

# Zur Theorie der Elektrolyte. II. Das Grenzgesetz für die elektrische Leitfähigkeit

Physikalische Zeitschrift  
vierundzwanzigster Jahrgang  
No. 15, 1. August 1923

P. Debye und E. Hückel

## Teil I. Einleitung

Es wurde schon in der Einleitung unserer ersten Notiz über Elektrolyte<sup>1</sup> bemerkt, dass auch die Kurve für die Leitfähigkeit, als Funktion der Konzentration betrachtet, sich nicht mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes erklären lässt. Man führe, wie wir das im Folgenden beibehalten wollen, einen „Leitfähigkeitskoeffizienten“  $f_\lambda$  ein, ähnlich definiert wie der frühere osmotische Koeffizient  $f_0$ , so nämlich, dass

$$\Lambda = f_\lambda \Lambda_0,$$

wenn  $\Lambda$  etwa die Molekularleitfähigkeit bei einer beliebigen Konzentration und  $\Lambda_0$  dieselbe Größe in der Grenze für verschwindende Konzentration bedeutet. Hat man dann z. B. einen binären Elektrolyten von der Konzentration

---

<sup>1</sup>Diese Zeitschrift 24, 185, 1923.

$c$ , und nimmt man an, dass die bekannte Verminderung der Molekularleitfähigkeit mit steigender Konzentration eine Folge ist von einer nach dem Massenwirkungsgesetz folgenden relativen Verminderung der Ionenzahl, so kann man berechnen, dass für kleine Konzentrationen

$$1 - f_\lambda = \frac{c}{K}$$

sein sollte. Dabei bedeutet dann  $K$  die für das supponierte Gleichgewicht zwischen Ionen und Molekülen maßgebende Gleichgewichtskonstante. Die Erfahrungen mit starken Elektrolyten stehen zu dieser Folgerung in Widerspruch. Die Kurven nämlich, welche  $\Lambda$  als Funktion der Konzentration darstellen, und von denen z. B. mehrere in dem bekannten Buch von Kohlrausch und Holborn gezeichnet sind, zeigen bei kleinen Konzentrationen eine ganz besondere Krümmung, und es ist keine Rede davon, dass sie, wie das Massenwirkungsgesetz verlangt, linear in ihren Grenzwert für die Konzentration Null einmünden. Sie erreichen denselben vielmehr mit senkrechter Tangente Kohlrausch hat versucht, ein Gesetz aufzustellen, welches den Verlauf der Kurve über einen größeren Bereich angenähert wiedergeben soll. Er fand den Ansatz<sup>2</sup>

$$1 - f_\lambda \sim c^{1/3}$$

geeignet. Gewöhnlich findet man diesen Ansatz zitiert. Kohlrausch selber aber bemerkt, dass er nur den Wert einer Interpolationsformel hat und sowohl bei großen, wie auch, was besonders wichtig ist, bei kleinen Konzentrationen versagt. Hier findet er den anderen Ansatz<sup>3</sup>

$$1 - f_\lambda \sim c^{1/2}$$

viel geeigneter. Angesichts der Tatsache, dass auf diesen Umstand vielfach sehr wenig geachtet wird, so selbst, dass das Gesetz mit der Potenz  $1/2$  gelegentlich ganz in Vergessenheit geraten ist und an die Interpolationsformel

---

<sup>2</sup>F. Kohlrausch, Gesamm. Abhandl. II, 360, Leipzig 1911; Wiedemanns Annalen 26, 161, 1885.

<sup>3</sup>F. Kohlrausch, Gesamm. Abhandl. II, 1127, 1132 ff.; Zeitschrift für Elektrochemie 13, 333, 1907.

mit der Potenz  $1/3$  theoretische Schlüsse geknüpft werden, möchten wir die Worte zitieren, mit denen Kohlrausch die Aufstellung des Grenzgesetzes mit der Potenz  $1/2$  begleitet. Sie lauten<sup>4</sup>:

„Wenn nun hiernach der Gang des Leitvermögens bei wachsender Verdünnung mit solcher Schärfe in ein so einfaches Verhalten übergeht, so halte ich für sehr wahrscheinlich, dass dieses Verhalten das Gesetz darstellt. Freilich entspricht dasselbe nicht dem Wunsch, dass es sich aus der Theorie der Dissoziation ableiten lasse.“

Im Folgenden wird zu berechnen versucht, wie unter der Annahme vollständiger Dissoziation die gegenseitigen elektrischen Kräfte der Ionen die Leitfähigkeit beeinflussen werden. Am Schluss unserer ersten Notiz haben wir schon die qualitativen Überlegungen gemacht, welche hier quantitativ ausgeführt werden sollen. Es sei gestattet die beiden dort angeführten Gründe für die Verminderung der Molekularfähigkeit bei Vermehrung der Konzentration hier kurz folgendermaßen zu formulieren. Im reinen Lösungsmittel bewegt sich ein Ion unter alleinigem Einfluss der äußeren Feldstärke und erreicht eine solche Geschwindigkeit, dass die Reibungskraft, welche es erfährt, der äußeren Kraft gleich ist. Erreicht nun die Lösung eine gewisse Konzentration, dann wird erstens zu der äußeren Kraft eine mit der Konzentration wachsende Zusatzkraft entstehen, welche durch die gegenseitigen Coulomb'schen Kräfte der Ionen bedingt ist. Zweitens aber wird auch die Reibungskraft, welche das Ion erfährt, durch die Anwesenheit der anderen Ionen eine Änderung erfahren. Beide Ursachen wirken im Sinne einer Verminderung der Leitfähigkeit. Die Effekte, deren Berechnung in den Teilen II und III versucht wird, sind in ihrer Größe geknüpft an die mittlere Dicke der Ionenatmosphäre. Diese selber war bei kleinen Konzentrationen der zweiten Wurzel aus der Konzentration umgekehrt proportional. So versteht man, dass die zweite Wurzel eine Rolle spielen wird, und die Theorie liefert tatsächlich das Kohlrausch'sche Gesetz

$$1 - f_{\lambda} \sim c^{1/2}.$$

---

<sup>4</sup>F. Kohlrausch, Gesamm. Abhandl. II, 1127, 1132 ff.; Zeitschrift für Elektrochemie 13, 333, 1907.

Da schon der Grenzfall kleiner Konzentrationen zu vielen Überlegungen Anlass gibt, haben wir uns im Folgenden konsequent auf diesen Fall beschränkt und nicht versucht, die Formeln so zu erweitern, dass sie auch noch für größere Konzentrationen anwendbar wären.

Im Teil IV werden dann die Überlegungen kombiniert zu einer Formel für den Leitfähigkeitskoeffizienten. Im Teil V wird schließlich Theorie und Erfahrung verglichen.

Wie ebenfalls schon in unserer ersten Notiz angegeben wurde, liegen zwei Berechnungen mit demselben Endziel vor: die eine von P. Hertz<sup>5</sup>, die zweite von J. Ch. Ghosh<sup>6</sup>. Wenn wir auch der Meinung sind, dass die Rechnung von P. Hertz wahrscheinlich in der Idealisierung zu weit geht, was praktisch darin zum Ausdruck kommt, dass sie das Kohlrausch'sche Grenzgesetz nicht erklärt, so ist sie doch als konsequenter Versuch, die gegenseitige Behinderung der Ionen zu erfassen, von besonderem Wert. Wir haben den Eindruck, dass die späteren Arbeiten von J. Ch. Ghosh über den Gegenstand weniger wichtig sind. Auch sie lassen das Kohlrausch'sche Gesetz unerklärt. Überdies aber wird im Gegensatz zu Hertz der Mechanismus der Behinderung gar nicht diskutiert. Es wird nur der Ansatz gemacht, dass bei Vermehrung der Konzentration ein gewisser Teil der Ionen des vollkommen dissoziierten Elektrolyten als nicht mehr frei anzusehen sei. Dieser Teil wird berechnet unter angeblicher Anwendung des Boltzmann'schen Prinzips. Wir glauben nicht, dass dieses Prinzip hier in dem ihm zukommenden Sinne Verwendung gefunden hat.

---

<sup>5</sup>Annalen der Physik (4) 37, 1. 1912.

<sup>6</sup>Chem. Soc. Journal 113, 449, 627, 707, 790, 1918; Zeitschrift für physikalische Chemie 98, 211, 1921.

# Teil II.

## Ionenkräfte

### 1. Grundgleichung zur Bestimmung der Verteilungsfunktion

Ein Ion werde in der  $x$ -Richtung bewegt mit der konstanten Geschwindigkeit  $v$ . Die Ionenatmosphäre, welche sich um dieses Ion ausbildet, wird sich nicht mehr berechnen lassen nach dem Boltzmann-Maxwell'schen Prinzip, weil kein statischer Fall mehr vorliegt, und wir müssen etwas weiter zurückgreifen auf eine Bedingungsgleichung, welche die Verteilungsfunktion auch jetzt bestimmen kann. Das wird geleistet von der vervollständigten und geeignet interpretierten Gleichung für die Brown'sche Bewegung, wie sie von P. Debye in ähnlicher Weise z. B. zugrunde gelegt wurde zur Berechnung der anomalen Dipoldispersion.

Es sei in einem Raum mit dem Raumelement  $dS$  eine Verteilung von Teilchen mit der momentanen Verteilungsfunktion  $f$  vorhanden. Die im Raumelement  $dS$  somit vorhandene Teilchenzahl  $f dS$  wird sich dann aus zwei Gründen ändern.

Während einer kleinen Beobachtungszeit  $\tau$  werden sich die Teilchen gemäß einer gewissen Wahrscheinlichkeitsfunktion  $w$  infolge ihrer Wärmebewegung zerstreuen. Infolge dessen verliert das Element  $dS$  seine ganzen Teilchen  $f dS$  bis auf einen Betrag von kleinerer Größenordnung; es gewinnt aber aus jedem Element  $dS'$  dafür die Teilchenzahl

$$f' dS' w dS .$$

Die Gesamtzunahme der Teilchenzahl infolge der Wärmebewegung beträgt daher in der Zeit  $\tau$ , für welche die Wahrscheinlichkeitsfunktion  $w$  gebildet ist:

$$-f dS + dS \int f' w dS' .$$

Ist nun  $\tau$  genügend klein gewählt, so dass nur die nähere Umgebung von  $dS$  in Betracht kommt, dann kann nach dem Taylor'schen Lehrsatz

$$f' = f + \left( x \frac{\partial f}{\partial x} + \dots + \dots \right) + \frac{1}{2} \cdot \left( x^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \dots + \dots + 2xy \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + \dots \right)$$

gesetzt werden und es sind nur die Mittelwerte

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \int x w dS', \dots, \\ \overline{x^2} &= \int x^2 w dS', \dots, \\ \overline{xy} &= \int xy w dS' \dots \end{aligned}$$

zu bestimmen. Nun gilt

$$\begin{aligned} \bar{x} = \bar{y} = \bar{z} &= 0, \\ \overline{xy} = \overline{yz} = \overline{zx} &= 0, \\ \overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} &= s^2, \end{aligned}$$

wobei  $s^2$  vorläufig unbestimmt bleibt. Somit wird die gesuchte Zunahme der Teilchenzahl infolge der Wärmebewegung<sup>7</sup>

$$\frac{s^2}{2} \cdot \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \right) dS = \frac{s^2}{2} \operatorname{div} \operatorname{grad} f \cdot dS.$$

---

<sup>7</sup>In der Vektoranalysis sind drei Rechenoperationen von besonderer Bedeutung, weil sie Vektorfelder produzieren, die sich bei räumlicher Drehung des ursprünglichen Feldes mitdrehen.

- Gradient eines Skalarfeldes: Gibt die Richtung und Stärke des steilsten Anstiegs eines Skalarfeldes an. Der Gradient eines Skalarfeldes ist ein Vektorfeld.

Eine zweite Ursache für die Änderung der Teilchenzahl wird in der Wirkung vorhandener Kräfte zu suchen sein. Es sei angenommen, dass eine auf ein Teilchen wirkende Kraft  $\mathfrak{K}$  eine Geschwindigkeit  $v$  erzeugt, gemäß der Gleichung

$$\mathfrak{K} = \varrho \cdot v$$

so dass  $\varrho$  die dem Teilchen zukommende Reibungskonstante darstellt. Dann folgt in bekannter Weise für die durch die Wirkung von  $\mathfrak{K}$  hervorbrachte Vermehrung der Teilchenzahl

$$-\tau \operatorname{div} f \frac{\mathfrak{K}}{\varrho} \cdot dS .$$

Eine dritte Ursache für die Änderung der Teilchenzahl wird noch bestehen in der Bewegung der Flüssigkeit, in welcher die Teilchen suspendiert sind.

$$\operatorname{grad} \phi := \vec{\nabla} \phi = \begin{pmatrix} \frac{\partial \phi}{\partial x} \\ \frac{\partial \phi}{\partial y} \\ \frac{\partial \phi}{\partial z} \end{pmatrix} .$$

- Divergenz eines Vektorfeldes: Gibt die Tendenz eines Vektorfeldes an, von Punkten wegzufließen (gilt für positives Vorzeichen; bei negativem Vorzeichen umgekehrter Fall). Die Divergenz eines Vektorfeldes ist ein Skalarfeld. Und zwar folgt aus dem Gauß'schen Integralsatz, dass die Divergenz die lokale Quellendichte eines Vektorfeldes beschreibt.

$$\operatorname{div} \vec{F} := \vec{\nabla} \cdot \vec{F} = \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} .$$

- Rotation eines Vektorfeldes: Gibt die Tendenz eines Vektorfeldes an, um Punkte zu rotieren; die Rotation eines Vektorfeldes ist ein Vektorfeld von Pseudovektoren. Und zwar folgt aus dem Stokes'schen Integralsatz, dass die Rotation die lokale Wirbelndichte eines Vektorfeldes beschreibt.

$$\operatorname{rot} \vec{F} := \vec{\nabla} \times \vec{F} = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z} \\ \frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x} \\ \frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} \end{pmatrix} .$$

Indessen wird dieser Einfluss bei der Näherung, über die wir hier nicht hinausgehen wollen, außer Betracht fallen. Dementsprechend ergibt sich die gesamte Vermehrung der Teilchenzahl zu

$$\tau \frac{\partial f}{\partial t} dS = \frac{s^2}{2} \operatorname{div} \operatorname{grad} f \cdot dS - \tau \operatorname{div} \frac{f \mathfrak{K}}{\varrho} \cdot dS ,$$

d. h. die Verteilungsfunktion ist als Funktion der Zeit und der Lage zu bestimmen nach der Gleichung

$$\tau \frac{\partial f}{\partial t} = \operatorname{div} \left( \frac{s^2}{2} \operatorname{grad} f - f \frac{\mathfrak{K}}{\varrho} \tau \right) .$$

Aus der Tatsache, dass die Lösung dieser Gleichung im statischen Fall dem Boltzmann-Maxwell'schen Prinzip entsprechen muss, schließt man nun in seit Einstein bekannter Weise

$$\frac{s^2}{2\tau} = \frac{kT}{\varrho}$$

( $k$  = Boltzmann'sche Konstante). Damit nimmt dann die Grundgleichung die Form an

$$\varrho \frac{\partial f}{\partial t} = \operatorname{div} (kT \operatorname{grad} f - f \mathfrak{K}) . \quad (1)$$

## 2. Die allgemeinen Bedingungen zur Bestimmung der Ionenatmosphäre

In der Lösung seien Ionen vorhanden von den Sorten

$$1, \dots, i, \dots, s,$$

mit den Ladungen

$$e_1, \dots, e_i, \dots, e_s .$$



Ein bestimmtes Ion werde herausgegriffen und mit der Geschwindigkeit  $v$  in der  $x$ -Richtung zwangsweise bewegt. In einem Raumelement  $dS$  werden sich dann im Mittel die Ionenzahlen

$$n_1 dS, \dots, n_i dS, \dots, n_s dS,$$

vorfinden.

Die Lösung werde von einem Strom durchflossen, entstanden unter Einwirkung einer konstanten elektrischen Feldstärke  $\mathfrak{E}$ , welche ebenfalls in der  $x$ -Richtung gerichtet sein soll. An einem Ion der  $i$ -ten Sorte greift dann erstens eine Kraft

$$\mathfrak{K}' = c_i \mathfrak{E}$$

an.

