

Wird aus dem in Nr. 8 gefundenen Quecksilberwert für Spalte 4 auf das Gemenge: $(\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_2\text{OH})$ umgerechnet, so ergibt sich als theoretischer Eindampfdruckstand 0,2660 g, desgl. bei Nr. 9 für das Gemenge $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} + \text{NH}_2\text{OH}$ 0,3313 g, also Werte, die ebenfalls nicht zu den in Spalte 3 gefundenen stimmen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius und L. Fresenius.

Leitfähigkeit wässriger Lösungen.¹⁾ Mit der Berechnung der gemessenen Leitfähigkeitswerte befassen sich eine Reihe neuerer Arbeiten, über die wir im folgenden, da die betreffenden Originale zur Zeit schwer zugänglich sind, etwas ausführlicher berichten. Für Messungen an sehr verdünnten Lösungen, die gerade für die Theorie der Lösungen von Wichtigkeit sind, kommt stets die sogenannte Wasserkorrektur in Betracht, weil dann ein merklicher Teil der gemessenen Leitfähigkeit nicht den gelösten Ionen, sondern denen des Wassers bzw. den in diesem enthaltenen Verunreinigungen entstammt. Das reinste, in Berührung mit Luft herstellbare Leitfähigkeitswasser²⁾ hat bei 18° eine spez. Leitfähigkeit von etwa $0,75 \cdot 10^{-6}$. In verschiedenen Arbeiten haben nun im Anschluss an Arbeiten von Walker und Cormack³⁾, J. Kendall⁴⁾ sowie Svante Arrhenius⁵⁾ gezeigt, dass diese Leitfähigkeit gerade der einer bei der betreffenden Temperatur mit Kohlendioxyd gesättigten Lösung entspricht, und nachgewiesen, dass bei hinreichend sorgfältiger Herstellung des Leitfähigkeitswassers die ganze gefundene Leitfähigkeit in der Tat nur auf die gelöste Kohlensäure zurückzuführen ist. Mit diesem Nachweis ist endlich eine ganz bestimmte, für die weitaus überwiegende Zahl der Messungen durchaus genügende⁶⁾ Grundlage für die anzubringenden Korrekturen geschaffen, da die Leitfähigkeit des benutzten Wassers natürlich nur dann berücksichtigt werden muss, wenn nicht die Dissoziation der gelösten Kohlensäure durch die sonst vorhandenen Ionen zurückgedrängt wird.

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 58, 314 (1918). — ²⁾ Betr. der Herstellung siehe unten S. 454. — ³⁾ Journ. of Chem. Soc. (London) 77, 5 (1900). — ⁴⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 1480. 2460 (1916). — ⁵⁾ Meddelanden fr. K. Vetenskaps akademiens Nobelinstitut 2, Nr. 42 (1913). — ⁶⁾ Vergl. jedoch unten S. 449 die Bemerkungen E. Washburns.

Weiter ergibt sich, dass eine Eigenleitfähigkeit des Wassers selbst im allgemeinen nicht in Betracht kommen kann, da die von der Kohlensäure gebildeten Ionen die Wasserdissoziation völlig zurückdrängen.

In reinem Wasser ist bei 25° die H⁺-Ionen-Konzentration rechnerisch = 10⁻⁷, während praktisch stets wesentlich grössere Werte gefunden werden, so bei neueren sorgfältigen Versuchen von Fales und Nelson¹⁾ 10^{-5,8}. Für mit Kohlensäure gesättigtes reines Wasser ergeben sich rechnerisch folgende Zahlen:

System CO₂—H₂O (Atmosphärische Bedingungen).

| Temp. ° | Konz. der ges. Lösung Mol. : Liter | Dissoziations- konstante der Kohlensäure | Konz. des disso- ziierten Anteiles | Spez. Leit- fähigkeit der ges. Lösung |
|------------|--|--|---------------------------------------|---|
| 0 | 2,94 · 10 ⁻⁵ | 2,24 · 10 ⁻⁷ | 2,46 · 10 ⁻⁶ | 0,65 · 10 ⁻⁶ |
| 18 | 1,67 · 10 ⁻⁵ | 3,12 · 10 ⁻⁷ | 2,13 · 10 ⁻⁶ | 0,75 · 10 ⁻⁶ |
| 25 | 1,40 · 10 ⁻⁵ | 3,50 · 10 ⁻⁷ | 2,05 · 10 ⁻⁶ | 0,80 · 10 ⁻⁶ |

Bei 25° ist also die Konzentration des in Ionen zerfallenen Anteils der gesättigten Kohlensäurelösung, also der Ionen H⁺ und HCO₃⁻, 2,05 · 10⁻⁶ = 10^{-5,7}. Der experimentell gefundene Wert der H⁺-Konzentration in dem mit Luft in Berührung stehenden Leitfähigkeitswasser 10^{-5,8} stimmt also praktisch völlig überein mit derjenigen H⁺-Konzentration, die sich mit Hilfe der Dissoziationskonstante für eine gesättigte Kohlensäurelösung berechnen lässt.

