

Zuwachs von  $A$ ; (von 0,001 bis 0,0001 beträgt er bei Chlorkalium nur noch 2 Einheiten).  $A$  strebt sichtlich einem Grenzwerte zu, der bei unendlich großer Verdünnung erreicht würde. Dieser Grenzwert  $A_\infty$  würde für Chlorkalium etwa 130 sein. Arrhenius hat 1886 aus dieser Beobachtung den wichtigen Schluß gezogen, daß bei unendlicher Verdünnung das Chlorkalium vollständig in seine Ionen gespalten ist. Unter dieser Voraussetzung und der oben gemachten Annahme, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen von der Verdünnung unabhängig sei, ist der Dissoziationsgrad  $\alpha$  eines Elektrolyten bei einer bestimmten Konzentration gleich dem Quotienten aus seinem Leitvermögen  $A$  bei dieser Konzentration, geteilt durch  $A_\infty$ :

$$\alpha = \frac{A}{A_\infty}.$$

Für eine Chlorkaliumlösung von der Konzentration 1 ist  $A = 98,3$ ; hier ist  $\alpha = 98,3 : 130 = 0,76$ ; bei dieser Verdünnung ist also das Chlorkalium zu 76% in Ionen gespalten.

#### Gesetz von Kohlrausch.

Zu der Leitfähigkeit tragen die Kationen und die Anionen, jedes nach Maßgabe seiner Wanderungsgeschwindigkeit bei. Bezeichnen wir die Beweglichkeit des Kations mit  $l_K$  und die des Anions mit  $l_A$ , so gilt nach dem Gesetze von der unabhängigen Wanderung der Ionen<sup>1)</sup>:

$$A_\infty = l_K + l_A$$

Das Verhältnis dieser beiden Geschwindigkeiten ist durch die Überführungszahlen bekannt. In Tabelle 2 (S. 14) finden wir für Chlorkalium als Überführungszahl von  $K^+$  0,49 und von  $Cl^-$  0,51; diese Werte gelten für die Konzentration 0,1; für große Verdünnung sind die Werte 0,497 bzw. 0,503 gefunden worden; es ist also hier zu setzen:

$$l_K : l_{Cl} = 0,497 : 0,503.$$

Aus dieser und der vorigen Gleichung ergibt sich, da hier  $A_\infty = 130$ :

$$l_K = 64,7 \quad l_{Cl} = 65,4$$

#### Tabelle der Beweglichkeiten.

Tabelle 5 gibt für eine Reihe von Ionen die Beweglichkeiten bei 18°.

1) Dies Gesetz hat F. Kohlrausch 1879 aufgestellt.

Tabelle 5.

Kationen		Anionen	
K'	64,7	Cl'	65,4
Na'	43,6	NO <sub>3</sub> '	62
NH <sub>4</sub> '	64	ClO <sub>3</sub> '	55
Ag'	54	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> '	35
H'	318	OH'	174
$\frac{1}{2}$ Cu'	47	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub> '	69

Aus den Zahlen der Tabelle 5 können wir z. B. berechnen, daß für Chlornatrium sein soll:

$$A_{\infty} = 43,6 + 65,4 = 109.$$

Der gleiche Zahlenwert ergibt sich, wenn man die Leitfähigkeit des Chlornatriums direkt mißt.

#### Absolute Wanderungsgeschwindigkeit.

Die absolute Geschwindigkeit der Ionen, d. h. wieviel Zentimeter das Ion in der Sekunde zurücklegt, wenn das Spannungsgesälle 1 Volt auf den Zentimeter beträgt, wird aus den Zahlen der Tabelle 5 erhalten, wenn sie durch 96540 dividiert werden. So erhält man z. B. für die absolute Geschwindigkeit von K' den Wert  $0,00066 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ .

#### Leitfähigkeit und Temperatur.

Mit steigender Temperatur wächst die Leitfähigkeit der Lösungen beträchtlich, und zwar für je 1° C um etwa 1—2%. Da der Dissoziationsgrad  $\alpha$  nur sehr wenig durch die Temperatur beeinflusst wird, so ist diese Zunahme der Leitfähigkeit der größeren Beweglichkeit der Ionen zu danken. Bei 25° ist z. B. die Beweglichkeit des Kaliumions schon auf 74,5 gestiegen, während sie laut Tabelle 5 bei 18° 64,7 war. Wegen dieses großen Einflusses der Temperatur muß man bei Leitfähigkeitsmessungen das Meßgefäß in ein Wasserbad einsenken, das durch einen „Thermostat“ auf konstanter Temperatur gehalten wird.

#### Säuren und Basen.

Durch überaus große Beweglichkeit zeichnen sich vor allen anderen Ionen das Wasserstoffion H' und das Hydroxylion OH'