Ähnlich wie früher im statischen Fall wird sich um das hervorgehobene Ion eine Verteilung von Ionen einstellen, so dass in der Nähe wenigstens die entgegengesetzt geladenen überwiegen. Die so ausgebildete Atmosphäre wird im Mittel zur Erzeugung eines elektrischen Potentials  $\psi$  Anlass geben und wenn wir aus ähnlichen Gründen wie im statischen Falle mit diesem mittleren Potential  $\psi$  rechnen, so ist eine zweite Kraft auf ein Ion von der Sorte  $i$  vorhanden vom Betrag

$$-e_i \text{grad } \psi .$$

Unter Benutzung der Grundgleichung (1) können wir nunmehr zur Bestimmung der Teilchenzahl  $n_i$ , die Gleichung ansetzen

$$\varrho_i \frac{\partial n_i}{\partial t} = \text{Div} (kT \text{Grad } n_i - n_i e_i \mathfrak{E} + n_i e_i \text{Grad } \psi) . \quad (2)$$

Dabei ist  $\varrho_i$  die Reibungskonstante für Teilchen der Sorte  $i$ , außerdem haben wir Div und Grad statt div und grad geschrieben, indem wir von nun an unterscheiden wollen zwischen einem raumfesten Koordinatensystem, das mit großen Buchstaben bezeichnet wird, und einem andern mit kleinen Buchstaben zu bezeichnenden, bewegten Koordinatensystem, das sich mit dem hervorgehobenen Ion mitbewegen soll. Von der Form (2) sind so viele Gleichungen vorhanden, als es Ionensorten gibt, sie würden zur Bestimmung

der  $n_i$ , d. h. der gesuchten Ionenverteilung ausreichen, wenn nicht das unbekannte Potential vorkommen würde. Nun muss aber  $\psi$  der Poisson'schen Gleichung genügen, wir können daher das System vollständig machen, indem wir noch diese Gleichung

$$\text{Div Grad } \psi = -\frac{4\pi}{\mathcal{D}} \sum_i n_i e_i \quad (2')$$

hinzufügen. Dabei bedeutet  $\mathcal{D}$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

Es ist von vornherein klar, dass die Teilchenzahlen  $n_i$ , sowie das Potential  $\psi$ , stationär sein werden in Bezug auf ein Koordinatensystem, welches sich mit dem hervorgehobenen Ion mitbewegt. Setzt man demnach

$$X - vt = x, \quad Y = y, \quad Z = z,$$

dann hängen die gesuchten Größen nur von  $x, y, z$  ab. Dementsprechend wird

$$\frac{\partial}{\partial t} = -v \frac{\partial}{\partial x}, \quad \text{Div} = \text{div}, \quad \text{Grad} = \text{grad},$$

und man erhält das System:

$$\left. \begin{array}{l} \dots\dots \\ -e_i v \frac{\partial n_i}{\partial x} = \text{div} (kT \text{ grad } n_i - n_i e_i \mathfrak{E} + n_i e_i \text{ grad } \psi) \\ \dots\dots \\ \text{div grad } \psi = -\frac{4\pi}{\mathcal{D}} \sum_i n_i e_i. \end{array} \right\} \quad (3)$$

### 3. Näherungen und ihre physikalische Bedeutung

Würde man in (3) die Geschwindigkeit  $v = 0$  setzen und ebenfalls  $\mathfrak{E}$  verschwinden lassen, so hätte man die Möglichkeit, den ersten  $s$  Gleichungen zu genügen durch den Ansatz

$$n_i = \text{const.} \cdot \exp \left\{ -\frac{e_i \psi}{kT} \right\} ;$$

denn sie würden dann die Form annehmen:

$$\text{div} (kT \text{ grad } n_i + n_i e_i \text{ grad } \psi) = 0 . \quad (4)$$

Das wäre dann, wie es unseren früheren Ausführungen entspricht, der Boltzmann-Maxwell'sche Ansatz. Nun haben wir aber ebenfalls früher nicht mit diesem ganzen Ansatz gerechnet, sondern haben die Exponentialfunktionen entwickelt und nur das erste Glied der Entwicklung beibehalten. Dieses Vorgehen kann unabhängig an Hand von (4) folgendermaßen begründet werden. In größerer Entfernung vom hervorgehobenen Ion wird  $n_i$  einem konstanten Wert  $\bar{n}_i$  zustreben, welcher mit der mittleren Dichte der Ionen  $i$ -ter Sorte in der Flüssigkeit identifiziert werden darf. Ist nun  $\text{grad } \psi$  genügend klein, und das wird umso mehr zu treffen, je verdünnter die Lösung ist, dann kann offenbar statt

$$n_i e_i \text{ grad } \psi$$

auch

$$\bar{n}_i e_i \text{ grad } \psi$$

geschrieben werden. Damit wird (4)

$$\text{div} (kT \text{ grad } n_i + \bar{n}_i e_i \text{ grad } \psi) = 0 ,$$

und kann befriedigt werden durch den Ansatz

$$n_i = \bar{n}_i - \frac{\bar{n}_i e_i}{kT} \psi . \quad (5)$$

Dieses aber ist nichts anderes als der Anfang der Entwicklung des Maxwell-Boltzmann'schen Ansatzes, welche allen Ausführungen im statischen Fall zugrunde lag. Wir bleiben daher in diesem Rahmen, wenn wir von nun an in den ersten  $s$  Gleichungen von (3) statt

$$-n_i e_i \mathfrak{E} + n_i e_i \text{ grad } \psi$$

nunmehr

$$-\bar{n}_i e_i \mathfrak{E} + \bar{n}_i e_i \text{grad } \psi$$

einsetzen. Dabei ist berechtigterweise die „äußere“ Feldstärke als mit  $\text{grad } \psi$  höchstens von derselben Größenordnung angenommen. Die so abgeänderten Gleichungen (3) für das bewegte Ion werden aber nun trotzdem nicht durch den Ansatz (5) befriedigt, weil ja eben durch die Bewegung eine Abweichung von der Maxwell-Boltzmann'schen Verteilung hervorgerufen werden muss. Wir machen deshalb den Ansatz

$$n_i = \bar{n}_i - \frac{\bar{n}_i e_i}{kT} \psi + \mu_i, \quad (6)$$

wobei durch  $\mu_i$  jene Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung gemessen wird. Es wird nicht nötig sein Glieder zu berücksichtigen, welche in  $v$  von höherer als erster Ordnung sind. Da aber  $\mu_i$  mit  $v$  verschwindet, können also z. B. Glieder von der Form  $v\mu_i$  unbedenklich vernachlässigt werden. Berücksichtigt man alle diese Umstände, dann kann man von (3) praktisch genügend genau zu dem folgenden System übergehen.

$$\left. \begin{array}{l} \dots\dots \\ \rho_i v \frac{\bar{n}_i e_i}{kT} \frac{\partial \psi}{\partial x} = \text{div} (kT \text{grad } \mu_i) = kT \text{div grad } \mu_i \\ \dots\dots \\ \text{div grad } \psi = \frac{4\pi}{\mathcal{D}kT} \sum_i \bar{n}_i e_i^2 \psi - \frac{4\pi}{\mathcal{D}} \sum_i \mu_i e_i, \end{array} \right\} \quad (7)$$

wenn man bedenkt, dass

$$\text{div } \mathfrak{E} = 0 \quad \text{und} \quad \sum_i \bar{n}_i e_i = 0.$$

Die Größe

$$\frac{4\pi}{\mathcal{D}kT} \sum_i \bar{n}_i e_i^2$$

trat schon im statischen Fall auf. Wir bezeichnen sie mit  $\kappa^2$ , was auch hier geschehen soll. Sie ist das Quadrat der reziproken Länge, welche ihrerseits die Dicke der Ionenatmosphäre misst. Wendet man nun die Operation

$$\Delta = \text{div grad}$$

auf die letzte Gleichung von (7) an, dann können die ersten  $s$  Gleichungen sofort benutzt werden, um die  $\mu_i$  zu eliminieren und man erhält

$$\Delta(\Delta\psi - \kappa^2\psi) = -\frac{4\pi}{\mathcal{D}kT} \frac{v}{kT} \sum_i \bar{n}_i e_i^2 \varrho_i \frac{\partial\psi}{\partial x}.$$

Wir führen nun eine mittlere Reibungskonstante  $\varrho$  ein durch den Ansatz

$$\varrho = \frac{\sum_i \bar{n}_i e_i^2 \varrho_i}{\sum_i \bar{n}_i e_i^2}, \quad (8)$$

und bezeichnen ferner die der Geschwindigkeit proportionale Größe  $\varrho v/kT$  mit

$$\frac{\varrho v}{kT} = \omega. \quad (9)$$

Mit diesen Abkürzungen wird die Potentialgleichung

$$\Delta(\Delta\psi - \kappa^2\psi) = -\kappa^2\omega \frac{\partial\psi}{\partial x}; \quad (10)$$

darin sind dann sowohl  $\kappa$  wie  $\omega$  Größen von der Dimension einer reziproken Länge. Es handelt sich jetzt noch allein darum, eine Lösung von (10) zu finden, welche den Bedingungen des Problems genügt.

## 4. Die Potentialverteilung um ein bewegtes Ion

Das Potential braucht mit Hilfe von (10) nicht genau bestimmt zu werden. Es genügt, die Lösung bis zur ersten Ordnung in  $v$ , d. h. in  $\omega$  auszuarbeiten. Man wird also das bekannte Verfahren anwenden, zunächst das rechte Glied gleich 0 zu setzen und  $\psi$  in nullter Näherung zu bestimmen. Daraufhin wird

man diesen Wert für  $\psi$  rechts eintragen und dann auf Grund dieser Gleichung  $\psi$  in erster Näherung berechnen.

Als nullte Näherung kommt natürlich das Potential

$$A \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

des statischen Falls in Betracht, wobei wir vorläufig den Wert der Konstanten  $A$  noch nicht eintragen, und  $r$  den Abstand vom hervorgehobenen Ion bedeutet. Somit ist für das bewegte Ion das Potential genügend genau bestimmt durch die Gleichung

$$\Delta(\Delta\psi - \kappa^2\psi) = -\kappa^2\omega \frac{\partial}{\partial x} \left( A \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right). \quad (10')$$

Man bemerke nun, dass der Definition nach

$$\Delta \left( A \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) = \kappa^2 \left( A \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right).$$

Eine spezielle Lösung von (10') erhält man also aus der Gleichung

$$\begin{aligned} \Delta\psi - \kappa^2\psi &= -\omega \frac{\partial}{\partial x} \left( A \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \\ &= -\omega \frac{d}{dr} \left( A \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \cos \vartheta, \end{aligned}$$

wenn der Winkel zwischen  $x$  und  $r$  mit  $\vartheta$  bezeichnet wird. Da weiter, wenn

$$\psi = R \cdot \cos \vartheta$$

gesetzt wird, die Beziehung gilt

$$\Delta\psi - \kappa^2\psi = \left( \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} - \kappa^2 R \right) \cos \vartheta,$$

so überzeugt man sich ohne Mühe, dass

$$R = -\frac{\omega A}{2} \cdot e^{-\kappa r}.$$

Die spezielle dem rechten Glied entsprechende Lösung ist also

$$\psi = -\frac{\omega A}{2} \cdot e^{-\kappa r} \cos \vartheta. \quad (11)$$

Dieser Lösung aber kann noch ein Ansatz hinzugefügt werden, welcher der Gleichung

$$\Delta(\Delta\psi - \kappa^2\psi) = 0$$

genügt Wir setzen auch diesen Teil  $\cos \vartheta$  proportional und erhalten

$$\psi = \left( A' \frac{d}{dr} \frac{e^{-\kappa r}}{r} + A'' \frac{d}{dr} \frac{e^{\kappa r}}{r} + \frac{B'}{r^2} + B'' r \right) \cos \vartheta. \quad (11')$$

In diesem Ausdruck dürfen aber offenbar diejenigen Glieder, welche im Unendlichen nicht verschwinden, nicht beibehalten werden. Es ist also

$$A'' = 0 \quad \text{und} \quad B'' = 0$$

zu setzen. So ergibt sich schließlich unter Benutzung von (11) und (11'):

$$\psi = A \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r} + \left( -\frac{\omega A}{2} e^{-\kappa r} + A' \frac{d}{dr} \frac{e^{-\kappa r}}{r} + \frac{B'}{r^2} \right) \cos \vartheta. \quad (12)$$

Es folgt nunmehr die Bestimmung der Konstanten. Untersucht man das durch die Bewegung hervorgerufene Zusatzpotential in der Nähe des Nullpunktes und entwickelt zu diesem Zweck nach Potenzen von  $r$ , so ergibt sich

$$\left[ (-A' + B') \cdot \frac{1}{r^2} + \frac{-\omega A + \kappa^2 A'}{2} + \left( \frac{\omega A}{2} - \frac{\kappa^2 A'}{3} \right) \cdot \kappa r + \dots \right] \cos \vartheta.$$

Wir wollen die Dimensionen des hervorgehobenen Ions als gegen  $1/\kappa$  vernachlässigbar klein ansehen. Damit geht Hand in Hand, dass wir uns, wie in der Einleitung hervorgehoben, beschränken auf die Grenzgesetze für große

Verdünnung. Das erste Glied in der eckigen Klammer muss dann verschwinden, so dass

$$B' = A', \quad (13)$$

denn sonst würde im Nullpunkt das hervorgehobene Ion als Träger eines festen Dipols auftreten, dessen Potential ja proportional  $\cos \vartheta / r^2$  ist. Aber auch das zweite Glied muss verschwinden, so dass

$$\kappa^2 A' = \omega A. \quad (14)$$

Berechnet man nämlich

$$\text{div grad} = \Delta$$

des Zusatzpotentials, so würde jenes Glied einen Betrag ergeben, welcher  $\cos \vartheta / r^2$  proportional ist; das aber würde gemäß der Poisson'schen Gleichung heißen, dass die Dichte der dem Zusatzpotential entsprechenden Elektrizitätsverteilung in der Nähe des hervorgehobenen Ions unendlich groß wäre. Da dieses nicht zulässig ist, so besteht auch (14) zu Recht. Ist die Ladung des hervorgehobenen Ions  $e_j$ , so hat die Konstante  $A$  den Wert

$$A = \frac{e_j}{\mathcal{D}}, \quad (15)$$

und wir erhalten zusammenfassend für das Potential des bewegten Ions

$$\psi = \frac{e_j}{\mathcal{D}} \frac{e^{-\kappa r}}{r} - \omega \frac{e_j}{\mathcal{D}} \cdot \left( \frac{e^{-\kappa r}}{2} - \frac{d}{d(\kappa r)} \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa r} - \frac{1}{\kappa^2 r^2} \right) \cos \vartheta. \quad (16)$$

## 5. Feld- und Ladungsverteilung um ein bewegtes Ion

Mit Hilfe der Poisson'schen Gleichung erhält man zunächst aus dem in (16) für das Potential angegebenen Wert die mittlere elektrische Dichte der Ionenatmosphäre. Man findet dafür den Ausdruck



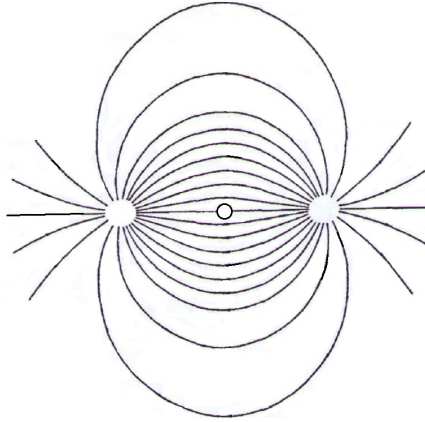


Abbildung 1: Kraftlinienbild

$$-\frac{e_j \kappa^3}{4\pi} \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa r} + \frac{\omega}{2} \frac{e_j \kappa^2}{4\pi} \cdot e^{-\kappa r} \cos \vartheta.$$

