

This paper is in a collection of

“Historic Publications in Electrochemistry”

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)

WISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN
DER
PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN
REICHSANSTALT



BAND III

BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1900

INHALTSVERZEICHNISS

Untersuchungen über die thermische Ausdehnung von festen und tropfbar flüssigen Körpern. Ausgeführt durch M. Thiesen, K. Scheel, H. Diesselhorst; mitgetheilt von M. Thiesen	Seite	1
Bestimmung der Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes bei Temperaturen zwischen -12° und $+25^{\circ}$, insbesondere bei 0° . Von M. Thiesen und K. Scheel.	„	71
Die Quecksilber-Normale der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für das Ohm (Fortsetzung I). Von W. Jaeger und K. Kahle	„	95
Das elektrische Leitvermögen wässriger Lösungen von Alkali-Chloriden und Nitraten. Von F. Kohlrausch und M. E. Maltby.	„	155
Untersuchung von Thermometern aus älteren Glassorten und Nachprüfung von Hauptnormalthermometern der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Von F. Grützmacher.	„	229
Wärmeleitung, Elektricitätsleitung, Wärmecapacitat und Thermokraft einiger Metalle. Von W. Jaeger und H. Diesselhorst.	„	269
Ueber die Löslichkeit einiger Salze in Wasser. Arbeiten aus dem Chemischen Laboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Von R. Dietz, R. Funk, J. v. Wrochem und F. Mylius	„	425

DAS
ELEKTRISCHE LEITVERMÖGEN
WÄSSRIGER LÖSUNGEN

VON

ALKALI-CHLORIDEN UND NITRATEN

VON

F. KOHLRAUSCH UND M. E. MALTBY.

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite		Seite
1. Kritisches	157	22. Kohlensäure als Ursache des Leit-	
2. Aufgabe	160	vermögens	193
3. Einheiten	160	23. Temperaturkoeffizient	194
4. Experimentelle Grundlagen. Wider-		24. Temperaturkoeffizient von Lösungen	195
standszellen für stärkere Lösungen .	161	25. Leitvermögen stärkerer Lösungen .	196
5. Rheostat	164	26. Leitvermögen verdünnter Lösungen	199
6. Kondensator	165	27. Vergleich der Originallösungen mit	
7. Zuleitungen	165	den Pipettenlösungen	203
8. Widerstandsbestimmung	166	28. Einige noch stärkere Verdünnungen	206
9. Ausgleichung kleiner Fehler . . .	168	29. Abrundung der Konzentrationen .	208
10. Gefäß R ₁₂	169	30. Schlusswerthe	209
11. Widerstandskapazität bei nor-		31. Vergleich mit älteren Beobachtungen	211
malen Füllung	171	32. Ionenbeweglichkeiten, additiv be-	
12. Polarisation	173	rechnet	211
13. Widerstandskapazität mit Rück-		33. Dieselben, unter Annahme kon-	
sicht auf zeitlichen Gang . . .	176	stanter Wanderverhältnisse . .	216
14. Abhängigkeit der Kapazität von		34. Aequivalentleitvermögen u. Quadrat-	
der Füllung	177	wurzel aus der Konzentration . .	218
15. Thermometer	178	35. Grenzwerte für unendliche Ver-	
16. Messflaschen	179	dünnung	219
17. Die Lösungen von 0,1 bis normal .	179	36. Dieselben nach der Rudolphi-	
18. Pipetten	182	van't Hoff'schen Formel	220
19. Konzentration verdünnter Lösungen	185	37. Dieselben; Schlusswerthe . . .	223
20. Wasser	187	38. Das allgemeine Verhalten der sechs	
21. Leitvermögen	189	Salze	224

1. Kritisches.

Die genaue Kenntnis elektrolytischer Leitvermögen und zwar besonders von verdünnten Lösungen ist ein dringendes Bedürfnis.

Durch das Zusammenwirken vieler Beobachter ist ein reiches Material beobachteter Leitvermögen von Lösungen entstanden. Man wird von vornherein schwer sagen können, wie genau diese Zahlen sind. Um die möglichen Fehler nach den Resultaten selbst zu schätzen, könnte die Uebereinstimmung verschiedener Beobachter dienen, sodann die Kurve des Verlaufs der Leitvermögen mit der Konzentration, endlich kann man auch die wahrscheinlich geltenden additiven Beziehungen zur Kritik verwenden. Sehr ausgiebig sind diese Mittel aber nicht, denn Fälle, in denen derselbe Körper unter gleichen Umständen von mehreren Beobachtern untersucht worden wäre, sind nicht zahlreich, und das letztgenannte Mittel ist auf grosse Verdünnungen beschränkt. Am weitesten reicht wohl die Prüfung des regelmässigen Verlaufes mit der Konzentration, wobei indessen im Auge zu behalten ist, dass Konzentrationsfehler einer Ausgangslösung sich dabei nicht merklich machen können und dass systematische, bei der Verdünnung oder bei der Widerstandsbestimmung begangene Fehler sich nicht merklich zu machen brauchen.

Immerhin kann man ziemlich sicher schliessen, dass Fehler von 1% nicht selten vorkommen, was auch von vornherein wahrscheinlich wird, sobald man die Fehlerquellen betrachtet.

Um das Leitvermögen einer Lösung richtig anzugeben, wird zunächst die richtige Lösung gefordert, d. h. ein reines Präparat und eine richtige Gehaltsbestimmung. Beide Anforderungen enthalten für viele Elektrolyte beträchtliche Schwierigkeiten.

Ferner wird vorausgesetzt eine definirte Widerstandseinheit und ein auf dieselbe bezogenes elektrisches Widerstandskaliber des Messgefässes. Die Widerstandseinheit war zu den Zeiten, wo die meisten Messungen ausgeführt wurden, nicht ganz leicht auf $\pm 1/1000$ verbürgt zu erhalten. Absolute Kalibrierungen von Widerstandszellen sind aber überhaupt wenige ausgeführt worden, man beschränkte sich vielmehr meistens auf eine empirische Aichung

mittels Normalflüssigkeiten, durch deren Anwendung freilich der Fehler der Widerstandseinheit verschwindet, aber der Fehler hereinkommt, der in der Normalflüssigkeit steckt, und zwar der Fehler sowohl des ersten wie des zweiten Beobachters. Dieser Fehler kann chemischen und elektrischen Ursprungs sein.

Es ist ferner die Widerstandsbestimmung selbst zu berücksichtigen. Wenn man von umständlicheren und wegen ihrer Langsamkeit gerade auf verdünnte Lösungen nicht wohl anwendbaren Methoden absieht, so bleibt die Methode des Telephons als diejenige, welche sich zunächst empfiehlt und auch meistens gebraucht worden ist. Die für die grösste Genauigkeit dieses Verfahrens bestehenden Bedingungen innezuhalten, ist nicht immer bequem. Die genau bestimmbaren Widerstände liegen innerhalb gewisser Beträge, welche unter günstigen Bedingungen vielleicht das Grenzverhältnis 1:100 erreichen, häufig jedoch weit enger bemessen sind. Die in Betracht kommenden Leitvermögen aber haben Werthe, deren Verhältnis bis zu 1:10⁶ steigt. Hieraus ergibt sich, dass man auf eine grössere Anzahl von Widerstandszellen angewiesen ist, deren Reduktion auf einander um so grösseren Fehlerquellen unterliegt, je mehr man ihre Anzahl beschränken will.

Zugleich muss beachtet werden, dass das Telephon die Messung mit dem Schleifkontakt nicht entbehren kann. Um mit diesem zu genauen Resultaten zu gelangen, wird eine beträchtliche Vorbereitung und Umsicht gefordert. Es mögen oft mehrere Promille Fehler allein durch diesen Umstand bewirkt sein.

Dass Thermometer gebraucht worden sind, die um 0°,1 unsicher waren, wird nicht selten vorgekommen sein, besonders da die Temperaturskale an sich in einer zugänglichen Norm erst spät festgelegt worden ist. Es kommt aber der Umstand hinzu, dass die Temperatur des Elektrolytes bei den meisten Anordnungen nach einem Bade beurtheilt wird und dass die wässerigen Lösungen vermöge ihrer grossen specifischen Wärme und geringen Wärmeausdehnung die Temperatur des Bades langsam annehmen. Fehler infolge der Stromwärme zu begehen, liegt besonders nahe. Auch auf dieser Seite können leicht mehrere Promille Fehler liegen.

In Betreff der chemischen Beschaffenheit der Flüssigkeiten lässt sich allgemein kein Urtheil äussern. Handelt es sich um starke Salze, deren neutrale Beschaffenheit man erzwingen kann, die sich gut abwägen oder aus der Lösung heraus analysiren lassen, so werden grobe Fehler in nicht zu verdünnten Lösungen wohl unschwer vermieden. Viel gefährlicher sind die stärkeren Verdünnungen, wo die Fehler sich leicht auch auf mehrere Tausendtel und möglicher Weise noch höher belaufen können.

Die gebrauchten Verfahren der Verdünnung sind:

1. Man verdünnt durch Wägung. Gegen das Verfahren ist nichts einzuwenden, auch nicht auf die Umrechnung der Gewichtskonzentration, die ja zunächst erhalten wird, auf Volumkonzentration mittels des spezifischen Gewichtes, da dieses leicht hinreichend genau bestimmt wird. Aber das Verfahren ist mühsam und lässt sich auf grosse Verdünnungen kaum anwenden.

2. Man füllt in die Widerstandszelle ein gemessenes Volumen der Lösung ein, nimmt gemessene Volumina heraus und ersetzt sie durch Wasser. Sind die Mengen hinreichend gross und werden die Pipetten vorsichtig gehandhabt, so ist offenbar auch dieses Verfahren brauchbar, wenn die Verdünnung nicht sehr weit getrieben werden soll. Sonst wird es schliesslich schwer, die Reinheit des Wassers zu verbürgen. In der That ist dieses Verfahren auch über die Verdünnung 1000/normal hinaus kaum zur Anwendung gekommen.

3. Besonders zum Zwecke starker Verdünnung ist meistens nach dem Vorgange des Einen von uns die umgekehrte Richtung eingeschlagen worden, also vom Wasser ausgegangen, dem nach und nach gemessene Volumina von Lösung zugesetzt werden. Um Zeit zu sparen, was wegen der Veränderlichkeit der Lösungen nöthig ist, wurden die Pipetten mit Auslauf gebraucht. Darin liegt natürlich eine Fehlerquelle, die bei kleinen Pipetten auch mehrere Tausendtel erreichen kann.

Schliesslich ist in grosser Verdünnung die Behandlung des Wassers auf das Nachdrücklichste zu betonen. Jeder Einzelne wird erst gründliche Erfahrungen machen müssen, bis er diesen Punkt einigermaßen beherrscht.

Von kleineren Fehlerquellen, die man beherrschen kann, die aber doch wohl nicht immer beachtet worden sind, soll noch genannt werden erstens die Veränderlichkeit aufbewahrter Lösungen mit der Zeit, etwa durch Verdunstung, durch Glasauflösung, durch die Kohlensäure der Atmosphäre, Fehler, welche im Allgemeinen sämtlich in demselben Sinne, nämlich vergrössernd auf das Leitvermögen wirken werden und die daher besonders gefährlich sind. Weiter ist zu nennen die Temperatur der nach Volumen zu mischenden Flüssigkeiten. 1° Fehler kann hier mehrere Zehntausendtel im Resultat geben. War etwa das Wasser 2° zu kühl, die Lösung ebensoviel zu warm, so ist das Promille Fehler beisammen.

Wohl niemals berücksichtigt ist bei dem Pipettenverfahren die Volumänderung der Lösungen beim Mischen. In ungünstigen Fällen können mehrere Tausendtel Korrektur dadurch entstehen, in Wirklichkeit wird sie selten $\frac{1}{1000}$ betragen haben.

Alles dies zusammengerechnet wird man sich darauf gefasst halten dürfen, dass gelegentlich im Endresultat einige Procent Fehler vorhanden sind.

2. Aufgabe.

Wenn nun auch ohne Weiteres zuzugeben ist, dass die bis jetzt aufgestellten Zahlen das Gebiet des Leitvermögens von Lösungen in der Hauptsache aufgeklärt haben und dadurch einen grossen Werth besitzen, so genügt die Sicherheit der Zahlen nach dem Voraufgeschickten doch nicht für alle Zwecke. Die Auffindung der Gesetze, nach denen das Leitvermögen von der Koncentration abhängt, wird einen grossen Fortschritt in der Theorie der Lösungen bezeichnen, sie werden z. B. in der Kenntniss der Molekulargrösse eine wichtige Rolle spielen. Die gewiss beachtenswerthen neueren Versuche, auch an die guten Leiter auf theoretischem Wege zu gelangen, sind von einem sicheren Erfolge noch nicht begleitet. Auf empirischem Wege aber ist es oft leichter, durch eine einzige genaue Beobachtungsreihe ein Gesetz zu finden, als durch die Kombination vieler, deren Genauigkeit in Zweifel steht.

Vor Allem muss der Fall der verdünnten Lösung auf eine höhere Stufe der Genauigkeit gehoben werden. Wir haben uns deswegen die Aufgabe gestellt, diesen Gegenstand zu einer exakten Messung zu entwickeln und zu versuchen, ob dies bis zu einem Grade ausführbar ist, der den Ansprüchen der Theorie genügt, etwa so, dass Fehler von höchstens $\frac{1}{1000}$ als Grenze betrachtet werden dürfen¹⁾. Die Einzelfehler müssen dann wegen ihrer grossen Anzahl auf einen beträchtlich kleineren Betrag herabgedrückt werden; die zu berücksichtigenden Punkte sind im Vorigen bezeichnet worden. Will man nun an jeder Stelle bis auf ein oder wenige Zehntausendtel sicher gehen, so sieht man leicht, und die Erfahrung bestätigt dies, dass es sich um eine umfangreiche Aufgabe handelt. Die einzelnen Theile derselben müssen deswegen eingehend behandelt werden.

3. Einheiten.

Als Einheit des Leitvermögens gilt das $\text{cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$, d. h. wenn der Leiter in einer Säule von l cm Länge und q cm^2 Querschnitt den Widerstand w Ohm hat, so ist sein Leitvermögen

$$\kappa = \frac{l}{q} \frac{1}{w} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}.$$

¹⁾ Die Arbeit wurde im Auszuge der K. Preussischen Akademie der Wissenschaften mitgeteilt am 20. Juli 1899. *Sitzungsberichte* 1899. S. 665 u. 779.

Als Einheit der Konzentration η gilt das Grammäquivalent im cm^3 Lösung. Enthalten $v \text{ cm}^3$ n gr-Aequ., so ist die Konzentration also

$$\eta = \frac{n}{v} \text{ cm}^{-3} \text{ gr-Aequ.}$$

$$\text{oder } \varphi = \frac{v}{n} \text{ cm}^3 \text{ gr-Aequ.}^{-1} \text{ die Verdünnung.}$$

Das Aequivalentleitvermögen wird dann berechnet

$$\mathcal{A} = \frac{\kappa}{\eta} = \kappa \cdot \varphi \text{ cm}^2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ gr-Aequ.}^{-1}$$

Um die gar zu kleinen oder zu grossen Zahlen zu vermeiden, werden wir unter den gebräuchlichen Bezeichnungen m und v die Konzentrationen bzw. Verdünnungen mit 1000 multiplicirt bzw. dividirt als

$$1000 \eta = m \frac{\text{gr-Aequ.}}{\text{Liter}}$$

$$\text{und als } \frac{\varphi}{1000} = v \frac{\text{Liter}}{\text{gr-Aequ.}} \text{ angeben.}$$

4. Experimentelle Grundlagen. Widerstandszellen für stärkere Lösungen.

Die experimentellen Grundlagen unserer Einheit des Leitvermögens sind aus der kürzlich veröffentlichten Arbeit der Reichsanstalt zu entnehmen¹⁾. Dasselbst wird die Aichung von einer Anzahl konstanter Widerstandszellen für Elektrolyte mitgetheilt, von denen uns hauptsächlich die Gefässe R_1 , R_2 , und XXXV auf Grund ihrer dort abgeleiteten Widerstandskapacitäten C

$$\begin{array}{ccc} R_1 & R_2 & \text{XXXV} \\ C = 7,530 & 7,770 & 17,487 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

zum Anschluss gedient haben.

Im Verlaufe unserer Untersuchung ergab sich oft die Gelegenheit, das Verhältnis dieser Werthe zu prüfen, da zahlreiche Lösungen in mehreren Gefässen bestimmt worden sind. Aus diesen Bestimmungen (Tab. 10 und 12) würde das Verhältnis der Widerstandskapacitäten relativ um den Betrag δ grösser folgen, als aus den oben angegebenen Zahlen.

Für R_1/R_2

Lösung	K Cl 1,0	Na Cl 0,1	Na Cl 0,2	Na Cl 0,5	Li Cl 0,5	K NO ₃ 0,2
δ	$-0,00018$	$+0,00012$	$+0,00006$	$-0,00005$	$-0,00028$	$+0,00005$

Lösung	Na NO ₃ 0,1	Na NO ₃ 0,2	Na NO ₃ 0,5	Li NO ₃ 0,1	Li NO ₃ 1,0	Na Cl 0,01
δ	$-0,00002$	\pm	$-0,00003$	$+0,00006$	$-0,00016$	\pm

Im Mittel $\delta = -0,00004$.

¹⁾ Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst, *Wied. Ann.* **64**, S. 431. 1898.

Für XXXV/R₂ (KNO₃ 0,1 gilt für XXXV/R₁)

Lösung	K Cl 0,2	K Cl 0,5	K Cl 1,0	Li Cl 1,0
$\delta =$	+ 0,0000 ₉	+ 0,0003 ₁	+ 0,0003 ₆	+ 0,0000 ₅

Lösung	KNO ₃ 0,1	KNO ₃ 0,5	KNO ₃ 1,0	NaNO ₃ 1,0
$\delta =$	- 0,0001 ₂	+ 0,0001 ₁	- 0,0001 ₀	+ 0,0000 ₅

Mittel $\delta = + 0,0000_9$.

Die einzelnen Abweichungen halten sich innerhalb weniger Zehntausendtel, die Mittel bleiben unter 1/10000, sodass keine Veranlassung vorliegt, die Ausgangszahlen zu ändern.

Die konzentrierteren Lösungen wurden direkt in den genannten Gefässen bestimmt (§ 25). Ausserdem aber musste das Gefäss R₁₂, welches eine 75 bis 175-mal kleinere Widerstandskapazität hat, auf sie zurückgeführt werden, was Unbequemlichkeiten mit sich brachte.

Man suchte deswegen Zwischenglieder einzuschieben. Das auch bei der früheren Gelegenheit geaichte Gefäss R₄ hatte Schaden gelitten und musste nach der Ausbesserung, nach welcher es die Bezeichnung R_{4b} erhielt, neu geaicht werden. Dies geschah im Anschluss an die genannten Gefässe. Wir wollen die Resultate einzeln mittheilen, da sie in zwei Richtungen nicht ohne Bedeutung für die ganze Arbeit sind. Es fragt sich nämlich erstens, wie weit man auf zuverlässige Ergebnisse rechnen darf, wenn mit solchen Gefässen Verdünnungen bis zu 100 Lit./gr-Aequ. bestimmt werden, bei denen Widerstände von 8000 Ohm zu messen sind, zweitens, wie weit die theoretische Proportionalität der Widerstände sich an Flüssigkeiten verschiedenen Leitvermögens in Wirklichkeit zeigt, drittens konnte man nicht von vornherein sagen, ob das neue Gefäss sich zeitlich ganz konstant erweisen werde, weil eine dem Augenschein entgehende Verbiegung der Elektroden die nicht sehr grosse Widerstandskapazität hätte beeinflussen können.

