit den Beobachtungen auf die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette und auf das Teilungsverhältnis geprüft werden.

Konzentrationskette.

Nach NERNST (l. c.) ist die Beziehung zwischen den Dampfdrücken und Konzentrationen folgende:

$$N \frac{dp}{p} + n_1 \frac{d\pi_1}{\pi_1} + 2n_2 \frac{d\pi_2}{\pi_2} = 0 \dots\dots\dots(4)$$

Nach HELMHOLTZ ist das Potentialinkrement dE von der einer einwertigen Anion umkehrbar arbeitenden Lösung gleich:

$$dE = - \frac{RT}{F} u_k \frac{1}{c} \frac{dp}{p} \dots\dots\dots(5)$$

Darin bezeichnet R die Gaskonstante $= 8,315$ Joule, F 96540 Coulomb, T die Absoluttemperatur, u_k die Ueberführungszahl von Kation und $C = \frac{n_1 + n_2}{N}$ die totale Molekularkonzentration.

Nach der Gleichung (3) ergibt sich nun:

$$\frac{d\pi_1}{\pi_1} = 2 \frac{d\pi_2}{\pi_2}$$

Hieraus ergibt sich von der Gleichung (4):

$$N \frac{dp}{p} + 2(n_1 + n_2) \frac{d\pi_2}{\pi_2} = 0$$

d. i.
$$\frac{1}{c} \frac{dp}{p} = -2 \frac{d\pi_2}{\pi_2}$$

Deshalb hat man von (5):

$$dE = \frac{RT}{F} u_k 2 \frac{d\pi_2}{\pi_2},$$

Integriert man zwischen π_2'' und π_2' , so ergibt sich:

$$E = \frac{RT}{F} u_k 2 (\ln \pi_2'' - \ln \pi_2'),$$

Aus der Gleichung (2) haben wir nun:

$$\ln \pi_2 = \ln a_2 + \ln c_i + l \frac{c_i^2}{c_n} \ln \frac{c_i}{c_n}.$$

Hieraus ergibt sich:

$$E = \frac{RT}{F} u_k 2 \left(\ln \frac{c_i''}{c_i'} + l \frac{c_i''^2}{c_n''} \ln \frac{c_i''}{c_n''} - l \frac{c_i'^2}{c_n'} \ln \frac{c_i'}{c_n'} \right) \dots\dots(6)$$

worin

$$l = -0.15.$$

In den folgenden Berechnungen wurden die Messungen von JAHN (Zeitschr. f. physik. Chem., 33, 559, 1900; ibid., 41, 295,

1902) von den Konzentrationsketten, die aus Kalium bzw. Natriumchlorid bestehen und die von Chlorion umkehrbare Elektrode haben, benutzt. c bezeichnet die totalen Konzentrationen in Mol. pro Liter, $E_{beob.}$ die beobachteten elektromotorischen Kräfte, $E_{ber.}$ die Werte berechnet nach der obigen Formel (6), E_n die nach der einfachen NERNST'schen Formel berechneten, E_j die von JAHN berechneten. Die Werte von λ für entsprechende Konzentrationen sind nach JAHN für Kaliumchlorid aus der empirischen Formel

$$\lambda = 131.75 - 43.314 c^{\frac{1}{3}}$$

und für Natriumchlorid aus der Formel

$$\lambda = 110.75 - 40.887 c^{\frac{1}{3}}$$

berechnet.

Kaliumchlorid.

$$u_k = 0.497, \quad T = 291.$$

c	λ	$E_{beob.}$	$E_{ber.}$	E_n
0.033473	117.79	0.05403	0.05434	0.05578
0.0033467	125.27			
0.016693	120.68	0.03806	0.03819	0.03907
0.0033467	—			
0.011174	122.07	0.02856	0.02876	0.02937
0.0033467	—			
0.0083496	122.96	0.02176	0.02182	0.02225
0.0033467	—			
0.0066959	123.59	0.01643	0.01661	0.01693
0.0033467	—			
0.033494	117.79	0.07028	0.07097	0.07291
0.0016697	126.61			