Auf diese Ergebnisse gestützt hat Kendall die einzelnen vor kommenden Verhältnisse untersucht und folgende Schlüsse gezogen:

1. Bei starken Säuren ist keine Korrektur anzubringen.
2. Schwache Säuren erfordern nur dann eine Korrektur, wenn sie schwächer als Essigsäure sind.
3. Bei Basen ist die Korrektur erheblich und zwar positiv, denn wenn auch das gebildete Salz völlig dissoziiert ist, so nimmt doch die Leitfähigkeit infolge der Verminderung der H⁺-Ionen ab. Hiermit stimmt überein, dass, wie schon Kohlrausch fand, die Leitfähigkeit «reinen» Wassers durch Zusatz von Spuren einer Base vermindert wird.
4. Bei Salzen starker Säuren kann man praktisch die ganze Leitfähigkeit des benutzten Wassers abziehen.
5. Bei Salzen schwacher Säuren ist nur ein Teil der Leitfähigkeit des Wassers abzuziehen, bei Azetaten ist die Korrektur noch fast unmerklich.

Die numerische Berechnung der Korrekturgrösse gestaltet sich für den Fall einer 0,0001 n Essigsäurelösung z. B. folgendermaßen, wenn x bzw. y die Konzentrationen der Azetat- bzw. Hydrokarbonationen bedeuten und 1,85 · 10⁻⁵ bzw. 3,50 · 10⁻⁷ die Dissoziationkonstanten der beiden Säuren sind, so gelten die Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{I)} & (x + y) \cdot x / (0,0001 - x) = 1,85 \cdot 10^{-5} \\ \text{II)} & (x + y) \cdot y / (0,000140 - y) = 3,50 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}$$

1) Journ. Americ. Chem. Soc. 37, 2782 (1915).

Hieraus sind x und y zu berechnen; es kann jedoch nun nicht einfach die dem gefundenen Hydrokarbonation entsprechende Leitfähigkeit von der experimentell gefundenen abgezogen werden, sondern es ist zu berücksichtigen, dass die Dissoziation der Essigsäure und mit- hin auch der ihr zuzuschreibende Teil der gefundenen Leitfähigkeit ja ohne Vorhandensein von Kohlensäure etwas grösser wäre. Nennt man diese «ideale» Konzentration z , so gilt die Gleichung:

$$\text{III) } (x + y) \cdot x / (0,0001 - x) = z^2 / (0,0001 - z).$$

Hieraus ist z leicht zu berechnen. Voraussetzung für die Berechnung von x und y in den obigen Gleichungen ist natürlich, dass man die Dissoziationskonstanten und das zu ihrer Berechnung erforderliche Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung genau kennt. Praktisch bedeut- sam ist die Korrektur, wie erwähnt, erst bei wesentlich schwächeren Säuren als Essigsäure. Kendall zeigt am Beispiel des Phenols wie die Rechnung am einfachsten durchzuführen ist. Er geht dabei von folgenden Werten aus:

| Konzentration Mol. im Liter | Spez. Leitfähigk. $\times 10^6$ | | Mol. Leitf. korrigiert | Dissoziationskonstante $k \times 10^{10}$ | |
|--------------------------------|---------------------------------|------------|---------------------------|--|------------|
| | unkorrigiert | korrigiert | | unkorrig. | korrigiert |
| 0,1240 | 1,62 | 1,40 | 0,0113 | 1,47 | 1,10 |
| 0,0894 | 1,43 | 1,18 | 0,0132 | 1,59 | 1,08 |
| 0,0620 | 1,30 | 1,02 | 0,0164 | 1,87 | 1,15 |
| 0,0447 | 1,15 | 0,82 | 0,0184 | 2,07 | 1,05 |
| 0,0310 | 1,06 | 0,68 | 0,0220 | 2,53 | 1,04 |
| 0,00 | 0,81 | 0,00 | [380,0] | — | — |
| | | | | Mittel . . . | 1,08 |