Das erste Glied entspricht dem statischen Fall ( $\omega = 0$ ) und gibt eine zentrisch-symmetrische Dichteverteilung mit einem Vorzeichen, welches der Ionenladung  $e_j$  durchweg entgegengesetzt ist. Das zweite Glied dagegen ergibt die Änderung, welche infolge der Bewegung auftritt. Vor dem Ion ( $\vartheta = 0$ ) ist die Ladungsdichte mit der des hervorgehobenen Ions gleichnamig, hinter dem Ion ( $\vartheta = \pi$ ) hat sie das entgegengesetzte Vorzeichen. Man sieht also schon hier in Übereinstimmung mit der qualitativen Überlegung unserer ersten Notiz, dass Kräfte auftreten müssen, welche bremsend wirken. Um eine Anschauung zu vermitteln, ist in Abbildung 1 ein Kraftlinienbild entworfen, welches die Kraftlinien zeigt, sowie sie durch den infolge der Bewegung entstandenen zusätzlichen Teil des Potentials hervorgerufen werden. Man sieht, wie in der Nähe des Nullpunktes, wo das Ion mit der Ladung  $e_j$  anzunehmen ist, jenes Zusatzfeld homogen wird. Man bestätigt das und findet zugleich den Wert der dort herrschenden zusätzlichen Feldstärke, indem man das Zusatzpotential nach Potenzen von  $r$  entwickelt. Für das Gesamtpotential  $\psi$  folgt so:

$$\psi = \frac{e_j e^{-\kappa r}}{\mathcal{D} r} + \frac{\omega \kappa e_j}{6 \mathcal{D}} r \cos \vartheta + \dots \quad (17)$$

In der Nähe des Nullpunkts ist also das Zusatzpotential gleich

$$\frac{\omega \kappa e_j}{6 \mathcal{D}} r \cos \vartheta = \frac{\omega \kappa e_j^2}{6 \mathcal{D}} \kappa$$

einer Feldstärke entsprechend vom Betrag

$$\mathfrak{E} = -\frac{\omega \kappa e_j}{6 \mathcal{D}}.$$

Die Kraft, welche also infolge der endlichen Relaxationszeit der Ionenatmosphäre auftritt, ist hiernach

$$e_j \mathfrak{E} = -\frac{\omega \kappa e_j^2}{6 \mathcal{D}}. \quad (18)$$

Sie ist erstens stets bremsend (wegen des negativen Vorzeichens) unabhängig vom Vorzeichen von  $e_j$ . Sie ist zweitens proportional der Geschwindigkeit  $v$  des bewegten Ions, denn  $\omega$  ist nach (9) eine Abkürzung für den Ausdruck

$$\omega = \frac{\varrho v}{kT}.$$

Sie wirkt infolgedessen wie eine gewöhnliche Reibungskraft. Die in der Definition von  $\omega$  vorkommende mittlere Reibungskonstante ist nach (8) definiert durch

$$\varrho = \frac{\sum_i \bar{n}_i e_i^2 \varrho_i}{\sum_i \bar{n}_i e_i^2};$$

hat man also z. B. leicht bewegliche Ionen ( $\varrho_i$  klein), so ist auch  $\varrho$  klein, und die zusätzliche Reibungskraft wird gering. Das entspricht der Erwartung, denn leicht bewegliche Ionen werden kürzere Zeit brauchen um die Ionenatmosphäre zu bilden, die Abweichungen von der statischen Potentialverteilung werden also geringer ausfallen. Die Dielektrizitätskonstante  $\mathcal{D}$  im Nenner von (18) misst schließlich in bekannter Weise die im elektrischen Medium auftretende Verminderung der Kraftwirkung zwischen den

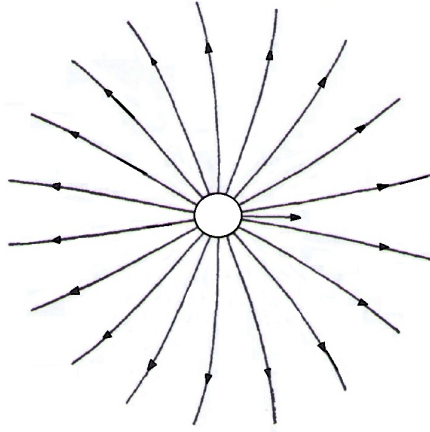


Abbildung 2: Kraftlinienverlauf des Gesamtfeldes um ein Ion

Ladungen. Die weitere Abbildung 2 dient zur Veranschaulichung des Kraftlinienverlaufs des Gesamtfeldes. Im statischen Fall würden die Kraftlinien radial und geradlinig vom Ion ausstrahlen. Die Bewegung bewirkt, dass sie eine Krümmung bekommen, als ob sie der Bewegung des Ions nur mit einer gewissen Verzögerung folgen können.

Um eine Orientierung über die Größe der durch die Bewegung hervorgerufenen zusätzlichen Reibungskraft zu gewinnen, seien alle  $\varrho_i$  untereinander gleich angenommen. Dann ist die gewöhnliche Reibungskraft, welche das Ion in reinem Wasser erfahren würde,  $\varrho v$ . Somit wird das Verhältnis der Zusatzkraft (18) zu dieser ursprünglichen Reibungskraft gleich

$$\frac{e_j^2 \kappa}{6 \mathcal{D} k T}.$$

Nimmt man ein einwertiges Ion an, so dass  $e_j = e = 4,77 \cdot 10^{-10}$  und setzt (bei  $0^\circ\text{C}$ )  $\mathcal{D} = 88,23$ ,  $T = 273$  und  $k = 1,346 \cdot 10^{-16}$ , so folgt für das Verhältnis

$$\frac{e_j^2 \kappa}{6 \mathcal{D} k T} = 1,17 \cdot 10^{-8} \kappa.$$

Für eine Lösung von einem ein-einwertigen Salz mit der Konzentration  $\gamma$  in Mol pro Liter fanden wir früher die reziproke Länge

$$\kappa = 0,326 \cdot 10^8 \sqrt{\gamma};$$

in diesem Fall wäre also

$$\frac{e_j^2 \kappa}{6 \mathcal{D} k T} = 0,382 \cdot \sqrt{\gamma}.$$

Man sieht demnach, dass die infolge der endlichen Relaxationszeit auftretenden Zusatzkräfte verglichen mit den gewöhnlichen Kräften der Ionenreibung schon bei verhältnismäßig kleinen Konzentrationen wesentlich werden.

## Teil III.

# Elektrophoretische Kräfte

## 6. Die Bewegungsgleichungen für das Lösungsmittel

Bekanntlich ist es mit gewisser Näherung gestattet, die Reibungskräfte, welche die Ionen bei ihrem Transport erfahren, so zu berechnen, als ob es kleine Kugeln wären, die sich in einer reibenden Flüssigkeit bewegen und dabei nach den makroskopischen Gesetzen der Hydrodynamik reibender Flüssigkeiten Strömungen erzeugen. Aus der auf diesem Wege berechneten Flüssigkeitsbewegung folgt dann das bekannte Stokes'sche Resultat, wonach die auftretende Reibungskraft gleich sei

$$6\pi\eta b v,$$

wenn  $\eta$  den Reibungskoeffizienten und  $b$  den Radius der bewegten Kugel bedeutet. An dem Bild der bewegten Kugel wollen wir anknüpfen, um festzustellen, ob und wie die Strömung der Flüssigkeit sich ändern wird, wenn

Ionenladungen in ihr vorhanden sind. Von Interesse ist also für uns weniger das absolute Stokes'sche Resultat, als vielmehr die Änderungen, die infolge der Anwesenheit der Ionen an ihm anzubringen sein werden. Man kann natürlich bei der Kleinheit der Ionen sehr im Zweifel sein, ob die auf den Grundgleichungen der Hydrodynamik aufgebaute Rechnung noch anwendbar ist. Es scheint uns aber, dass jenem Zweifel kein allzu großes Gewicht beigelegt werden darf, wenn auch von vornherein klar ist, dass die Radien, welche man einzuführen hat, nur der Größenordnung nach den wirklichen Dimensionen der Ionen entsprechen werden. Die Anwendbarkeit der nachfolgenden Rechnungsweise auf die Beweglichkeit von Kolloidteilchen und deren Beeinflussung durch zugesetzte Elektrolyte dagegen würde von einem solchen Einwand unberührt bleiben.

Das Ion mit der Ladung  $e_j$ , angesehen als Kugel vom Radius  $b$ , bewege sich in der  $x$ -Richtung eines Koordinatensystems mit der Geschwindigkeit  $v$ . Es wird seine Ionenatmosphäre mitnehmen, in der die Elektrizität im Mittel mit einer gewissen Dichte verteilt ist, welche aus einem Potential  $\psi$  ableitbar ist. Für dieses Potential machen wir den Ansatz

$$\psi = \frac{e_j}{\mathcal{D}} \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r}; \quad (19)$$

$\psi$  ist also der für den statischen Fall und in der Grenze für große Verdünnung früher angegebene, der Gleichung

$$\Delta\psi - \kappa^2\psi = 0 \quad (20)$$

genügende Ansatz. Die Bewegung des Ions mit der Geschwindigkeit  $v$  findet statt unter Einwirkung der den Strom erzeugenden elektrischen Feldstärke  $\mathfrak{E}$ , die nur in der  $x$ -Richtung eine Komponente, nämlich  $\mathfrak{E}_x = X$  haben soll. Der Unterschied gegen den Stokes'schen Fall beruht dann darauf, dass nunmehr in jedem Volumenelement der Flüssigkeit eine der Ionenatmosphäre entsprechende elektrische Ladung vorhanden ist, so dass die äußere Feldstärke  $\mathfrak{E}$  eine Volumenkraft erzeugt, welche das Strömungsbild abändern wird. Da die Ladung in der Atmosphäre dem Ion entgegengesetzt ist, folgt sofort, dass die Strömung sich so ändern wird, dass die Reibung vermehrt wird. Nach der Poisson'schen Gleichung ist die Dichte der Elektrizität

$$-\frac{\mathcal{D}}{4\pi}\Delta\psi,$$

so dass die Volumenkraft den Wert hat

$$\mathfrak{F} = -\frac{\mathcal{D}\mathfrak{E}}{4\pi}\Delta\psi = -\frac{\mathcal{D}\mathfrak{E}}{4\pi}\kappa^2\psi. \quad (21)$$

Im Abschnitt 1 wurde auseinandergesetzt, dass das Potential um das bewegte Ion nicht mehr genau durch (19) dargestellt wird. Wenn wir trotzdem mit (19) rechnen, so geschieht das, weil wir im Sinne der Einleitung nur den Grenzfall sehr verdünnter Lösungen betrachten. Aus demselben Grund ist es möglich, das Problem so zu zerlegen, wie das in den Teilen II und III geschieht. Genau genommen hätte man die Flüssigkeitsströmung (wie schon in Teil II angedeutet) bei der Bestimmung der Verteilungsfunktion, und die noch zu bestimmende Verteilungsfunktion, bzw. das Potential bei der Bestimmung der Flüssigkeitsströmung zu berücksichtigen. Dementsprechend bilden streng genommen die nachfolgenden Gleichungen mit den früheren ein System, das als Ganzes zu behandeln ist. Der Zerfall in zwei getrennte Systeme ist nur eine Folge unserer Beschränkung auf kleine Konzentrationen.

Es sei nun die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsströmung  $v$ , dann lauten nach Stokes die hydrodynamischen Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} v &= -\operatorname{grad} p + \mathfrak{F}, \\ \operatorname{div} v &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Wobei  $\mathfrak{F}$  nach (21) und (19) einzusetzen ist und  $p$  den Druck bedeutet.

Unser Ziel ist zunächst die Bestimmung der Flüssigkeitsgeschwindigkeit  $v$  als Funktion des Ortes, und zwar wollen wir das Problem lösen unter der Annahme, dass die Ionenkugel ruht und die Flüssigkeit in großer Entfernung eine Geschwindigkeit  $-v$  in der  $x$ -Richtung hat. Den wirklichen Fall bekommt man dann einfach durch Überlagerung einer konstanten Geschwindigkeit  $+v$  in der  $x$ -Richtung, wodurch aber die Strömung relativ zur Ionenkugel betrachtet keine Änderung erfährt. Nachdem die Geschwindigkeitsverteilung

bekannt ist, werden dann die Spannungen an der Oberfläche der Kugel gerechnet und aus diesen Spannungen auf die Kraft geschlossen, welche das Ion erfährt.

Man bemerkt, dass das ganze Problem ähnlich angesetzt ist, wie das von H. v. Helmholtz schon geschah, als er die Erscheinungen der Elektrophorese berechnete. Ein Unterschied besteht nur insofern, als wir die Konstitution der Ionenatmosphäre, die der Helmholtz'schen Doppelschicht entspricht, im Hinblick auf Dicke und Elektrizitätsverteilung durch das Potential  $\psi$  im Einzelnen bestimmen.

## 7. Allgemeine Form der Geschwindigkeits- und Druck-Verteilung

Bilden wir zunächst die div. der ersten Gleichung von (22), so folgt mit Rücksicht auf (21) und die über die Richtung von  $\mathfrak{F}$  gemachte Annahme

$$\Delta p = \operatorname{div} \mathfrak{F} = -\frac{\mathcal{D}X}{4\pi} \Delta \frac{\partial \psi}{\partial \kappa}. \quad (23)$$

Eine spezielle Lösung ist

$$p = -\frac{\mathcal{D}X}{4\pi} \frac{\partial \psi}{\partial x},$$

zu der noch eine beliebige Lösung von

$$\Delta p = 0$$

hinzuzufügen ist. Wir führen nunmehr Polarkoordinaten ein, gemäß nebenstehender Abbildung 3 und machen den Ansatz:

$$\left. \begin{aligned} p = & \left( A_0 + \frac{B_0}{r} \right) \\ & + \left( A_1 r + \frac{B_1}{r^2} - \frac{\mathcal{D}X}{4\pi} \frac{d\psi}{dr} \right) \cos \vartheta, \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

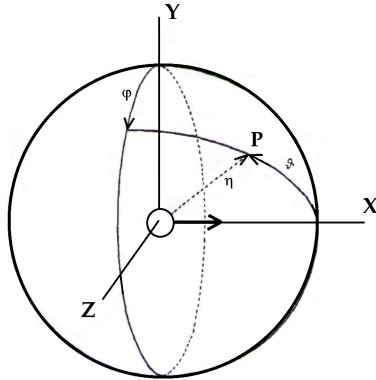


Abbildung 3: Polarkoordinaten

in welchem  $A_0, B_0, A_1, B_1$  beliebige Konstanten darstellen und

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{d\psi}{dr} \cos \vartheta$$

gesetzt wurde. Nunmehr bilden wir die rot. der ersten Gleichung von (22) und richten zunächst unser Augenmerk auf die Wirbelstärke

$$w = \text{rot } v. \quad (25)$$

Wir erhalten zur Bestimmung von  $w$ :

$$\eta \text{ rot rot } w = \text{rot } \mathfrak{F}. \quad (26)$$

Den Voraussetzungen des Problems entsprechend ist die Strömung in jeder Meridianebene, welche durch die  $x$ -Achse hindurchgeht, die gleiche. Es ist also  $v_r$  und  $v_\vartheta$  vorhanden, während  $v_\varphi = 0$  ist. Da aber allgemein die 3 Komponenten von  $w$  in der  $r$ -,  $\vartheta$ - und  $\varphi$ -Richtung nach (25) explizite zu bestimmen sind mittels der Gleichungen



$$\begin{aligned}
w_r &= \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta v_\varphi - \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} v_\vartheta, \\
w_\vartheta &= \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} v_r - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r v_\varphi, \\
w_\varphi &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r v_\vartheta - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} v_r,
\end{aligned}$$

so gibt es nur eine Komponente von  $w$  in der  $\varphi$ -Richtung (die Wirbellinien bilden Kreise um die  $x$ -Achse), d. h.

$$w_r = 0, \quad w_\vartheta = 0, \quad w_\varphi = w_\varphi.$$

Nun ist aus dem Vektor  $w$  der Vektor  $\text{rot rot } w$  zu bilden, und dieser hat, wie man sich leicht überzeugt, wieder nur eine  $\varphi$ -Komponente, die sich ergibt zu

$$\begin{aligned}
(\text{rot rot } w)_\varphi &= -\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r w_\varphi \\
&\quad - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta w_\varphi.
\end{aligned}$$

Ähnlich hat, da  $\mathfrak{F}$  in der  $X$ -Richtung gerichtet ist, auch  $\text{rot } \mathfrak{F}$  nur eine  $\varphi$ -Komponente vom Betrag

$$\text{rot}_\varphi \mathfrak{F} = -\kappa^2 \frac{\mathcal{D}X}{4\pi} \sin \vartheta \frac{d\psi}{dr}.$$

Die einzig vorhandene  $\varphi$ -Komponente der Wirbelstärke  $w$  muss also der Gleichung genügen

$$\begin{aligned}
\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r w_\varphi + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta w_\varphi \\
= -\kappa^2 \frac{\mathcal{D}X}{4\pi\eta} \sin \vartheta \frac{d\psi}{dr}.
\end{aligned} \tag{27}$$

Setzt man nun  $w_\varphi$  proportional  $\sin \vartheta$  und beachtet die Differentialgleichung, der  $\psi$  genügt, so erhält man ohne weiteres die Lösung

$$w_\varphi = \left( C_1 r + \frac{D_1}{r^2} - \frac{\mathcal{D}X}{4\pi\eta} \frac{d\psi}{dr} \right) \sin \vartheta, \quad (28)$$

wobei  $C_1$  und  $D_1$  noch zu bestimmende Konstanten bedeuten.