0.016693	120.68	}	0.05424	0.05479	0.05616
0.0016697	—				
0.011138	122.08	}	0.04497	0.04526	0.04637
0.0016697	—				
0.0083294	122.97	}	0.03844	0.03839	0.03932
0.0016697	—				
0.0067000	123.58	}	0.03330	0.03321	0.03402
0.0016697	—				
0.0055685	124.07	}	0.02895	0.02878	0.02950
0.0016697	—				

<i>c</i>	λ	<i>E</i> beob.	<i>E</i> ber.	E_n	E_j
0.05009	115.78	0.02125	0.02115	0.02198	0.02128
0.02000	119.99				
0.03507	117.57	0.01288	0.01302	0.01348	0.01309
0.02000	119.99				
0.03003	118.29	0.02561	0.02578	0.02655	0.02602
0.01000	122.42				
0.01999	119.99	0.01608	0.01632	0.01676	0.01650
0.01000	122.42				
0.01000	122.42	0.01595	0.01624	0.01663	—
0.00505	124.34				
0.02000	119.99	0.03215	0.03258	0.03341	—
0.00505	124.34				

Natriumchlorid.

$$u_k=0.396, \quad T=291.$$

<i>c</i>	λ	<i>E</i> beob.	<i>E</i> ber.	E_n
0.033439	97.58	0.05614	0.05670	0.05775
0.0016738	105.89			
0.016734	100.29	0.04360	0.04386	0.04457
0.0016738	—			

0.011172	101.61	}	0.03608	0.03627	0.03681
0.0016738	—				
0.0083642	102.45	}	0.03073	0.03082	0.03124
0.0016738	—				
0.0066860	103.05	}	0.02652	0.02657	0.02692
0.0016738	—				

c	λ	E beob.	E ber.	E_n	E_j
0.06005	94.74	0.01255	0.01271	0.01309	0.01279
0.03002	98.04				
0.05007	95.68	0.01670	0.01693	0.01742	0.01700
0.02000	99.65				
0.03999	96.77	0.01268	0.01280	0.01317	0.01287
0.02000	99.65				
0.03003	98.04	0.02058	0.02055	0.02105	0.02071
0.01000	101.94				
0.02000	99.65	0.01293	0.01301	0.01330	0.01314
0.01000	101.94				
0.02000	99.65	0.02558	0.02619	0.02672	—
0.00500	103.76				
0.01000	101.94	0.01323	0.01317	0.01341	0.01339
0.005000	103.76				

Die berechneten Werte sind noch etwas grösser als die beobachteten, aber der Unterschied ist höchstens wenige zehntausendstel Volt. E ber. stehen näher zu den beobachteten, als die Werte E_j , die von JAHN nach seiner Formel berechnet wurden. Man kann allgemein sagen, dass die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten ziemlich befriedigend ist und dass die bezeichnete Annahme in diesem Falle bestätigt wird.

Teilungsverhältnis.

Wenn ein Elektrolyt zwischen Wasser und einem anderen Lösungsmittel geteilt wird und im bezeichneten Lösungsmittel keine Dissociation oder Polymerisation stattfindet, so ist die Konzentration (z) im zweiten Lösungsmittel proportional mit dem Dampfdruck (π_1) des neutralen Moleküls in der koexistierenden Dampfphase. Es ergibt sich deshalb nach der Gleichung (1):

$$z = h c_n c_i^s. \quad (h = \text{konstant}) \dots\dots\dots(7)$$

Ein starker Elektrolyt, welcher in dieser Beziehung ausführlich untersucht wurde, ist die Pikrinsäure (ROTHMUND und DRUCKER, Zeitschr. f. physik. Chem., 46, 827; 1903). Es wurde die Pikrinsäure bei 18° zwischen Wasser und Benzol geteilt und das Verhältnis sorgfältig bestimmt. Um die Resultate mit der obigen Formel zu prüfen, muss man zuerst die Werte von λ für entsprechende Konzentrationen wissen. Da die beschriebene komplizierte Formel nicht bequem für die Interpolation ist, wurde die folgende empirische Formel benützt. Diese passt gut zu den Beobachtungen im Konzentrationsbereich 0.002–0.017 normal.

$$\lambda = 342.9 - 372.5 c^{\frac{2}{3}}.$$

c	λ beob.	λ ber.
0.002175	336.6	336.6
0.004350	332.9	333.0
0.008700	327.1	327.1
0.01740	318.0	317.9

In der folgenden Tabelle sind die Konzentrationen vom neutralen Molekül (c_n) im Wasser, die Konzentration im Benzol (z) und die Werte (h) von dem Verhältnis zwischen z und $c_n c_i^s$ gegeben.