Die Leitfähigkeit des benutzten Wassers war $0,81 \times 10^{-6}$. x und y seien die Konzentrationen der Anionen C_6H_5O' und HCO_3' . Setzt man ihre im Verhältnis zur Beweglichkeit des H' ja sehr kleinen Beweglichkeiten in erster Annäherung gleich, so ergibt sich, da die Leitfähigkeit für die erste der oben genannten Lösungen $1,62 \cdot 10^{-6}$ beträgt, während die des Wassers $0,81 \cdot 10^{-6}$ war, dass die gesamte Ionenkonzentration $[x + y = \text{Konz. } H']$ sich verdoppelt hat, daraus folgt nach der oben schon angegebenen Gleichung II, dass die Konzentration der Hydrokarbonationen y um die Hälfte vermindert ist, wenn man die geringe Änderung der Konzentration der undissoziierten Kohlensäure $0,0000140 - y$ unberücksichtigt lässt. Die durch Kohlensäure bedingte Leitfähigkeit beträgt also halb so viel als im angewandten Wasser $= 0,5 \cdot (0,81 \cdot 10^{-6}) = 0,40 \cdot 10^{-6}$. Für die Leitfähigkeit des Phenols bleiben $1,22 \cdot 10^{-6}$. Setzt man nun wieder z als ideale Konzentration der C_6H_5O' Ionen ohne Anwesenheit von Kohlensäure, so erhält man aus der oben gegebenen Gleichung III unter Vernachlässigung der durch die Änderung des undissoziierten Anteils bedingten Glieder die Gleichung $(x + y)x = z^2$ ¹⁾ oder durch Einsetzen der diesen Konzentrationen entsprechenden spez. Leitfähigkeiten

$$(1,62 \times 1,22 \cdot 10^{-12})^{1/2} = 1,40 \cdot 10^{-6}$$

1) Im Original irrtümlich $(x + y)y = z^2$.

als ideale spez. Leitfähigkeit einer 0,1240 n-Phenollösung. Hieraus berechnen sich dann weiter die oben angegebenen korrigierten Werte der molekularen Leitfähigkeit und der Dissoziationskonstante. Zu praktisch denselben Korrekturwerten kommt man bei genauer Durchführung der Rechnung nach den oben angegebenen Gleichungen unter Berechnung der Dissoziationskonstanten aus den Werten

$$\Lambda_{\infty} \text{H}_2 \text{CO}_3 = 393,4; \Lambda_{\infty} \text{C}_6 \text{H}_5 \text{OH} = 380,0.$$

Wie die Tabelle zeigt, überschreitet die Korrektur bei der grössten angewandten Verdünnung 30% der gesamten gemessenen Leitfähigkeit.

Von einer Wiedergabe der Formeln für Basen sieht Kendall ab, da hier brauchbare Leitfähigkeitsmessungen auch bei geringeren Verdünnungen doch noch fast völlig fehlen.

Für Salze starker Säuren wird unter Hinweis auf neuere Rechnungen von Arrhenius¹⁾ gezeigt, dass die gesamte Leitfähigkeit des benutzten Wassers abgezogen werden muss. Ein Eingehen auf die Einzelheiten der etwas unübersichtlichen Arrheniusschen Rechnung an dieser Stelle erübrigt sich wohl. Ihr wichtigstes Ergebnis ist die Erkenntnis, dass in ganz verdünnten Lösungen von Salzen starker Basen und Säuren das Massenwirkungsgesetz exakt gilt, damit ist, wie Arrhenius selbst sagt: «die grösste Schwierigkeit, mit der die elektrolytische Dissoziations-theorie seit 25 Jahren gekämpft hat, entfernt».

Für Salze schwacher Säuren gibt die folgende von Arrhenius²⁾ berechnete Tabelle einen gewissen Anhalt.

Wasserkorrektur bei Salzen schwacher Säuren.

| | K:c 18 | 6 | 1,8 | $6 \cdot 10^{-1}$ | $18 \cdot 10^{-2}$ | $6 \cdot 10^{-2}$ | $18 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-3}$ | $18 \cdot 10^{-4}$ | $18 \cdot 10^{-5}$ |
|-----------|--------|------|------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| a. 10^6 | 0,01 | 0,06 | 0,21 | 0,41 | 0,73 | 0,89 | 1,00 | 1,10 | 1,18 | 1,20 |
| b. | 0,99 | 0,95 | 0,82 | 0,66 | 0,39 | 0,26 | 0,17 | 0,09 | 0,02 | 0,00 |