Die beiden Resultate (24) für den Druck und (28) für die Wirbelstärke sind erhalten worden an Hand der Grundgleichungen (22), nachdem diese in geeigneter Weise (durch div- und rot-Bildung) differenziert wurden. Es müssen daher nunmehr  $w_\varphi$  und  $p$  in die undifferenzierte Grundgleichung eingetragen werden, um zu sehen, ob die Angaben miteinander verträglich sind, bzw. welche Beziehungen zwischen den Konstanten  $A_0, B_0, A_1, B_1, C_1, D_1$  bestehen müssen, damit das der Fall ist.

Die Gleichung

$$\begin{aligned} \eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} v &= -\operatorname{grad} p + \tilde{\mathfrak{F}} \\ &= -\operatorname{grad} p - \frac{\mathcal{D}\mathfrak{E}}{4\pi} \kappa^2 \psi \end{aligned}$$

zerfällt in 3 Komponentengleichungen für die  $r$ -, die  $\vartheta$ -, und die  $\varphi$ -Richtung. Man stellt fest, dass die dritte auf die  $\varphi$ -Richtung sich beziehende Gleichung die Form  $0 = 0$  annimmt, dem Umstand entsprechend, dass  $\mathfrak{E}$  nur die Komponenten  $\mathfrak{E}_r$  und  $\mathfrak{E}_\vartheta$  besitzt. Die zwei ersten Gleichungen lauten

$$\left. \begin{aligned}
& \left( 2\eta C_1 + 2\eta \frac{D_1}{r^3} - \frac{\mathcal{D}X}{4\pi} \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} \right) \cos \vartheta \\
& = \frac{B_0}{r^2} + \left( -A_1 + \frac{2B_1}{r^3} \right. \\
& \quad \left. + \frac{\mathcal{D}X}{4\pi} \frac{d^2\psi}{dr^2} \right) \cos \vartheta - \frac{\mathcal{D}X}{4\pi} \kappa^2 \psi \cos \vartheta, \\
& \left( -2\eta C_1 + \eta \frac{D_1}{r^3} + \frac{\mathcal{D}X}{4\pi} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \frac{d\psi}{dr} \right) \sin \vartheta \\
& = \left( A_1 + \frac{B_1}{r^3} - \frac{\mathcal{D}X}{4\pi} \frac{1}{r} \frac{d\psi}{dr} \right) \sin \vartheta \\
& \quad + \frac{\mathcal{D}X}{4\pi} \kappa^2 \psi \sin \vartheta.
\end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Man schließt also

$$B_0 = 0, \quad A_1 + 2\eta C_1 = 0, \quad B_1 - \eta D_1 = 0,$$

oder

$$B_0 = 0, \quad C_1 = -\frac{A_1}{2\eta}, \quad D_1 = \frac{B_1}{\eta}, \quad (30)$$

während die mit  $X$  behafteten Glieder sich in der Tat gegenseitig fortheben mit Rücksicht auf die für  $\psi$  geltende Differentialgleichung. Zusammenfassend wird also nach (24) und (28) unter Benutzung von (30)

$$\left. \begin{aligned}
p &= A_0 + \left( A_1 r + \frac{B_1}{r^2} - \frac{\mathcal{D}X}{4\pi} \frac{d\psi}{dr} \right) \cos \vartheta, \\
w_r &= 0, \\
w_\vartheta &= 0, \\
w_\varphi &= \left( -\frac{A_1}{2\eta} r + \frac{B_1}{\eta} \frac{1}{r^2} - \frac{\mathcal{D}X}{4\pi\eta} \frac{d\psi}{dr} \right) \sin \vartheta.
\end{aligned} \right\} \quad (31)$$

Es erübrigt nun noch von dem für die Wirbelstärke  $w = \text{rot } v$  erhaltenen Ausdruck auf die Geschwindigkeit  $v$  selber zurückzuschließen, natürlich unter Berücksichtigung der Inkompressibilitätsbedingung  $\text{div } v = 0$ . Explizit lauten die beiden in Betracht kommenden Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} w_\varphi = \text{rot}_\varphi v &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r v_\theta - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} v_r \\ &= \left( -\frac{A_1}{2\eta} r + \frac{B_1}{\eta} \frac{1}{r^2} - \frac{\mathcal{D}X}{4\pi\eta} \frac{d\psi}{dr} \right) \sin \vartheta, \\ \text{div } v &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 v_r + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta v_\theta = 0. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Setzt man nunmehr

$$v_r = R_1 \cos \vartheta, \quad v_\theta = R_2 \sin \vartheta, \quad (33)$$

wobei  $R_1$  und  $R_2$  zwei noch zu bestimmende Funktionen von  $r$  allein bedeuten, dann kommt statt (32)

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} r R_2 + \frac{R_1}{r} &= -\frac{A_1}{2\eta} r + \frac{B_1}{\eta} \frac{1}{r^2} - \frac{\mathcal{D}X}{4\pi\eta} \frac{d\psi}{dr}, \\ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 R_1 + 2 \frac{R_2}{r} &= 0. \end{aligned} \right\}$$

Indem man aber  $r^2 R_1$  und  $r R_2$  als gesuchte Funktionen ansieht, kann man dieses System auch durch das Folgende ersetzen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2}{dr^2} (r^2 R_1) - \frac{2}{r^2} (r^2 R_1) \\ = \frac{A_1}{\eta} r^2 - \frac{2B_1}{\eta} \frac{1}{r} + \frac{\mathcal{D}X}{2\pi\eta} r \frac{d\psi}{dr}, \\ (r R_2) + \frac{1}{2} \frac{d}{dr} (r^2 R_1) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Die dem rechten Glied entsprechende Lösung der ersten Gleichung von (33) hat die Form

$$r^2 R_1 = \frac{A_1}{\eta} \frac{r^4}{10} + \frac{B_1}{\eta} r + \frac{\mathcal{D}X}{2\pi\eta\kappa^2} r \frac{d\psi}{dr},$$

die Richtigkeit des letzten mit  $X$  proportionalen Gliedes folgt ohne Mühe mit Rücksicht auf die Differentialgleichung, welche  $\psi$  befriedigt. Zu diesem Resultat kann noch eine Lösung der homogenen Gleichung hinzugefügt werden, so dass man im Ganzen erhält:

$$r^2 R_1 = \frac{A_1}{\eta} \frac{r^4}{10} + \frac{B_1}{\eta} r + A_3 r^2 + B_3 \frac{1}{r} + \frac{\mathcal{D}X}{2\pi\eta\kappa^2} r \frac{d\psi}{dr}$$

unter Einführung der zwei neuen Konstanten  $A_3$  und  $B_3$ . Die zweite Gleichung von (33) liefert sofort

$$r R_2 = -\frac{A_1}{2\eta} \frac{2}{5} r^3 - \frac{B_1}{2\eta} - A_3 r + \frac{B_3}{2} \frac{1}{r^2} - \frac{\mathcal{D}X}{4\pi\eta\kappa^2} \frac{d}{dr} r \frac{d\psi}{dr}.$$

Berücksichtigt man nun die Formulierung des Ansatzes (33) und entnimmt  $p$  aus (31), so hat sich schließlich folgende, den hydrodynamischen Gleichungen genügende Geschwindigkeits- und Druckverteilung ergeben

$$\left. \begin{aligned}
 v_r &= \left[ \frac{A_1}{\eta} \frac{r^2}{10} + \frac{B_1}{\eta} \frac{1}{r} + A_3 \right. \\
 &\quad \left. + B_3 \frac{1}{r^3} + \frac{\mathcal{D}X}{2\pi\eta\kappa^2} \frac{1}{r} \frac{d\varphi}{dr} \right] \cos \vartheta, \\
 v_\vartheta &= \left[ -\frac{A_1}{\eta} \frac{r^2}{5} - \frac{B_1}{2\eta} \frac{1}{r} - A_3 \right. \\
 &\quad \left. + \frac{B_3}{2} \frac{1}{r^3} - \frac{\mathcal{D}X}{2\pi\eta\kappa^2} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \frac{d\varphi}{dr} \right] \sin \vartheta, \\
 v_\varphi &= 0, \\
 p &= A_0 + \left[ A_1 r + \frac{B_1}{r^2} - \frac{\mathcal{D}X}{4\pi} \frac{d\psi}{dr} \right] \cos \vartheta.
 \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

## 8. Erfüllung der Grenzbedingungen. Übertragene Gesamtkraft

Unserer Annahme nach soll die Geschwindigkeit in großer Entfernung parallel der  $x$ -Achse gerichtet sein und den Betrag  $-v$  haben. Das bedeutet, dass  $v_r$  und  $v_\vartheta$  sich asymptotisch ergeben sollen zu

$$v_r = -v \cos \vartheta, \quad v_\vartheta = v \sin \vartheta.$$

Der Vergleich mit (35) zeigt, dass demnach

$$A_1 = 0 \quad \text{und} \quad A_3 = -v$$

zu setzen ist. Nunmehr sind, abgesehen von  $A_0$ , einer Konstanten, die nur für die absolute Bestimmung des Druckes maßgebend ist und deshalb ohne Beschränkung gleich 0 gesetzt werden darf, noch  $B_1$  und  $B_3$  beliebig wählbar. Sie werden bestimmt durch die Bedingung, dass an der Kugeloberfläche (Radius  $b$ ) sowohl  $v_r$ , wie  $v_\vartheta$  verschwinden müssen und ergeben sich also aus den beiden Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} & \frac{B_1}{\eta} \frac{2}{b} + B_3 \left( \frac{2}{b} \right)^3 \\ & = v - \frac{\mathcal{D}X}{2\pi\eta\kappa^2} \left( \frac{1}{r} \frac{d\psi}{dr} \right)_{r=b}, \\ & \frac{B_1}{\eta} \frac{2}{b} - B_3 \left( \frac{2}{b} \right)^3 \\ & = 2v - \frac{\mathcal{D}X}{2\pi\eta\kappa^2} \left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \frac{d\psi}{dr} \right)_{r=b}. \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

Man findet unter Berücksichtigung der Differentialgleichung für  $\psi$

$$\left. \begin{aligned} & \frac{B_1}{\eta} \frac{2}{b} = +\frac{3}{2}v - \frac{\mathcal{D}X}{4\pi\eta} (\psi)_{r=b} \\ & B_3 \left( \frac{2}{b} \right)^3 = -\frac{1}{2}v + \frac{\mathcal{D}X}{4\pi\eta} \left( \frac{d^2\psi}{d(\kappa r)^2} \right)_{r=b} \end{aligned} \right\} \quad (36')$$

Damit sind die gesamten verfügbaren Konstanten bestimmt, und es können nunmehr die Spannungen berechnet werden, welche durch irgendein Flächenelement hindurch übertragen werden. Die auf die Kugel übertragene Kraft wird in der  $x$ -Richtung gerichtet sein, sie wird übertragen durch die Oberflächenelemente der Kugel, deren Normale stets  $r$  ist. Wir suchen deshalb die Spannungskomponenten, welche nach der üblichen Bezeichnungsweise mit  $p_{rx}$  bezeichnet werden.

Es ist

$$p_{rx} = p_{xx} \frac{x}{r} + p_{yx} \frac{y}{r} + p_{zx} \frac{z}{r};$$

weiter ist

$$\begin{aligned}
 p_{xx} &= -p + 2\eta \frac{\partial v_x}{\partial x}, \\
 p_{yx} &= \eta \left( \frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} \right), \\
 p_{zx} &= \eta \left( \frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \right),
 \end{aligned}$$

und schließlich

$$\begin{aligned}
 v_x &= v_r \cos \vartheta - v_\theta \sin \vartheta, \\
 v_y &= (v_r \sin \vartheta + v_\theta \cos \vartheta) \cos \varphi, \\
 v_z &= (v_r \sin \vartheta + v_\theta \cos \vartheta) \sin \varphi.
 \end{aligned}$$

Man kann also mit Hilfe einer etwas längeren aber elementaren Rechnung  $p_{rx}$  auf Grund der in (35) für  $v$  und  $p$  angegebenen Ausdrücke bestimmen. So ergibt sich mit  $A_0 = 0$  und Mitbenutzung der Differentialgleichung für  $\psi$ :

$$p_{rx} = \left[ \left( B_3 \frac{3}{r^4} + \frac{\mathcal{D}X}{4\pi\eta\kappa^2} \frac{d^3\psi}{dr^3} \right) - \left( \frac{B_1}{\eta} \frac{3}{r^2} + B_3 \frac{9}{r^4} - \frac{6\mathcal{D}X}{4\pi\eta\kappa^2} \left( \frac{1}{r} \frac{d^2\psi}{dr^2} - \frac{1}{r^2} \frac{d\psi}{dr} \right) \right) \cos^2 \vartheta \right]. \quad (37)$$

Die auf eine Kugel vom Radius  $r$  übertragene Kraft in der  $x$ -Richtung folgt durch Integration von  $p_{rx}$  über die Kugeloberfläche mit dem Flächenelement  $d\sigma$  und liefert

$$\int p_{rx} d\sigma = 4\pi\eta \cdot \left[ -\frac{B_1}{\eta} + \frac{\mathcal{D}X}{4\pi\eta} r^2 \frac{d\psi}{dr} \right]. \quad (38)$$



Jetzt kann der Wert der Konstanten  $B_1$  aus (36') eingetragen und  $r = b$  gesetzt werden. Man findet so

$$\int p_{rx} d\sigma = -6\pi\eta vb + \mathcal{D}Xb \cdot \left[ \frac{d}{dr} (r\psi) \right]_{r=b}. \quad (38')$$

Schließlich kann nun noch der früher bestimmte Ausdruck für das Potential  $\psi$  um ein Ion mit der Ladung  $e_j$ :

$$\psi = \frac{e_j}{\mathcal{D}} \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r},$$

welcher für kleine Konzentrationen richtig ist, benutzt werden zur endgültigen Ausrechnung. So ergibt sich für die auf das Ion vom Radius  $b$  in der  $x$ -Richtung übertragene Kraft  $K_x$ :

$$K_x = -6\pi\eta vb - e_j X \kappa b. \quad (39)$$

Man sieht somit, wie zu der Stokes'schen Kraft

$$6\pi\eta vb$$

eine von der Elektrophorese herrührende Zusatzkraft auftritt, welche mit zunehmendem  $\kappa$ , d. h. zunehmender Konzentration ebenfalls zunimmt. Das Verhältnis dieser Zusatzkraft zu der im reinen Lösungsmittel an dem Ion angreifenden Kraft  $e_j X$  beträgt

$$\kappa b,$$

ist also gleich dem Verhältnis vom Ionenradius zur mittleren Dicke der Ionenatmosphäre. Für eine wässrige Lösung von einem ein-einwertigen Salz z. B. fanden wir früher

$$\kappa = 0,326 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{\gamma},$$

wobei  $\gamma$  die Konzentration in Mol pro Liter ist, somit kann in diesem Fall jenes Verhältnis berechnet werden zu

$$\kappa b = 0,326 \cdot 10^8 b \cdot \sqrt{\gamma},$$

und da  $b$  von der Ordnung  $10^{-8}$  cm ist, so sieht man, dass auch die elektrophoretischen Kräfte, wie die früheren Ionenkräfte schon bei kleinen Konzentrationen ins Gewicht fallen. In dem Umstand, dass beide Kräfte der zweiten Wurzel aus der Konzentration proportional sind (sofern man sich auf den Grenzfall kleiner Konzentrationen beschränkt) hat man den Grund zu sehen, warum auch bei der Leitfähigkeit jene zweite Wurzel eine Rolle spielt. Dass aber die Kräfte jene Proportionalität zeigen, beruht darauf, dass die Dicke der Ionenatmosphäre der zweiten Wurzel aus der Konzentration umgekehrt proportional ist und dieses schließlich war eine Folge des quadratischen Abstandsgesetzes von Coulomb, das die gegenseitige Kraftwirkung der Ionen regelt.