Der Wert s ist gleich 0.2 nach der Berechnung für Leitfähigkeit (s. o.).

c	z	c_n	$h = \frac{z}{c_n c_i^{0.2}}$
0.01994	0.06996	0.00148	105
0.01701	0.05225	0.00116	104
0.01357	0.03453	0.00079	105
0.01011	0.01993	0.00047	106
0.00913	0.01647	0.00040	104
0.00710	0.01011	0.00026	106
0.003273	0.002248	0.000065	109
0.002079	0.000932	0.000029	112

Man kann auch in umgekehrter Weise berechnen. Nach ROTHMUND und DRUCKERS Auffassung ist hier das einfache Massenwirkungsgesetz anwendbar, und daraus berechneten die Autoren folgende Werte für die Konstante:

$$\frac{c_i^2}{c_n} = 0.164$$

$$\frac{c_n}{z} = 0.0281.$$

Setzen wir an:

$$c = c_i + c_n,$$

so sieht man leicht:

$$c = 0.0281 z + \sqrt{0.164 \times 0.0281 z}.$$

Die Werte von c berechnet aus den Werten von z nach dieser Formel stimmen gut mit den beobachteten Werten überein. Wenn man die obige Gleichung nach z löst, so bekommt man:

$$z = \frac{0.164 + 2c}{2 \times 0.0281} \left\{ 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{2c}{0.164 + 2c} \right)^2} \right\}$$

Für die Berechnung ist die folgende annähernde Form bequemer :

$$z = \frac{0.164 + 2c}{2 \times 0.0281} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{2c}{0.164 + 2c} \right)^2 + \frac{1}{8} \left(\frac{2c}{0.164 + 2c} \right)^4 \right\}$$

Es wird hier diese Formel als eine empirische Gleichung benutzt, die die Beziehung zwischen z und c zeigt.

In der folgenden Tabelle sind die Werte z aus der obigen Gleichung und c_n und c_i direkt aus den beobachteten Werten von λ berechnet.

c	c_n	z	$h = \frac{z}{c_n c_i^{0.2}}$
0.001088	0.0000108	0.000253	92
0.002175	0.0000312	0.00100	110
0.00435	0.000110	0.00390	106
0.00870	0.000367	0.0149	106
0.01740	0.00120	0.0546	104
0.03480	0.00399	0.1886	(95)

Die Werte von h , ausser demjenigen in der Klammer, sind konstant unter der Grenze der Versuchsfehler.

Aus den oben gegebenen Berechnungen von beiden Seiten kann man das Teilungsverhältnis der Pikrinsäure gleich gut erklären nach der Annahme :

$$\pi_1 = a_1 c_n c_i^2,$$

wie nach dem einfachen Massenwirkungsgesetz. Nur muss man nach dem Massenwirkungsgesetz die Werte von Leitfähigkeit als unzuverlässig abwerfen, während man im anderen Falle diese dem Teilungsverhältnis anpassen kann.

Gefrierpunktserniedrigung.