In der ersten Zeile ist das Verhältnis der Dissoziationskonstante der betreffenden Säure zur Konzentration des Salzes in der gemessenen Lösung angegeben, in der zweiten die nach Abzug der gesamten Wasserleitfähigkeit zu addierende Korrektur, in der dritten der Bruchteil der Wasserleitfähigkeit, welcher von dem gemessenen Wert zu subtrahieren ist. Für Essigsäure mit der Dissoziationskonstante $1,8 \cdot 10^{-5}$ ist in einer $\frac{n}{1000}$ Lösung, also $c = 10^{-3}$, die Korrektur aus der $18 \cdot 10^{-3}$ entsprechenden Spalte zu entnehmen, sie beträgt fast ein Fünftel der Wasserleitfähigkeit, in $\frac{n}{10}$ Lösung ($K:c = 18 \cdot 10^{-5}$) verschwindet sie völlig. Bei stärkeren Säuren ist die Wasserkorrektur b grösser, bei schwächeren geringer. Bei einer Säure mit $K = 1,8 \cdot 10^{-2}$ wäre z. B. bei $\frac{n}{1000}$ Lösungen die gesamte Wasserleitfähigkeit abzuziehen.

Bei Salzen von Säuren von der Stärke der Essigsäure beträgt in $\frac{n}{1000}$ Lösungen die Korrektur a etwa 1% der gemessenen Leitfähigkeit, bei 10 bzw. 100 mal stärkeren Säuren 0,75 bzw. 0,2%, in $\frac{n}{100}$

¹⁾ Meddelanden fr. K. Vetenskaps akademiens Nobelinstitut 2, Nr. 42 (1913).

— ²⁾ l. c.

Lösungen 0,13, 0,1 und 0,08 $\frac{0}{0}$. Bei Hydrokarbonaten ist, worauf Kendall noch hinweist, keinerlei Korrektur erforderlich, da das im Überschuss vorhandene HCO_3' Ion die Dissoziation der Kohlensäure völlig zurückdrängt.

Auch E. W. Washburn¹⁾ hat in einer zusammenhängenden Reihe von Arbeiten die Frage der Berechnung der Leitfähigkeitswerte untersucht. Entsprechend der ganzen Richtung der Washburnschen²⁾ Leitfähigkeitsarbeiten ist auch hier das Ziel gewesen, die Leistungsfähigkeit der Messmethode selbst so weit als möglich zu steigern. Gegenüber den Kendallschen³⁾ Arbeiten hebt Washburn hervor, dass zur wirklichen Entscheidung theoretischer Fragen mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen die Verwendung von im Gleichgewicht mit Luft stehendem Leitfähigkeitswasser unter der Annahme, dass dieses als in Betracht kommende Verunreinigung lediglich Kohlensäure enthält, doch nicht genüge, vor allem, weil der Betrag der Korrektur bei grösseren Verdünnungen und unreinerem Wasser zu stark zunehme, wie sich aus folgender Tabelle ergibt.

Wasserkorrektur bei verschieden reinem Leitfähigkeitswasser.

| Konz. K Cl Mol./Liter | Spez. Leitf. $\times 10^6$ | Betrag der Wasserkorrektur in $\frac{0}{0}$ der Leitfähigkeit des Salzes für Leitfähigkeits- wasser mit einer spez. Leitfähigkeit von | | |
|--------------------------|-------------------------------|---|----------------------|----------------------|
| | | $1 \cdot 10^{-6}$ | $0,06 \cdot 10^{-6}$ | $0,04 \cdot 10^{-6}$ |
| 0,000001 | 0,129 | 886,0 | 31,0 | 24,0 |
| 0,00001 | 1,296 | 44 | 4,4 | 3,0 |
| 0,0001 | 12,9 | 7,7 | 0,46 | 0,31 |
| 0,001 | 127,3 | 0,78 | 0,047 | 0,031 |
| 0,01 | 1224,0 | 0,082 | 0,0049 | 0,003 |
| 0,1 | 11200,0 | 0,009 | 0,00054 | 0,00036 |

Wie die letzte Spalte der Tabelle zeigt, ist in der Tat bei Luftabschluss im Wasser von $0,04 - 0,06 \cdot 10^{-6}$ spez. Leitfähigkeit die erforderliche Korrektur nur relativ gering, während sie in mit Luft in Berührung stehendem Wasser bei 0,00001 n-Lösungen fast die Hälfte der gemessenen Werte ausmacht.