Alle Bedenken werden auf's Beste durch die Versuche widerlegt. Es wurden, mit Lösungen von ungefähr 0,01, 0,05 und 0,1 norm. Konzentration, die folgenden Widerstandskapacitäten ermittelt.

Als Vergleichsgefäss diene R₁ oder R₂¹⁾.

Tab. 1. Widerstandskapazität von R_{4b}.

Jan. 22	R ₂	0,01	KNO ₃	1,9297 - 3	Jan. 22	R ₁	0,05	KNO ₃	1,9299 - 1
Jan. 31	R ₁		Na Cl	299 - 1	Feb. 8	„		Na Cl	303 + 3
Feb. 14	„		Na Cl	307 + 7	Feb. 14	„		Na Cl	304 + 4
Feb. 17	„		NaNO ₃	299 - 1					
März 2	„		Li Cl	298 - 2	Jan. 30	R ₁	0,1	Na Cl	1,9300 ±
Mai 14	R ₂		Na Cl	300 ±	Feb. 15	„		K Cl	294 - 6
Mai 14	R ₁		Na Cl	299 - 1	Mai 19	„		K Cl	300 ±

¹⁾ Die Zahlen können aus Tab. 12 kontrollirt werden.

Der Mittelwerth ist

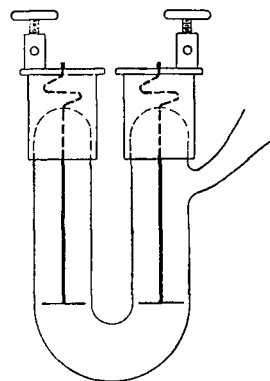
$$C = 1,9300_6.$$

Hiervon kommen relative Abweichungen von 3 bis 4 Zehntausendtel zweimal vor. Der mittlere Fehler beträgt $\pm 0,0003_2$ oder relativ $\pm 1/6000$; er entspricht einem Temperaturfehler von $\pm 0^{\circ},008$. Die genannten Möglichkeiten systematischer Fehler sprechen sich in den Zahlen nicht aus.

Der wahrscheinliche Fehler des Resultats würde relativ nur $\pm 1/30000$ betragen. Es ist von Interesse, dass man Widerstandsbestimmungen von Elektrolyten bis zu dieser Genauigkeit treiben kann.

Man muss natürlich diese Form von Widerstandszellen wegen einer etwaigen Verbiegung ihrer Elektroden vorsichtig behandeln. Je kleiner ihre Widerstandskapazität, desto merklicher würde eine Verbiegung wirken. Aus diesem Grunde wurden die Gefässe von grösserer Kapazität R_1 , R_2 und XXXV trotz den unbequem grossen Widerständen, welche sie mit verdünnten Lösungen gaben, öfter gebraucht, als man sonst gethan haben würde. Man sieht aber, dass auch R_{4b} sich tadellos gehalten hat.

Der Versuch, aus dem angegebenen Grunde andere Gefässe von mässig kleiner Kapazität zu konstruiren, hatte zu keinem befriedigenden Resultat geführt. Die Gefässe (R_{20} und R_{21}) haben die Form der Figur (halbe Grösse). Die Zuleitdrähte aus Platin sind oben durch das Glas geschmolzen und führen dann mittels angeschmolzener, spiralig gebogener Kupferdrähte zu den auf das Glas gekitteten Messingkappen, in die sie mit Wismutlot eingesetzt sind. Die Elektroden von je 1 cm^2 , mit der Lummer-Kurlbaum'schen Lösung platinirt, genügen den Ansprüchen an Polarisationsfreiheit vollständig; die erzielte Widerstandskapazität hat die gewünschte Grösse und zum Gebrauch sind die Gefässe bequem; sie genügen auch bezüglich der Genauigkeit gewöhnlichen Zwecken, für die unsrigen aber nicht. Es zeigte sich, dass man der Unveränderlichkeit in Glas eingeschmolzener Drähte zu viel zugetraut hatte, denn die Resultate aufeinanderfolgender Messungen schwankten bis zu einem Tausendtel, also weit stärker als mit den übrigen Gefässen. Auch war ein allmähliches zeitliches Anwachsen der Werthe zu bemerken, indem die Bestimmungen im Februar und März als Mittelwerth für R_{20} $C = 2,3079$ und für R_{21} $2,2692$ lieferten, die im Mai aber $2,3100$ und $2,2725$, d. h. um etwa $1/1000$ bis $1/600$ mehr. Als Ursache kann nur ein seitliches Wandern der Elektroden mit ihren, freilich 1 mm starken, aber auch 5 cm



langen Stielen angenommen werden. Man wird, um ganz einwurfsfreie Widerstandszellen kleinerer Kapazität zu konstruieren (an denen es bis jetzt fehlt), die langen Stiele vermeiden müssen, was allerdings wegen der Isolation von dem Bade die Gestalt verwickelt macht.

Unter den genannten Umständen haben wir die mit diesen Gefässen erhaltenen Leitvermögen nicht benutzt, ausser in einem Falle, nämlich Feb. 28 bei $\text{LiCl } \frac{1}{5}$ normal, in welchem andere Gefässe als diese nicht gebraucht worden waren. Als Kapacitäten wurden hier die obengenannten Mittelwerthe aus benachbarten Bestimmungen $C_{20} = 2,3079$ und $C_{21} = 2,2692$ eingesetzt und auf $\pm 1/1000$ wird auch dieses Leitvermögen als richtig angesehen werden dürfen (vgl. Tab. 10).

5. Der Rheostat.

Widerstände von 100000 Ohm waren leider nicht zu umgehen, wenn man vom Wasser an bis zu 0,02 normaler Lösung zwischen den nämlichen Elektroden beobachten wollte. Auch die verdünnteste Lösung (0,0001) zeigte noch gegen 10 000 Ohm Widerstand. Sollte der letztere auf $1/10\,000$ genau bestimmt werden, so musste dies in der Nähe des Brückenmittelpunkts geschehen, also mussten auch Rheostatenwiderstände bis gegen 10 000 Ohm verfügbar sein, die in biflarer Wicklung bekanntlich für das Telephon nicht mehr brauchbar sind. Der Rheostat wurde nach unseren Wünschen von Siemens & Halske aus Manganindraht so hergestellt, dass alle Rollen über 200 Ohm in der von Chaperon angegebenen Weise unifilar abwechselnd gewickelt wurden. Um etwaige Nachtheile aus der Induktion oder Kapazität von Metallrollen zu vermeiden, liegt der Gedanke nahe, so wie in früheren Zeiten Holzrollen zu gebrauchen. Versuche ergaben jedoch keinen in Betracht kommenden Vortheil, und da man mit einem anderen Rheostaten mit Manganindraht auf Holzrollen bezüglich der Haltbarkeit der Widerstände sehr übele Erfahrungen gemacht hatte, aus denen sich ergab, dass Holzrollen wenigstens sehr schlecht wirken können, so liessen wir es bei den Metallrollen bewenden.

Die grösste Rolle und auch die Summe von 20 000 Ohm ist noch gut brauchbar. In der Wasserzelle überstieg die Wirkung der elektrostatischen Kapazität zwischen den Elektroden sogar die des Rheostaten, so dass für ein scharfes Minimum eine kleine Kondensatorkapazität neben den Rheostaten geschaltet werden musste (§ 6).

Der noch neue Rheostat wurde in der Versuchszeit dreimal mit den Normalen der Reichsanstalt verglichen. Die Stücke unter 1000 Ohm hatten

vor dem Gebrauch zu unseren Messungen vom Aug. 1898 bis Jan. 1899 durchschnittlich um etwa $1/10000$ abgenommen und sind von da an so gut wie konstant geblieben. Die grössten, dünnadrätigsten Widerstände (die nicht vor dem Bessinnen geglüht werden) dagegen hatten in der ersten Periode durchschnittlich $1/3000$ Abnahme erfahren und zeigten in der zweiten Periode $1/10000$ Zunahme. Die Aenderungen hängen offenbar von den Drahtsorten ab, vielleicht von ihrer Vorbehandlung, denn gleichnamige Stücke änderten sich nahe gleich stark.

Die zeitliche Aenderung wurde zwischen diesen Vergleichen als gleichmässig verlaufend angenommen und in Rechnung gesetzt.

Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes wurde in Abtheilung II der Reichsanstalt ermittelt. Es hatten die Gruppen

10 bis 50 Ohm	100 bis 500 Ohm	1000 bis 5000 Ohm
+ 0,00002 ₉	+ 0,00002 ₀	+ 0,00003 ₅

Die Beträge sind also nicht so klein, wie sie bei Manganin unter Umständen erreicht werden, und man muss die Temperatur beachten. $1/10000$ Fehler ist ausgeschlossen.

6. Kondensator.

Selbst bei der Wasserbestimmung war das Tonminimum ausreichend scharf, um auf einige Zehntel des Skalentheils einzustellen, die Nebenschaltung einer kleinen Kapazität des früher beschriebenen Kondensators mit paraffinirtem Papier¹⁾ zu dem Rheostaten liess es ganz scharf werden, so dass man hiervon Gebrauch machte.

Der Isolationswiderstand des Kondensators, öfters geprüft, betrug in der Versuchszeit etwa 10^{10} Ohm, wenn alles gestöpselt war, in den angewandten Kombinationen mindestens noch dreimal so viel, also von dem grössten Drahtwiderstande (20 000 Ohm) mehr als das millionfache. Der tausendte Theil dieses Isolationswiderstandes würde für unsere Versuche noch genügt haben, da man das Leitvermögen des Wassers nur auf $1/1000$ zu kennen brauchte.

7. Zuleitungen.

Die Widerstände wurden, ausser bei den grössten Werthen, wo auf die Zuleitwiderstände nichts ankommt, immer mit gleichen Rheostatenwiderständen verglichen; die Zuleitwiderstände mussten also gleich gross sein.

¹⁾ Kohlrausch, *Wied. Ann.* 56. S. 182. 1895.

Zum Rheostaten wurden Kabel von zusammen 0,043 Ohm gebraucht. Zu der Flüssigkeit führten Kabel von 0,016 Ohm. Die Zuleitungen an den Elektroden selbst (vgl. § 10) bestehen aus 0,38 m Kupferdraht, $2r = 1$ mm, also 0,008 Ohm, ferner aus 0,048 m Platindraht, $2r = \frac{3}{4}$ mm, dessen Widerstand zu 0,305 Ohm/m bestimmt worden war, also 0,015 Ohm, zusammen 0,023 Ohm. Eine empirische Bestimmung vor dem Einschmelzen hatte 0,029 Ohm gegeben. Diese Zahl mit dem Gewicht 2 benutzt, kommt für die Elektrodenzuleitung 0,027 Ohm, was mit den Kabeln zusammen 0,043 Ohm giebt, so wie am Rheostaten. $\pm 0,001$ Ohm macht bei den kleinsten für genaue Zwecke gebrauchten Widerständen von etwa 50 Ohm Gesamtwiderstand $\pm 0,00002$ relativen Fehler.

Die Zuleitwiderstände sind also für die Beobachtungen im Becherglase abgeglichen. Da dieselben Kabel auch als Zuleitungen zu den übrigen Widerstandsgefäßen dienten, so liegt hier in den Zuleitkabeln auf der Seite des Rheostaten ein Mehr von $0,043 - 0,016 = 0,027$ Ohm. Dies geht also ab von den Zuleitwiderständen in den Platinzuführungen der Gefäße, welche¹⁾

an	R_1	R_2	R_{4b}	XXXV
	0,044	0,034	0,032	0,072 Ohm

betragen. Der, im höchsten Falle relativ einige Zehntausendtel bedeutende Unterschied wurde stets in Rechnung gesetzt.

8. Die Widerstandsmessung.

Beabsichtigt wurde, in einer und derselben Widerstandszelle die verdünnten Lösungen bis zu $1/20$ normal hinauf zu untersuchen. Bei dem Wasser war $\pm 1/1000$ Fehler zulässig, bei den anderen Widerständen sollte $\pm 1/10000$ erstrebt werden. Zu diesem Zwecke reicht ein in 1000 Theile getheilter Brückendraht nicht aus, am wenigsten, wenn man auf Grundlage einer Kalibrirung des Drahtes misst.

Deswegen wurde, ausser bei dem Wasser, der Brückendraht immer mit dem Kontakt in der Nähe der Mitte gebraucht, und zwar wurden jedesmal drei nahe gleiche Rheostatenwiderstände mit der Lösung verglichen; die Werthe stimmten stets innerhalb der Ablesefehler überein.

Der elektrische Mittelpunkt des Drahtes wurde oft bestimmt; er änderte sich höchstens um 0,1 p.

¹⁾ Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst, *Wied. Ann.* **64**, S. 431. 1898.

Dem Draht war in der Regel ferner beiderseitig sein $4\frac{1}{2}$ -facher Widerstand vorgeschaltet¹⁾. Unter günstigen Umständen stellte man auch da auf $\pm 0,1$ p (entsprechend $\pm 1/25000$) sicher ein, so dass die wiederholte Messung nur den Nutzen hatte, vor Irrthümern sicher zu stellen und mehrere Thermometerablesungen zu erhalten. Die grossen Widerstände der starken Verdünnungen, bis zu einigen Tausend Ohm abwärts, gaben ein nicht immer so scharfes Minimum, welches auch auffallender Weise nicht durch Nebenschalten einer Kapazität zu verbessern war. Der einzelne Einstellungsfehler blieb aber auch dann unter $\pm 0,5$ p ($\pm 1/5000$ des Widerstandes).

Zwischen den Konzentrationen 0,0002 und 0,005 normal lag das beste Minimum, dann nahm seine Schärfe wieder ab. Bei 0,01 verlohnte es sich noch, mit der Vorschaltung zu arbeiten, man machte aber einen zweiten Satz ohne dieselbe und behielt dann für die Konzentrationen 0,02 und 0,05 diese Schaltung bei. Hier ist es offenbar schon die Polarisierung, welche stört. In Anbetracht der Elektrodengrösse von 4 qcm muss man sich nach sonstigen Erfahrungen an gut platinirten Elektroden hierüber wundern. Vielleicht kommt die grosse Stromdichte, die an den Kanten herrscht, als Ursache in Betracht, so dass zu versuchen wäre, ob ein Zurückbiegen oder vielleicht auch eine Verdickung der Ränder günstig wirkt.

Ueber die Korrektur wegen Polarisierung vgl. § 12.

Es möge noch bemerkt werden, dass dem Induktorium häufig ein Ballastwiderstand zugeschaltet wurde. Wenn das Tonminimum unscharf ist, stellt man mit einem weniger starken Tone in der Regel angenehmer ein. Den viel wichtigeren Grund gab aber die Stromwärme ab, die, freilich nicht in dem Becherglase, wohl aber in den konstanten Gefässen mit engen Verbindungsrohren sorgfältig beachtet werden muss und auch stets sicher ausgeschlossen worden ist.

Unsymmetrie des Telephons. Auf diese, mit elektrostatischen Ladungen zusammenhängende Fehlerquelle hat der Eine von uns früher hingewiesen²⁾. Sie kann bei hohen Widerständen Procente erreichen.

Sie zeigte sich auch in unserem Falle, im Allgemeinen von einem unerheblichen Betrage, der aber mit Umständen wechselte, welche wir nicht beherrschten. Man hatte deswegen das Telephon mit einem Kommutator an die Leitung angehängt und nahm ev. das Mittel aus den beiden Einstellungen³⁾.

¹⁾ Kohlrausch, *Wied. Ann.* 56. S. 177. 1895.

²⁾ Kohlrausch, *Wied. Ann.* 49. S. 250. 1893.

³⁾ Ohne Kommutator ist untersucht worden die zuerst bestimmte Lösungsreihe von KNO_3 Jan. 21.

War die Unsymmetrie beträchtlicher, so pflegte sie auch veränderlicher zu sein, womit ein Zeitverlust verbunden sein konnte. Man hätte auf das einfache Mittel, sie so gut wie zu beseitigen, früher verfallen können. Denn die Unsymmetrie wird durch hohe Widerstände in dem Leitungssystem genährt, insbesondere auch durch den oben erwähnten, zur Stromabschwächung vorgeschalteten Ballast. An einem der letzten Beobachtungstage, wo man der Temperatur wegen in einen kühleren, auch weniger trocknen Raum hatte übersiedeln müssen, war die Unsymmetrie bei der Messung einer 0,01 normalen Lösung von 6000 Ohm Widerstand unter Vorschaltung von 7000 Ohm durch Anwachsen auf 7 p ($1/3500$ des Widerstandes) recht lästig. Erst in dieser Verlegenheit verfiel man auf den Gedanken, den Strom des Induktoriums durch Nebenschaltung statt durch Vorschaltung zu schwächen. Hierdurch verwandelt man eine Ursache der Unsymmetrie, nämlich den grossen Widerstand in der unverzweigten Leitung in ihr Gegentheil, und die Unsymmetrie war nun in der That so gut wie vollständig beseitigt. Die Resultate blieben aber merklich dieselben. Man hätte sich manche Unbequemlichkeit ersparen können, wenn man auf das einfache Hilfsmittel früher gekommen wäre.

Eine Folge des Nebenschaltens ist aber zu beachten. Während das Kontaktrollchen der Brücke ohne alle Vorsichtsmassregeln tadellos arbeitet, auch mit Vorschaltung von 10 000 Ohm, solange die ganze Spannung des Induktoriums an ihm liegt, machen sich Kontaktunsauberkeiten mit angelegtem kleinem Nebenschluss durch das Kratzen des Tones bei der Verschiebung des Kontakts viel stärker bemerklich. Man muss den Kontakt also sehr rein halten, besonders müssen zwischen dem Rollchen und seinem Führungsstift die durch längeren Gebrauch abgeriebenen Metallstaubtheilchen mit Petroleum abgewischt und dann die Axe der Rolle und der Stift abgetrocknet werden. Dadurch wird das Kratzen des Kontakts beseitigt.

9. Zur Ausgleichung kleiner Fehler.

An einigen Stellen dieser Arbeit lässt sich nicht sicher entscheiden, ob oder wie weit kleine, innerhalb der möglichen Fehlergrenzen liegende Abweichungen einzelner Beobachtungen vom Mittelwerthe Beobachtungsfehler sind oder ob sie eine innere Ursache haben. Dies gilt z. B. von der Widerstandskapazität der Widerstandszelle für die verdünnten Lösungen (§ 11). Die grössten Abweichungen vom Mittel liegen hier innerhalb $\pm 1/2000$. Nun besteht die einzelne Bestimmung aus zwei Beobachtungen, von denen jede $\pm 1/4000$ Fehler haben könnte. Auf der anderen Seite aber schliesst die

Vertheilung der Grösse der Einzelfehler sich dem Vertheilungsgesetz schlecht an, und es scheint in den über mehrere Monate ausgedehnten Bestimmungen sich ein kleiner zeitlicher Gang auszusprechen. Aehnliches gilt von einigen Lösungen, die längere Zeit aufbewahrt worden waren. Auch hier ist es nicht sicher, ob Aenderungen des gefundenen Leitvermögens auf Versuchsfehlern beruhen oder ob die Lösungen sich geändert haben.

Macht man die eine oder die andere Hypothese, so begeht man möglicherweise einen principiellen Fehler, der 5 Zehntausendtel betragen kann. Um dies zu vermeiden, ist in solchen Fällen ein Mittelweg eingeschlagen worden. Man hat das arithmetische Mittel aus den Zahlen genommen, die nach der einen oder der anderen Hypothese entstehen würden. An dem Mittelwerthe aus allen Bestimmungen der Widerstandskapazität wird also für die jeweilige Beobachtung die Hälfte des aus den Beobachtungen abgeleiteten zeitlichen Ganges angebracht; im letzteren führt offenbar zu dem gewünschten Ergebnis das Verfahren, dem an der alten Lösung gewonnenen Resultat bei der schliesslichen Mittelnahme das halbe Gewicht beizulegen. Die möglichen principiellen Fehler reduciren sich dann auf etwa $\pm 2/10000$.