## Teil IV.

# Leitfähigkeit

### 9. Der Leitfähigkeitskoeffizient

Die äußere Feldstärke  $X$  wirke in der  $x$ -Richtung auf ein Ion mit der Ladung  $e_j$ . Dieses ist enthalten in einer Lösung, in welcher jedes  $\text{cm}^3$

$$n_1, \dots, n_i, \dots, n_s,$$

Ionen<sup>8</sup> enthält mit den Ladungen

$$e_1, \dots, e_i, \dots, e_s.$$

Infolge der endlichen Relaxationszeit, welche die bei dem Transport des Ions stets neu zu bildende Ionenatmosphäre beansprucht, kommt zu der Kraft  $e_j X$  nach (18) der Betrag

---

<sup>8</sup>Im Teil II haben wir dieselben Größen mit  $\bar{n}_i$  bezeichnet, im Folgenden können wir aber ohne Zweideutigkeit den Strich fortlassen.

$$-\frac{\omega_{j\kappa}}{6} \cdot \frac{e_j^2}{\mathcal{D}}$$

hinzu. Die Gesamtkraft

$$e_j X - \frac{\omega_{j\kappa}}{6} \cdot \frac{e_j^2}{\mathcal{D}} \quad (40)$$

sucht das Ion in Bewegung zu setzen und verursacht eine solche Geschwindigkeit, dass der gesamten Reibungskraft das Gleichgewicht gehalten wird. Die gesamte Reibungskraft aber ist infolge elektrophoretischer Wirkungen größer als die nach der Stokes'schen Formel zu berechnende, und zwar ist sie nach (39) gleich

$$-6\pi\eta v_j b_j - e_j X \kappa b_j, \quad (41)$$

wenn die Geschwindigkeit des Ions jetzt mit  $v_j$  und sein Radius mit  $b_j$  bezeichnet wird. Sie bestimmt sich aus der Bedingung, dass die Gesamtkraft Null ist, d. h. also aus der Gleichung

$$e_j X - \frac{\omega_{j\kappa}}{6} \cdot \frac{e_j^2}{\mathcal{D}} - 6\pi\eta v_j b_j - e_j X \kappa b_j = 0. \quad (42)$$

Dabei ist nach Teil II die Größe  $\omega_j$  eine Abkürzung für

$$\omega_j = \frac{\varrho v_j}{kT},$$

es ist weiter die mittlere Reibungskonstante  $\varrho$  aus den einzelnen Reibungskonstanten  $\varrho_i$  zusammengesetzt nach der Formel

$$\begin{aligned} \varrho &= \frac{\sum_i \bar{n}_i e_i^2 \varrho_i}{\sum_i \bar{n}_i e_i^2} \\ &= \frac{\sum_i n_i e_i^2 \varrho_i}{\sum_i n_i e_i^2}, \end{aligned} \quad (43)$$

während schließlich  $\kappa$  die frühere Bedeutung hat, wonach

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\mathcal{D}kT} \sum_i n_i e_i^2. \quad (44)$$

Für unendlich kleine Konzentration wird  $\kappa = 0$ , dann wäre also

$$e_j X - 6\pi\eta v_j b_j = 0,$$

so dass die Geschwindigkeit zu berechnen ist nach der üblichen Gleichung, in der wegen der eingeführten Bedeutung von  $\varrho_j$

$$6\pi\eta b_j = \varrho_j$$

gesetzt werden kann. Berücksichtigt man dies, so folgt aus (42) in zweiter Näherung, d. h. für endliche Konzentrationen

$$v_j = \frac{e_j X}{\varrho_j} \cdot \left[ 1 - \frac{\varrho}{\varrho_j} \cdot \frac{e_j^2 \kappa}{6\mathcal{D}kT} - b_j \kappa \right]. \quad (45)$$

Nun ist aber bekanntlich die spezifische Leitfähigkeit  $\lambda$  (im elektrostatischen System) bestimmt durch die Formel

$$\lambda = \frac{1}{X} \cdot \sum_j n_j e_j v_j,$$

unter Benutzung von (45) folgt also:

$$\lambda = \sum_j \frac{n_j e_j^2}{\varrho_j} - \kappa \cdot \left[ \sum_j \frac{n_j e_j^4}{6\mathcal{D}kT} \frac{\varrho}{\varrho_j^2} + \sum_j \frac{n_j e_j^3}{\varrho_j} b_j \right]. \quad (46)$$

Die spezifische Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung sei  $\lambda_0$  genannt, dann ist

$$\lambda_0 = \sum_j \frac{n_j e_j^2}{\varrho_j}.$$

Weiter werde der Leitfähigkeitskoeffizient  $f_\lambda$  definiert durch den Ansatz

$$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0} = f_\lambda,$$

so dass er wie üblich die relative Änderung der Leitfähigkeit bei zunehmender Konzentration misst. Berücksichtigt man dann die Definitionsgleichungen (43) und (44) für das mittlere  $\varrho$  und für  $\kappa$  und schreibt für den Summationsindex durchweg  $i$  statt  $j$ , dann folgt

$$1 - f_\lambda = \sqrt{\frac{4\pi}{\mathcal{D}kT} \sum_i n_i e_i^2} \cdot \left[ \frac{\sum_i n_i e_i^2 \varrho_i}{\sum_i n_i e_i^2} \cdot \frac{\sum_i \frac{n_i e_i^4}{6\mathcal{D}kT} \frac{1}{\varrho_i^2}}{\sum_i \frac{n_i e_i^2}{\varrho_i}} + \frac{\sum_i \frac{n_i e_i^2}{\varrho_i} b_i}{\sum_i \frac{n_i e_i^2}{\varrho_i}} \right]. \quad (47)$$

In (47) ist noch keine Voraussetzung gemacht über die besondere Art der gelösten Stoffe, die Formel ist also z. B. auch auf Gemische anwendbar. Nun liegt aber vielfach der Fall vor, dass von einem einzelnen Salz  $n$  Moleküle im ccm gelöst sind. Wenn weiter jedes dieser Moleküle zerfällt in

$$\nu_1, \dots, \nu_i, \dots, \nu_s,$$

Ionen mit den Wertigkeiten

$$z_1, \dots, z_i, \dots, z_s,$$

und die Ladung eines Elektrons mit  $\varepsilon$  bezeichnet wird, so nimmt in diesem Spezialfall (47) die Form an

$$1 - f_\lambda = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{\mathcal{D}kT} \nu n} \cdot \left[ \frac{\varepsilon^2}{6\mathcal{D}kT} w_1 + b w_2 \right]. \quad (48)$$

Dabei ist

$$\nu = \sum_i \nu_i \quad (48')$$

gesetzt, bedeutet also die Gesamtzahl der Ionen, in welche ein Molekül zerfällt, während  $w_1$  und  $w_2$  Zahlen sind, welche wir als Wertigkeitsfaktoren bezeichnen wollen, definiert durch die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} w_1 &= \frac{\sum_i v_i z_i^2 \varrho_i}{\sqrt{\nu \sum_i v_i z_i^2}} \cdot \frac{\sum_i \frac{v_i z_i^4}{\varrho_i^2}}{\sum_i \frac{v_i z_i^2}{\varrho_i}}, \\ w_2 &= \sqrt{\frac{v_i z_i^2}{\nu}}. \end{aligned} \right\} \quad (48'')$$

Außerdem ist an Stelle der Ionendurchmesser  $b_i$  ein mittlerer Durchmesser  $b$  eingeführt mittels der Definitionsformel

$$b = \frac{\sum_i \frac{v_i z_i^2}{\varrho_i} b_i}{\sum_i \frac{v_i z_i^2}{\varrho_i}} \quad (48''')$$

## 10. Diskussion des Leitfähigkeitskoeffizienten

Nach (48) ist  $1 - f_\lambda$  proportional  $\sqrt{n}$ , d. h. proportional der zweiten Wurzel aus der Konzentration. Die Theorie bestätigt also das schon in der Einleitung hervorgehobene Kohlrausch'sche Gesetz.

Zweitens zeigt (48), dass  $1 - f_\lambda$  mit der Dielektrizitätskonstante  $\mathcal{D}$  des Lösungsmittels verknüpft ist. Die Abhängigkeit ist keine ganz einfache, da der Ausdruck von  $1 - f_\lambda$  sich aus zwei Summanden zusammensetzt, von denen der eine proportional  $\mathcal{D}^{-3/2}$  und der andere proportional  $\mathcal{D}^{-1/2}$  ist. Hier können wir nur feststellen, dass die Theorie bei gegebener Konzentration umso größere Abweichungen von der Grenzleitfähigkeit verlangt, je kleiner die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. Das aber steht qualitativ in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund von Walden, dessen Regel aber erst im Teil V eingehender besprochen wird.

Hat man wässrige Lösungen und bezieht sich auf 18 °C, dann ist nach der Drude'schen Formel allgemein ( $t$  = Temperatur °C)

$$\mathcal{D} = 88,23 - 0,4044 t + 0,001035 t^2,$$

aus welcher für 18 °C folgt

$$\mathcal{D} = 81,29.$$

Setzt man weiter  $\varepsilon = 4,77 \cdot 10^{-10}$ ,  $k = 1,346 \cdot 10^{-16}$ ,  $T = 291$ , und nennt man die Konzentration des Salzes in Mol/Liter  $\gamma$ , so dass

$$n = 6,06 \cdot 10^{20} \gamma$$

dann können die Faktoren in (48) berechnet werden und man erhält für wässrige Lösungen:

$$1 - f_\lambda = \left[ 0,278 w_1 + 0,233 \cdot 10^8 b w_2 \right] \cdot \sqrt{v\gamma}. \quad (49)$$

Es ist nun interessant, den Leitfähigkeitskoeffizienten  $f_\lambda$  zu vergleichen mit dem früher gefundenen osmotischen Koeffizienten  $f_0$ . Bezogen auf Wasser von 18 °C findet man nach den früheren Angaben

$$1 - f_0 = 0,278 w \cdot \sqrt{v\gamma}, \quad (50)$$

wobei der für den osmotischen Koeffizienten maßgebende Wertigkeitsfaktor sich ergab zu

$$w = \left( \frac{\sum_i v_i z_i^2}{\nu} \right)^{3/2}. \quad (50')$$

Man sieht also, dass tatsächlich zwischen  $f_\lambda$  und  $f_0$  ein Zusammenhang besteht, aber derselbe ist nicht einfach und vor allem besteht keine Möglichkeit aus  $f_\lambda$  anders als der Größenordnung nach auf  $f_0$  zu schließen. Die zwei Gründe, welche das verhindern, bestehen darin, dass erstens der Wertigkeitsfaktor  $w$  in  $f_0$  tatsächlich mit Hilfe der Wertigkeiten allein bestimmt werden kann, während der Wertigkeitsfaktor  $w_1$  in  $f_\lambda$  nach (48'') noch die Verhältnisse der Beweglichkeiten enthält. Zweitens ist, wie z. B. (49) zeigt, zur Berechnung von  $f_\lambda$  noch die Kenntnis des mittleren Ionendurchmessers  $b$

Salztypus	$w_2$
KCl	$\sqrt{1} = 1$
$K_2SO_4$	$\sqrt{2} = 1,414$
$MgSO_4$	$\sqrt{4} = 2$

Tabelle 1: Wertigkeitsfaktor  $w_2$  für drei unterschiedliche Salztypen

nötig, was dann, wenn man etwa die aus der Stokes'schen Formel zu schließende Beziehung

$$\varrho_i = 6\pi\eta b_i$$

für richtig ansieht, wieder darauf hinaus läuft, dass auch für die Berechnung des zweiten Glieds in  $f_\lambda$  die Beweglichkeiten maßgebend sind. Wir glauben, dass es übrigens vom physikalischen Standpunkt aus von vornherein naheliegend ist, die gegenteilige Behauptung von Ghosh, wonach  $f_0$  und  $f_\lambda$  sich gegenseitig in ihrer Größe ohne weiteres bedingen, für unwahrscheinlich zu halten.

Der charakteristische Unterschied zwischen dem Verhalten von  $f_0$  und  $f_\lambda$  kann auch folgendermaßen beleuchtet werden. Da der Ausdruck für  $f_0$  nur die Zerfallszahlen  $\nu_i$  und die Wertigkeiten  $z_i$  enthält, müssen alle Salze, welche ähnlich zerfallen, in der Grenze für kleine Konzentrationen dieselben Abweichungen vom klassisch berechneten osmotischen Druck ergeben. Dagegen müssen, da  $f_\lambda$  außerdem noch die Beweglichkeiten enthält, die Abweichungen der Leitfähigkeit von ihrem Grenzwert, selbst in der Grenze für kleine Konzentrationen und bei ähnlich zerfallenden Salzen, noch individuelle Unterschiede aufweisen. Im Teil V werden wir an Hand der experimentellen Daten zeigen können, dass dem in der Tat so ist und die gegenteilige Behauptung der Ghosh'schen Theorie sich praktisch ebenfalls nicht bewahrheitet.

Es seien jetzt noch einige Daten für die Wertigkeitsfaktoren  $w_1$  und  $w_2$  zusammengestellt, und zwar für die 3 Salztypen KCl,  $K_2SO_4$  und  $MgSO_4$ . Die folgende Tabelle 1 enthält die Angaben für  $w_2$ . Der Wertigkeitsfaktor  $w_1$  ist noch eine Funktion der Beweglichkeiten und zwar enthält er, wie sofort ersichtlich, nur ihre Verhältnisse.



1. Für ein-einwertige Salze (vom Typus KCl) wird

$$w_1 = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} \cdot \frac{\frac{1}{\varrho_1^2} + \frac{1}{\varrho_2^2}}{\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}}. \quad (51)$$

Setzt man noch

$$\sigma_1 = \frac{\varrho_1}{\varrho_1 + \varrho_2}, \quad \sigma_2 = \frac{\varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2}, \quad (52)$$

so dass

$$\sigma_1 + \sigma_2 = 1$$

und die  $\sigma$  reine Zahlen sind, dann wird

$$w_1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{\sigma_1 \sigma_2} = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right). \quad (53)$$

Bei gleichen Reibungskonstanten ist  $\sigma_1 = \sigma_2$  und  $w_1$  wird gleich 1. Sind die Reibungskonstanten verschieden, dann ist  $w_1 > 1$ . Je verschiedener die Beweglichkeiten sind, umso größer wird also das erste Glied in  $1 - f_\lambda$ . Über die Werte von  $w_1$  bei verschiedenen Verhältnissen  $\sigma$  orientiert Tabelle 2 für ein-einwertige Salze.

Das Minimum wird erreicht für  $\varrho_1 = \varrho_2$ .

2. Für zwei-einwertige Salze (vom Typus  $K_2SO_4$ ) ergibt sich in ähnlicher Weise

$$\left. \begin{aligned} w_1 &= \frac{2\varrho_1 + 4\varrho_2}{3\sqrt{2}} \cdot \frac{\frac{2}{\varrho_1^2} + \frac{16}{\varrho_2^2}}{\frac{2}{\varrho_1} + \frac{4}{\varrho_2}} \\ &= \frac{\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\sigma_1 + 2\sigma_2}{2\sigma_1 + \sigma_2} \cdot \left( 8 \cdot \frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right). \end{aligned} \right\} \quad (53')$$

Dabei bezieht sich der Index 1 auf das einwertige, der Index 2 auf das zweiwertige Ion. Über die Zahlenwerte orientiert Tabelle 3. Das Minimum mit  $w_1 = 3,53$  ist erreicht bei  $\varrho_1 = 0,48\varrho_2$ .