Ein weiterer Einwand gegen Kendalls Verfahren ergibt sich für Washburn daraus, dass es ihm nicht gelang, bei mit der Luft in Berührung stehenden Lösungen genügende Konstanz der gemessenen Werte zu erreichen. Er erhielt vielmehr im Verlaufe eines Nachmittags beim Durchleiten reiner Aussenluft durch Leitfähigkeitswasser Werte, welche zwischen $0,8698$ und $0,797 \cdot 10^{-6}$ schwankten. Bei Luft-

1) Journ. Americ. Chem. Soc. **40**, 106, 122, 150 (1918). — 2) Vergl. diese Ztschrft. **57**, 317 ff. (1918). — 3) Vergl. oben.

abschluss ist allerdings der Einfluss etwaiger Spuren von Kohlensäure im Prozenten der Leitfähigkeit des Wassers wesentlich grösser als bei Gleichgewichtswasser; maßgebend ist aber nur die absolute Änderung der Leitfähigkeit und diese ist natürlich bei Luftabschluss wesentlich geringer.

Zur Berechnung der erforderlichen Korrekturwerte stellt Washburn folgende Überlegungen an. Die wahre Leitfähigkeit L_E einer Lösung, welche C Äquivalente des Salzes BA im Liter enthält, muss bei Verwendung eines Wassers ohne Eigenleitfähigkeit sein: $1000 L_E = \alpha C (A_A + A_B)$, wo α der Dissoziationsgrad und A_A bzw. A_B die Äquivalentleitfähigkeiten der beiden Ionen A und B sind. Die tatsächlich gemessene Leitfähigkeit L_S aber ist:

$$L_S = L_W + L_E \pm \Delta L,$$

wo L_W die Leitfähigkeit des Wassers ist und ΔL die gesamte Änderung bedeutet, welche L_W und L_E durch gegenseitige Umsetzung der Ionen beim Auflösen erleiden (metathetische Änderung).

Enthält das Wasser als Verunreinigung nur Kohlensäure, so entsteht beim Auflösen eines Salzes BA eine gewisse Verminderung der Leitfähigkeit durch Bildung der Moleküle BOH , HA und $BHCO_3$. Die prozentische Änderung der gesamten Leitfähigkeit durch die mit ΔL in der obigen Gleichung zusammengefassten Vorgänge ist für Salze starker Säuren und Basen gegeben durch den Ausdruck

$$P\mu = \frac{1,15 \cdot 10^5 \alpha L_W}{A_{H_2CO_2} K_E},$$

in welchen $A_{H_2CO_2}$ die Äquivalentleitfähigkeit der Kohlensäure, α den aus der Leitfähigkeit berechneten Dissoziationsgrad des Salzes $\left(\alpha = \frac{A_E}{A_\infty}\right)$

K_E die Dissoziationskonstante der Massenwirkungsgleichung $\left(K_E = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}\right)$

bedeuten. $A_{H_2CO_2}$ ist bei $18^\circ = 353$ zu setzen; α und K_E können aus der unten S. 453 mitgeteilten Tabelle für KCl entnommen werden. Die Korrektur $P\mu$, die also zu $L_S - L_W$ zu addieren ist, ist um so kleiner, je reiner das Wasser und je höher die Salzkonzentration ist. Aber auch bei reinem Wasser ist sie für schwache Säuren oder Basen enthaltende Salze recht beträchtlich. Bei KCl macht sie in $0,00005$ n-Lösung nur $0,016\%$ aus, sodass also in der Tat das Verfahren Kendalls, der in diesem Falle vorschlägt, die gesamte Wasserleitfähigkeit einfach abzuziehen, durchaus gerechtfertigt erscheint.

Ist als Verunreinigung lediglich ein starker Elektrolyt $B'A'$ von der Äquivalentleitfähigkeit A' vorhanden, so ergibt sich als prozentische Abnahme der Leitfähigkeit durch die metathetischen Veränderungen beim Lösen des Salzes BA mit der Äquivalentleitfähigkeit A der Ausdruck

$$P'_m = \frac{10^5 L_W \alpha}{K_E} \left(\frac{1}{A'} + \frac{\alpha}{A} \right).$$

Auch diese Änderung ist sehr gering, bei den Kohlrauschschen Messungen an Salzen starker Elektrolyte beträgt sie z. B. nach einer Überschlagsrechnung von Washburn etwa 0,01% für Konzentrationen zwischen 0,0005 n und 0,001 n und verschwindet für höhere Konzentrationen vollständig.