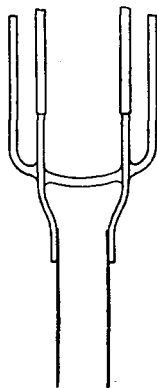
10. Das neue Widerstandsgefäss R_{12} für verdünnte Lösungen.

Da die zu messenden Leitvermögen, das Wasser eingerechnet, bis zu 10^{-6} heruntergehen, so ist eine thunlichst kleine Widerstandskapazität zwischen den Elektroden vorthellhaft. Andererseits wünschte man in demselben Gefäss eine 0,01 normale Konzentration noch gut und auch die 0,02 normale Konzentration noch befriedigend bestimmen zu können, d. h. bis zu Leitvermögen von der Ordnung $\kappa = 0,002$ hinaufzugehen. Hierdurch wird der Kapazität auch eine untere Grenze gesetzt, die noch aus dem weiteren Grunde innegehalten werden muss, weil die Widerstandskapazität empirisch mit Lösungen ermittelt werden muss. Wässrige Lösungen von geringerer Konzentration als 0,01 normal noch aufzubewahren und umzugießen, ohne eine Aenderung des Leitvermögens um $1/10000$ befürchten zu müssen, ist kaum möglich.

Soll der Widerstand einer 0,01 normalen Lösung, die ein Leitvermögen von etwa $\kappa = 0,001$ hat, von der Ordnung 100 Ohm sein, so muss die Kapazität also in der Nähe von 0,1 liegen. Wasser giebt dann den Widerstand 100 000 Ohm, der freilich unbequem gross, aber, wenn man ihn auf einige Tausendtel, d. h. einige Hundert Ohm ermitteln kann, noch zulässig ist, falls man als äusserste Verdünnung 10 000 wählt, denn deren Leitvermögen beträgt bereits etwa das Zehnfache vom Wasser.

Die Elektroden aus 0,1 mm starkem Platinblech sind Quadrate mit abgerundeten Ecken von 1,9 cm Seitenlänge und haben 0,8 cm Abstand.

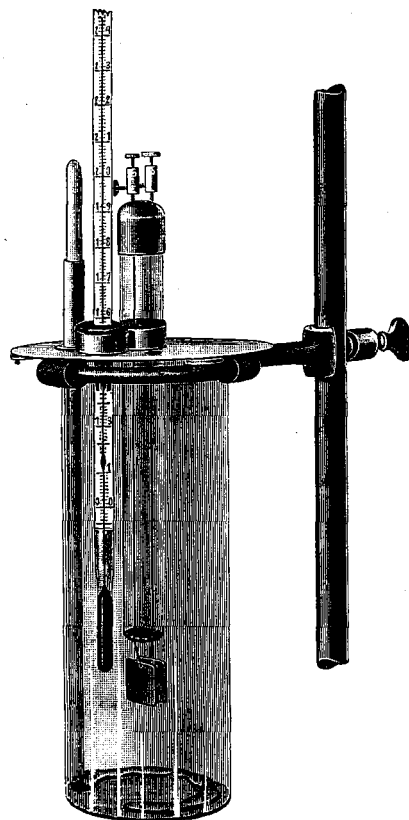
Einschliesslich der äusseren Stromlinien resultierte daraus die gewünschte Kapazität.



Die Stellung der Elektroden wurde durch Einschmelzen ihrer $\frac{3}{4}$ mm dicken, an die Rückseiten angeschweissten, kurzen Platinstiele in Jenaer Thermometerglas No. 16 fixiert, welches direktes Einschmelzen von Platin gestattet. Ein 19 mm weites, 20 cm langes Glasrohr ist unten stumpf geschlossen. Durch die Unterfläche treten die Stiele hindurch (Figur natürliche Grösse). Zur Vorsicht wurden von Herrn Richter gleich mehrere Exemplare angefertigt, aber das eine gebrauchte hat alle Versuche ausgehalten.

Zur Verminderung des Zuleitwiderstandes (§ 7) gehen die Platinstiele sehr bald in angeschmolzene Kupferdrähte über, welche dann durch die obere Oeffnung des Glasrohrs in's Freie führen. Sie sind dort mit einer dicken Schicht von Wachskolophoniumkitt eingeschmolzen, innerhalb der Schicht spiralig so gebogen, dass sie nach allen Seiten festgehalten werden. Das Glasrohr seinerseits ist in das Ansatzrohr eines Loches in einem Deckel eingekittet, durch welchen ausserdem das Thermometer und der Rührer durchtreten, während durch eine vierte Oeffnung ohne Ansatz, die für gewöhnlich lose bedeckt ist, die Pipetten eingeführt werden können.

Das Becherglas hat 20 cm Höhe und $7\frac{1}{2}$ cm Weite, fasst also beinahe ein Liter. Die Grösse wurde in dem Jenaer Laboratorium von Schott und Genossen auf unseren Wunsch besonders hergestellt und zwar aus Jenaer „Gerätheglas“, welches sich nach früheren Erfahrungen gegen Wasser sehr neutral verhält. Auch das Thermometerglas 16 wird in Anbetracht seiner kleinen Berührungsfläche mit Wasser hinreichend wenig angegriffen¹⁾.



¹⁾ F. Kohlrausch, *Wied. Ann.* **44**. S. 577. 1891; *Ber. d. Deut. chem. Ges.* 1891. S. 3560; 1893. S. 2998.

Der Ringrührer besteht aus Gehlberger Glas. Ein Rundstab rührte nicht energisch genug. Der Glasbläser der Reichsanstalt, Herr Lenz, half diesem ab, indem der in der Flamme erweichte Ring nach und nach an sechs Stellen mittels der Flachzange in Scheibenform gepresst wurde, eine auch für andere Zwecke gewiss nützliche Anordnung. Der Rührer wurde bei seiner Bewegung nur so weit gehoben, dass die Nickelhülse, die zu seiner Führung dient, trocken blieb. Nach jeder Versuchsreihe reinigte man aber doch die Hülse mit feuchtem Fliesspapier.

Der Deckel ist aus starkem Nickelblech hergestellt und schliesst den eben geschliffenen Rand des Becherglases gut ab. Fixirt ist seine Stellung durch drei excentrische kleine Kreisscheiben, welche so gestellt und mit ihren Schrauben befestigt wurden, dass sie den Rand des Becherglases von aussen mit nur wenig Spielraum berührten. Eine Azimutmarke liess dann immer die nämliche Stellung zum Becher herstellen.

Dadurch, dass die Elektroden vom Boden 4 cm, von den Seitenwänden 3 cm abstehen, ist durch das obige Hilfsmittel eine konstante Lage gegen das Gefäss und den Rührer ausreichend gesichert. Das Thermometer ruht, in einer Hülse aus Hartkautschuk mit vorspringendem Rand mittels etwas Paraffin befestigt, auf dem Deckel. Es befindet sich, der Gefässwand nahe, auf der einen Rückseite des Elektrodenpaares, das untere Ende etwa in mittlerer Höhe des letzteren, und seine Stellung ist so auch genügend bestimmt, um keine Veränderlichkeit der Widerstandskapazität entstehen zu lassen. Zugleich liegen die Elektroden so tief (4 cm) unter der Oberfläche der Flüssigkeit bei deren niedrigstem Stande, dass das Einfüllen sämtlicher Pipetten die Kapazität nur um $1/3000$ änderte. Vgl. § 14.

Das Gefäss ist mit einem leicht zu entfernenden Filzmantel umgeben. Es hängt in einem Ringe vertikal verstellbar, um durch Eintauchen in ein Bad nöthigenfalls rasch eine Temperaturänderung bewirken zu können.

Man stellte, damit nicht ein Unfall, der ohne grosse Vorsicht die zerbrechliche Vorrichtung leicht schädigen konnte, die Kontinuität der Beobachtungen unterbreche, gleich zwei vollständig ausgerüstete Gefässe her und reducirte die Widerstandskapacitäten auf einander; das eine Gefäss, im Folgenden R_{12} genannt, hat aber bis jetzt gehalten.

11. Ermittlung der Widerstandskapazität zwischen den Elektroden in dem Becherglase R_{12} bei normaler Füllung mit 500 cm³.

Zu dem schwierigsten Theile der Arbeit wurde von vornherein die Ermittlung und Festhaltung der Widerstandskapazität zwischen den Elektroden

im grossen Becherglas gerechnet. Sie musste zurückgeführt werden auf 20- bzw. 80-mal grössere Kapacitäten anderer Gefässe, und zwar mittels so schlecht leitender Lösungen, dass schon das Umgiessen etc. mit besonderer Sorgfalt geschehen muss, damit das Leitvermögen sich nicht dabei ändert. Es würde nämlich mit $1/10000$ des Gesamtbetrages sich bereits eine Zunahme der Leitfähigkeit bemerklich machen, die den zehnten Theil der Leitung eines guten Wassers betrüge.

In der Regel wurden die Hundertel-Normallösungen benutzt; die zu messenden Widerstände waren dann rund 100 Ohm in R_{12} , 2000 in R_{14} und 8000 in R_1 oder R_2 . Letzterer Betrag ist unbequem hoch, indessen kann man andererseits von vornherein sich sicherer auf die Konstanz einer grossen Kapazität verlassen als einer kleinen. Aus diesem Grunde wurden die Gefässe R_1 und R_2 hier oft herangezogen. Vgl. auch § 4.

Mit der allergrössten Vorsicht müssen die Elektroden R_{12} in dem Becherglase behandelt werden, deren Abstand von 5 mm sich nur um $1/1000$ mm zu ändern braucht, um einen Fehler zu bewirken, den wir vermeiden wollten. Es gelang, die Elektroden vor jedem Stoss zu hüten, aber selbst dann kann man nach den in § 4 erwähnten Erfahrungen nicht annehmen, dass keine Wanderung der Elektroden und dadurch ein zeitlicher Gang der Kapazität stattgefunden hatte. Die Kapazität ist deswegen fast bei jeder Versuchsreihe bestimmt worden, mit einziger Ausnahme der Lösung von K_2SO_4 mittels lauter nahe 0,01-normalen Lösungen; die Resultate siehe in Tab. 2. α_{18} ist das Leitvermögen der Lösungen bei 18° , in den angegebenen Gefässen R_1 , R_2 oder R_{14} bestimmt (§ 4). Wegen der Einzelheiten dieser Bestimmung wird auf Tab. 12 verwiesen; nur dreimal sind die Einzelwerthe, wenn sie nämlich keinen Zusammenhang mit Tab. 12 haben, hier angegeben. w_{18} ist der Widerstand derselben Lösungen in R_{12} bei 18° , $C = \alpha_{18} \cdot w_{18}$ die hieraus berechnete Widerstandskapazität von R_{12} .

Die beiden ersten Bestimmungen, noch ohne den Glasrührer ausgeführt, sind nach besonderer Ermittlung von dessen (kleinem) Einfluss auf die Kapazität mit Glasrührer reducirt worden.

Was die zu erwartende Genauigkeit betrifft, so sind von vornherein bei der Einzelmessung mehrere Zehntausendtel Unsicherheit in Anbetracht der chemischen und der Temperaturfehler als unvermeidlich zu erachten. Als Mittel aller Bestimmungen kommt $C_{12} = 0,098983$ mit einem mittleren Fehler der Einzelmessung $\pm 0,000034$ oder $\pm 3/10000$ des Ganzen. Die grossen Abweichungen findet man dabei öfter vertreten, als ihnen bei gesetzmässiger Vertheilung zukommt, und in der That deuten die Vorzeichen der Fehler auf einen kleinen zeitlichen Gang. Ueber dessen Anbringung vgl. § 9 und § 13.

Tab. 2. Widerstandskapazität C zwischen den Elektroden R_{12}
bei 500 cm³ Füllung.

1899		$10^6 \kappa_{18}$ cm ⁻¹ Ohm ⁻¹	κ_{18} Ohm	$C(R_{12})$ einzeln cm ⁻¹	$C(R_{12})$ Mittel aus je dreien cm ⁻¹
Jan. 7	K Cl	1236,2	80,76	0,09902	
Jan. 9	K ₂ SO ₄	603,13	164,10	9900	0,098988
Jan. 22	K NO ₃	$R_2, R_{4b} \dots 1183,3$	83,61	0,09893	0,098980
Jan. 26	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} K_2 SO_4 \\ m = 0,005 \text{ c}^a \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} R_1 \dots 603,39 \\ R_2 \dots 603,39 \\ R_{4b} \dots 603,32 \end{array} \right\} 603,37$	164,10	9901	9897 ₇
Feb. 6	Na Cl	$R_{4b} \dots 1021,5$	96,91	9899	98980
Feb. 14	Na Cl	$R_1, R_{4b} \dots 1021,4$	96,86	9894	98960
Feb. 17	Na NO ₃	" " 982,7	100,69	9895	9894 ₇
März 2	Li Cl	" " 924,0	107,09	9895	98960
März 5	Na NO ₃	$R_{4b} \dots 982,6$	100,73	9898	98970
März 7	Li Cl	$R_{4b} \dots 924,2$	107,10	0,09898	
Mai 8	Li NO ₃	$R_1, R_{4b} \dots 886,9$	111,59	0,09897	
Mai 11	K NO ₃	$R_{4b} \dots 1183,4$	83,65	9899	0,098990
Mai 14	Na Cl	$R_1, R_2, R_4 \dots 1020,9$	96,99	9901	99010
Mai 16	Na NO ₃	$R_{4b} \dots 983,4$	100,70	9903	99020
Mai 20	K Cl	$R_2, R_{4b} \dots 1225,4$	80,81	9902	9902 ₃
Mai 22	$\left\{ \begin{array}{l} Na NO_3^* \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} R_1 \dots 981,0 \\ R_{4b} \dots 981,1 \end{array} \right\} 981,1$	100,93	9902	9902 ₃
Mai 23	$\left\{ \begin{array}{l} Na NO_3^* \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} R_1 \dots 981,0 \\ R_{4b} \dots 980,9 \end{array} \right\} 981,0$	100,95	0,09903	

*) Die beiden Lösungen sind schwächer als 0,01 - normal.

12. Polarisation der Elektroden.

Ueber die Entstellungen der Beobachtung durch Polarisation lässt sich von vornherein sagen, dass ihre Grösse die zulässigen Fehler nicht sehr bedeutend übersteigen darf, da ihre Elimination nicht mit völliger Sicherheit geschehen kann. Freilich ist ein grosser Polarisationsfehler schon deswegen ausgeschlossen, weil er das Tonminimum, also die Beobachtung selbst verdirbt.

Bei unseren Beobachtungen wurden Lösungen bis zur Konzentration 0,05 zwischen den nahestehenden Elektroden untersucht, die stärkste Lösung aber ausserdem in einer Zelle von so grosser Widerstandskapazität, dass die Polarisation ausgeschlossen war. (Nur die letzteren Beobachtungen werden zur Bestimmung des Leitvermögens dieser Lösung selbst benutzt.)

Es zeigte sich nun, dass das Leitvermögen dieser Lösung zwischen den Elektroden R_{12} rund um $2/3000$ zu klein gefunden wurde. Diese Differenz gewährt das Hilfsmittel, um die Polarisierung zu schätzen und zu eliminieren. Da bei Messungen mit dem Telephon der relative Fehler dem Quadrate des Widerstandes umgekehrt proportional gesetzt werden kann, so lässt sich von vornherein überschlagen, dass er bei der nächst vorhergehenden Lösung (0,02-normal), deren Widerstand fast $2^{1/2}$ -mal grösser ist, etwa 6-mal kleiner, d. h. von der Ordnung $1/10000$ wird und also ausreichend sicher eliminiert werden kann.

Noch sicherer wird die Elimination bei der drittletzten Lösung 0,01, und dies ist von besonderer Bedeutung, weil mit ihr die Widerstandskapazität der Zelle R_{12} ermittelt wurde.

Theorie. Um die Polarisierung zu bestimmen oder zu eliminieren beobachtet man zwei Lösungen verschiedener Konzentration und anderweitig bekannten Leitvermögens in derselben Zelle. Diese Leitvermögen heissen κ und κ' . Die scheinbaren Widerstände in der auf Polarisierung zu untersuchenden Zelle seien gleich W und W' beobachtet. Wenn die Widerstände ohne Polarisierung w und w' betragen würden, so ist, wenn c die Widerstandskapazität der Zelle bedeutet, $w = c/\kappa$ und $w' = c/\kappa'$.

Wir nehmen an, dass beiden Lösungen dieselbe Polarisationskonstante zukommt. Dann kann gesetzt werden

$$1. \quad W = w \left(1 + \frac{A}{w^2} \right) = \frac{c}{\kappa} (1 + a\kappa^2),$$

wo A/c^2 durch a bezeichnet ist und wo $A/w^2 = a\kappa^2$ eine gegen 1 kleine Grösse bedeutet.

Für die andere Lösung gilt ebenso

$$W' = \frac{c}{\kappa'} (1 + a\kappa'^2).$$

Aus beiden Gleichungen findet sich

$$2. \quad a = \frac{1}{\kappa\kappa'} \frac{W'\kappa' - W\kappa}{W'\kappa' - W\kappa} \text{ und}$$

$$3. \quad c = \kappa\kappa' \frac{W'\kappa' - W\kappa}{\kappa'^2 - \kappa^2}.$$

(Falls $W:W' = \kappa':\kappa$, so ist $a = 0$, d. h. keine Polarisierung, und c wird dann $= \kappa W$ oder $= \kappa' W'$.)

Für den Gang der Rechnung formen wir die Gleichung 2 so um, dass W und W' durch die nicht korrigierten Leitvermögen K und K' ersetzt werden. Nämlich in § 10 ist aus Beobachtungen an 0,01-Normallösungen zunächst so, als ob keine Polarisierung bestände, die Kapazität abgeleitet worden. Dieser

(zu grosse) Werth soll C heissen. Mit ihm wurden dann die Leitvermögen aus den beobachteten Widerständen zunächst in gewöhnlicher Weise als die unkorrigierten Werthe $K = C/W$ berechnet, so dass $W = \frac{C}{K}$, $W' = \frac{C}{K'}$ ist.

Setzt man dies in Gleichung 2, so kommt $a = \frac{1}{\kappa\kappa'} \frac{\kappa'K - \kappa K'}{\kappa'K' - \kappa K}$. Wählen wir nun als die eine (κ) von beiden Lösungen eben die, mit welcher C bestimmt war, so ist K der richtige Werth ihres Leitvermögens, d. h. $K = \kappa$ und man erhält

$$a = \frac{\kappa' - K'}{\kappa'} \cdot \frac{1}{\kappa'K' - \kappa^2},$$

wofür genau genug geschrieben werden kann, da κ' von K' wenig verschieden ist,

$$4. \quad a = \frac{\kappa' - K'}{\kappa'} \cdot \frac{1}{\kappa'^2 - \kappa^2}.$$

Als die Lösungen, für welche die Eigenschaften mit Index gelten, dienen die 0,05-Normallösungen, deren κ' jedesmal auch in einem polarisationsfreien Gefäss bestimmt wurde (Tab. 10). Diese wirklichen Leitvermögen κ' stehen in der ersten Spalte von Tabelle 3, die in dem Gefäss R_{12} gefundenen K' in der zweiten. κ ist das wirkliche Leitvermögen der 0,01-Normallösung (Tab. 12), mit welcher C bestimmt war. Als Temperatur gilt stets 18° . Das aus jedem Versuche folgende a steht in der letzten Spalte.