$\sigma_1$	$\sigma_2$	$w_1$
0,1	0,9	4,55
0,2	0,8	2,12
0,3	0,7	1,38
0,4	0,6	1,08
0,5	0,5	1
0,6	0,4	1,08
0,7	0,3	1,38
0,8	0,2	2,12
0,9	0,1	4,55

Tabelle 2: Typus KCl.

$\sigma_1$	$\sigma_2$	$w_1$
0,1	0,9	8,05
0,2	0,8	4,24
0,3	0,7	3,55
0,4	0,6	3,68
0,5	0,5	4,24
0,6	0,4	5,22
0,7	0,3	6,87
0,8	0,2	10,1
0,9	0,1	18,8

Tabelle 3: Typus  $K_2SO_4$ .

3. Schließlich gilt für zwei-zweiwertige Salze (Typus  $\text{MgSO}_4$ ) die Formel:

$$w_1 = 4 \cdot (\varrho_1 + \varrho_2) \cdot \frac{\frac{1}{\varrho_1^2} + \frac{1}{\varrho_2^2}}{\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}} = 4 \cdot \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right), \quad (53'')$$

so dass in diesem Fall die Beträge für den Wertigkeitsfaktor einfach jeweilig das 8-fache der in Tabelle 2 angegebenen Zahlen sind. Die Minimalwerte der Wertigkeitsfaktoren  $w_1$  betragen demnach für die drei genannten Salztypen 1, 3,53 und 8.

Die theoretisch geforderte starke Zunahme von  $1 - f_\lambda$  mit steigender Wertigkeit ist qualitativ in Übereinstimmung mit dem Befund, dass bei gleicher Äquivalentkonzentration die Abweichungen von der Grenzleitfähigkeit umso größer sind, je größer die Wertigkeit der gelösten Ionen ist.

## Teil V.

# Vergleich mit der Erfahrung

### 11. Wässrige Lösungen ein-einwertiger Salze

Bei den ein-einwertigen Salzen liegt zur Prüfung des Grenzesetzes ein verhältnismäßig großes und sorgfältig untersuchtes Material vor, das wir der langjährigen Arbeit von Kohlrausch verdanken. Bekanntlich war es dieses Material, auf Grund dessen Kohlrausch sein Gesetz erschloss<sup>9</sup>, wonach  $1 - f_\lambda \sim \sqrt{\gamma}$ .

Sehr eindringlich wird das Kohlrausch'sche Gesetz demonstriert durch die bekannte auch in dem Buch von Kohlrausch und Holborn abgedruckte Figur, in der die Äquivalentleitfähigkeit aufgetragen ist als Funktion der zweiten

---

<sup>9</sup>F. Kohlrausch, Gesammelte Abhandl. II, S. 1127 ff. Leipzig 1911. (Zeitschrift für Elektrochemie 13, 333 ff., 1907)

Wurzel aus der Konzentration. Es ist daher ganz unnötig, hierzu etwas anderes zu bemerken, als dass durch die vorstehenden Entwicklungen das Gesetz nunmehr auch theoretisch begründet sein dürfte. Was aber darüber hinaus interessieren muss, ist der Zahlenwert der Proportionalitätskonstante.

Wir werden im Folgenden stets mit der so genannten Molekularleitfähigkeit und nicht mit der Äquivalentleitfähigkeit rechnen. Erstere sei definiert als Quotient der spezifischen Leitfähigkeit  $\lambda$  und der im Kubikzentimeter gelösten Anzahl Mole  $\gamma/1000$ . Für ein-einwertige Salze sind übrigens Molekularleitfähigkeit und Äquivalentleitfähigkeit gleich. Wir setzen zur Definition des Leitfähigkeitskoeffizienten  $f_\lambda$

$$\lambda = \lambda_0 \cdot f_\lambda,$$

wobei  $\lambda_0$  diejenige Leitfähigkeit war, welche die Lösung zeigen würde, falls die Ionen sich so bewegen würden, wie sie das bei unendlich großer Verdünnung tun. Es war daher allgemein

$$\lambda_0 = \sum_i \frac{n_i e_i^2}{\rho_i}.$$

Sind von einem Salz im Kubikzentimeter  $n$ -Moleküle gelöst, von denen jedes auseinanderfällt in

$$\nu_1, \dots, \nu_i, \dots, \nu_s,$$

Ionen mit den Wertigkeiten

$$z_1, \dots, z_i, \dots, z_s,$$

so ist also

$$\lambda_0 = n \varepsilon^2 \cdot \sum_i \frac{\nu_i z_i^2}{\rho_i},$$

wenn  $\varepsilon$  die Ladung des Elektrons ist. Nun ist

$$n = \mathcal{N}_A \frac{\gamma}{1000},$$

wenn  $\mathcal{N}_A = 6,06 \cdot 10^{23}$  die Loschmidt'sche Zahl bedeutet. Bezeichnen wir demnach die Molekularleitfähigkeit mit  $\Lambda$ , so ist

$$\Lambda = \frac{1000\lambda}{\gamma} = f_{\lambda} \mathcal{N}_A \varepsilon^2 \cdot \sum_i \frac{v_i z_i^2}{\varrho_i} ; \quad (54)$$

die Molekularleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung soll mit  $\Lambda_0$ <sup>10</sup> bezeichnet werden und ist gleich

$$\Lambda_0 = \mathcal{N}_A \varepsilon^2 \cdot \sum_i \frac{v_i z_i^2}{\varrho_i} . \quad (54')$$

Nun ist es nicht gebräuchlich,  $\Lambda$  und  $\Lambda_0$  wie in diesen Formeln in elektrostatischen Einheiten auszudrücken, man hat vielmehr die Einheit  $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2$  gewählt. In diesen praktischen Einheiten ausgedrückt, seien die Leitfähigkeiten mit  $\bar{\Lambda}$  und  $\bar{\Lambda}_0$  bezeichnet, dann ist

$$\bar{\Lambda} = \frac{\Lambda}{9 \cdot 10^{11}} \quad \text{und} \quad \bar{\Lambda}_0 = \frac{\Lambda_0}{9 \cdot 10^{11}} ;$$

die Angaben der folgenden Tabellen beziehen sich durchweg auf diese praktischen Einheiten.

Das Wurzelgesetz ist nur ein Grenzgesetz, von dem die Abweichungen mit zunehmender Konzentration wachsen. Wir haben deshalb die von Kohlrausch angegebenen Werte von  $\bar{\Lambda}$  genommen<sup>11</sup> für die 6 kleinsten Konzentrationen, bei denen Messungen vorliegen, nämlich  $\gamma = 0,0001, 0,0002, 0,0005, 0,001,$

---

<sup>10</sup>Trägt man die Molekularleitfähigkeit  $\Lambda$  (molare Leitfähigkeit) verschiedener Salze in Abhängigkeit von der Wurzel der entsprechenden Konzentration in ein Koordinatensystem auf, so erhält man Geraden. Diese Beziehung für starke Ionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ) ist als Kohlrausch'sches Quadratwurzelgesetz (siehe Abschnitt 11) bekannt:

$$\Lambda \equiv \Lambda_m(\gamma) = \Lambda_m^0 - K \cdot \sqrt{\gamma} ,$$

wobei  $K$  eine Konstante ist. Der Schnittpunkt einer dieser Geraden mit der Ordinate ist die Molekularleitfähigkeit (molare Grenzleitfähigkeit)  $\Lambda_0 = \Lambda_m^0 = \Lambda_m(\text{für } \gamma \rightarrow 0)$  bei unendlicher Verdünnung. Sie stellt eine charakteristische Konstante der jeweiligen Ionensorte dar.

<sup>11</sup>F. Kohlrausch, Ges. Abhandl. II, 943, 1266; Berl. Ber. 1900 (I), 581; 1900 (II), 1002.

$2\gamma$	$\sqrt{2\gamma}$	$\bar{\Lambda}_{\text{ber.}}$	$\bar{\Lambda}_{\text{beob.}}$	$\Delta$
0,0002	0,014 142	129,09	129,07	-0,02
0,0004	0,020 000	128,75	128,77	+0,02
0,0010	0,031 623	128,08	128,11	+0,03
0,0020	0,044 721	127,34	127,34	0,00
0,0040	0,063 246	126,32	126,31	-0,01
0,0100	0,100 000	124,39	124,41	+0,02
0,0200	0,141 42	122,36	122,43	+0,07
0,0400	0,200 00	119,75	119,96	+0,21
0,1000	0,316 23	115,51	115,75	+0,24

Tabelle 4: Berechnete Werte der Molekularleitfähigkeit  $\bar{\Lambda}$  von KCl ausgehend von Werten gemäß Kohlrausch

0,002 und 0,005 und haben  $\bar{\Lambda}$  dargestellt durch eine Formel

$$\bar{\Lambda} = \bar{\Lambda}_0 - \alpha \cdot \sqrt{2\gamma} + \beta \cdot (2\gamma) , \quad (55)$$

wobei die Koeffizienten  $\bar{\Lambda}_0$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  jeweilig nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt wurden. Der Anschluss ist bei den ein-einwertigen Salzen ein sehr guter, wie aus Tabelle 4, welche sich beispielsweise auf KCl-Lösungen bezieht, hervorgeht. Die erste und zweite Spalte enthalten  $2\gamma$  und  $\sqrt{2\gamma}$ , die dritte die berechnete und die vierte die beobachtete Molekularleitfähigkeit, die letzte Spalte enthält die Differenz der beiden letztgenannten Werte. Die Tabelle ist durch einen horizontalen Strich in 2 Teile geteilt, das Gebiet unter dem Strich wurde bei der Berechnung der drei Koeffizienten  $\bar{\Lambda}_0$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  nicht benutzt. Die Formel, welche sich nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab und welche den Werten  $\bar{\Lambda}_{\text{ber.}}$  zugrunde liegt, lautet:

$$\bar{\Lambda} = 129,93 - 59,94 \cdot \sqrt{2\gamma} + 45,3 \cdot (2\gamma) .$$

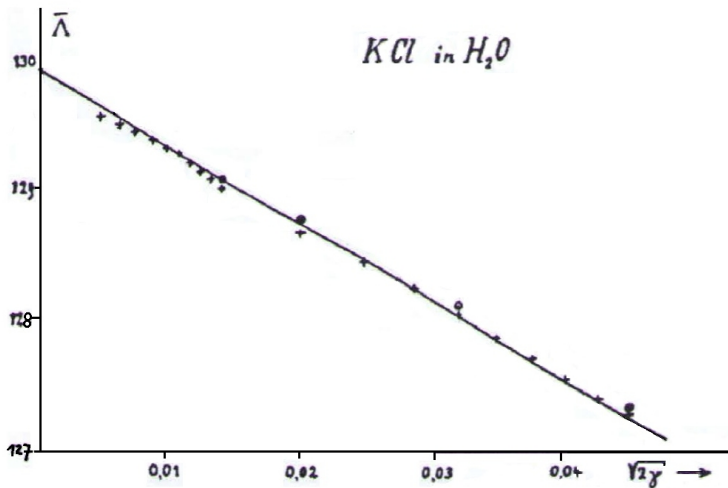


Abbildung 4: Messungen von Kohlrausch (Kreise) und Weiland (Kreuze) und die anhand Tabelle 5 abgeleitete Grenzgerade

Die folgende Tabelle 5 enthält in der ersten Spalte die chemische Formel der 18 in dieser Weise durchgerechneten Salze. In der zweiten, dritten und vierten Spalte stehen die so gefundenen Werte von  $\bar{\Lambda}_0$ ,  $\alpha$  und  $\beta$ . Die fünfte Spalte enthält das Verhältnis  $\alpha/\bar{\Lambda}_0$ . Die Werte gelten für eine Temperatur von 18 °C.

Es ist noch von Interesse, die Kohlrausch'schen Messungen mit denen eines andern Beobachters zu vergleichen. Zu diesem Zweck ist Abbildung 4 entworfen. Sie enthält als Funktion von  $\sqrt{2\gamma}$  aufgetragen erstens die von Kohlrausch beobachteten Leitfähigkeiten von KCl-Lösungen als Kreise, sowie die Grenzgerade der Tabelle 5:

$$\bar{\Lambda} = 129,93 - 59,94 \cdot \sqrt{2\gamma}.$$

Außerdem aber sind Beobachtungen von Weiland<sup>12</sup>, welche sich über den Konzentrationsbereich  $\gamma = 10^{-5}$  bis  $\gamma = 10^{-3}$  erstrecken, als Kreuze eingetra-

<sup>12</sup>Journal of the American Chemical Society 40(1), 131-150, 1918.

Salz	$\bar{\Lambda}_0$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha/\bar{\Lambda}_0$	$0,278 w_1$	$10^8 b$
LiCl	98,93	57,35	71,4	0,580	0,342	1,02
LiIO <sub>3</sub>	67,35	48,33	36,6	0,718	0,278	1,89
LiNO <sub>3</sub>	95,24	56,27	71,5	0,591	6,332	1,11
NaF	90,05	50,42	23,1	0,557	0,278	1,20
NaCl	108,89	54,69	34,9	0,502	0,301	0,85
NaIO <sub>3</sub>	77,42	51,39	34,2	0,664	0,286	1,62
NaNO <sub>3</sub>	105,34	58,27	52,7	0,553	0,295	1,11
KF	111,29	55,88	44,9	0,502	0,292	0,90
KCl	129,93	59,94	45,3	0,461	0,278	0,79
KBr	132,04	62,17	55,9	0,471	0,278	0,83
KI	130,52	51,53	-16,6	0,395	0,278	0,50
KIO <sub>3</sub>	98,41	54,18	19,6	0,551	0,338	0,92
KClO <sub>3</sub>	119,47	58,16	14,4	0,487	0,281	0,88
KNO <sub>3</sub>	126,46	65,67	59,3	0,519	0,278	1,04
KCNS	121,04	54,10	10,9	0,445	0,281	0,71
CsCl	133,08	53,75	-26,4	0,404	0,278	0,54
AgNO <sub>3</sub>	115,82	62,35	43,2	0,558	0,281	1,19
TiNO <sub>3</sub>	127,55	63,40	-14,1	0,497	0,279	0,94

Tabelle 5: Bestimmte Werte von  $\bar{\Lambda}_0$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  für 18 unterschiedliche Salze



gen. Man hat wohl den Eindruck, dass die Kohlrausch'schen Werte ausgezeichnet bestimmt sind.

Von besonderem Interesse ist für uns das Verhältnis  $\alpha/\bar{\Lambda}_0$  der fünften Spalte. Nach der Definition von  $f_\lambda$  ist nämlich

$$1 - f_\lambda = \frac{\alpha}{\Lambda_0} \cdot \sqrt{2\gamma}.$$

Die Tabelle zeigt nun, wie  $\alpha/\bar{\Lambda}_0$  schwankt zwischen 0,395 für KI und 0,718 für LiIO<sub>3</sub>, es kann also keine Rede davon sein, dass das Grenzgesetz für alle ein-einwertigen Salze das gleiche ist, wie das etwa nach der Ghosh'schen Theorie zu erwarten wäre. Nach der hier vorliegenden Theorie soll gemäß (49) die Beziehung bestehen:

$$1 - f_\lambda = [0,278 w_1 + 0,233 \cdot 10^8 b] \cdot \sqrt{2\gamma},$$

wobei  $w_2$  nach Tabelle 1 gleich 1 gesetzt wurde, der Wertigkeitsfaktor  $w_1$  aber nach (51) oder (53) zu berechnen ist und deshalb noch von dem Verhältnis der beiden Beweglichkeiten abhängt. Als Beweglichkeiten  $L_i$  definieren wir die auf ein Ion entfallenden Beiträge in (54'), so dass

$$L_i = \mathcal{N}_A e^2 \cdot \frac{z_i^2}{\rho_i} \quad (56)$$

und damit

$$\Lambda_0 = \sum_i \nu_i L_i. \quad (57)$$

Im praktischen System gemessen, werden die Beweglichkeiten wieder mit  $\bar{L}$  bezeichnet, so dass

$$\bar{L}_i = \frac{L_i}{9 \cdot 10^{11}}.$$

Nach (53) ist dann

$$w_1 = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{L_2}{L_1} + \frac{L_1}{L_2} \right). \quad (58)$$

Wir hielten es für angezeigt, ein möglichst homogenes Material zu verwenden und haben deshalb die Beweglichkeiten an Hand der in Tabelle 5 angegebenen Werte der Grenzleitfähigkeit  $\bar{\Lambda}_0$  neu berechnet. Es wurde das Verhältnis der Überföhrungszahlen<sup>13</sup> von K und Cl zu 0,497 : 0,503 als absolut genau angenommen und dann die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen so berechnet, dass die Summe der Quadrate der Abweichungen der mit Hilfe der Beweglichkeiten zu berechnenden Grenzleitfähigkeiten von den  $\bar{\Lambda}_0$ -Werten der Tabelle 5 ein Minimum wurde. So ergab sich

Li	Na	K	Cs	Ag	Tl	F
$\bar{L} = 33,46$	43,49	64,61	67,69	43,99	65,72	46,62
Cl	Br	I	ClO <sub>3</sub>	IO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	CNS
$\bar{L} = 65,39$	67,43	65,91	54,86	33,87	61,83	56,43

Über die mit Hilfe dieser Beweglichkeit zu berechnenden  $\bar{\Lambda}_0$ -Werte gibt folgende Tabelle 6 Aufschluss. In der letzten Spalte stehen jeweilig die Abweichungen  $\Delta$  in Prozenten. Wenn die berechneten  $\bar{\Lambda}_0$ -Werte eingeklammert sind, so heißt das, dass im Salz ein Ion enthalten ist, das in der Tabelle nur einmal vorkommt, ein  $\Delta$ -Wert ist dann der Natur der Sache nach nicht vorhanden. Was in der Tabelle mit  $\bar{\Lambda}_{0,\text{beob.}}$  bezeichnet ist, ist der Wert, welcher sich auf Grund der experimentellen Daten mit Hilfe von (55) ergab, während  $\bar{\Lambda}_{0,\text{ber.}}$  der Wert ist, der sich durch geeignete Addition (gemäß (57)) aus den oben angegebenen  $\bar{L}$ -Werten ergibt.