Washburn bespricht dann noch die komplizierten Verhältnisse bei Salzen schwacher Säuren oder Basen und hebt hervor, dass auch hier sichere Werte nur durch Messungen in absolut reinem Wasser zu erhalten sind, wenn auch die vorhandenen Messungen schon durch Umrechnung im Sinne Kendalls wesentlich verbessert werden können. Bei Salzen mit mehrwertigen Ionen ist die metathetische Korrektur wesentlich grösser, die Genauigkeit der bisher berechneten Leitfähigkeitswerte bei unendlicher Verdünnung ist daher nur eine recht beschränkte.

Zur Erklärung der Unstimmigkeiten, die bei starken Säuren und Basen auch nach Anbringen der Kohlensäurekorrektur noch bleiben, weist Washburn auf den unbekanntenen und möglicherweise beträchtlichen Einfluss von Verunreinigungen durch Spuren von Basen oder Salzen hin, sodass auch in diesem Falle das Kendallsche Verfahren nur zu Annäherungswerten führen kann.

Die Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung erfolgt bekanntlich durch Extrapolation der Messungen an verdünnten Lösungen auf unendliche Verdünnung. Da das einfache Massenwirkungsgesetz bei Salzen starker Säuren und Basen nicht gilt, sind verschiedene empirische Formeln vorgeschlagen worden, von denen die meist verwendeten die Kohlrauschschen Gleichungen $\Lambda_{\infty} = \Lambda_c + kc^{1/2}$ und $\Lambda_{\infty} = \Lambda_c + k\Lambda_c^2 c^{1/2}$ sind. Erstere gilt nur für Konzentrationen bis zu 0,005 n, letztere oft bis zu 0,1 n aufwärts. Auf die zahlreichen weiteren Untersuchungen zu dieser Frage können wir hier nur verweisen¹⁾; Washburn²⁾ bespricht alle diese Arbeiten eingehend und zeigt, dass alle vorgeschlagenen Gleichungen nur in bestimmten Konzentrationsintervallen richtige Werte geben, und dass die oft gemachte Annahme, dass etwa der Gleichgewichtsvorgang in den verdünnten Lösungen starker Elektrolyte durch ein einer solchen Gleichung entsprechendes Gesetz anstatt durch die einfache Massenwirkungsgleichung $\frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = K_E$ beherrscht werde, schwerlich richtig ist.

1) Vergl. besonders A. A. Noyes und Falk [Journ. Americ. Chem. Soc. **34**, 462 (1912)], die ein graphisches Verfahren vorschlugen, St. J. Bates [Journ. Americ. Chem. Soc. **35**, 519 (1913)] und Ch. A. Kraus und W. C. Bray (ebenda 1315). In allen diesen Arbeiten finden sich Hinweise auf die sonstige Literatur, in der letztgenannten ein reiches Zahlenmaterial über Leitfähigkeiten in sehr verschiedenen Lösungsmitteln. — 2) Journ. Americ. Chem. Soc. **40**, 122, (1918).

Am besten stimmt noch die Batessche Gleichung mit den Beobachtungen überein. Washburn schlägt an Stelle aller genannten Berechnungsverfahren eine graphische Extrapolation vor, welche auf der Annahme beruht, dass 1. die Konstante K_E des Massenwirkungsgesetzes mit wachsender Verdünnung gleichmäßig abnimmt und sich dem Grenzwert K_0 für unendliche Verdünnung mehr und mehr nähert, und dass 2. die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz nicht mit der Verdünnung wachsen, d. h. dass die Kurve, welche den Zusammenhang von K_E mit der Konzentration (C) darstellt, bei geringen Konzentrationen keine plötzlichen Knicke und Biegungen aufweist. Zeichnet man unter diesen Annahmen in ein Koordinatensystem eine Schar von Kurven für verschiedene K_E und C und legt für die Berechnung von K_E nach dem Massenwirkungsgesetz nacheinander etwas verschieden angenommene Werte von A_∞ zu Grunde, so werden die meisten der Kurven bei ganz kleiner Konzentration irgendwie umbiegen. Nur eine oder zwei von ihnen verlaufen bis zu unendlicher Verdünnung gerade weiter; das diesen entsprechende A_∞ ist das richtige und kann bei Messungen, die bis zu 0,0002 n-Lösungen fortgeführt und selbst hinreichend genau sind, auf 0,01 % genau bestimmt werden.