Tab. 3. Zur Korrektur der Polarisation.

	$\kappa' \cdot 10^6$	$K' \cdot 10^6$	$\frac{\kappa' - K'}{\kappa'}$	$\kappa \cdot 10^6$	a
K Cl	5575,8	5570,7	0,0009	1225	31
Na Cl	4612,4	4608,6	0,0008	1021	41
Na Cl	4611,5	4608,0	0,0007	1021	37
Li Cl*	4157,1	4154,3	0,0007	924	41
K NO ₃	5295,5	5294,5	0,0002	1183	7
Na NO ₃	4406,6	4402,6	0,0009	983	47
Li NO ₃	3985,7	3981,9	0,0010	887	62

*) Durch eintägiges Stehen gegen die Messung in Tab. 10 etwas geändert.

An die Genauigkeit von a darf man nur sehr bescheidene Ansprüche stellen, denn der ganze Werth beruht auf einem Unterschiede des wirklichen und des scheinbaren Leitvermögens von höchstens $1/1000$. Die auffallend kleine Zahl bei K NO₃ war übrigens wegen einer bei dem Versuche vorgekommenen Vertauschung der Zuleitungskabel von vornherein zu be-
anstanden. Aus den Zahlen würde man entnehmen, dass die Polarisation in den Lithiumsalzen am grössten ist, aber in Anbetracht der unsicheren Basis steht

der Schluss in der Luft. In der Anwendung auf unsere Lösungen ist ein Unterschied von 10 in dem Werthe von a gleichgiltig, denn die zu korrigirenden Leitvermögen sind höchstens etwa gleich 0,002 und die Aenderung der relativen Korrektion durch eine Aenderung von a um 10 beläuft sich also auf $10 \cdot 0,002^2 = 1/25000$. Es werde also für a der Mittelwerth 38 gesetzt.

Die Konstante A ist nun nach Gleichung 1 gleich $a \cdot c^2$, wenn c die Widerstandskapazität des Gefässes R_{12} , also rund = 0,099 ist (§ 10). Also wird $A = 0,37$. Hiernach ist jeder in R_{12} beobachtete Widerstand durch $1 + \frac{0,37}{w^2}$ zu dividiren oder merklich mit $1 - \frac{0,37}{w^2}$ zu multipliciren.

Eine Durchschnittsrechnung ergibt für die verschiedenen Konzentrationen die folgenden, an den berechneten Leitvermögen anzubringenden relativen Korrekturen δ , wenn die Berechnung mit der richtigen (von Polarisation befreiten) Widerstandskapazität geschehen war (vgl. § 13 und 14).

Für	$m =$	0,02	0,01	0,005	0,002 gr-Aequ./Liter
w durchschnittlich =		50	96	190	460 Ohm
	$\delta =$	0,00015	0,00004	0,00001	0,00000 etc.

Also im äussersten Falle $11\frac{1}{2}$ Zehntausendtel.

Diese Korrektion ist in Tabelle 11 bereits berücksichtigt.

Korrektion der Widerstandskapazität von R_{12} wegen Polarisation.
Da im Mittel bei der Kapazitätsbestimmung mit den 0,01 - Normallösungen das Leitvermögen $1030 \cdot 10^{-6}$ oder der Widerstand 96 Ohm betrug, so sind daselbst die Widerstände um $0,37/96^2 = 0,00004$ zu gross gefunden. Die S. 173 berechneten Kapazitäten C waren also um diesen kleinen Betrag verhältnismässig zu gross.

Wir haben also den Mittelwerth $C = 0,0098983$ in $c = 0,0098979$ zu verwandeln.

13. Die gebrauchten Widerstandskapacitäten von R_{12} mit Rücksicht auf ihren zeitlichen Gang.

Um den zeitlichen Gang von c zu schätzen, der bei den Einzelwerthen durch die Beobachtungsfehler undeutlich wird, hat man in der letzten Spalte von Tab. 2 die Mittel aus drei zeitlich benachbarten Werthen gebildet, wobei im Februar ein Niedergang und im Mai ein Anstieg bis zu je etwa 4 Zehntausendtel bleibt. Diese Schwankung ganz eingeführt würde also ein um $\pm 4/1000$ sich änderndes c ergeben. Mit Sicherheit ist aber diese Massregel nicht zu begründen.

Nach den Auseinandersetzungen von § 9 hat man deswegen an dem Mittelwerth die Hälfte des scheinbaren zeitlichen Ganges angebracht, der

sich aus einer graphischen Darstellung der letzten Spalte von Tab. 2, S. 173 ergab.

Tab. 4. Widerstandskapazität von R_{12} .

	Jan. 21	Feb. 6	Feb. 12 u. 13	Feb. 17	März 1	März 4
	K NO ₃	Na Cl	Na Cl	Na NO ₃	Li Cl	Na NO ₃
$c = 0,0$	98 978	98 974	98 967	98 966	98 969	98 971
	März 5	Mai 8 u. 9	Mai 11	Mai 13	Mai 16	Mai 17 u. 20
	Li Cl	Li NO ₃	K NO ₃	Na Cl	Na NO ₃	K Cl
$c = 0,0$	98 971	98 986	98 986	98 991	98 997	98 998

Diese Zahlen beziehen sich auf eine Füllung des Becherglases mit 500 cm³. Die Korrektur wegen Polarisation (§ 12) ist bereits angebracht.

14. Abhängigkeit der Kapazität von R_{12} von der Füllung.

Die Volumina der Lösungen begannen mit 477 cc und reichten bis schliesslich 520 cc. Da die geringste von diesen Mengen die Elektroden bereits um mehr als 4 cm überdeckt, ändert sich die Widerstandskapazität nicht viel. Man füllte, um die Aenderung zu bestimmen, 550 cc einer Lösung (1/200-norm. $\frac{1}{2}$ K₂SO₄) ein und entfernte wiederholt je 25 cc. Die bei der Temperatur t beobachtete und mit dem von Déguisne bestimmten¹⁾ Temp.-Koeffizienten 0,0221 auf 18° reducirte Brückeneinstellung gegen 164 Ohm, mit Vorschaltung öfters gemessen und gemittelt, ergibt die relative Aenderung $\frac{\Delta c}{c}$ der Kapazität c gegen die als normal angenommene Füllung von 500 ccm nach der folgenden Tabelle.

Volumen	Temp.	Brücke		$\frac{\Delta c}{c}$
		beob.	bei 18°	
	°			
550 cc	18,09 ₅	499,34 ₃	499,86 ₇	-0,00018
525	18,09 ₇	499,33 ₈	499,87 ₆	-0,00014
500	18,10 ₂	499,34 ₆	499,91 ₂	±
475	18,11 ₀	499,36 ₈	499,97 ₅	+0,00025
450	18,11 ₄	499,45 ₈	500,08 ₇	+0,00070
425	18,11 ₆	499,56 ₄	500,20 ₄	+0,00117

¹⁾ Déguisne, *Dissert. Strassburg 1895*. Eine eigene Messung gab den mit Déguisne hinreichend übereinstimmenden Werth 0,02226. Die Temperaturkorrektur ist der schwierigste Theil der Bestimmung, weil die Temperatur auf $\frac{1}{200}^{\circ}$ bekannt sein muss, um das Zehntausendtel zu verbürgen. Es wurde deswegen versucht, die mittels Mannit und Borsäure von Magnanini hergestellte temperatur-konstante Lösung anzuwenden. Diese hat aber andere Nachteile, indem sie zwischen den Elektroden sich mit der Zeit etwas verändert und dann an den Elektroden auch eine sehr hartnäckige Nachwirkung zurücklässt, ähnlich wie saure oder alkalische Lösungen.

Hieraus leitet sich graphisch ab zu den zehn gebrauchten Füllungen:

Tab. 5.

m (ungef.)	Vol.	$\frac{\Delta c}{c}$	c_{12}	m (ungef.)	Vol.	$\frac{\Delta c}{c}$	c_{12}
	cc				cc		
0	477	+ 0,00024	0,099003	0,002	496	+ 0,00003	0,98982
0,0001	482	+ 0,00018	0,098997	0,005	497,5	+ 0,00002	0,98981
0,0002	487	+ 0,00013	0,098992	0,01	500	\pm	0,98979
0,0005	488,5	+ 0,00011	0,098990	0,02	505	— 0,00003	0,98976
0,001	491	+ 0,00008	0,098987	0,05	520	— 0,00013	0,98966

Die obigen Kapacitäten c_{12} beziehen sich auf den Mittelwerth (S. 176) 0,98979 für 500 cc Füllung und sind im einzelnen Falle den zeitlichen Schwankungen gemäss nach Tab. 4 zu korrigiren.

15. Thermometer.

Dasselbe war im Juli 1898 von Herrn Richter (No. 42) aus Jenaer Borosilikatglas 59 hergestellt, mit einer Gradlänge von 15 mm, in 0°,1 getheilt, als Einschlussthermometer. Auf die Normale der Wasserstoffskale von Abtheilung II der Reichsanstalt zurückgeführt, fand Herr Dittenberger 1898 Dec. 12 die Korrekturen bei

	0	17	17,5	18	18,5	19°
	— 0,001	+ 0,007	+ 0,009	+ 0,015	+ 0,020	+ 0,018°,
1899 Feb. 22 Herr Grützmacher						
	— 0,005			+ 0,010,		
1899 Juli 5 derselbe						
	— 0,005			+ 0,005.		

Diese Korrekturen einschliesslich der kleinen zeitlichen Aenderungen sind an den mitgetheilten Zahlen überall bereits angebracht. Bis auf höchstens $\pm 0^{\circ},01$ können die beobachteten Temperaturen als richtig angesehen werden.

Zu den Messungen mit anderen Widerstandsgefässen in Bädern wurden, um das vorgenannte Instrument nicht zu verunreinigen, auch zwei andere, ebensolche Thermometer (Richter No. 40 u. 41) herangezogen, die in derselben Weise kontrolirt worden sind. In der Zeit der Messungen waren die Instrumente nur kleinen Temperaturänderungen unterworfen.

16. Messflaschen.

Alle Hohlgefäße wurden mit Trockenfüllung gebraucht.

Die Flaschen hatten einen hinreichend engen Hals, um das Volumen auf 1/10000 genau abzulesen. Sie wurden mit Wasser kalibriert. Die Volumina gelten für 18°.

Literflasche	997,82 gr von 16°,8	1000,08 cc
Eine frühere Bestimmung . . .	997,49 gr von 19°,4	1000,17 cc
	Mittel . . .	1000,12 cc.
500 cc-Flasche	498,87 gr von 17°,0	500,03 cc.
Der Hals der Flasche war weitergetheilt, so dass das her-		
zustellende Volumen variiert werden konnte.		
200 cc-Flasche	199,55 gr von 16°,6	199,996 cc
	199,55 " " 16°,8	200,002 "
	Mittel . . .	200,00 cc.
100 cc-Flasche	99,796 gr von 16°,8	100,022 cc
	99,794 " " 16°,8	100,020 "
	99,791 " " 16°,9	100,018 "
	Mittel . . .	100,02 cc.
50 cc-Flasche	49,884 gr von 18°,0	50,006 cc
	49,889 " " 17°,7	50,009 "
	49,885 " " 17°,6	50,004 "
	Mittel . . .	50,006 cc.

Glas- oder Kautschukstöpsel erlaubten die Flüssigkeiten zu schütteln und eine Zeit lang in den Messflaschen aufzubewahren.

Ueber die zu den starken Verdünnungen gebrauchten Pipetten vgl. § 18.

17. Die Lösungen von 0,1 bis normal.

Die Lösungen wurden nach Volumen bereitet und verdünnt. Darauf, dass die Temperatur sowohl der Ausgangslösung wie der neu bereiteten bei der Ablesung nach dem Durchschütteln 18° betrug, wurde stets geachtet. Bei den stärkeren Lösungen, 0,1 bis normal, wurden die Messflaschen von § 16 gebraucht.

Aufbewahrt wurden die Lösungen, welche nicht alsbald erledigt wurden, in Flaschen mit Glasstöpsel und aufgeschliffenem Helm; der Schliff war mit Vaseline gedichtet. Wägungen solcher Flaschen zeigten, dass man so die Verdunstung fast vollständig vermeiden kann, selbst wenn über der Flüssigkeit ein beträchtlicher Luftraum liegt. Eine 1½ Liter-Flasche mit ½ Liter Lösung hat in neun Monaten ihr Gesamtgewicht von etwa 1200 gr nur um 0,04 gr verringert.

Das Aufbewahren ist natürlich von grosser Bedeutung. Aeltere Lösungen sind bei uns in drei Fällen verwendet worden, nämlich bei je einer Ver-

dünnungsreihe von NaCl , KNO_3 und NaNO_3 . Ihr Leitvermögen wurde dann noch einmal bestimmt; es wurde dabei freilich um einige Zehntausendstel grösser gefunden als früher, was als Wirkung der Verdunstung gedeutet werden könnte. Da die sonstige Uebereinstimmung der Resultate dem aber widerspricht, und da die Annahme einer so starken Verdunstung mit der obigen Erfahrung sich nicht verträgt, so wurde keine Rücksicht darauf genommen. Die an solchen Flüssigkeiten gewonnenen, mit einem * bezeichneten Werthe sind aber bei der Mittelbildung mit halbem Gewicht benutzt worden, wodurch ein etwaiger Irrthum bei dieser Voraussetzung das Resultat nur um etwa $1/10000$ beeinflussen würde. Vgl. § 9.

Die geeignet durch Erhitzen getrockneten Salze kühlen im Exsikkator über Chlorkalcium ab. Das Dichten der Schlifffläche mit Fett führte in wahrnehmbarem Masse zur Absorption der Dämpfe von dem Fett durch das Salz. Deswegen wurde kein Dichtungsmittel angewandt, was auch bei dem gut passenden Deckel ganz überflüssig gewesen wäre.

Als Atomgewichte werden die von der Deutschen chemischen Gesellschaft angenommenen¹⁾ eingesetzt, die übrigens mit den von uns früher benutzten ganz übereinstimmen, bis auf $\text{K} = 39,15$, wofür früher $39,14$ gebraucht wurde²⁾.

Für die Herstellung der reinen Salze sind wir den Herren Mylius, Funk und Dietz zu Dank verpflichtet. Als Ausgangsmaterial dienten Kahlbaum'sche Präparate, die grossentheils selbst schon wenig fremde Körper zu enthalten pflegen.

Chlorkalium, aus einem schon sehr guten Salz umkrystallisirt, gab fast reine Kaliflamme. Von geglühtem Salz wurden $74,573$ gr in Luft, d. h. $74,608$ gr im Vakuum, gelöst zu $1,00012$ Liter, gibt $m = 1,0000$. Die Lösung wog $1045,05$ gr (Vak.), also $s_{18} = 1,04493$. Dies zweimal von $100,01$ zu $1000,1$ cc verdünnt, gab $0,10000$ und $0,010000$.

Chlorkalium $1/5$ und $1/2$ waren früher bestimmt und zwar aus einer anderen Normallösung bereitet worden, die das Leitvermögen $\kappa_{18} = 98245$ gab, während 98276 für die zu allen anderen Verdünnungen verwendete Lösung gilt. Um auf diesen Unterschied Rücksicht zu nehmen, ist als Konzentration der Ausgangslösung für $1/5$ und $1/2$ normal $0,9998$ angenommen (vgl. § 9). Mit Rücksicht hierauf erhält man

$$\begin{array}{ll} 100,02 : 200,00 \text{ verdünnt} & m = 0,50000 \\ 100,02 : 500,10 & m = 0,19996. \end{array}$$

¹⁾ $\text{K} = 39,15$, $\text{Na} = 23,05$, $\text{Li} = 7,03$, $\text{Cl} = 35,45$, $\text{NO}_3 = 62,04$.

²⁾ Vgl. Kohlrausch u. Holborn, *Leitvermögen der Elektrolyte*. Die dort gegebenen Konzentrationen sind also nur bei den Kaliumsalzen dem Unterschiede $0,01$ entsprechend zu verkleinern.

Je eine Lösung 1,0000 und 0,10000 wurden noch aus einem anderen Präparat hergestellt; ihre Resultate werden mit halbem Gewicht eingesetzt.

Chlornatrium. Das Kahlbaum'sche, als besonders rein bezeichnete Präparat war aus krystallisiertem Natriumbikarbonat und reiner Salzsäure bereitet; es wurde noch einmal umkrystallisiert.

Die Ausgangslösung enthielt 58,488 gr in Luft oder 58,513 gr im Vakuum, gegläht, zu 1000,12 cc bei 17,°8, d. h. 1000,17 cc bei 18° gelöst, also $m = 1,00005$. Die Lösung wog 1038,23 gr in Luft = 1039,29 gr im Vakuum, also $s_{18} = 1,03912$.

100,02 zu 1000,12 cc verdünnt	0,10001 ₃ .
Noch einmal ebenso verdünnt	0,010002 ₁ .
100,02 zu 200,00	0,5001 ₂ .
100,02 zu 500,10	0,20001.

Ausserdem wurde eine Zehntelnormallösung direkt durch Auflösen von 5,8475 gr (Luft) zu 1000,12 cc bereitet, also $m = 0,99988$.

Das **Chlorlithium**, aus besonders gereinigtem Karbonat bereitet, gab im Spektrum kaum eine Natronreaktion. Chlorlithium darf nur vorsichtig erhitzt werden und ist durch die Wasseranziehung beim Abwägen weniger bequem. Es wurden 21,292 gr (Vak.) zu 501,21 cc gelöst; $s_{18} = 1,0224$. Nach dem Mischungsverhältnis würde dies einer genau normalen Konzentration entsprechen. Hieran entstand später ein Zweifel, so dass Professor Mylius die Lösung durch Eindampfen mit Schwefelsäure analysirte. Eine Menge der Lösung, die 51,080 gr in Luft, also 51,133 gr im Vakuum wog, d. h. nach obigem specifischen Gewicht 50,013 cc bei 18°, gab 2,7584 gr (Vak.) Li_2SO_4 , woraus $m = 1,00171$ berechnet wird. Das Leitvermögen dieser Lösung (welche vier Monate gut verschlossen gestanden hatte) wurde = 63466 bestimmt, während es früher (Tab. 10) zu 63437 gefunden worden war. Eine Konzentrationszunahme würde 0,0005 betragen müssen, um dies zu erklären. Wir schlagen wieder den Mittelweg ein (§ 9) und nehmen $1,00171 - 0,00025 = 1,00146$ als Ausgangskonzentration¹⁾. Eine Abweichung von der Neutralität war mit alkoholischer Phenolphthaleinlösung nicht zu konstatiren.

Hiervon gaben 50,006 zu 100,01₂ cc verdünnt $m = 0,50073$, 20,005 zu 100,02 $m = 0,20030$, 100,02 zu 1000,20 $m = 0,100146$.

Das **Kaliumnitrat**, aus einem besonders reinen Präparat nochmals umkrystallisiert, zeigte reine Kaliumflamme. Es wurde so weit erhitzt, dass das Salz unten an das Platin etwas angeschmolzen war. 101,157 gr in Luft,

¹⁾ Zu vermuthen ist, dass statt der beabsichtigten 501,2 cc an dem getheilten Halse der Messflasche auf 500,12 aufgefüllt wurde, wodurch der Unterschied sich erklärt. Leider wurde diesmal versäumt, das Volumen durch Wägen zu kontrolliren, was man bei genauer Volumverdünnung nicht unterlassen sollte.

d. h. 101,201 gr im Vakuum wurden zu 1000,12 cc gelöst, also $m = 0,99999$. Zweimalige Verdünnung 100,020 zu 1000,12 cc lieferte 0,100007 und 0,0100015. Ferner 100,020 cc zu 199,952 (diese Messflasche zerbrach später) gibt 0,50022, und 100,020 zu 500,10 bei 18° 0,20000.