Nunmehr wurde nach (58) der Wertigkeitsfaktor  $w_1$  für jedes einzelne Salz berechnet. Der erste Summand von  $1 - f_\lambda$  ist wie oben angegeben gleich  $0,278 w_1$ , die für diese Größe folgenden Zahlen sind in der 6. Spalte von Tabelle 5 eingetragen. Man sieht, dass diese stets kleiner sind als das experimentell bestimmte durch  $\bar{\Lambda}_0$  dividierte Gefälle:  $\alpha/\bar{\Lambda}_0$ . Das heißt, der Ioneneffekt allein gibt nicht die ganze Verminderung der Leitfähigkeit, man wird den Defekt auf das zweite Glied in  $1 - f_\lambda$  schieben, welches von der Elektrophorese

<sup>13</sup>F. Kohlrausch, Ges. Abhandl. II, 906; Wiss. Abhandl. der Phys. Tech. Reichsanstalt 3, 156-227, 1900.

Salz	$\alpha/\bar{\Lambda}_{0,\text{beob.}}$	$\alpha/\bar{\Lambda}_{0,\text{ber.}}$	$\Delta$ Proz.
LiCl	98,93	98,85	-0,08
LiIO <sub>3</sub>	67,35	67,33	-0,03
LiNO <sub>3</sub>	95,24	95,29	+0,05
NaF	90,05	90,11	+0,07
NaCl	108,89	108,88	-0,01
NaIO <sub>3</sub>	77,42	77,36	-0,08
NaNO <sub>3</sub>	105,34	105,32	-0,02
KF	111,29	111,23	-0,05
KCl	129,93	130,00	+0,05
KBr	132,04	(132, 04)	-
KI	130,52	(130, 52)	-
KIO <sub>3</sub>	98,41	98,48	+0,07
KClO <sub>3</sub>	119,47	(119, 47)	-
KNO <sub>3</sub>	126,46	126,44	-0,02
KCNS	121,04	(121, 04)	-
CsCl	133,08	(133, 08)	-
AgNO <sub>3</sub>	115,82	(115, 82)	-
TiNO <sub>3</sub>	127,55	(127, 55)	-

Tabelle 6: Berechneter Quotient  $\alpha/\bar{\Lambda}_0$  einmal mit beobachteten Werten von  $\bar{\Lambda}_0$  im Vergleich zu berechneten von 18 unterschiedlichen Salzen

herrührt. Geschieht das, so muss dieser Defekt gleich  $0,233 \cdot 10^8 b$  sein und man erhält für  $10^8 b$  die Werte, welche in Spalte 7 der Tabelle 5 eingetragen sind. Da die Elektrophorese mit Hilfe der gewöhnlichen hydrodynamischen Gleichungen berechnet wurde, wird man auf diese Werte der Kugelradien kein allzu großes Gewicht legen. Es entspricht indessen der Erwartung, dass die  $b$ -Werte alle von der Größenordnung  $10^{-8}$  cm sind.

Schließlich sei noch bemerkt, dass von den von Kohlrausch gemessenen Salzen die  $\text{NH}_4$ -Salze nicht berücksichtigt wurden, weil die Genauigkeit der Messungen eine geringere ist. Außerdem wurde TIF weggelassen, weil die experimentellen Werte ein Maximum zeigen, sich also nicht durch unsere Grenzformel darstellen lassen würden. Das Minimum findet sich mehr oder weniger ausgeprägt stets bei den Säuren und Basen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass jenes Maximum wenigstens in diesem Fall nicht der Wirklichkeit entspricht und Kohlrausch selbst ist dieser Ansicht. Eine starke Stütze für diese Auffassung liefern neuere Messungen von Kraus und Parker<sup>14</sup>, die  $\text{HIO}_3$  untersuchten, und zwar in Gefäßen von Glas, Pyrexglas und Quarz und in dieser Reihenfolge das Maximum immer weniger ausgeprägt kommen sahen. Allerdings war es selbst in Quarzgefäßen nicht verschwunden, es scheint aber nach diesen Versuchen doch sehr zweifelhaft, ob die sehr schwierigen Messungen bei großen Verdünnungen schon als endgültig angesehen werden dürften.

## 12. Wässrige Lösungen von Salzen mit mehrwertigen Ionen

### 1. Ein-zweiwertige Salze.

Es werden wieder Messungen von Kohlrausch zugrunde gelegt, und zwar an 7 Salzen. Diskutiert wird die Molekularleitfähigkeit (in diesem Fall das Doppelte der Äquivalentleitfähigkeit) nach derselben Methode wie oben. Es wurde angesetzt

$$\bar{\Lambda} = \bar{\Lambda}_0 - \alpha \cdot \sqrt{3\gamma} + \beta \cdot (3\gamma)$$

---

<sup>14</sup>Ch. A. Kraus und H. C. Parker, Journal of the American Chemical Society 44, 2429, 1922.

$3\gamma$	$\sqrt{3\gamma}$	$\alpha/\bar{\Lambda}_{0,\text{ber.}}$	$\alpha/\bar{\Lambda}_{0,\text{beob.}}$	$\Delta$
0,00015	0,012274	230,66	230,64	-0,02
0,00030	0,017320	229,30	229,30	0,00
0,00075	0,027386	226,58	226,60	+0,02
0,00150	0,038730	223,46	223,44	-0,02
0,00300	0,054772	218,98	219,00	+0,02
0,00750	0,086603	269,79	210,58	+0,79
0,01500	0,122474	198,87	201,92	+3,05
0,03000	0,173205	186,87	191,32	+4,45
0,07500	0,273861	148,06	173,62	+5,56

Tabelle 7: Berechneter Quotient  $\alpha/\bar{\Lambda}_0$  einmal mit beobachteten Werten von  $\bar{\Lambda}_0$  im Vergleich zu berechneten von Barium(II)-Nitrat  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

und aus den Beobachtungen bei  $\gamma = 0,00005$ ,  $\gamma = 0,0001$ ,  $\gamma = 0,00025$ ,  $\gamma = 0,0005$  und  $\gamma = 0,0010$  die Koeffizienten  $\bar{\Lambda}_0$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  für jedes Salz nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Ein Beispiel gibt Tabelle 7 für den Fall des  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , für welches sich die Formel ergab

$$\bar{\Lambda} = 233,90 - 262,23 \cdot \sqrt{3\gamma} - 187,0 \cdot (3\gamma) .$$

In der Tabelle ist ein horizontaler Strich gezogen, die Interpolationsformel bezieht sich auf das Gebiet oberhalb des Strichs. Man sieht, wie die Zahlen in diesem Gebiet ganz gut dargestellt werden, außerhalb davon aber bald größere Abweichungen auftreten. Der steilere Verlauf der  $\bar{\Lambda}$ -Kurve gegenüber der für ein-einwertige Salze bringt es mit sich, dass die Sicherheit, womit auf  $\alpha$  geschlossen werden kann, geringer wird. Außerdem hält Kohlrausch selber die Messungen für

Salz	$\bar{\Lambda}_0$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha/\bar{\Lambda}_0$	0,278 $w_1 10^8 b$	
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	233,90	262,23	-187,0	1,121	0,986	0,41
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	226,83	276,26	313,2	1,218	0,986	0,71
CaCl <sub>2</sub>	233,38	248,69	110,7	1,066	0,992	0,23
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	227,11	275,50	327,7	1,213	0,982	0,70
MgCl <sub>2</sub>	221,75	235,55	53,1	1,062	1,026	1,09
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	246,11	379,51	543,0	1,542	0,980	1,71
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	264,46	229,04	-1488	0,866	0,980	-

Tabelle 8: Berechnete  $\bar{\Lambda}_0$ -Werte sieben unterschiedlicher Salze

weniger zuverlässig als die an ein-einwertigen Salzen<sup>15</sup>. In diesem Zusammenhang dürfen wir vielleicht bemerken, dass wo, wie oben im Falle des Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> der Koeffizient  $\alpha$  mit 5 Ziffern angegeben ist, das nur dem Umstand zuzuschreiben ist, dass bei der Ausführung der Methode der kleinsten Quadrate die experimentellen Zahlen als absolut genau angesehen werden. Die fünfziffrige Angabe ist aber keineswegs als experimentell mit dieser Genauigkeit sichergestellt anzusehen.

Tabelle 8 enthält nunmehr in den ersten 4 Spalten die chemische Formel des Salzes und die Werte von  $\bar{\Lambda}_0$ ,  $\alpha$  und  $\beta$ , in der fünften Spalte ist weiter  $\alpha/\bar{\Lambda}_0$  (die Grenzneigung der Kurve dividiert durch  $\bar{\Lambda}_0$ ) eingetragen. Die Angaben beziehen sich auf 18 °C. Experimentell wäre also in der Grenze für kleine Konzentrationen

$$1 - f_\lambda = \frac{\alpha}{\bar{\Lambda}_0} \cdot \sqrt{3\gamma},$$

<sup>15</sup>F. Kohlrausch, Gesammelte Abhandl. II, 1134 ff., Zeitschrift für Elektrochemie 13, 333, 1907.

theoretisch fanden wir die Gleichung (49):

$$1 - f_\lambda = \left[ 0,278 w_1 + 0,233 \cdot 10^8 b \right] \cdot \sqrt{3\gamma},$$

da hier  $\nu = 3$  ist. Weiter wurde nach der allgemeinen Formel für  $w_1$  in (53') für den speziellen Fall der ein-zweiwertigen Salze angegeben

$$w_1 = \frac{2\rho_1 + 4\rho_2}{3\sqrt{2}} \cdot \frac{\frac{2}{\rho_1} + \frac{16}{\rho_2^2}}{\frac{2}{\rho_1} + \frac{4}{\rho_2}}.$$

Es wurden nun zunächst die Beweglichkeiten der Ionen Ba, Sr, Ca, Mg, Pb und  $\text{SO}_4$  bestimmt aus den in Tabelle 8 angegebenen Grenzleitfähigkeiten  $\bar{\Lambda}_0$  unter Heranziehung der in Abschnitt 11 für  $\text{NO}_3$  und Cl angegebenen Zahlen. Das Ion Ca kommt zweimal vor, aus  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  findet man für seine Beweglichkeit  $\bar{L} = 103,45$ , aus  $\text{CaCl}_2$  dagegen  $\bar{L} = 102,60$ , der Mittelwert dieser beiden Zahlen wurde als richtig angenommen. So folgt

Ba	Sr	Ca	Mg	Pb	$\text{SO}_4$
$\bar{L} = 100,24$	103,17	103,03	90,97	122,45	135,21

Nach (56) ist nun

$$L_i = \mathcal{N}_A \varepsilon^2 \cdot \frac{z_i^2}{\rho_i}$$

und da

$$\bar{L}_i = \frac{L_i}{9 \cdot 10^{11}},$$

so kann zur Berechnung von  $w_1$  einfach an Stelle von  $\rho_i$  die Größe  $z_i^2/\bar{L}_i$  substituiert werden. So wurde verfahren, damit  $w_1$  berechnet und dann der Wert von  $0,278 w_1$  in die sechste Spalte von Tabelle 8 eingetragen werden konnte. Für die Differenzen zwischen  $\alpha/\bar{\Lambda}_0$  und

0,278  $w_1$  wurde das elektrophoretische Glied verantwortlich gemacht und rückwärts der Radius  $10^8 b$  berechnet. So entstanden die Zahlen der siebten Spalte. In der Zeile für  $K_2SO_4$  blieb der Wert für  $10^8 b$  unausgefüllt. Es wäre hier 0,278  $w_1$  größer, als der aus den Experimenten gefolgerte Wert von  $\alpha/\bar{\Lambda}_0$ ; es würde sich also hier rechnerisch ein negatives  $b$  ergeben, was keinen Sinn hat. Nun bemerkt man, dass der Koeffizient  $\beta$  für dieses Salz negativ ist und einen abnorm großen Wert bekommen hat. Das bedeutet, dass die experimentelle Kurve für die Leitfähigkeit stark gekrümmt ist, und zwar nach der entgegengesetzten Richtung, als das gewöhnlich gefunden wurde. Man darf daher wohl den Wert  $\alpha/\bar{\Lambda}_0 = 0,866$  als wenig gesichert ansehen. Überhaupt treten negative Vorzeichen für  $\beta$  einige Male, sogar bei den ein-einwertigen Salzen auf. Es dürfte daher gut sein, die Genauigkeit der für die Neigung angegebenen Zahlen ebenfalls nicht zu überschätzen und die Angabe mit 3 Ziffern nicht als Maß der tatsächlichen Genauigkeit zu betrachten:

## 2. Zwei-zweiwertige Salze.

Berechnet wurden 4 verschiedene zwei-zweiwertige Salze, wieder nach Beobachtungen von Kohlrausch. Nicht allein sind die Beobachtungen weniger gut, auch die Bestimmung der Tangente ist wesentlich weniger sicher, da die Konzentrationen, bei denen beobachtet wurde, für diesen Fall der höheren Wertigkeit eigentlich noch zu groß sind. Es wurde gesetzt

$$\bar{\Lambda} = \bar{\Lambda}_0 - \alpha \cdot \sqrt{2\gamma} + \beta \cdot (2\gamma) ,$$

und die 3 Koeffizienten bestimmt aus den Beobachtungen bei  $\gamma = 0,00005$ ,  $\gamma = 0,0001$ ,  $\gamma = 0,00025$ ,  $\gamma = 0,00050$  und  $\gamma = 0,00100$ . Die Resultate sind zusammengestellt in Tabelle 9. Die großen Werte von  $b$  sind auffällig, es scheint uns aber vorderhand nicht genügend begründet, darauf weitere Schlüsse aufbauen zu wollen.