In diesem Zusammenhang weisen wir noch auf eine Arbeit von C. G. Derick¹⁾ hin, die sich mit der Berechnung von A_∞ bei schwachen Elektrolyten beschäftigt. Hier gilt bekanntlich das Massenwirkungsgesetz bis zu recht hohen Konzentrationen aufwärts, wie das neuerdings ebenfalls von Kendall²⁾ bestätigt wurde. Man kann deshalb, wie Derick ausführlich nachweist, richtige Werte für A_∞ bekommen, indem man es aus Messungen an zwei beliebigen Konzentrationen unterhalb 0,02 n berechnet. Bei höheren Konzentrationen nehmen zwar die prozentischen Unsicherheiten in den gemessenen A -Werten noch weiter ab, die Abweichung vom Massenwirkungsgesetz aber stärker zu, sodass die berechneten A_∞ -Werte weniger genau sind. Natürlich müssen die so berechneten mit den durch Addition der Ionenbeweglichkeiten gefundenen A_∞ -Werten übereinstimmen. Derick legt bei diesem Vergleich 347 als Beweglichkeit des H⁺ Ions bei 18° zu Grunde. Wie sich aus seinen Betrachtungen weiter ergibt, ist die Konstanz der aus allen verschiedenen bei den Messungen verwandten Konzentrationen berechneten A_∞ -Werte ein sehr empfindliches Kriterium für die Richtigkeit der Messungen, da sich etwaige systematische Fehler viel stärker geltend machen als bei Berechnung der Dissoziationskonstanten.

Eine praktische Anwendung der Washburnschen Betrachtungen stellen die unter seiner Leitung von Henry J. Weiland³⁾ vorgenommenen Messungen an verdünnten KCl-Lösungen dar. Weiland arbeitete mit «ultrareinem Wasser», dessen Leitfähigkeit 0,053–0,070 · 10⁻⁶

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **36**, 2268 (1914). — ²⁾ Journ. of Chem. Soc. (London) **101**, 1283 (1912); Meddelanden fr. K. Vetenskaps akademiens Nobelinstitut **2**, Nr. 38 (1913). — ³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **40**, 131 (1918).

betrug, in verschlossenen Quarzgefässen. Der wahrscheinliche Fehler seiner Messungen entsprach dem Wägefehler beim Herstellen der Lösung und betrug etwa 0,05 % der gemessenen Leitfähigkeit. In besonderen Versuchen wurde festgestellt, dass der durch Absorption des KCl am Quarz verursachte Fehler vernachlässigt werden kann. Die Messungsergebnisse sind in der folgenden, für runde Konzentrationen berechneten Tabelle zusammengestellt.

Leitfähigkeitswerte für KCl bei 17°.

| Konz. in Millimol./l C. 10 ³ | Wahre spez. Leitfähigkeit | Äquivalent- Leitfähigkeit | Dissoziations- grad $\alpha = \frac{t_C}{z}$ | Dissoziations- konstante $K_E = \frac{a^2 C}{1-a}$ |
|---|------------------------------|------------------------------|--|--|
| 0,00 | 0 | 129,64 | 1,0 | 0,020 + 1 |
| 0,01 | 1,29573 | 129,523 | 0,99948 | 0,02000 |
| 0,02 | 2,59023 | 129,511 | 0,99901 | 0,02002 |
| 0,03 | 3,88338 | 129,446 | 0,99850 | 0,02003 |
| 0,04 | 5,17536 | 129,384 | 0,99801 | 0,02006 |
| 0,05 | 6,46606 | 129,320 | 0,99753 | 0,02014 |
| 0,06 | 7,75549 | 129,258 | 0,99705 | 0,02022 |
| 0,07 | 9,04379 | 129,197 | 0,99658 | 0,02035 |
| 0,08 | 10,3309 | 129,138 | 0,99613 | 0,02050 |
| 0,09 | 11,6172 | 129,081 | 0,99568 | 0,02070 |
| 0,10 | 12,9029 | 129,029 | 0,99529 | 0,02102 |
| 0,20 | 25,7356 | 128,676 | 0,99256 | 0,02650 |
| 0,30 | 38,5353 | 128,451 | 0,99083 | 0,03210 |
| 0,40 | 51,2976 | 128,244 | 0,98923 | 0,03633 |
| 0,50 | 64,0240 | 128,048 | 0,98772 | 0,03972 |
| 0,60 | 76,7214 | 127,869 | 0,98634 | 0,04278 |
| 0,70 | 89,3950 | 127,710 | 0,98511 | 0,04563 |
| 0,80 | 102,041 | 127,551 | 0,98389 | 0,04806 |
| 0,90 | 114,660 | 127,400 | 0,98272 | 0,05034 |
| 1,00 | 127,258 | 127,258 | 0,98163 | 0,05241 |