Natriumnitrat, ebenfalls aus einem besonders reinen käuflichen Präparat nochmals umkrystallisirt, jedenfalls bis auf weniger als 1/1000 rein, einen Augenblick geschmolzen. 85,065 gr i. L. = 85,099 gr i. Vak. gelöst zu 1000,12 cc; $m = 1,0000$. Dann Verdünnungen von je 100,02 cc aus 2-, 5-, 10- und 100-fach, also genau

0,5 0,2 0,1 0,01.

Das **Lithiumnitrat**, aus demselben Karbonat bereitet wie das Chlorid, mit etwas anhaftender Säure, wurde an der Luft bedeckt getrocknet, hatte nach langem Bedecktstehen an der Luft, wobei das Gewicht sich fast nicht änderte, nur eine Spur Säure. 61,554 gr (Vak.) wurden mit 10 cc einer Hundertelnormallösung Li OH zusammen zu 500,0 cc gelöst und zeigten dann keine Abweichung von der Neutralität. $s_{18} = 1,0385$. Unter der Annahme von 3 Mol. Krystallwasser berechnete sich $m = 1,0001$. Zwei Analysen von Prof. Mylius durch Eindampfen mit Schwefelsäure unter denselben Versuchsverhältnissen wie bei LiCl ausgeführt, gaben:

Mai 8 aus 51,892 gr in Luft = 51,945 gr i. Vak., d. h. 50,017 cc bei 18°

2,7533 gr Li_2SO_4 (Vak.), woraus $m = 0,99977$,

Juli 1 aus 51,862 gr in Luft = 51,915 gr i. Vak., d. h. 49,988 cc bei 18°

2,7515 gr Li_2SO_4 (Vak.), woraus $m = 0,99970$.

Das Mittel $m = 0,99974$ wurde angenommen. 0,49987, 0,099974 und 0,0099974 wurden genau von 100,02 cc aus hergestellt. Durch Verdünnen von 19,987 cc der Ausgangslösung zu 100,020 cc entstand 0,19978, welche Lösung aber auf etwa $\pm 0,0001$ unsicher sein mag¹⁾.

18. Pipetten.

Es wurden Pipetten von ungefähr 1,5, 2,5, 5 und 15 cc angewandt. Das einzige Verfahren, welches bei kleinen Pipetten einen konstanten Gebrauch verbürgt, besteht im Nachspülen. Wenn dies mit der hergestellten Lösung geschieht, wie es hier geboten war, und wenn die Gesamtvolumina

¹⁾ Es waren nämlich 20,760 gr i. L. = 20,781 gr i. Vak. abgewogen, d. i. $\frac{20,781}{1,0385} = 20,011$ cc.

Bei deren Verdünnen zu 100,02 cc ging durch erstmaliges Zuvielauffüllen und Wiederabheben eine kleine Menge fort, die aus dem Leitvermögen $45 \cdot 10^{-6}$ bestimmt wurde, welches sie, zu 50 cc verdünnt, dem Wasser ertheilte. Diesem Leitvermögen entspricht nämlich (Tab. 16) die Konzentration 0,00048 gr-Aequ./Liter oder in den 50 cc 0,000024 gr-Aequ., d. h. 0,024 cc Normallösung, die von 20,011 abgezogen 19,987 cc geben.

gross sind, so kommen dann die Benetzungsgrössen nur als Korrekturen höherer Ordnung in Betracht.

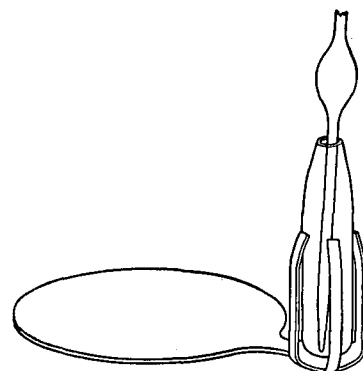
Herr Richter stellte die Pipetten nach Angabe in der Weise her, dass jede drei feine Ringmarken in 1,5 mm Abstand erhielt, um die best zusammenpassenden Volumina auswählen zu können. Thatsächlich genügten die mittleren Marken den Ansprüchen und wurden immer gebraucht.

Der Rohrquerschnitt betrug 3 bis 4 qmm.

Den bei der Herstellung etwas zu grob ausgefallenen Auslaufspitzen gab man eine gute Form in folgender Weise. Die Spitze wurde noch einmal fein ausgezogen, abgebrochen und nun unter kräftigem Durchblasen einen Augenblick in einer kleinen Bunsenflamme gedreht. Die Spitzen erhielten dabei eine ausgezeichnet brauchbare Form.

Die **Kalibrirung** geschah in der Weise, dass die trockne Pipette gewogen wurde und ebenso ein kleines, aber bereits benetztes und mit einem Deckel lose verschlossenes Glasgefäss, so dass der Raum mit gesättigt feuchter Luft gefüllt war. Die Verdunstung betrug in der Beobachtungszeit wenige Hundertel Milligramm.

Nun füllte man die Pipette mit Wasser von beobachteter Temperatur und stellte sie dann, indem das Wasser sich entleerte, in das Gefäss, das Deckelchen dazu auf die Wage legend. Die Spitze war vor der Einstellung auf den Strich äusserlich abgewischt und das Einstellen dann dadurch bewirkt worden, dass die obere Oeffnung, wenn die Flüssigkeit noch ein wenig über der Marke stand, mit dem Finger fest geschlossen wurde, worauf man die genaue Einstellung auf die Marke durch gelindes Erwärmen der Luft im Halse hervorbrachte. Das hervorgetretene Tröpfchen nahm man rasch mit Fliesspapier fort.



Zu den vorläufigen Rechnungen an den mit diesen Pipetten hergestellten verdünnten Lösungen wurden Volumwerthe benutzt, die nicht derselbe Beobachter bestimmt hatte, welcher die Lösungen einfüllte. Dabei ergab sich die mit den Pipetten hergestellte Lösung 0,01-normal regelmässig von kleinerem Leitvermögen als die Originallösung (§ 27), im Mittel um etwa $1/1000$. Der Unterschied liess sich kaum anders erklären, als durch die Annahme, dass in die Rechnung zu grosse Volumina eingeführt waren. Wiederholung der Kalibrirung gab indessen keine anderen Werthe.

Man musste also annehmen, dass der eine Beobachter etwas anderes ablas, als der andere, so dass zum Schluss derselbe, der die Lösungen ein-

gefüllt hatte, noch einmal die Pipetten kalibrierte. Die hier gefundenen Werthe, welche diese Annahme bestätigten, sind dann zur endgiltigen Berechnung benutzt worden.

Da die Pipettenvolumina eine der Grundlagen der Resultate bilden und da es interessant ist zu sehen, wie weit die Sicherheit solcher Volumina reichen kann, sollen die Bestimmungen einzeln mitgetheilt werden. Die Abweichungen bleiben hier innerhalb $\frac{1}{4}$ mg. Es wird nicht ausgeschlossen sein, dass sie, z. B. wenn die Benetzungsverhältnisse des Halses ungünstig sind oder wenn die Beleuchtung zu wünschen lässt, auf das Doppelte oder Dreifache steigen, aber auch dann ist die so behandelte Pipette noch ein überraschend exakt arbeitendes Werkzeug.

Tab. 6. Volumina der Pipetten.

°	gr	ccm	°	gr	ccm	°	gr	ccm
17,75	1,49515	1,4987 ₅	18,45	2,49207	2,4983 ₂	18,65	4,9857 ₉	4,9984 ₅
17,95	1,49522	1,4988 ₆	18,50	2,49211	2,4983 ₉	18,65	4,9857 ₀	4,9983 ₆
18,35	1,49500	1,4987 ₄	18,55	2,49202	2,4983 ₀	18,65	4,9857 ₇	4,9984 ₃
18,35	1,49488	1,4986 ₂						
					2,4983 ₄			4,9984 ₁
		1,4987 ₄						

Die vierte, bei jedem Versuch nur einmal zum Schluss gebrauchte Pipette fasste bei 17°,3 14,960 gr Wasser, enthält also 14,995 ccm.

Gebrauch der Pipetten. Bei der Herstellung der Lösungen nimmt jede Pipette eine kleine Menge der vorher durchgerührten Lösung weg; die beiden kleinsten Pipetten kommen je zweimal, die dritte viermal zur Wirkung. Die ganze, so aus den ca. 500 ccm weggenommene Menge beläuft sich auf etwa 0,2 ccm, darf also nicht vernachlässigt werden, es genügt jedoch die Genauigkeit, mit welcher eine Benetzungsmenge bestimmbar ist. Man fand die Benetzung der drei kleineren Pipetten zu 0,016, 0,018 und 0,028 ccm.

Man sieht zugleich aus diesen Zahlen, die höchstens $\frac{1}{100}$ der Füllung jeder Pipette betragen, dass zweimaliges Vor- bzw. Nachspülen genügt, wie noch durch besondere Versuche bestätigt wurde. Zum Ueberfluss gab man gewöhnlich ein drittes Mal zu. Das anfänglich angewandte Ausblasen des letzten Tropfens geschah, um nicht Kohlensäure zur Wirkung zu bringen, durch einen kurzen Stoss, unter sorgfältiger Beachtung, dass nichts an die Wand verspritzt wurde, was eine der am leichtesten eintretenden Fehlerquellen bildet. Später ersetzte man das Ausblasen durch Erwärmung mit der Hand, während die obere Oeffnung verschlossen war, ein dem Ausblasen in jeder Beziehung vorzuziehendes Verfahren, schon deswegen, weil das Auge die Pipettenspitze dabei beobachten kann.

Ueber die weitere Rechnung vgl. § 19.

19. Berechnung der Konzentration verdünnter Lösungen in R₁₂.

Man ging von dem Wasservolumen bei 18° aus:

476,96 ccm oder 475,80 gr Wasser, in Luft gewogen.

Das Gewicht des trockenen Gefässes mit Deckel und Zubehör war bestimmt (und wurde öfters kontrollirt); das obige Gewicht Wasser wurde angenähert eingegossen, die genaue Menge auf der Wage, bis auf etwa $\pm 0,01$ ccm genau, mit einer Pipette abgeglichen.

Setzt man dann folgeweise die Lösungsvolumina und Konzentrationen zu (vgl. § 18, Tab. 6)

4,9984 und 4,9984 ccm von der Konz. 0,01
 1,4987, 2,4983 und 4,9984 ccm " " " 0,1
 dieselben Volumina und schliesslich 14,995 ccm " " " 1,0

so entstehen, ohne Rücksicht auf die Korrekturen durch Kontraktion (s. S. 186), die unter m verzeichneten Konzentrationen. Unter ΔV sind die Zuwächse des Volumens in cm³ gegeben, die sich aus dem zugefügten Volumen $+\Delta V_1$ der Ausgangslösungen und dem bei der vorausgegangenen Operation durch Benetzung weggenommenen Volumen $-\Delta V_2$ der Lösung zusammensetzen. ΔM ist die zugefügte Menge des Salzes in mg-Aequ., ebenso zusammengesetzt aus ΔM_1 und ΔM_2 . Die Gesamtmenge M getheilt durch das Gesamtvolumen V gibt endlich die Konzentration. Die drei letzten Zahlen sind dann noch wegen der nachstehend behandelten Volumkontraktion zu korrigiren; ausserdem natürlich alle, falls die Ausgangslösungen nicht genau 0,01, 0,1 und 1 darstellten.

Tab. 7. Berechnung der Konzentrationen in R₁₂.

ΔV			ΔM		M	m
ΔV_1	$-\Delta V_2$	V	ΔM_1	$-\Delta M_2$		
ccm	ccm	ccm	gr-Aequiv.	gr-Aequiv.	gr-Aequiv.	gr-Aequiv. Liter
		476,96				0
0,01 {	+ 4,9984	0	+ 0,049984	0	0,049984	0,00010371
	+ 4,9984	— 0,028	0,049984	— 0,000003	0,099965	0,00020530
0,1 {	1,4987	— 0,028	0,149874	— 0,000006	0,249833	0,00051153
	2,4983	— 0,016	0,249834	— 0,000008	0,499659	0,00101789
	4,9984	— 0,018	0,49984	— 0,00002	0,99948	0,00201566
1 {	1,4987	— 0,028	1,49874	— 0,00006	2,49816	0,0050231
	2,4983	— 0,016	2,49834	— 0,00008	4,99642	0,0099964 *)
	4,9984	— 0,018	4,9984	— 0,0002	9,9946	0,0197991 *)
	14,9950	0,028	14,9950	— 0,0006	24,9890	0,048077 *)

*) Ueber die letzten drei Werthe vgl. noch S. 186.

Korrektion wegen der Kontraktion beim Mischen. Bei zunehmender Verdünnung nimmt das Molekularvolumen des gelösten Körpers ab; ohne Rücksicht hierauf berechnet man die Konzentration einer durch Verdünnen hergestellten Lösung also etwas zu niedrig. Die Volumina v_0 Wasser, v_1 einer Lösung η_1 , v_2 einer Lösung η_2 etc. mögen gemischt werden, wobei also ohne die Kontraktion entstehen würde die Konzentration

$$5. \quad \eta' = \frac{v_1 \eta_1 + v_2 \eta_2 + \dots}{v_0 + v_1 + v_2 + \dots}.$$

Der gelöste Körper habe das Molekularvolumen $\varphi_1, \varphi_2 \dots$ in den ursprünglichen Lösungen und φ in der resultirenden, so ist der Nenner zu verkleinern um die Kontraktion des Volumens, d. h. um den Betrag $v_1 \eta_1 (\varphi_1 - \varphi) + v_2 \eta_2 (\varphi_2 - \varphi) + \dots$. Die richtig berechnete Konzentration wird also, mit Rücksicht auf die Kleinheit der Korrektur,

$$6. \quad \eta = \eta' \left[1 + \frac{v_1 \eta_1 (\varphi_1 - \varphi) + v_2 \eta_2 (\varphi_2 - \varphi) + \dots}{v_0 + v_1 + v_2 + \dots} \right].$$

Wenn nur eine Lösung η_1 mit Wasser gemischt war, kann man hierfür schreiben

$$7. \quad \eta = \eta' [1 + \eta' (\varphi_1 - \varphi)].$$

Die relative Korrektur könnte sich bei der Verdünnung aus Normallösungen von Schwefelsäure oder den Sulfaten zweiwerthiger Metalle auf mehrere Zehntausendtel, bei der Verdünnung aus stärkerer Konzentration auch auf Tausendtel belaufen. Bei den vorliegenden Körpern ist sie viel kleiner.

Wir legen die Konzentration von NaCl zu Grunde¹⁾, von der unsere anderen Körper wenig abweichen werden. Die Volumkontraktion eines gr-Moleküls aus normaler ($\eta_1 = 0,001$) in verdünnte Lösung beträgt $\varphi_1 - \varphi = 18,0 - 16,3 = 1,7$ ccm/gr-Aequ; zehntel- oder hundertel-normale Lösungen erfahren beim Verdünnen keine hier noch in Betracht kommende Kontraktion.

Zu den letzten Lösungen ca. $m =$

0,005	0,01	0,02	0,05	
waren von Normallösung gebraucht	1,5	4	9	24 ccm.

Dies multiplicirt mit $\frac{0,001 \cdot 1,7}{500}$ giebt

0,000005	0,00001	0,00003	0,00008
----------	---------	---------	---------

als relative Korrektur, von denen die erste in der Rechnung verschwindet, so dass die letzten Konzentrationen von Tab. 7

$m_1 = 0,0099964$	0,0197991	0,048077
in $m = 0,0099965$	0,0197997	und 0,048081 zu verwandeln sind.

Die übrigen Werthe erfahren keine Aenderung.

¹⁾ F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, *Gött. Nachr.* 1893. S. 350; *Wied. Ann.* 50. S. 118. 1893 u. 53. S. 14. 1894.

Schlusskorrektur. Die Verdunstung wurde gelegentlich an einer bedeckt stehenden Lösung durch Wägung auf etwa $\frac{1}{8}$ gr/Tag bestimmt. Sie war hiernach während einer 2 Stunden dauernden Beobachtung auf 0,01 gr zu schätzen, also zu vernachlässigen.

Dagegen konnten durch die Unregelmässigkeit der Benetzung kleine Fehler entstehen.

Zum Schluss wurde deswegen das Gewicht des Ganzen kontrolliert. Die Abweichungen der gefundenen, von der aus dem Volumen und dem spezifischen Gewicht der zugefügten Lösungen mit Rücksicht auf den Luftauftrieb berechneten Menge betrugen höchstens 0,07 cc, d. h. $\frac{1}{7000}$ des ganzen Flüssigkeitsgewichtes. Sie sind mit der Annahme in Rechnung gesetzt, dass sie sich über alle neun Pipettenfüllungen gleichmässig vertheilt hätten, einer Annahme, die bei der Kleinheit der Korrektur unbedenklich ist.

Als Beispiel dieser Kontrolle möge Na Cl Feb. 12 dienen. Die beobachtete Gewichtszunahme betrug 43,71, auf den leeren Raum reducirt also 43,76 gr. Zugefügt waren aber

Lösung	Sp. Gew. 18/4	Volumen	Masse	Zusammen
0,01	0,9990	9,997 ccm	9,987 gr	
0,1	1,0027	8,995	9,019	43,937 gr
1	1,0392	23,990	24,931.	

Hiervon ist die durch Benetzung fortgenommene Menge abzuziehen, nämlich $2 \cdot 0,016 + 2 \cdot 0,018 + 4 \cdot 0,028 + 0,05 = 0,230$ gr, es bleibt also 43,707 gr, so dass 0,05 ccm, d. h. $\frac{1}{10000}$ der ganzen Lösungsmenge zu viel waren.

Es wurde meistens zu viel gefunden; wahrscheinlich liess man, ohne es zu wollen, bei diesen Versuchen die Pipetten gründlicher ablaufen, als bei der Bestimmung der Benetzungsmenge geschehen war.

20. Wasser.

Wie weit die Verdünnung einer Lösung für unseren Zweck mit einem wirklichen, nicht nur formalen Erfolge getrieben werden kann, hängt ganz von dem verfügbaren Wasser ab. Denn es fehlt die Unterlage, um die Verunreinigung des Wassers einwurfsfrei in Rechnung zu setzen. Sie zu ignoriren, wie auch vorgeschlagen worden und wohl auch häufig geschehen ist, führt in grosser Verdünnung zu widersinnigen Resultaten. Das im Gegensatz dazu gebräuchliche und auch hier angewandte Verfahren, als Leitvermögen des gelösten Körpers den Zuwachs des L.-V. anzusehen, den er hervorbringt, hat aber auch keine sichere Basis. Man kann empirisch schliessen, dass die Resultate dann bei gelösten neutralen Salzen genähert

richtig werden¹⁾), aber genau ist das nicht verbürgt, oder vielmehr, genau kann das ja nicht sein. Man braucht z. B. nur anzunehmen, dass die ursprüngliche Verunreinigung des Wassers durch den zu lösenden Elektrolyt selbst gebildet wurde, um zu sehen, dass dann die Konzentrationen, zu denen das L.-V. gefunden wird, anders gerechnet werden müssen, als nach der zugefügten Menge. In diesem Falle könnte man aber wenigstens richtig rechnen.

In Wirklichkeit aber ist das beobachtete L.-V. superponirt aus dem des zugesetzten Elektrolytes und einer unbekannten Verunreinigung und man müsste, um rationell rechnen zu können, den gegenseitigen Einfluss auf die Dissociation kennen, was bis jetzt nicht der Fall ist.