Die Beziehung zwischen dem Dampfdruck und dem Gefrierpunkt ist nach DIETERICI (Wied. Ann., 52, 263; 1894) von der folgenden Gleichung gegeben:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{t \rho}{RT T_0} \left(1 - \frac{c_1 - c_2}{2} \frac{T_0}{\rho} \frac{t}{T} \right)$$

Darin ist $\frac{p_0}{p}$ das Verhältniß der Dampfdrücke vom reinen Lösungsmittel und der Lösung; ρ die Molekularschmelzwärme, T_0 der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels und $T = T_0 - t$ derjenige der Lösung; $c_1 - c_2$ ist die Differenz der Molekularwärmen vom flüssigen und festen Lösungsmittel. Bei Gefrierpunktserniedrigungen bis zu wenigen Dezigraden von Wasserlösungen können die Korrekturen vernachlässigt werden, wenn man den Fehler von wenigen Tausendsteln nicht berücksichtigt. Dann ergibt sich die einfache Formel:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{t \rho}{RT^2} \dots\dots\dots(8)$$

Nach NERNST hat man nun die Beziehung:

$$N \frac{dp}{p} + n_1 \frac{d\pi_1}{\pi_1} + 2n_2 \frac{d\pi_2}{\pi_2} = 0 \dots\dots\dots(4)$$

Ferner setzen wir an:

$$\frac{n_1}{N} = b c_n, \quad \frac{n_2}{N} = b c_2$$

$$c_n = M_n, \quad c_i = M_i, \quad c_n + c_i = c = M;$$

$$\pi_1 = a_1 c_n c_i^s \dots\dots\dots(1); \quad \pi_2 = a_2 c_i \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^l \frac{c_i^2}{c_n} \dots\dots\dots(2)$$

Darin c , c_n , c_i sind die in Mol. pro Liter ausgedrückten Kon-

zentrationen, und M , M_n , M_i die Konzentrationen, die in Mol. pro 1000 gr. Wasser ausgedrückt sind.

Von (1) bekommt man :

$$\ln \pi_1 = \ln a_1 + \ln c_n + s \ln c_i.$$

Differenziert man diese Gleichung, so ergibt sich :

$$\frac{d\pi_1}{\pi_1} = \frac{dc_n}{c_n} + s \frac{dc_i}{c_i}.$$

Aehnlicherweise ergibt sich von der Gleichung (2) :

$$\ln \pi_2 = \ln a_2 + \ln c_i + l \frac{c_i^2}{c_n} \ln \frac{c_i}{c_n},$$

$$\frac{d\pi_2}{\pi_2} = \frac{dc_i}{c_i} + l \left\{ \frac{c_i}{c_n} dc_i - \frac{c_i^2}{c_n^2} dc_n + \ln \frac{c_i}{c_n} \left(\frac{2c_i}{c_n} dc_i - \frac{c_i^2}{c_n^2} dc_n \right) \right\}$$

Setzt man die Werte für $\frac{d\pi_1}{\pi_1}$ und $\frac{d\pi_2}{\pi_2}$ in die Gleichung (4), so bekommt man :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{b} \frac{dp}{p} &= \frac{n_1}{N} \frac{dc_n}{c_n} + \frac{n_1}{N} s \frac{dc_i}{c_i} + 2 \frac{n_2}{N} \frac{dc_i}{c_i} \\ &+ 2l \frac{n_2}{N} \left\{ \frac{c_i}{c_n} dc_i - \frac{c_i^2}{c_n^2} dc_n + \ln \frac{c_i}{c_n} \left(\frac{2c_i}{c_n} dc_i - \frac{c_i^2}{c_n^2} dc_n \right) \right\}. \end{aligned}$$

Nach den Annahmen für die Werte $\frac{n_1}{N}$ und $\frac{n_2}{N}$ bekommt man :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{b} \frac{dp}{p} &= dc_n + s \frac{c_n}{c_i} dc_i + 2 dc_i \\ &+ 2l \left\{ \frac{c_i^2}{c_n} dc_i - \frac{c_i^3}{c_n^2} dc_n + \ln \frac{c_i}{c_n} \left(\frac{2c_i^2}{c_n} dc_i - \frac{c_i^3}{c_n^2} dc_n \right) \right\} \dots (9) \end{aligned}$$

Diese Gleichung ist nicht direkt integrierbar. Aber bei starken Elektrolyten ist die Summe der Integrale vom zweiten und vierten Gliede nur ein Korrektionsglied von höchstens einigen Prozenten der Totalwerte. Deshalb kann man ohne viele Fehler eine

Annäherungsmethode aufnehmen. Also nehmen wir hier die STORCH-BANCROFT'sche Formel an.