Wir geben die Zahlen hier völlig wieder, da Messungen für so grosse Verdünnungen sonst noch nicht existieren. Die grösste Verdünnung bei den Messungen von Kohlrausch und Maltby betrug $0,1 \cdot 10^{-3}$, wofür sie eine Äquivalentleitfähigkeit von 119,1 fanden, also eine mit dem Weiland'schen Wert 129,03 ziemlich gut übereinstimmende Zahl. Die beiden letzten Spalten werden für alle Salze starker Säuren und Basen zutreffend sein; sie können daher zum Einsetzen in die Gleichung auf Seite 450 benutzt werden. Von besonderem Interesse ist, dass die Werte für K_E zwischen $C = 0,01 \cdot 10^{-3}$ und $C = 0,1 \cdot 10^{-3}$ noch fast konstant sind.

Auf Grund dieser Messungen hat Washburn dann in einer weiteren Arbeit¹⁾ folgende Gesetze formuliert:

1) Journ. Americ. Chem. Soc. 40, 150 (1918).

1. In hinreichend (i. d. R. unter 0,0001 n) verdünnter Lösung gehorchen alle Salze starker einwertiger Säuren und Basen dem Massenwirkungsgesetze und haben dieselbe Dissoziationskonstante.

2. Die Werte der Massenwirkungsgleichung sind in hinreichend verdünnten Lösungen für alle derartigen Salze dieselben. Sind zwei Salze anwesend, so gilt dies bis zu um so höheren Konzentrationen, je mehr sich die Salze ähneln, in jedem Falle bis zu 0,0002 n-Lösungen für alle bei grösseren Verdünnungen gemessenen Salze; d. h. es gilt also die Gleichung $K_E = \frac{a^2 C}{1-a} = \frac{A_c^2 C}{A_\infty(A_\infty - A_c)}$ für alle Salze, worin A_c die bei der Konzentration C gemessene Äquivalentleitfähigkeit ist. Da somit die Beziehung $a = \frac{A_c}{A_\infty}$ streng gilt, kann man A_∞ einfach durch

Multiplikation eines bestimmten A_c mit einem bestimmten Faktor ermitteln. Washburn empfiehlt hierfür 0,0001 n-Lösungen. Dann ist $1/a = 1,00475$ und $A_\infty = 1,00475 \cdot A$ 0,0001 für alle Salze. A_∞ ist also bei Salzen starker einwertiger Säuren und Basen 0,475 % grösser als die Äquivalentleitfähigkeit in 0,0001 n-Lösungen.

Schliesslich gibt Washburn noch folgende beste Werte für die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung.

A_∞ bei 18°.

| | | | |
|----------------------------|--------|-----------------------------|-------------|
| NaCl | 108,57 | NaNO ₃ | 104,95 |
| LiCl | 98,42 | KNO ₃ | 126,02 |
| RbCl | 132,9 | LiNO ₃ | 94,78 |
| CsCl | 132,90 | AgNO ₃ | 115,6 ? |
| KBr | 131,31 | KClO ₃ | 119,25 |
| KJ | 130,65 | KBrO ₃ | 112,0 ± 0,1 |
| KSCN | 120,88 | NaJO ₃ | 77,05 |
| KJO ₃ | 98,12 | LiJO ₃ | 66,92 |

Ein auf ähnlichen Erwägungen beruhender Vorschlag zur graphischen Extrapolation von Leitfähigkeitswerten stammt von Merle Randall.¹⁾ Derselbe geht auch davon aus, dass bei grossen Verdünnungen die Gleichung $A_\infty = A_c/a$ für alle ähnlichen Salze mit demselben a -Wert gilt, und schlägt vor, die bekannten für KCl genau gemessenen Werte zu benutzen, A_c/a gegen die Ionenkonzentration oder deren Quadratwurzel in ein Koordinatensystem einzutragen und diese Kurve auf die Konzentration Null zu extrapolieren.

Über die Herstellung von Leitfähigkeitswasser macht Kendall²⁾ folgende Angaben. Zur Herstellung eines Wassers von der spez. Leitfähigkeit $0,9 \cdot 10^{-6}$ genügt einmalige Destillation in Jenaer Glas unter Zusatz einiger *ccm* Nessler's Reagens. Bei wiederholter Destillation dieses Wassers in Quarzgefässen konnten Werte von $0,2 \cdot 10^{-6}$ erhalten werden, die aber bei Berührung des Wassers mit der Luft rasch wieder auf den obengenannten Wert stiegen.

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 788 (1916). — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 2460 (1916).