Man kann demnach mit wirklichem Erfolge nur bis zu Verdünnungen aufsteigen, bei denen das L.-V. der Lösung erheblich grösser ist, als das des ursprünglichen Wassers.

Auf jeden Fall liegt zunächst die Aufgabe vor, möglichst gutes Wasser anzuwenden. Wir glaubten uns darauf richten zu müssen, dass wir das Wasser selbst herstellten. Nun aber kam Wasser, welches von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin ballonweise geliefert wird, nicht selten der Reinheit nahe, die man sonst nur bei vorsichtiger eigener Herstellung erzielt. Es wurde deswegen der Versuch gemacht, aus der genannten Fabrik Wasser zu erhalten, welches den Zwecken genügt. Durch das dankenswerthe Entgegenkommen der Firma ist dies gelungen, nachdem eine Probe gezeigt hatte, dass der Versuch aussichtsvoll war.

Das gewöhnliche von dort gelieferte Wasser ist zweimal destillirt. Die Fabrik erbot sich, ein solches Produkt zum dritten Male zu destilliren. Hierdurch aber wurde keine weitere Verbesserung, im Gegentheil auch wohl eine Verminderung der Güte erzielt, ein fernerer Beweis dafür, dass es nicht die mitübergehenden Bestandtheile sind, die der Reinheit eine Grenze setzen, sondern sonstige Umstände, unter denen bei der Destillation im Grossen die Beschaffenheit der Atmosphäre den Hauptantheil haben wird.

In dieser Beziehung wurden einige Rathschläge ertheilt, und um zu zeigen, was auch im Fabrikbetriebe erreicht werden kann, sollen die L.-V. von fünf Ballons Wasser, die hierauf geliefert wurden, und zwar nach ihrem Transport in die Reichsanstalt, angeführt werden. In $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 18° fand sich

$$\kappa \cdot 10^6 = 1,1 \quad 1,0 \quad 0,93 \quad 0,81 \quad 0,78.$$

Um die Zahlen mit den bisher geläufigen vergleichbar zu machen, rechnen wir etwa die letzte auf Quecksilber = 1 um; sie wird alsdann $0,73 \cdot 10^{-10}$ und weiter kommt man auch bei eigener Herstellung nicht.

¹⁾ F. Kohlrausch, *Wied. Ann.* **26**. S. 190. 1885.

Da die Vergleichbarkeit der Resultate einen Hauptzweck bildet, so ist es vorthellhaft, stets Wasser aus demselben Vorrath brauchen zu können, was deswegen, mit Ausnahme zweier anfänglicher Versuche (Na Cl Feb. 6 und KNO₃ Jan. 21) stets geschah. Es ist vielleicht kein Zufall, dass die anfänglichen, mit Abzug des Wasser berechneten Aequivalentleitvermögen, in den beiden Reihen mit schlechterem Wasser um einige Zehntausendtel kleiner ausfallen, als in den späteren Reihen; sicher zu konstatiren ist der Unterschied aber nicht.

Natürlich geht das Umfüllen und Vorbereiten nicht ohne eine kleine Vermehrung des L.-V. ab, aber es ist doch gelungen, die Anfangszahlen stets unter 0,96 zu halten (vgl. Tab. 11).

Will man weiter kommen, so wird unter Ausschluss der Atmosphäre gearbeitet werden müssen, und zwar nicht nur bei der Destillation, sondern auch bei der Widerstandsmessung, wie das Folgende zeigt.

Bei ruhigem Stehen liess die Haltbarkeit des halben Liters Wasser in dem bedeckten Becher aus Jenaer Gerätheglas wenig zu wünschen, in 12 Stunden stieg das Leitvermögen z. B. um $0,02 \cdot 10^{-6}$. Zuweilen aber stellte sich während häufigen Rührens eine recht unbequeme Abnahme des Widerstandes heraus, wenn während der Bestimmung des L.-V. vor einem Versuche eine grössere Anzahl von Widerstandsmessungen angestellt wurde (vgl. § 21). Die Ursache der Erscheinung musste man in der Atmosphäre vermuthen, und ein auf Grund dieser Annahme erdachtes einfaches Mittel half denn auch, nämlich Aussaugen der Luft, während das bedeckte Gefäss am offenen Fenster stand, so dass die Zimmerluft durch reinere ersetzt wurde.

Bei den ersten Reihen war man hierauf noch nicht verfallen, und auch in anderen Fällen, besonders einmal, als man wegen der Aussentemperatur das Zimmer nicht lüften durfte, gelang es nicht, den Gang in dem Leitvermögen des Wassers zu vermeiden. Derselbe wurde dann bei den späteren Beobachtungen in Rechnung gesetzt (§ 21).

In dem Nichtbeachten des Einflusses der Zimmerluft wird bei den früheren Versuchen eine Fehlerquelle liegen, die das Leitvermögen verdünnter Lösungen um eine Anzahl von Tausendtel gefälscht haben kann; vgl. S. 191. Von grosser Bedeutung ist offenbar das durch die jetzige Anordnung erzielte Bedeckthalten des Gefässes während der ganzen Versuchsreihe.

21. Leitvermögen des Wassers.

Die Widerstandsbestimmung. In dem Leitvermögen des Wassers sollte kein Fehler stecken, der $\frac{1}{2} \%$ überstieg, damit er innerhalb $\frac{1}{2000}$ von dem

Leitvermögen der verdünntesten Lösung blieb. Mehr zu erreichen konnte man kaum erwarten und in Anbetracht der Veränderlichkeit auch kaum verlangen.

Der Widerstand des Wassers erreichte den hohen Werth von etwa 100 000 Ohm; die Wirkungen der elektrostatischen Kapazität werden hier schon unbequem gross, Einstellungen an der Brücke sind nicht mehr so scharf, dass sie nicht einen Fehler von der obigen Ordnung geben könnten. Da die Vergleichswiderstände nach Chaperon gewickelt waren, so überwog wegen der grossen Dielektricitätskonstante des Wassers die Kapazität auf dieser Seite und man musste also zur Kompensation dem Rheostaten ein wenig Kapazität aus dem Kondensator (§ 6) nebenschalten, je nach den Umständen zwischen 1 und 16 cm² Stannioldoppelplatte, durch paraffinirtes Papier getrennt. Das Minimum war hierdurch immer recht scharf zu erhalten.

Ein Einfluss dieser Zugabe auf die Lage des Minimums war nicht zu erkennen, so weit man dies, bei der Unschärfe ohne Zuschaltung, noch sicher beurtheilen kann.

Man zog zur Vergleichung mindestens die Rheostatenwiderstände 5000, 10 000 und 20 000 heran, anfänglich auch wohl noch andere Stücke. Es wird hier angemessen sein, einige Belege wiederzugeben, zunächst zwei Reihen, bei denen ein merklicher zeitlicher Gang des Leitvermögens nicht hervortrat. Die eine wurde sehr ausführlich durchbeobachtet, weil damals die stärkste Verdünnung (Na NO₃, vgl. S. 207) angeschlossen werden sollte. Die andere (K Cl) ist nach dem gewöhnlich angewandten Schema erhalten.

Die nebengeschalteten Kondensatorkapacitäten (Tab.) bedeuten ungefähr qcm Stanniol. R ist der Rheostatenwiderstand; das Zeichen 1 : 10 bedeutet, dass die Brücke mit Vorschaltung eines 9-fachen Widerstandes gebraucht wurde. Dann folgen die (korrigirten) Brückenablesungen und das daraus berechnete (vgl. §§ 13 u. 14) Leitvermögen des Wassers. In der letzten Spalte ist dasselbe mit dem Koëfficienten 0,025 auf eine gemeinschaftliche Temperatur korrigirt.

Die in der letzten Spalte gegebenen Differenzen gegen den Mittelwerth erreichen $\frac{1}{2}$ Procent niemals. Bei ihren grössten Werthen ist zu beachten, dass sie auf Gegenden der Brücke treffen, wo ein Einstellungsfehler um 0,1 Sk.-T. das Resultat um etwa $\frac{1}{800}$ fälscht. Systemlos erscheinen die Abweichungen hier nicht, denn die mit Vorschaltung gefundenen Werthe sind durchschnittlich kleiner als die anderen. Dieses Vorzeichen schliesst aus, dass ein Nebenschluss im Kondensator die Ursache ist. Vermuthlich lagen zufällige „Unsymmetrie“-Ursachen zu Grunde, deren Einfluss bei den hohen Widerständen am meisten zu fürchten ist. In den weiteren Reihen zeigt der Unterschied in diesem Sinne sich nicht.

Tab. 8a. Leitvermögen k des Wassers.Zu NaNO_3 Feb. 17.

θ	t	Kond.	R	Brücke	$10^6 k_t$	$10^6 k_{18}$	
h min	°		Ohm				
11 30	17,99	$1\frac{1}{2}$	10 000	914,15	0,9299	0,9301	— 1
34	17,94	"	10 000	914,05	0,9312	0,9326	+ 24
35	17,94	1	15 000	876,65	0,9289	0,9303	+ 1
36	17,93	$\frac{3}{4}$	20 000	842,2	0,9275	0,9292	— 10
37	"	1	15 000	876,65	0,9289	0,9306	+ 4
38	"	$1\frac{1}{2}$	10 000	914,15	0,9299	0,9316	+ 14
39	"	16	1 000	1:10 907,3	0,9253	0,9270	— 32
40	"	8	2 000	1:10 815,9	0,9280	0,9297	— 5
41	"	$3\frac{1}{2}$	5 000	1:10 552,7	0,9273	0,9290	— 12
42	"	$1\frac{1}{2}$	10 000	1:10 143,5	0,9275	0,9292	— 10
43	"	$\frac{3}{4}$	20 000	842,0	0,9290	0,9307	+ 5
44	"	$1\frac{1}{2}$	10 000	914,05	0,9312	0,9329	+ 27
							0,9302
Zu KCl Mai 17.							
9 40	17,93	$1\frac{1}{2}$	10 000	918,72	0,8763	0,8778	+ 8
	"	$\frac{3}{4}$	20 000	849,70	0,8760	0,8775	+ 5
	"	$1\frac{1}{2}$	10 000	1:10 189,0	0,8742	0,8757	— 13
	"	2	5 000	1:10 577,1	0,8747	0,8762	— 8
9 45	"	$1\frac{1}{2}$	10 000	918,72	0,8763	0,8778	+ 8
							0,8770

Die folgenden beiden Reihen sind solche, bei denen deutlich ein zeitlicher Gang des Leitvermögens auftritt. Die eine gilt für NaNO_3 , März 4, wo die Luft über dem Wasser vor einer Stunde durch Absaugen erneuert und versäumt worden war, dies noch einmal zu thun, die andere für KCl , Mai 20, enthält die grösste beobachtete Veränderlichkeit. In Folge plötzlich gestiegener Witterungstemperatur zog man in einen anderen Raum zu ebener Erde um, in dem die Temperatur noch hinreichend niedrig war. Lüften hätte sie aber zu stark erhöht. In Folge dessen war die Luft offenbar, wohl mit Kohlensäure, verdorben und beeinträchtigte das Leitvermögen des Wassers viel stärker, als sonst vorgekommen war¹⁾.

¹⁾ Würde man die Veränderlichkeit nicht berücksichtigen, so käme für die fünf ersten Lösungen des KCl

$$A_{18} = 129,21 \quad 128,91 \quad 128,17 \quad 127,35 \quad 126,32$$

$$\text{statt } 129,03 \quad 128,76 \quad 128,08 \quad 127,30 \quad 126,28 \quad (\text{vgl. Tab. 11}),$$

also in den ersten Lösungen Werthe, die erheblich grösser sind, als die der anderen Reihe für KCl , mit welcher die wegen der Aenderung des Wassers korrigirten Zahlen gut übereinstimmen.

Aus diesen beträchtlichen Fehlern lassen sich die Fehler der alten Resultate grossentheils erklären, denn damals wurde mit der 10-mal grösseren Verdünnung als hier angefangen. Ausserdem musste vor jeder neuen Mischung der Gefässdeckel entfernt werden und es wurde offen gerührt. Sind damals Veränderlichkeiten von der Ordnung der hier behandelten vor-

Tab. 8b. Leitvermögen k des Wassers.
 Na NO₃, März 4. $10^6 k_{18} = 0,9532 + 0,00028 (\Theta - 4^\circ \text{ h } 20^\circ \text{ m})$.

Θ	t	Kond.	R	Brücke	$10^6 k_t$	$10^6 k_{18}$	berechn.	
h min	°		Ohm					
4 14	17,99	1 $\frac{3}{4}$	10 000	912,27	0,9522	0,9524	0,9515	+ 9
16	"	1	20 000	838,92	0,9505	0,9507	0,9521	-14
18	"	4 $\frac{1}{2}$	4 000	1 : 10 629,3	0,9527	0,9529	0,9526	+ 3
20	18,00	3 $\frac{1}{2}$	5 000	1 : 10 541,2	0,9522	0,9522	0,9532	-10
22	18,01	1 $\frac{3}{4}$	10 000	1 : 10 121,0	0,9542	0,9540	0,9538	+ 2
24	18,01	1 $\frac{3}{4}$	10 000	912,05	0,9548	0,9546	0,9543	+ 3
26	18,02	1	20 000	838,17	0,9558	0,9553	0,9549	+ 4

K Cl Mai 20. $10^6 k_{18} = 0,9242 + 0,00088 (\Theta - 9^\circ \text{ h } 50^\circ \text{ m})$.

9 45	17,96	1 $\frac{3}{4}$	10 000	915,2	0,9175	0,9183	0,9198	-15
46	"	"	"	915,05	0,9193	0,9201	0,9207	- 6
47	17,97	"	"	914,55	0,9252	0,9258	0,9216	+42
48	"	"	"	914,85	0,9217	0,9223	0,9224	- 1
49	"	"	"	914,75	0,9229	0,9235	0,9233	+ 2
50	"	1	20 000	842,82	0,9233	0,9239	0,9242	- 3
51 $\frac{1}{2}$	"	1 $\frac{3}{4}$	10 000	1 : 10 145,0	0,9234	0,9240	0,9255	-15
52 $\frac{1}{2}$	17,98	4	5 000	1 : 10 554,1	0,9242	0,9246	0,9264	-18
53 $\frac{1}{2}$	"	1 $\frac{3}{4}$	10 000	914,45	0,9264	0,9268	0,9273	- 5
54	"	"	"	914,35	0,9275	0,9279	0,9277	+ 2
58	"	"	"	913,95	0,9324	0,9328	0,9312	+16

Ein Gang tritt in den Beispielen, wenn auch durch einzelne Beobachtungsfehler entsteht, deutlich hervor. Die ihn linear ausdrückenden Formeln, welche in der Tabelle 8b angegeben werden, genügen den einzelnen Beobachtungen sogar innerhalb zweier Promille, bis auf eine Zahl, bei der ein Zufall eingewirkt haben kann.

Wenn man noch erwägt, dass die letzte Decimale für unsere Zwecke überhaupt gleichgültig ist und dass auch der Einfluss der vorletzten Decimale schon bei der vierten Lösung verschwindet (vgl. Tab. 11), so wird man der Ausdehnung der Formel auf die spätere Beobachtungszeit kein Bedenken entgegenbringen. Der Erfolg bestätigt dies. Immerhin soll bei der Mittelbildung aus mehreren Reihen einer Reihe mit zeitlichem Gange des Wassers das Gewicht $\frac{1}{2}$ beigelegt werden; die Endresultate werden übrigens dadurch selten um mehr als ein Zehntausendtel beeinflusst.

Korrektion wegen des Unterschiedes des für die Ausgangslösungen und für die Verdünnungsreihe gebrauchten Wassers. Die Korrektion wird

gekommen, so wurden die ersten Leitvermögen 10-mal so stark beeinflusst, d. h. statt wie hier um einige Promille, dort um einige Procente zu gross gefunden, so wie es an einigen Beispielen der Fall ist.

nur bei den verdünntesten Lösungen merklich. Sie wird in der hier genügend genau gestatteten Annahme angebracht, dass das L.-V. k eines Wassers, welches aus dem Volumen v_0 vom L.-V. k_0 und v' vom L.-V. k' gemischt ist, das arithmetische Mittel ist

$$8. \quad k = \frac{v_0 k_0 + v' k'}{v_0 + v'} = k_0 + (k' - k_0) \frac{v'}{v_0 + v'}$$

Man fügt dem vor dem Beginn des Versuches beobachteten L.-V. k_0 also $\Delta k = (k' - k_0) \cdot v' / (v_0 + v')$ hinzu. Das Wasser der Ausgangslösungen war hinreichend genau gleich (das von der Normallösung kommt natürlich überhaupt nicht mehr in Betracht).

Es ist nun für die mit den Pipetten hergestellten Konzentrationen (vgl. S. 182 ff.)

$$\frac{v'}{v_0 + v'} = \begin{array}{ccccc} 0,0001 & 0,0002 & 0,0005 & 0,001 & 0,002 \text{ etc.} \\ 0,010 & 0,020 & 0,023 & 0,028 & 0,038. \end{array}$$

Hiermit ist $k' - k_0$ zu multipliciren, was also im extremen Falle für $k' - k_0 = 0,3 \cdot 10^{-6}$ die anzubringende Korrektur

$$\Delta k \cdot 10^6 = 0,003 \quad 0,006 \quad 0,007 \quad 0,008 \quad 0,011 \text{ etc.}$$

gibt. Da das L.-V. der Lösung 0,002-normal durchschnittlich $k \cdot 10^6 = 200$ hatte, so bringt die ganze Korrektur hier nur noch 1/20000. In den beiden ersten Lösungen erreicht sie aber 3/10000.

22. Die Kohlensäure als angenommene Ursache des Leitvermögens des Wassers.

Reines Wasser hat wahrscheinlich bei 18° in $\text{cm}^{-1} \text{Ohm}^{-1}$ ein Leitvermögen $0,04 \cdot 10^{-6}$ ¹⁾. Unser Wasser hatte durchschnittlich $0,96 \cdot 10^{-6}$, also einen Ueberschuss von $0,92 \cdot 10^{-6}$. Von Bedeutung ist die Frage, woher dieser Ueberschuss stammte.

Da die Kohlensäure nachgewiesenermassen oft einen so grossen Antheil an dem Leitvermögen des Wassers hat, dass man mittels eines Stromes von kohlensäurefreier Luft das L.-V. vermindern kann, so liegt der Versuch nahe, die Kohlensäure auch hier als Ursache anzunehmen. Dieser Versuch ergibt Folgendes. Nach den Beobachtungen von K n o x ²⁾ ist zu schliessen, dass der Kohlensäuregehalt m eines im Uebrigen reinen Wassers vom L.-V. K sich in $\frac{\text{gr-Aequ.}}{\text{Liter}}$ nahe darstellen lässt als $m = \left(\frac{K \cdot 10^{10}}{144} \right)^2$, wenn K auf Quecksilber gleich

¹⁾ Kohlrausch und Heydweiller, *Wied. Ann.* **53**. S. 209. 1894. Auf Quecksilber bezogen kam $0,036 \cdot 10^{-10}$, also auf $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ bezogen $0,036 \cdot 10^{-10} \cdot 10630 = 0,04 \cdot 10^{-6}$.

²⁾ K n o x, *Wied. Ann.* **54**. S. 54. 1895.

Eins bezogen ist. Auf $\text{cm}^{-1} \text{Ohm}^{-1}$ bezogen, ist nun $k = 10630 \cdot K$, also erhält man

$$m = \left(\frac{k \cdot 10^6}{153} \right)^2.$$

Erlaubt man sich, die Formel von Knox auf die Zahl $0,92 \cdot 10^{-6}$ in einer freilich nicht bewiesenen und wohl höchstens genähert zutreffenden Weise anzuwenden, so wäre das Leitvermögen unseres Wassers erklärt durch einen Gehalt an CO_2 von

$$m = \left(\frac{0,92}{153} \right)^2 = 0,000036 \frac{\text{gr-Aequ.}}{\text{Liter}}.$$

Die Absorption aus der atmosphärischen Luft von gewöhnlichem Kohlensäuregehalt führt etwa zu dem Werthe $m = 0,000025$, der etwa $\frac{2}{3}$ des obigen beträgt, so dass das Leitvermögen der Hauptsache nach aus CO_2 erklärt werden könnte.