$$c_i^{2-p} = B c_n.$$

$$\text{d. i.} \quad (2-p) \frac{d c_i}{c_i} = \frac{d c_n}{c_n}.$$

Wenn man diese Werte in die Gleichung (9) einsetzt, so ergibt sich :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{b} \frac{dp}{p} &= d c_n + 2 d c_i + \frac{s}{2-p} d c_n \\ &+ 2 l B \{ (p-1) c_i^p d c_i + p (\ln B) c_i^p d c_i + (p^2-p) (\ln c_i) c_i^p d c_i \}. \end{aligned}$$

Da

$$d\{c_i^{p+1} \ln c_i\} = (1+p) c_i^p \ln c_i d c_i + c_i^p d c_i,$$

so ist die letzte Gleichung gleich :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{b} \frac{dp}{p} &= d c_n + 2 d c_i + \frac{s}{2-p} d c_n \\ &+ \frac{2 l B}{1+p} \left\{ (p-1) d c_i^{1+p} + p (\ln B) d c_i^{1+p} + (p^2-p) d (c_i^{1+p} \ln c_i) - \frac{p^2-p}{1+p} d c_i^{1+p} \right\}. \end{aligned}$$

Durch Integration zwischen p' und p entsprechend c' und c bekommt man :

$$\begin{aligned} \frac{1}{b} \ln \frac{p'}{p} &= c_n + 2 c_i + \frac{s}{2-p} c_n + \frac{2 l B}{(1+p)^2} c_i^{1+p} \{ p-1 + p(1+p) \ln B + (p^2-1) p \ln c_i \} \\ &- c_n' - 2 c_i' - \frac{s}{2-p} c_n' - \frac{2 l B}{(1+p)^2} (c_i')^{1+p} \{ p-1 + p(1+p) \ln B + (p^2-1) p \ln c_i' \}. \end{aligned}$$

Wenn man mathematisch exakt bis zu $c=0$ integriert, so bekommt man anomalische Resultate, da der Grenzwert des Ausdruckes $c_i^{1+p} \ln c_i$ unendlich wird. Deshalb integriert man z. B. bis zu der Konzentration $c_i=10^{-1000}$. Dann ergibt sich :

$$(c_i')^{1+p} \ln c_i' = -10^{-1000(1+p)} \times 2.303 \times 1000.$$

Diese Werte und diejenigen anderer Glieder, die c_i' und c_n' enthalten, sind ganz vernachlässigbar, da p immer positiv ist und zwischen 0 und 1 liegt.

Nehmen wir an, dass der Dampfdruck von 10^{-1000} normal Lösung demjenigen von reinem Wasser p_0 gleich ist, so bekommen wir:

$$\frac{1}{b} \ln \frac{p_0}{p} = c_n + 2 c_i + \frac{s}{2-p} c_n + \frac{2lB}{(1+p)^2} c_i^{1+p} \{p-1+p(1-p) 2.303 \log B + (p^2-1)p 2.303 \log c_i\}$$

Nach der Gleichung (8) ergibt sich:

$$\frac{t \rho}{b R T^2} = c_n + 2 c_i + \frac{s}{2-p} c_n + \frac{2lB}{(1+p)^2} c_i^{1+p} \{p-1+p(1-p) 2.303 \log B + (p^2-1)p 2.303 \log c_i\} \dots (10)$$

In den folgenden Berechnungen ist der Wert $\frac{b R T^2}{\rho}$ gleich 1.86 gesetzt. l ist für alle Substanzen gleich -0.15 , aber s , p , und B sind verschieden je nach den Substanzen, t ist die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung, und $L_{beob.}$ ist der Wert $\frac{t}{1.86}$. λ ist von der für jede Substanz gegebenen empirischen Formel berechnet, und daraus sind die Werte $L_{ber.}$ nach der Gleichung (10) berechnet. L_r ist der entsprechende Wert, der nach der einfachen RAOULT'schen Formel berechnet wurde.

Kaliumchlorid.

t nach JAHN (Zeitschr. f. physik. Chem., **50**, 144, 145, 1905).