Salz	$\bar{\Lambda}_0$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha/\bar{\Lambda}_0$	$0,278 w_1$	$10^8 b$
MgSO <sub>4</sub>	229,40	970,7	1067	4,23	2,42	3,8
ZnSO <sub>4</sub>	230,85	1065,1	1145	4,61	2,40	4,7
CdSO <sub>4</sub>	231,62	1200,5	1922	5,18	2,39	6,0
CuSO <sub>4</sub>	230,80	1082,6	684	4,69	2,40	4,9

Tabelle 9: Berechnete  $\bar{\Lambda}_0$ -Werte 4 unterschiedlicher Sulfat-Salze

### 13. Nichtwässrige Lösungsmittel

Die nicht-wässrigen Lösungsmittel sind deshalb interessant, weil man erwarten muss, dass die Leitfähigkeitskurve den Einfluss der Dielektrizitätskonstante zeigen wird. Bekanntlich verdanken wir es besonders den Arbeiten von Walden<sup>16</sup>, dass wir eine Übersicht über dieses Gebiet besitzen. Walden hat die Gesamerfahrung in zwei Sätzen formuliert. Nach dem Ersten ist das Produkt  $\bar{\Lambda}_0 \eta = K_1$  konstant

$$\bar{\Lambda}_0 \eta = K_1$$

und zwar soll dieses Gesetz umso besser stimmen, je größer die Ionen sind und je weniger das Lösungsmittel zur Assoziation neigt<sup>17</sup>. Diese Regel ist dann verständlich, wenn die Reibungskraft, welche die Ionen erfahren, nach den Gleichungen der Hydrodynamik im Sinne von Stokes berechnet werden darf und es ist klar, dass dieses umso besser zutrifft, je größer die Ionen sind. Da andererseits die Neigung zur Assoziation offenbar verknüpft ist mit dem Vorhandensein permanenter elektrischer Momente der Moleküle des Lösungsmittels und diese im Sinne von Born eine Störung in der Stokes'schen Strömung bedingen, ist auch jener Einfluss zu erwarten.

Die zweite Walden'sche Regel lautet folgendermaßen. Betrachtet man Lö-

<sup>16</sup>Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 115, 49, 1920. Vgl. auch die hier angegebenen früheren Arbeiten desselben Autors.

<sup>17</sup>Wasser weicht bekanntlich am stärksten von dieser Regel ab.

sungen eines Salzes von gleicher  $\bar{\Lambda}_0 - \bar{\Lambda}$  Konzentration in verschiedenen Lösungsmitteln, so ist die Differenz  $\bar{\Lambda}_0 - \bar{\Lambda}$  umgekehrt proportional dem Produkt der Dielektrizitätskonstanten  $\mathcal{D}$  und der Reibungskonstanten  $\eta$  des Lösungsmittels

$$\bar{\Lambda}_0 - \bar{\Lambda} = \frac{K_2}{\mathcal{D}\eta}.$$

Durch Kombination der beiden Regeln folgt für den Leitfähigkeitskoeffizienten  $f_\lambda$

$$1 - f_\lambda = \frac{\bar{\Lambda}_0 - \bar{\Lambda}}{\bar{\Lambda}_0} = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{1}{\mathcal{D}}.$$

Nach der vorstehenden Theorie ist (bei gegebener Konzentration) die Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante etwas anders. Gemäß (48) ist nämlich<sup>18</sup>

$$1 - f_\lambda = \frac{\text{const.}}{\mathcal{D}^{3/2}} + \frac{\text{const.}}{\mathcal{D}^{1/2}},$$

wobei das erste Glied von der Ionenwirkung und das zweite Glied von der Elektrophorese herrührt. Qualitativ macht die Theorie dieselbe Aussage wie die Walden'sche Regel: mit zunehmender Dielektrizitätskonstante soll  $1 - f_\lambda$  abnehmen. Um nun zu sehen, ob das theoretische Gesetz auch in den Zahlenkoeffizienten den Beobachtungen gerecht wird, haben wir einige Rechnungen ausgeführt, welche in den folgenden Tabellen zusammengestellt sind<sup>19</sup>. In Tabelle 10 steht in der ersten Spalte der Name des Lösungsmittels, in der zweiten Spalte dessen chemische Formel und in der dritten die Dielektrizitätskonstante.

Die theoretische Formel lautet nach (48), wenn statt  $n$  wieder die Konzentration  $\gamma$  in Mol/Liter eingeführt wird,

<sup>18</sup>Die Faktoren von  $\mathcal{D}^{-3/2}$  und  $\mathcal{D}^{-1/2}$  sind Konstante, soweit das Verhältnis der Beweglichkeiten in den verschiedenen Lösungsmitteln dasselbe bleibt.

<sup>19</sup>Es wurden diejenigen Messungen ausgewählt, bei denen die Konzentrationen genügend klein genommen waren.

Name	Formel	$\mathcal{D}$	$S_1$	$S_2$	$S_1 + S_2$
Nitromethan	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	38,8	0,81	1,33	2,14
Acetonitril	$\text{CH}_3\text{CN}$	36	0,91	1,38	2,29
Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	35,5	0,93	1,39	2,32
Methyl- alkohol	$\text{CH}_3\text{OH}$	35,4	0,94	1,57	2,51
Propionitril	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	27,5	1,37	1,62	2,90
Benzonitril	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	26	1,48	1,64	3,12
Ethylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25,4	1,54	1,74	3,28
Epichlor- hydrin	$\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$	22,6	1,83	1,79	3,62
Aceton	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	21,2	2,01	1,79	7,8
Aceto- phenon	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	18	2,58	1,95	4,53
Benzal- de- hyd	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$	17	2,82	2,01	4,83

Tabelle 10: Dielektrizitätskonstante  $\mathcal{D}$  von 11 verschiedenen Lösungsmitteln und mithilfe von  $\mathcal{D}$  berechnete Summanden  $S_1$  und  $S_2$  gemäß Gleichung (59)

$$1 - f_\lambda = \left[ \frac{\varepsilon^2}{6\mathcal{D}kT} \cdot \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{\mathcal{D}kT} \cdot \frac{\mathcal{N}_A}{1000}} w_1 + b \cdot \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{\mathcal{D}kT} \cdot \frac{\mathcal{N}_A}{1000}} w_2 \right] \cdot \sqrt{\nu\gamma}, \quad (59)$$

wobei mit  $\mathcal{N}_A$  die Loschmidt'sche Zahl bezeichnet ist. Die Salze, mit denen wir rechnen werden, sind alle ein-einwertige, sodass  $\nu = 2$  wird. Außerdem wollen wir im Wertigkeitsfaktor  $w_1$  die Beweglichkeiten der Ionen als gleich ansehen, dann ist  $w_1 = 1$ . Schließlich soll für  $b$  durchweg ein mittlerer Wert eingesetzt werden; wir wählen  $b = 4 \cdot 10^{-8}$  cm. Dann können die beiden Summanden in der Klammer zahlenmäßig bestimmt werden. Wir nennen den ersten  $S_1$ , den zweiten  $S_2$ , ihre Werte sind in Tabelle 10 in Spalte 4 und 5 eingetragen, die Summe  $S_1 + S_2$  steht in Spalte 6.

Nunmehr wurden die Beobachtungen aufgetragen als Funktion von  $\sqrt{2\gamma}$  und für jedes Salz in jedem Lösungsmittel die Anfangstangente der Kurve graphisch gezogen. Es ist also so  $\bar{\Lambda}_0$  und  $\alpha$  bestimmt in der Darstellung

$$\bar{\Lambda} = \bar{\Lambda}_0 - \alpha \cdot \sqrt{2\gamma}$$

und es kann  $\alpha/\bar{\Lambda}_0$  dem Verlauf der Tangente entnommen werden. In Tabelle 11 ist daraufhin in Spalte 1 der Name des Lösungsmittels und in Spalte 2 der aus Tabelle 10 entnommene Faktor  $S_1 + S_2$  eingetragen. In den folgenden Spalten stehen die graphisch in der eben skizzierten Weise erhaltenen Werte von  $\alpha/\bar{\Lambda}_0$ , welche der Theorie nach mit den Werten von  $S_1 + S_2$  zu vergleichen sind.

Die kleinen Zahlen verweisen nach den Anmerkungen, in denen die Beobachter angegeben sind. Die Beobachtungen sind nicht so, dass man mit großer Genauigkeit auf den Verlauf der Tangente schließen könnte und zeigen außerdem größere Differenzen bei verschiedenen Beobachtern. So

<sup>20</sup>Dutoit und Levrier, Chem. Chim. Ph. 3, 547, 628, 1905; Zeitschrift für Elektrochemie 12, 643, 1906.

<sup>21</sup>Nicollier und Dutoit, Zeitschrift für Elektrochemie 12, 643, 1906. Thèse Lausanne 1906.

<sup>22</sup>Walden, l. c. und Zeitschrift für physikalische Chemie 54, 129, 1906; 54, 183, 1906; 78, 275, 1911; Bull. Akad. Soc. St. Petersburg 1913, S. 577.

Lösungsmittel	$S_1 + S_2$	$\alpha/\bar{\Lambda}_0$			
		KI	NaI	$N(C_2H_5)_4I$	$N(C_3H_7)_4I$
Nitromethan	2,14	2,1 <sup>24</sup>	-	2,2 <sup>22</sup>	-
Acetonitril	2,29	2,4 <sup>22</sup>	2,3 <sup>22</sup>	1,9 <sup>22</sup>	2,2 <sup>22</sup>
Nitrobenzol	2,32	-	-	1,9 <sup>22</sup>	-
Methylalkohol	2,51	2,5 <sup>23</sup>	-	2,3 <sup>22</sup>	-
Propionitril	2,99	-	-	3,5 <sup>22</sup>	-
Benzonitril	3,12	-	3,3 <sup>20</sup>	3,7 <sup>22</sup>	3,2 <sup>22</sup>
Ethylalkohol	3,28	2,5 <sup>22</sup>	-	3,2 <sup>22</sup>	-
Epichlorhydrin	3,62	-	-	3,2 <sup>22</sup>	3,2 <sup>22</sup>
Aceton	3,80	3,5 <sup>20</sup>	4,2 <sup>20</sup>	-	-
Acetophenon	4,53	-	4,7 <sup>21</sup>	-	-
Benzaldehyd	4,83	-	-	5,3 <sup>22</sup>	-

Tabelle 11:

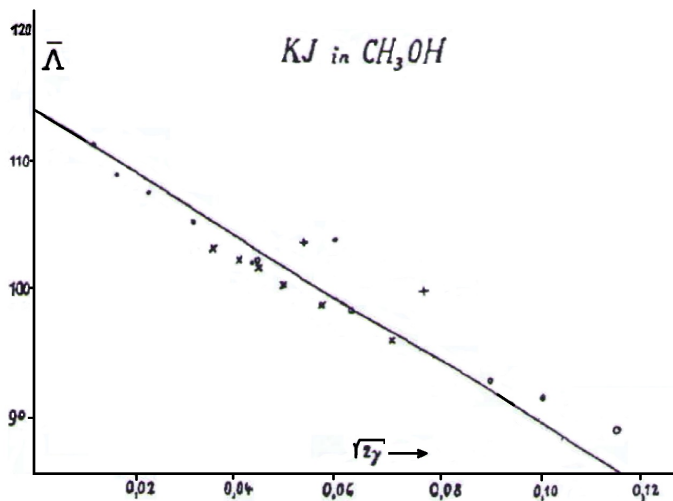


Abbildung 5: Beobachtungen des Leitfähigkeitskoeffizienten von KI in Methylalkohol

finden z. B. Philipp und Courtmann für Tetraethylammoniumiodid in Nitromethan einen Verlauf, aus dem  $\alpha/\bar{\Lambda}_0 = 1,4$  folgen würde, während der in der Tabelle angegebene Wert 2,2 aus den Beobachtungen von Walden folgt. Die Verhältnisse werden illustriert durch Abbildung 5, in welcher Beobachtungen an KI in Methylalkohol als Funktion von  $\sqrt{2\gamma}$  eingetragen sind. Die Punkte sind gemessen von Kreider und Jones<sup>23</sup>, die geraden Kreuze von Philipp und Courtmann<sup>24</sup>, die schrägen Kreuze von Jones, Bringham und Mc Master<sup>25</sup>, die Kreise von Fischler<sup>26</sup>. In Anbetracht dieser Umstände haben wir uns mit der obigen groben Rechnungsweise begnügt. Es scheint trotzdem möglich festzustellen, dass die Theorie im Wesentlichen den Beobachtungen gerecht wird.

<sup>23</sup>Kreider und Jones, American Chemical Journal 45, 282, 1911; 46, 576, 1911.

<sup>24</sup>Philipp und Courtmann, Journal of the Chemical Society 97, 1268, 1910.

<sup>25</sup>Jones, Bringham and Mc Master, Zeitschrift für physikalische Chemie 57, 193, 1907.

<sup>26</sup>Fischler, Zeitschrift für Elektrochemie 19, 127, 1913.

Salz	$(\bar{\Lambda}_0)_{\text{beob.}}$	$(\bar{\Lambda}_0)_{\text{ber.}}$
NaCl	0,554	0,550
AgNO <sub>3</sub>	0,573	0,608
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,17	1,27
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,30	1,12
MgSO <sub>4</sub>	4,40	4,64

Tabelle 12: Berechnete und empirisch bestimmte Grenzleitfähigkeiten (Molekularleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung)

## 14. Temperaturabhängigkeit des Leitfähigkeitskoeffizienten

Nach (48) enthält der Leitfähigkeitskoeffizient  $f_\lambda$  die Temperatur nur in der Zusammensetzung  $\mathcal{D}T$ , sofern die Verhältnisse der Beweglichkeiten als von der Temperatur unabhängig angesehen werden. Um zu prüfen, inwieweit die Theorie auch die Temperaturabhängigkeit darzustellen in der Lage ist, haben wir einige wenige Beobachtungen bei 100 °C benutzen können, welche von Noyes und Coolidge<sup>27</sup> und Noyes, Melcher, Cooper und Eastman<sup>28</sup> herrühren, und auch in Kohlrausch und Holborn (S. 210) angeführt werden. Die Beobachtungen wurden aufgetragen und die Tangente graphisch bestimmt; die Bezeichnungen, welche hier verwendet werden, sind dieselben, wie in Abschnitt 11 und 12. Tabelle 12 enthält in der ersten Spalte die chemischen Formeln der untersuchten Salze (zwei ein-einwertige, zwei ein-zweiwertige, ein zwei-zweiwertiges). In der zweiten Spalte stehen die graphisch für  $\alpha/\bar{\Lambda}_0$  gefundenen Zahlen.

In der dritten Spalte stehen Werte für  $\alpha/\bar{\Lambda}_0$ , welche aus folgender Berechnung hervorgehen. Aus den in den früheren Kapiteln angegebenen, bei 18 °C gültigen Zahlen wurden die Werte von  $b$  entnommen. Daraufhin wurden

<sup>27</sup>Noyes und Coolidge, Zeitschrift für physikalische Chemie 46, 323, 1903.

<sup>28</sup>Noyes, Melcher, Cooper und Eastman, Zeitschrift für physikalische Chemie 70, 335, 1910.

diese Radian als auch für 100 °C gültig angesehen und dann der Faktor von  $\sqrt{\nu\gamma}$  im Ausdruck für  $1 - f_\lambda$  berechnet unter Benutzung einer Dielektrizitätskonstante für 100 °C. Letztere wurde gewonnen aus der Drude'schen Formel<sup>29</sup>

$$\mathcal{D} = 88,23 - 0,4044 t + 0,001035 t^2,$$

trotzdem dieselbe eigentlich nur bis 76 °C Gültigkeit besitzt. Man findet  $\mathcal{D} = 58,14$ . Bei  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ist die Rechnung eine sehr grobe. In Abschnitt 12 war nämlich der Fall von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  gerade derjenige, bei dem die Leitfähigkeitskurve eine starke und unwahrscheinliche negative Krümmung aufwies, was zu einem negativen Wert  $b$  führen würde. Wir haben hier, da kein Wert von  $b$  vorliegt,  $b = 0$  gesetzt, was offenbar zu einem zu kleinen Wert der berechneten Neigung führen muss. Soweit ein Urteil möglich ist, scheint die theoretische Temperaturabhängigkeit den Beobachtungen zu entsprechen.

Zürich, Juli 1923

Eingegangen 19. Juli 1923.

---

<sup>29</sup>P. Drude, Annalen der Physik 59, 61, 1896. Bei J. C. Ghosh, Zeitschrift für physikalische Chemie 98, 217, 1921 und Chem. Soc Journal 113, 449, 1918 wird für  $\mathcal{D}$  eine Temperaturformel angegeben, welche als Drude'sche bezeichnet, und aus der bei 100 °C für  $\mathcal{D}$  der Wert 52,6 gefolgert wird. Wir haben diese Formel bei Drude nirgends finden können und vermuten, dass die Zahlenkoeffizienten auf einem Abschreibfehler aus den Tabellen von Landolt-Börnstein beruhen.