Der Temperaturkoeffizient 0,0262 (§ 23) stimmt mit dem von Knox und Kohlrausch an verdünnten Kohlensäurelösungen gefundenen Werthe 0,0258 fast genau überein.

23. Temperaturkoeffizient des Wassers.

Zuweilen hielt das Wasser sich einige Zeit so konstant, dass man den Temperatureinfluss mittels alternirenden Erwärmens und Abkühlens bequem bestimmen konnte. Die beste derartige Beobachtung soll mitgeteilt werden, ein Wasser von $\kappa_{18} = 0,93 \cdot 10^{-6}$ betreffend, welches Feb. 19 Abends eingefüllt worden war.

	t °	k_t	$\frac{1}{k_{18}} \frac{dk}{dt}$
Feb. 20. 0 ^h	12,50	0,800	
			(0,0250)
10 ^h 43 ^m	16,12	0,884	
			0,0260
49	20,20	0,983	
			0,0261
57	16,29	0,888	
			0,0262
11 3	20,09	0,983	
			0,0267
8	16,32	0,889	

0,0262 ist hiernach als Temperaturkoeffizient bei 18° gefunden. Aehnliche Werthe fanden sich bei anderen Gelegenheiten stets.

Dass das erste Paar von zwei um 11 Stunden auseinanderliegenden Werthen auch nahe denselben Werth gibt, ist allerdings eine grosse Seltenheit.

24. Temperaturkoeffizienten von Lösungen.

Praktisch von Bedeutung war eine genaue Kenntnis des Temperatureinflusses auf das L.-V. für uns kaum, weil man die Korrektur (in der Regel für weniger als $0^\circ,1$) mit den genähert hinreichend bekannten Koeffizienten hätte ausführen können. Die gelegentlich bestimmten Werthe sind die folgenden. Da Schwierigkeiten, wie man nach der erfolgreichen Bestimmung am Wasser vermuthen wird, nicht vorkamen, so genügt es, die Resultate zu geben. Man sieht aus ihnen, dass mit unseren Mitteln Temperaturunterschiede von 1 bis 2° genügen, um den Koeffizienten befriedigend zu bestimmen.

Tabelle 9 enthält:

Die beiden Beobachtungstemperaturen und dann ihr Mittel, für welches der Koeffizient gilt, alsdann die Zunahme auf $+1^\circ$ in Theilen von κ_{18} , endlich den Koeffizienten $\frac{1}{\kappa_{18}} \left(\frac{d\kappa}{dt} \right)_{18}$. Daneben sind die von Herrn Déguisne (l. c.) berechneten Koeffizienten gestellt.

Tabelle 9.

	<i>m</i>	<i>t</i> ₁ °	<i>t</i> ₂ °	$\frac{1}{2} (t_1 + t_2)$ °	$\frac{1}{\kappa_{18}} \frac{d\kappa}{dt}$	$\frac{1}{\kappa_{18}} \left(\frac{d\kappa}{dt} \right)_{18}$	Dég.
Na Cl	0,01	17,06	17,99	17,52	0,0228	0,0229	0,0225
Li Cl	0,01	17,35	18,32	17,83	0,0230	0,0230	
	0,1	16,88	17,98	17,43	0,0225	0,0225	
K NO ₃	0,01	17,15	19,24	18,20	0,0211	0,0211	0,0211
Na NO ₃	0,01	17,74	18,97	18,35	0,0218	0,0218	0,0219
	0,1	16,11	18,01	17,06	0,0216	0,0217	
Li NO ₃	0,01	16,74	19,25	18,00	0,0223	0,0223	
$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	0,005	16,22	19,97	18,10	0,0223	0,0223	0,0221

Stellt man unter Berücksichtigung der Déguisne'schen Zahlen die Temperaturkoeffizienten der 0,01-normalen Lösungen bei 18° zusammen, so kommt für

K Cl	Na Cl	Li Cl	K NO ₃	Na NO ₃	Li NO ₃
0,0216	227	230	211	219	223.

Die Koeffizienten unterscheiden sich wenig von einander. Sie sind für NO₃ ein wenig kleiner als für Cl, sie wachsen ferner von K zu Na und noch etwas mehr zu Li. Fast ohne Fehler kann man setzen

$$\text{Cl} - \text{NO}_3 = 0,0007; \text{Na} - \text{K} = 0,0010; \text{Li} - \text{K} = 0,0013.$$

Setzt man für K Cl 0,0217 und bringt diese Differenzen an, so entstehen die Zahlen

0,0 217 227 230 210 220 223,

die sich höchstens um 0,0001 von den obigen unterscheiden.

Nach Déguisne werden die Koeffizienten für $m = 0,001$ um etwa 0,0002, für $m = 0,0001$ um etwa 0,0004 grösser und für $m = 0,05$ um 0,0001 kleiner, als die obigen.

25. Die beobachteten Leitvermögen κ und Aequivalentleitvermögen Λ stärkerer Lösungen.

Die Grundlagen finden sich in § 4, 5 und 7. Zu der Zusammenstellung der Resultate in Tab. 10 werden die folgenden Bemerkungen genügen.

Die Konzentrationen m (oder 1000 η) sind § 17 berechnet, ausgenommen die Konzentration $m = 0,05$ ca., welche aus § 19 bez. § 26 zu entnehmen ist.

Es werden alsdann die zu den Beobachtungstemperaturen beobachteten κ_t , und demnächst die auf 18° reducirten Leitvermögen gegeben, alle mit 10⁶ multiplicirt. Die Temperaturen liegen, ausser wo es sich um Lösungen

Tab. 10. Leitvermögen κ und Aequivalentleitvermögen Λ stärkerer Lösungen.

$m = 1000 \eta$	1899	Gefäss	t	$10^6 \kappa_t$	$10^6 \kappa_{18}$	$10^6 \kappa_{18}$ Mittel	Wasser	$10^6 \Lambda_{18}$	Λ_{18}
K Cl									
0,048079	Mai 19	R _{4b}	18,17 ₅	5596,8	5575,8	5575,8	0,9	5574,9	115,95 ₄
0,10000	Mai 19.	R ₁	17,97 ₃	11197,4	11203,9				
		R ₁	18,05 ₀	11214,2	11202,0	11203,0	1,1	11201,9	
		R _{4b}	17,97 ₉	11197,9	11203,0				112,02 ₆
0,10000*	Feb. 15.	R ₁	17,84 ₅	11166,6	11203,7				
		R _{4b}	17,84 ₇	11170,7	11207,3	11205,5	1,1	11204,4	
0,19996	Jan. 24.	R ₂	18,04 ₂	21609,8	21591,4				
		XXXV	18,01 ₁	21594,2	21589,3	21590,4	1,3	21589,1	107,96 ₃
0,5000	Jan. 24.	R ₂	18,02 ₁	5123 ₆	5121 ₃				
		XXXV	18,01 ₀	5120 ₈	5119 ₇	5120 ₅	1,3	5120 ₄	102,40 ₈
1,0000	Mai 19.	R ₁	18,19 ₇	9865 ₇	9828 ₁				
		R ₁	18,14 ₀	9855 ₇	9829 ₀	9827 ₉	1,1	9827 ₈	
		R ₂	18,16 ₅	9858 ₂	9826 ₇				98,27 ₀
1,0000*	Jan. 23.	R ₂	17,90 ₇	9808 ₈	9826 ₆				
		XXXV	17,91 ₀	9805 ₃	9823 ₀	9824 ₈ *	1	9824 ₇ *	

$m=1000\eta$	1899	Gefäß	t	$10^6 \kappa_t$	$10^6 \kappa_{18}$	$10^6 \kappa_{18}$ Mittel	Wasser	$10^6 \epsilon_{18}$	A_{18}
Na Cl									
0,048078	Feb. 8.	R ₁	18,017 ^o	4614,6	4612,8	4612,4	1,2	4611,2	95,898
		R _{4b}	18,017	4613,9	4612,1				
0,048084	Feb. 14.	R ₁	17,961	4608,0	4612,0	4611,5	1,0	4610,5	
		R _{4b}	17,970	4607,8	4610,9				
0,100013	Jan. 30.	R ₁	17,987	9201,3	9204,1	9204,0	1,3	9202,7	
		R _{4b}	17,990	9201,7	9203,9				
0,099988*	Feb. 9.	R ₁	18,007	9203,1	9201,6*	9201,6	1,1	9200,5	92,026
0,100007*	Mai 12.	R ₁	18,060	9219,9	9207,5*	9208,0	1,3	9206,7	
		R ₂	18,053	9219,4	9208,6*				
0,20001	Jan. 30.	R ₁	18,004	17550,0	17548,4	17548,8	1,3	17547,5	87,734
		R ₂	17,996	17547,6	17549,2				
0,50012	Jan. 30.	R ₁	17,954	4044,0	4048,0	4047,9	1,3	4047,8	80,937
		R ₂	17,946	4043,2	4047,8				
1,00005	Jan. 31.	R ₅	17,996	7435,5	7436,2	7435,1	1,3	7435,0	74,346
		XXXV	18,003	7433,0	7432,4				
	Mai 12.	R ₁	18,015	7437,4	7435,9*				
	Mai 16.	R ₂	17,992	7436,2	7437,7*				
Li Cl ¹⁾									
0,048159	März 2.	R ₁	18,020 ^o	4158,9	4157,1	4157,1	0,9	4156,1	86,301
0,100146	Feb. 28.	R ₁	17,981	8250,5	8254,1	8254,1	1,2	8252,9	82,410
0,20030	Feb. 28.	R ₂₀	17,984	15604,2	15609,9	15609,7	1,2	15608,5	77,924
		R ₂₁	17,984	15603,8	15609,5				
0,50073	Feb. 27.	R ₁	17,990	3540,0	3540,7	3540,2	1,2	3540,1	70,699
		R ₂	18,000	3539,7	3539,7				
1,00146	Feb. 27.	R ₂	17,985	6341,6	6343,3	6343,6	1,2	6343,5	63,342
		XXXV	17,985	6340,3	6343,5				

Forts. S. 198.

¹⁾ Der kleine Unterschied Li Cl 0,048159 gegen 0,048150 in Tab. 11 kommt davon her, dass die Lösung einen Tag gestanden und 0,09 gr. durch Verdunstung verloren hatte.

handelt, deren Temperaturkoeffizient schon genau bekannt ist, von 18° um höchstens 0°,1 ab, so dass auf die Umrechnung nicht eingegangen zu werden braucht.

Aus den in verschiedenen Gefäßen gewonnenen Resultaten wird dann das Mittel gebildet, von diesem das Leitvermögen des Wassers, aus dem die Lösung hergestellt war, abgezogen und endlich mittels Division dieses Werthes

$m=1000$	1899	Gefäß	t	$10^6 z_t$	$10^6 z_{18}$	$10^6 z_{18}$ Mittel	Wasser	$10^6 E_{18}$	A_{18}
----------	------	-------	-----	------------	---------------	-------------------------	--------	---------------	----------

K NO₃

0,048078	Jan. 22.	R ₁	18,158	5313,0	5295,4	5295,5	1,2	5294,3	110,118
		R ₄₀	18,160	5313,3	5295,5				
0,100007	Jan. 20.	R ₁	18,061	10493,1	10479,8	10480,9	1,2	10479,7	104,791
		XXXV	18,057	10493,3	10481,0				
	Mai 10.	R ₁	17,971	10476,4	10482,9*				
0,20000	Jan. 23.	R ₁	18,096	19788,8	19749,5	19749,9	1,2	19748,7	98,744
		R ₂	18,094	19788,8	19750,3				
0,50022	Jan. 23.	R ₂	18,000	44640	44640	44637	1,2	44636	89,237
		XXXV	18,005	44641	44635				
0,99999	Jan. 20.	R ₂	18,045	80519	80446	80462	1,2	80461	80,462
		XXXV	18,066	80563	80453				
	Mai 13.	R ₂	17,982	80484	80515*				

Na NO₃

0,048082	März 5.	R ₁	17,947	4401,5	4406,6	4406,6	1,0	4405,6	91,627
0,10000	Feb. 16.	R ₁	18,008	8727,2	8725,6	8725,5	1,3	8724,2	87,242
		R ₂	18,015	8728,3	8725,5				
0,20000	Feb. 16.	R ₁	17,976	16448,3	16457,1	16457,1	1,3	16455,8	82,278
		R ₂	17,985	16451,8	16457,1				
0,50000	Feb. 16.	R ₁	18,026	37050	37029	37028	1,3	37027	74,055
		R ₂	18,022	37046	37028				
1,0000	Feb. 16.	R ₂	18,003	65854	65850	65860	1,3	65859	65,859
		XXXV	18,000	65847	65847				
	Mai 12.	R ₂	18,023	65903	65871*				
	Mai 16.	R ₁	17,983	65871	65895*				

Li NO₃

0,048065	Mai 10.	R ₂	18,014	3986,9	3985,7	3985,7	0,9	3984,8	82,903
0,099974	Mai 6.	R ₁	17,955	7910,3	7918,1	7918,4	1,1	7917,3	79,193
		R ₂	17,957	7911,2	7918,6				
0,19980*	Mai 10.	R ₂	17,982	14983,7	14989,5	14989,5	1,2	14988,3	75,01
0,49987	Mai 10.	R ₁	18,017	33998	33985	33985	1,2	33984	67,985
0,99974	Mai 6.	R ₁	17,994	60743	60756	60751	1,1	60750	60,766
		R ₂	17,988	60730	60746				

durch η das Aequivalentleitvermögen Λ für 18° gefunden. In den Fällen, wo mehrere Lösungen untersucht worden sind, deren Uebereinstimmung ja bereits aus den Leitvermögen ersehen werden kann, ist von Λ gleich der Mittelwerth gegeben. Mit * bezeichnete Werthe haben aus dem S. 180 angegebenen Grunde dabei nur halbes Gewicht erhalten.

26. Die beobachteten Leitvermögen und Aequivalentleitvermögen verdünnter Lösungen; Tab. 11.

Dies sind die mit den Pipetten in dem Widerstandsgefäß R_{12} hergestellten Reihen von Lösungen. Ihre Konzentrationen m sind, falls die Ausgangslösungen genau 0,01, 0,1 und 1 waren, aus Tab. 7 (vergl. auch S. 187)

Tab. 11. Leitvermögen κ und Aequivalentleitvermögen Λ verdünnter Lösungen.

	gr-Aequiv. Liter	t	$10^6 \kappa_t$	$10^6 \kappa_{18}$	Wasser	$10^6 \kappa_{18}$	Λ_{18}
Mai 17. K Cl.							
	Wasser	17,93	0,875	0,877			
Ausgangs-	0,00010371	17,94 ₀	14,246	14,265	0,879	13,386	129,06
Lösungen:	0,00020530	17,92 ₃	27,267	27,313	0,881	26,432	128,75
0,010000	0,00051154	17,96 ₃	66,35 ₁	66,40 ₅	0,882	65,52 ₃	128,09
0,10000							
1,0000	0,0010179	17,96 ₈	130,39	130,48	0,88	129,60	127,32
	0,0020156	17,97 ₉	255,35	255,47	0,88	254,58	126,30
$\Delta v = + 0,04 \text{ cm}^3$	0,0050230	18,00 ₃	625,8 ₂	625,7 ₈	0,88	624,9 ₅	124,41
$10^6 k' = 1,09$	0,0099962	18,02 ₁	1225,4 ₉	1224,9 ₆	0,89	1224,0 ₇	122,46
	0,019799	18,04 ₅	2379,0	2376,7	0,9	2375,9	120,00
$c = 0,098998$	0,048079	18,07 ₄	5579,5	5570,7			
Mai 20. K Cl. $10^6 k_0 = 0,925 + 0,00087 \vartheta$.							
	Wasser	17,97	0,924	0,925	min. 0		
Ausgangs-	0,00010371	18,02 ₀	14,333	14,326	20 0,944	13,382	129,03
Lösungen:	0,00020530	18,13 ₆	27,474	27,393	33 0,958	26,435	128,76
0,010000	0,00051154	18,05 ₆	66,57 ₀	66,48 ₉	50 0,972	65,51 ₇	128,08
0,10000							
1,0000	0,0010179	18,03 ₃	130,66	130,56	62 0,98	129,58	127,30
	0,0020156	18,01 ₂	255,58	255,52	74 0,99	254,52	126,28
$\Delta v = + 0,03 \text{ cm}^3$	0,005023 ₀	17,96 ₂	625,2 ₀	625,7 ₁	90 1,01	624,7 ₀	124,37
$10^6 k' = 1,09$							
$c = 0,098998$	0,009996 ₂	17,93 ₁	1222,5	1224,3	103 1,0	1223,3	122,37

	gr.-Aequiv. Liter	t	$10^6 z_t$	$10^6 z_{18}$	Wasser	$10^6 \xi_{18}$	A_{18}
Feb. 6. Na Cl.							
	Wasser	17,97	1,161	1,162			
Ausgangs-	0,00010373	17,93 ₅	12,351	12,369	1,162	11,207	108,03
Lösungen:	0,00020534	17,90 ₇	23,249	23,298	1,163	22,135	107,80
0,010002 ₁	0,0005116 ₁	17,98 ₂	55,97 ₅	55,998	1,163	54,83 ₅	107,18
0,10001 ₃	0,0010180	17,94 ₆	109,41	109,54	1,16	108,38	106,46
1,0000 ₅	0,0020158	17,91 ₁	213,49	213,93	1,16	212,76	105,54
	0,005023 ₂	17,87 ₇	520,9 ₁	522,3 ₇	1,16	521,2 ₀	103,76
$\Delta v = +0,07 \text{ cm}^3$	0,009996 ₅	17,84 ₁	1016,7 ₀	1020,3 ₆	1,16	1019,2 ₀	101,96
$10^6 k' = 1,2$	0,019799	17,98 ₀	1973,6	1974,5	1,2	1973,3	99,67
$c = 0,09897_4$	0,048078	17,96 ₂	4604,6	4608,6			
Mai 13. Na Cl.							
	Wasser	17,98	0,896	0,897			
Ausgangs-	0,00010372	18,00 ₀	12,108	12,108	0,898	11,211	108,09
Lösungen:	0,00020531	18,02 ₆	23,046	23,033	0,899	22,134	107,80
0,010000 ₇	0,0005115 ₇	17,97 ₆	55,68 ₆	55,71 ₇	0,900	54,81 ₇	107,15
0,10000 ₇	0,0010179	17,99 ₆	109,29	109,30	0,90	108,40	106,49
1,0000 ₅	0,0020157	18,02 ₀	213,75	213,66	0,90	212,76	105,55
$\Delta v = +0,05 \text{ cm}^3$	0,005023 ₂	17,90 ₇	521,2 ₁	522,3 ₀	0,90	521,4 ₀	103,80
$10^6 k' = 0,94$	0,009996 ₅	17,98 ₀	1019,6 ₉	1020,1 ₆	0,90	1019,2 ₆	101,96
$c = 0,09899_1$							
Feb. 12. Na Cl. $10^6 k_0 = 0,918 + 0,00065 \vartheta$							
	Wasser	17,98	0,918	0,918	min. 0		
Ausgangs-	0,00005212	18,00 ₄	6,583	6,582	20 0,933	5,649	108,89
Lösungen:	0,00010370	18,03 ₁	12,170	12,162	33 0,943	11,219	108,18
0,010002 ₁	0,00020531	18,06 ₃	23,127	23,093	52 0,958	22,136	107,81
0,10001 ₃	0,0005116 ₁	18,07 ₂	55,86 ₆	55,77 ₃	68 0,969	54,80 ₄	107,12
1,0000 ₅	0,0010180	18,07 ₉	109,55	109,35	82 0,98	108,37	106,45
	0,0020159	18,07 ₉	214,11	213,71	93 0,99	212,72	105,52
	0,005023 ₇	18,07 ₉	523,1 ₈	522,2 ₃	108 1,00	521,2 ₃	103,75
$\Delta v = +0,04 \text{ cm}^3$	0,009997 ₄	18,07 ₆	1021,8 ₀	1020,0 ₁	123 1,01	1019,0 ₀	101,92
$10^6 k' = 1,2$	0,019801	18,07 ₉	1977,4	1973,8	133 1,0	1972,8	99,63
$c = 0,09896_7$	0,048084	18,07 ₉	4616,4	4608,0			

	gr.-Aequiv. Liter	t	$10^6 \alpha_t$	$10^6 \alpha_{18}$	Wasser	$10^6 \epsilon_{18}$	A_{18}
--	----------------------	-----	-----------------	--------------------	--------	----------------------	----------

März 1. Li Cl.