$\lambda = 131.33 - 41.88 c^{\frac{1}{3}}$ nach JAHN.

$$s=0.49, \quad p=0.54, \quad B=1.97, \quad \lambda_{\infty}=130.00$$

c	t	λ	L beob.	L ber.	L_r
0.1002	0.3470	111.88	0.1865	0.1852	0.1864
0.07576	0.2640	113.61	0.1419	0.1408	0.1420
0.05117	0.1799	115.78	0.0967	0.0959	0.0968
0.05043	0.1765	115.86	0.0949	0.0945	0.0954
0.04050	0.1426	116.95	0.0767	0.0762	0.0769
0.03777	0.1340	117.26	0.0721	0.0712	0.0718
0.03024	0.1071	118.28	0.0576	0.0572	0.0578
0.02534	0.0893	119.03	0.0480	0.0480	0.0485

Natriumchlorid.

t nach JAHN (l. c.).

$\lambda = 110.48 - 39.90 c^{\frac{1}{3}}$ nach JAHN.

$$s=0.495, \quad p=0.53, \quad B=1.65, \quad \lambda_{\infty}=108.97$$

c	t	λ	L beob.	L ber.	L_r
0.1004	0.3484	91.93	0.1873	0.1862	0.1851
0.07582	0.2648	93.59	0.1424	0.1414	0.1409
0.05035	0.1770	95.75	0.0952	0.0947	0.0946
0.04112	0.1453	96.72	0.0781	0.0776	0.0776
0.03803	0.1341	97.06	0.0721	0.0719	0.0719
0.03058	0.1087	98.00	0.0584	0.0580	0.0581
0.02520	0.0895	98.78	0.0481	0.0480	0.0481

t nach OSAKA (Zeitschr. f. physik. Chem., **41**, 562, 1902).

$\lambda = 110.75 - 40.887 c^{\frac{1}{2}}$ nach JAHN (für verdünntere Lösungen).

c	t	λ	L beob.	L ber.	L_r
0.010069	0.03646	101.92	0.01960	0.01952	0.01959
0.008470	0.03037	102.42	0.01633	0.01637	0.01643
0.006834	0.02438	102.99	0.01311	0.01325	0.01329
0.005179	0.01878	103.67	0.01011	0.01007	0.01011
0.003495	0.01274	104.55	0.00685	0.00682	0.00685
0.001778	0.00662	105.80	0.00355	0.00349	0.00350

Lithiumchlorid.

t nach JAHN (l. c.).

$\lambda = 100.54 - 39.13 c^{\frac{1}{2}}$ nach JAHN.

$s=0.498$, $p=0.52$, $B=1.46$, $\lambda_{\infty}=98.94$

c	t	λ	L beob.	L ber.	L_r
0.09732	0.3431	82.54	0.1844	0.1810	0.1785
0.07462	0.2648	84.07	0.1424	0.1395	0.1380
0.05053	0.1794	86.07	0.0964	0.0951	0.0945
0.03771	0.1352	87.42	0.0727	0.0713	0.0710
0.02503	0.0909	89.09	0.0489	0.0477	0.0476

Caesiumchlorid.

t nach JAHN (l. c.)

$\lambda = 135.47 - 47.26 c^{\frac{1}{2}}$ nach JAHN.

$s=0.48$, $p=0.52$, $B=1.71$, $\lambda_{\infty}=133.3$

c	t	λ	L beob.	L ber.	L_r
0.1041	0.3572	113.24	0.1921	0.1939	0.1926
0.07719	0.2677	115.35	0.1439	0.1446	0.1440

0.05182	0.1818	117.85	0.0978	0.0978	0.0976
0.03890	0.1378	119.46	0.0741	0.0738	0.0738
0.02560	0.0914	121.54	0.0491	0.0489	0.0489

Kaliumbromid.

t nach JAHN (l. c.). $\lambda = 133.19 - 41.49 c^{\frac{1}{3}}$ nach JAHN. $s = 0.50, \quad p = 0.55, \quad B = 2.04, \quad \lambda_{\infty} = 132.18$

<i>c</i>	<i>t</i>	λ	<i>L</i> beob.	<i>L</i> ber.	<i>L_r</i>
0.1018	0.3493	113.82	0.1878	0.1880	0.1895
0.07642	0.2639	115.59	0.1419	0.1420	0.1433
0.05087	0.1775	117.82	0.0954	0.0953	0.0962
0.03831	0.1345	119.20	0.0723	0.0722	0.0729
0.02541	0.0902	121.00	0.0485	0.0482	0.0486

Kaliumnitrat.

t nach LOOMIS (Wied. Ann., **59**, 504, 1896). λ nach KOHLRAUSCH. $\lambda_{0.025}$ ist in folgender Weise berechnet.

$$\lambda_{0.02} - \lambda_{0.025} = \frac{\lambda_{0.02} - \lambda_{0.05}}{0.05^{\frac{1}{3}} - 0.02^{\frac{1}{3}}} (0.025^{\frac{1}{3}} - 0.02^{\frac{1}{3}}).$$

 $s = 0.47, \quad p = 0.5, \quad B = 1.40, \quad \lambda_{\infty} = 126.40$

<i>c</i>	<i>t</i>	λ	<i>L</i> beob.	<i>L</i> ber.	<i>L_r</i>
0.2	0.6388	98.74	0.3435	0.3647	0.3562
0.1	0.3314	104.79	0.1782	0.1852	0.1829
0.05	0.1705	109.86	0.0917	0.0939	0.0935
0.025	0.0864	113.38	0.0465	0.0474	0.0474
0.02	0.0703	115.21	0.0378	0.0382	0.0382
0.01	0.0346	118.19	0.0186	0.0193	0.0194

Natriumnitrat.

 t nach LOOMIS (l. c.). λ nach KOHLRAUSCH. $\lambda_{0.025}$ berechnet in gleicher Weise wie für KNO_3 .

$$s=0.49, \quad p=0.52, \quad B=1.45, \quad \lambda_{\infty}=105.38$$

c	t	λ	L beob.	L ber.	L_r
0.2	0.6689	82.28	0.3597	0.3649	0.3562
0.1	0.3426	87.24	0.1842	0.1853	0.1828
0.05	0.1722	91.43	0.0926	0.0940	0.0934
0.025	0.0866	94.51	0.0466	0.0475	0.0474
0.02	0.0689	95.66	0.0370	0.0382	0.0382
0.01	0.0355	98.16	0.0191	0.0194	0.0193

Pikrinsäure.

 t nach OSAKA (Zeitschr. f. physik. Chem., **46**, 844, 1903).

$$\lambda=342.9-372.5 c^{\frac{2}{3}}.$$

$$s=0.2, \quad p=0.18, \quad B=0.45, \quad \lambda_{\infty}=341.5$$

c	t	λ	L beob.	L ber.	L_r
0.01785	0.06014	317.5	0.03234	0.0348	0.03448
0.01624	0.05493	319.0	0.02953	0.0317	0.03141
0.01384	0.04864	321.4	0.02615	0.0271	0.02686
0.01149	0.04140	323.9	0.02226	0.0225	0.02239
0.01145	0.04082	324.0	0.02195	0.0226	0.02231
0.00839	0.03083	327.5	0.01658	0.0165	0.01644
0.00460	0.01757	332.6	0.00945	0.0091	0.00908
0.00456	0.01763	332.7	0.00948	0.0090	0.00900

Wie man aus obigen Zusammenstellungen ersieht, ist die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten nicht immer gut. Aber beim Vergleichen der aus

der Leitfähigkeit bei 18° berechneten Werte direkt mit den von der Gefrierpunktserniedrigung bekommenen Werten, hat man angenommen, dass $\ln \frac{p_0}{p}$ von der Temperatur unabhängig ist. Wenn man denkt, dass ausserdem einige Annäherungen und Vernachlässigungen bei der Berechnung aufgenommen wurden, so dürfte man sagen, dass die Uebereinstimmung meistens befriedigend ist.

Es werden hier einige qualitative Bemerkungen aus den obigen Tabellen gegeben.

Kaliumchlorid dissociert in der Nähe von 0.1 normal nach Leitfähigkeit mehr als Natriumchlorid, aber seine Gefrierpunktserniedrigung ist kleiner als die des letzt genannten. Die Berechnung nach der Gleichung (10) zeigt aber, dass das Kaliumchlorid wirklich kleineren Wert von $\ln \frac{p_0}{p}$ hat.

Vom Lithiumchlorid zeigt die einfache Berechnung aus der Leitfähigkeit viel kleinere Dissociation als nach dem Gefrierpunkt. Wenn man die Korrekturen nach der Gleichung (10) einführt, so wird der Unterschied viel geringer.

Kaliumbromid zeigt nach der einfachen Berechnung gerade das Gegenteil von Lithiumchlorid, aber nach der Einführung der Korrektur stimmen die berechneten mit den beobachteten Werten sehr gut überein.

Kaliumnitrat, Natriumnitrat und Pikrinsäure zeigen bei Einführen der Korrektur viel mehr Unterschied zwischen den beobachteten und den berechneten Werten, als nach einfachen Berechnungen. Die Werte $\ln \frac{p_0}{p}$ bei 0° sind kleiner, als diejenigen bei 18° .

Verdünnungswärme.

Die Wärmeentwicklung Q bei Zusatz von 1 Mol. Wasser zu einer grossen Menge der Lösung ist nach KIRCHHOFF:

$$Q = -RT^2 \frac{d \ln \frac{p_0}{p}}{dT}.$$

Deshalb ist die Wärmeentwicklung W beim Verdünnen:

$$W = -RT^2 \int \frac{d \ln \frac{p_0}{p}}{dT} dm$$

darin bezeichnet dm das Inkrement der Wassermoleküle. Von dem absoluten Wert des Integrals kann man nichts sagen, aber

im allgemeinen: je positiver der Ausdruck $\frac{d \ln \frac{p_0}{p}}{dT}$ ist, desto negativer wird der Wert von W .

Wenn man die Tabelle für Gefrierpunkte beobachtet, so ersieht man, dass der Koeffizient $\frac{d \ln \frac{p_0}{p}}{dT}$ viel positiver bei Nitraten, als bei Chloriden ist. Also muss die Verdünnungswärme von Nitraten viel negativer, als diejenige von Chlorid sein.

Die folgenden Zahlen sind von den in LANDOLTS Tabelle gegebenen THOMSEN'schen Beobachtungen berechnet. Die Zahlen geben in Kilogrammkalorien die Wärmeentwicklung, welche eintritt, falls eine Lösung von 2 gr. Äquivalent Salz in 100 Mol. Wasser auf eine Lösung von m Mol. verdünnt wird.

m	Na NO ₃	Na Cl	NH ₄ NO ₃	NH ₄ Cl
200	-0.572	-0.25	-0.44	-0.016
400	-0.904	-0.35	-0.65	-0.016

Man sieht übereinstimmend mit der obigen Ueberlegung, dass die Verdünnungswärme von Nitraten viel negativer ist, als diejenige von Chloriden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine empirische Formel:

$$K = \frac{c_i^{2-s}}{c_n} \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}$$

vorgeschlagen. Diese Formel passt gut mit den Beobachtungen der Leitfähigkeit von jeder Sorte von einwertigen Elektrolyten.

2. In Verknüpfung mit der NERNST'schen Theorie von Lösungen wurden zwei Annahmen gemacht:

$$\pi_1 = a_1 c_n c_i^s,$$

$$\pi_2 = a_2 c_i \left(\frac{c_i}{c_n} \right)^{-0.3 \frac{c_i^2}{c_n}}.$$

3. Die erste Annahme passt gut zu den Beobachtungen von Konzentrationsketten.

4. Die zweite Annahme scheint auch durch das Teilungsverhältnis bestätigt zu sein.

5. Die aus den zwei Annahmen berechneten Werte für Gefrierpunktserniedrigung stimmen meistens mit den Beobachtungen gut überein.

6. Die Veränderung von $\ln \frac{p_0}{p}$ mit der Temperatur, zeigt qualitativ dieselbe Beziehung wie die Verdünnungswärme.