	Wasser	18,03	0,912	0,912			
Ausgangs-	0,00010386	17,97 ₄	11,102	11,109	0,915	10,194	98,15
Lösungen:	0,00020560	18,01 ₀	21,037	21,032	0,918	20,114	97,83
0,010014 ₆	0,0005122 ₉	18,01 ₀	50,73 ₁	50,72 ₀	0,919	49,80 ₁	97,21
0,10014 ₆	0,0010194	17,99 ₈	99,29 ₃	99,29 ₈	0,920	98,37 ₈	96,51
1,0014 ₆	0,0020186	17,99 ₉	193,92	193,92	0,92	193,00	95,61
	0,005030 ₅	18,00 ₈	473,34	473,25	0,92	472,33	93,89
$\Delta v = + 0,01 \text{ cm}^3$	0,010011 ₀	18,01 ₉	923,9 ₃	923,5 ₃	0,93	922,6 ₁	92,16
$10^6 k' = 1,20$	0,019828	18,03 ₈	1785,9	1784,3	0,9	1783,4	89,94
$c = 0,09896_9$	0,04815 ₀	18,05 ₄	4157,1	4152,0			

März 5. Li Cl.

	Wasser	18,05	0,908	0,907			
Ausgangs-	0,00010386	17,98 ₄	11,094	11,098	0,910	10,188	98,09
Lösungen:	0,00020560	17,99 ₈	21,027	21,028	0,912	20,116	97,84
0,010014 ₆	0,0005123 ₀	17,96 ₈	50,63 ₅	50,67 ₃	0,913	49,76 ₁	97,13
0,10014 ₆	0,0010194	18,01 ₂	99,29 ₉	99,27 ₁	0,916	98,35 ₅	96,48
1,0014 ₆	0,0020187	17,97 ₄	193,80	193,91	0,92	193,00	95,61
$\Delta v = - 0,04 \text{ cm}^3$	0,005030 ₇	17,95 ₉	472,92	473,36	0,92	472,45	93,91
$10^6 k' = 1,15$	0,010011 ₈	17,98 ₆	922,9 ₃	923,2 ₃	0,92	922,3 ₁	92,12
$c = 0,09897_1$							

Jan. 21. K NO₃.

$$10^6 k_0 = 1,196 + 0,00018 \theta.$$

	Wasser	17,98	1,195	1,196	min. 0		
Ausgangs-	0,00010373	18,00 ₅	14,214	14,213	20 1,199	13,013	125,46
Lösungen:	0,00020533	18,02 ₇	26,911	26,896	30 1,201	25,695	125,14
0,010001 ₅	0,0005115 ₉	18,05 ₀	64,90 ₇	64,83 ₈	42 1,203	63,63 ₅	124,39
0,10000 ₇	0,0010180	18,07 ₆	127,24	127,04	57 1,21	125,83	123,61
0,9999 ₉	0,0020158	18,08 ₆	248,78	248,33	73 1,21	247,12	122,59
	0,005023 ₁	18,11 ₆	607,96	606,48	80 1,21	605,2 ₇	120,50
$\Delta v = + 0,03 \text{ cm}^3$	0,009996 ₃	18,13 ₆	1186,2 ₅	1182,8 ₆	92 1,21	1181,6 ₅	118,21
$10^6 k' = 1,20$	0,019799	18,18 ₆	2291,9	2283,3	110 1,2	2282,0	115,26
$c = 0,09897_8$	0,04807 ₈	18,16 ₄	5312,7	5294,5			

Mai 11. K NO₃.

	Wasser	18,03	0,948	0,948			
Ausgangs-	0,00010372	18,02 ₃	13,975	13,968	0,949	13,019	125,52
Lösungen:	0,00020531	18,04 ₀	26,680	26,656	0,951	25,705	125,20
0,010000 ₇	0,0005115 ₇	18,07 ₁	64,71 ₇	64,62 ₀	0,951	63,66 ₉	124,46
0,10000 ₇	0,0010179	18,01 ₃	126,84	126,80	0,95	125,85	123,63
0,9999 ₉	0,0020157	18,02 ₈	248,17	248,03	0,95	247,07	122,57
$\Delta v = + 0,03 \text{ cm}^3$	0,005023 ₁	17,96 ₃	605,3 ₁	605,7 ₉	0,95	604,8 ₄	120,41
$10^6 k' = 1,10$	0,009996 ₃	17,95 ₇	1181,2 ₇	1182,3 ₃	0,95	1181,3 ₈	118,18
$c = 0,09898_6$							

	gr.-Aequiv. Liter	t	$10^6 \alpha_t$	$10^6 \alpha_{18}$	Wasser	$10^6 \epsilon_{18}$	A_{18}
--	----------------------	-----	-----------------	--------------------	--------	----------------------	----------

März 4. NaNO3. $10^6 k_0 = 0,953 + 0,00028 \Theta$.

	Wasser	$18,00^\circ$	0,953	0,953	min. 0		
Ausgangs-	0,00010371	18,02 ₂	11,798	11,803	18 0,962	10,841	104,53
Lösungen:	0,00020530	18,02 ₅	22,369	22,357	32 0,969	21,387	104,17
0,010000	0,0005115 ₅	17,98 ₁	53,89 ₄	53,91 ₆	46 0,976	52,94 ₀	103,49
0,10000	0,0010179	18,01 ₉	105,68	105,64	58 0,98	104,66	102,82
1,0000	0,0020157	17,929	205,97	206,30	74 0,99	205,31	101,86
	0,005023 ₂	18,00 ₂	503,5 ₅	503,5 ₃	90 0,99	502,5 ₄	100,04
$\Delta v = -0,01 \text{ cm}^3$	0,009996 ₇	18,03 ₈	982,9 ₇	982,1 ₆	100 1,00	981,1 ₆	98,15
$10^6 k' = 1,3$	0,019800	18,07 ₆	1898,9	1895,8	113 1,0	1894,8	95,70
$c = 0,098971$	0,04808 ₂	18,08 ₃	4410,6	4402,6			

Mai 16. NaNO3.

	Wasser	$17,96^\circ$	0,877	0,878			
Ausgangs-	0,00010371	17,96 ₁	11,712	11,722	0,880	10,842	104,54
Lösungen:	0,00020530	17,99 ₃	22,267	22,271	0,882	21,388	104,18
0,010000	0,0005115 ₄	18,01 ₀	53,86 ₂	53,85 ₀	0,883	52,96 ₆	103,54
0,10000	0,0010179	18,02 ₂	105,64	105,59	0,88	104,71	102,87
1,0000	0,0020156	18,05 ₆	206,53	206,29	0,89	205,40	101,90
$\Delta v = +0,02 \text{ cm}^3$	0,005023 ₁	18,16 ₇	505,3 ₆	503,5 ₁	0,89	502,6 ₂	100,06
$10^6 k' = 1,1$	0,009996 ₄	17,91 ₄	980,4 ₂	982,2 ₇	0,89	981,3 ₈	98,17
$c = 0,098997$							

Mai 8. LiNO3.

	Wasser	$18,03^\circ$	0,942	0,941			
Ausgangs-	0,00010368	17,98 ₈	10,734	10,737	0,943	9,794	94,46
Lösungen:	0,00020525	17,99 ₈	20,267	20,268	0,945	19,323	94,14
0,009997 ₄	0,0005114 ₀	18,01 ₅	48,777	48,760	0,945	47,815	93,50
0,09997 ₄	0,0010176	17,99 ₅	95,41 ₂	95,42 ₄	0,946	94,47 ₈	92,84
0,9997 ₄	0,0020151	17,98 ₃	186,17	186,24	0,95	185,30	91,96
	0,005021 ₇	18,00 ₈	454,52	454,44	0,95	453,49	90,31
$\Delta v = +0,04 \text{ cm}^3$	0,009993 ₅	17,99 ₃	886,3 ₉	886,5 ₄	0,95	885,5 ₉	88,61
$10^6 k' = 1,10$	0,019794	17,98 ₀	1711,2	1712,0	0,9	1711,0	86,44
$c = 0,098986$	0,04806 ₅	17,99 ₀	3981,0	3981,9			

Mai 9. LiNO3. $10^6 k_0 = 0,936 + 0,00027 \Theta$.

	Wasser	$18,02^\circ$	0,936	0,936	min. 0		
Ausgangs-	0,00010368	17,99 ₁	10,729	10,731	15 0,941	9,790	94,42
Lösungen:	0,00020525	17,98 ₈	20,257	20,263	26 0,946	19,317	94,12
0,009997 ₄	0,0005114 ₁	18,01 ₃	48,783	48,769	36 0,949	47,820	93,50
0,09997 ₄	0,0010176	18,01 ₈	94,47 ₃	95,43 ₆	45 0,952	94,483	92,85
0,9997 ₄	0,0020151	18,02 ₂	186,38	186,29	57 0,96	185,34	91,97
$\Delta v = +0,01 \text{ cm}^3$	0,005021 ₈	18,02 ₈	454,92	454,65	69 0,96	453,68	90,34
$10^6 k' = 1,10$	0,009993 ₉	18,03 ₁	887,1 ₉	886,5 ₈	79 0,96	885,6 ₁	88,62
$c = 0,098986$							

zu entnehmen. Im Einzelfalle modificiren sich die Zahlen etwas, falls die in der ersten Spalte (Tab. 11) geschriebenen Ausgangskonzentrationen von genau 0,01 etc. abweichen, und ev. noch um eine Kleinigkeit, die aber in den Zehntausendteln kaum merklich hervortritt, durch die ebendort angegebenen, aus der variablen Benetzung erklärten Unterschiede Δv der letzten Lösung von der berechneten Menge; vgl. S. 187).

An den angegebenen Leitvermögen α ist die kleine, in § 12 begründete Korrektur der Polarisirung bereits angebracht, ausser in den, aus diesem Grunde kursiv gesetzten Werthen der stärksten Lösungen, welche hier ja nur zu dem Zwecke beobachtet werden, um die Polarisirung zu korrigiren.

Die zu t beobachteten Leitvermögen werden nach § 24 auf 18° reducirt; die Abweichung von 18° erreicht selten 0,1°.

Das Wasser betreffend steht das beobachtete Leitvermögen in der ersten Zeile. Dieser Werth würde konstant von α abzuziehen sein, wenn nicht die beiden in § 21 S. 193 und 191 genannten Umstände ihn beeinflussten, nämlich erstens der Umstand, dass das Wasser, mit dem die Ausgangslösungen hergestellt worden waren, im Allgemeinen ein etwas anderes L.-V. (k') hatte, als das hier gebrauchte Verdünnungswasser. Diese Korrektur macht sich nur in den grossen Verdünnungen geltend und bleibt auch da klein.

Der zweite Umstand ist die zeitliche Aenderung des L.-V. vom Wasser (§ 21). Wo diese hervorgetreten ist, wird die Beobachtungszeit angeführt, gerechnet von der Widerstandsmessung des Wassers an. Die Formel für die zeitliche Aenderung ist oben angegeben. Unter Wasser steht der jedesmal geltende Werth von k_{18} .

f bedeutet das L.-V. der Lösung nach Abzug des L.-V. des Wassers¹⁾. Δ wird hieraus durch Division mit η (gleich $m \cdot 10^{-3}$) erhalten als

$$\Delta = 1000 \frac{f}{m}.$$

27. Vergleichung der Originallösungen und der mit den Pipetten hergestellten hundertelnormalen Lösungen.

Unser Verfahren mit den Pipetten ist so eingerichtet, dass die eine von den Lösungen sehr nahe = 0,01-normal wurde. Die Vergleichung dieser Lösung mit den Lösungen, welche direkt aus der normalen Ausgangslösung gemischt worden waren, liefert also eine einfache Prüfung, indem wir die Aequivalentleitvermögen in beiden Fällen vergleichen.

¹⁾ Gelegentliche scheinbare Unrichtigkeiten bei dieser Subtraktion um eine Einheit der letzten Stelle hängen mit der auf eine weitere Stelle ausgeführten Rechnung zusammen.

Tab. 12. Leitvermögen der hundertelnormalen Ausgangslösungen.

	Koncentr.	Ge- fäß	<i>t</i>	$10^6 \kappa_t$	$10^6 \kappa_{18}$	Mittel	Wasser	$10^6 \kappa_{18}$	<i>A</i>
	gr-Aequiv. Liter								
K Cl	0,010000	<i>R</i> 2	17,906	1222,8	1225,4				
	Mai 20	<i>R</i> 4 ^b	18,012	1225,8	1225,5	1225,88	1,09	1224,29	122,429
		<i>R</i> 12	17,931	1223,5	1225,3				
Na Cl	0,0100021	<i>R</i> 1	17,973	1020,2	1020,8	1020,80	1,2	1019,60	101,989
	Jan. 31	<i>R</i> 4 ^b	17,974	1020,2	1020,8				
	0,0100021	<i>R</i> 4 ^b	18,040	1022,4	1021,5	1021,40	1,22	1020,18	101,997
	Feb. 6	<i>R</i> 12	17,998	1021,2	1021,3				
	0,0100021	<i>R</i> 1	18,106	1024,0	1021,6	1021,48	1,0	1020,48	102,026
	Feb. 14	<i>R</i> 4 ^b	18,062	1022,6	1021,2				
		<i>R</i> 12	18,049	1023,0	1021,7				
	0,0100007	<i>R</i> 1	17,976	1020,3	1020,9				
	Mai 14	<i>R</i> 2	17,972	1020,2	1020,9	1020,88	0,94	1019,95	101,988
		<i>R</i> 4 ^b	17,970	1020,2	1020,9				(Gew. $\frac{1}{2}$)
		<i>R</i> 12	18,003	1020,9	1020,8				101,987
Li Cl	0,0100146	<i>R</i> 1	18,007	924,1	924,0	924,07	1,20	922,87	92,153
	März 2	<i>R</i> 4 ^b	18,015	924,4	924,0				
		<i>R</i> 12	17,834	920,7	924,2				
	0,0100146	<i>R</i> 4 ^b	18,016	924,5	924,2	924,2	1,17	923,03	92,170
	März 7	<i>R</i> 12	18,012	924,5	924,2				92,161
KNO ₃	0,0100015	<i>R</i> 2	18,304	1190,8	1183,2				
	Jan. 22	<i>R</i> 4 ^b	18,293	1190,7	1183,4	1183,50	1,2	1182,30	118,213
		<i>R</i> 12	18,112	1186,7	1183,9				
	0,0100007	<i>R</i> 4 ^b	17,834	1179,2	1183,4	1183,45	1,10	1182,35	118,227
	Mai 11	<i>R</i> 12	17,987	1183,1	1183,5				118,220
Na NO ₃	0,010000	<i>R</i> 1	18,009	982,9	982,7				
	Feb. 17	<i>R</i> 4 ^b	18,015	983,1	982,7	982,77	1,3	981,47	98,147
		<i>R</i> 12	18,081	984,6	982,9				
	0,010000	<i>R</i> 4 ^b	17,969	982,0	982,6	982,65	1,3	981,35	98,135
	März 5	<i>R</i> 12	18,008	982,8	982,7				
	0,010000	<i>R</i> 4 ^b	17,996	983,3	983,4	983,25	1,1	982,15	98,215
	Mai 16	<i>R</i> 12	17,973	982,6	983,1				(Gew. $\frac{1}{2}$) 98,156
Li NO ₃	0,0099974	<i>R</i> 1	17,962	886,1	886,8				
	Mai 8	<i>R</i> 4 ^b	18,011	887,2	887,0	886,97	1,1	885,87	88,610
		<i>R</i> 12	18,087	888,8	887,1				

Das Material dazu ist für die Pipetten-Lösungen bereits in Tab. 11 enthalten. Das übrige Material wird, weil es zur Beurtheilung der Resultate den besten Massstab gewährt, in Tab. 12 ausführlich gegeben¹⁾.

Als Kapazität von R_{12} ist der für das betreffende Datum angenommene Werth (S. 177) gebraucht worden.

Die bei der Temperatur t gefundenen Leitvermögen κ_t sind in der folgenden Spalte κ_{18} alle auf 18° umgerechnet. Alsdann ist aus jeder Gruppe das Mittel der κ_{18} gebildet. Demnächst wird das Leitvermögen des zur Lösung gebrauchten Wassers angegeben, welches von κ_{18} abgezogen den Werth ξ_{18} liefert; dieser durch die Konzentration (in gr-Aequ./ccm) dividirt gibt dann die ohne Weiteres zunächst zum Vergleich untereinander oder mit ihrem fett gedruckten Mittel geeigneten Aequivalentleitvermögen Λ . Die mit nur halbem Gewicht berücksichtigten Fälle betreffen Lösungen, die aus älteren Flüssigkeiten bereitet waren (vgl. S. 180).

Die Abweichungen von den Mittelwerthen erreichen höchstens 5/10 000. Mit Rücksicht darauf, dass in ihnen die Fehler mit enthalten sind, welche bei dem Herstellen und Umgiessen einer Hundertelnormallösung immerhin ins Gewicht fallen, wird man eine grössere Kongruenz nicht erwarten dürfen.

Die Mittelwerthe Λ , mit denen zusammengestellt, die man bei den Pipetten-Lösungen fand (Tab. 11), ergeben nun die folgende Vergleichung.

Tab. 13. Vergleich der Original- mit den Pipetten-Lösungen.

	K Cl	Na Cl	Li Cl	K NO ₃	Na NO ₃	Li NO ₃
Orig. Λ =	122,429	101,987	92,161	118,220	98,156	88,610
Pip. Λ =	122,426	101,949	92,143	118,194	98,156	88,614
Diff. =	-0,003	-0,038	-0,018	-0,026	$\pm 0,000$	+0,004

Es war beabsichtigt, die Pipetten-Lösungen nach den Original-Lösungen zu korrigiren, nämlich für $m=0,01$ die Mittel aus beiden zu nehmen und die daraus erwachsende Korrektion nach den verdünnten Lösungen hin allmählich verlaufen zu lassen. Man sieht jedoch, dass diese Korrektion so klein sein würde, nämlich im Mittel 14/100 000 beträgt, dass sie sich nicht verlohnt. Sie würde nur bei Na Cl 2/10 000 erreichen, in zwei anderen Fällen 1/10 000 und bei K Cl, Na NO₃ und Li NO₃ bleibt überhaupt nichts zu korrigiren.

Das Pipettenverfahren hat also seine Probe bestanden.

¹⁾ Die Zahlen κ_{18} bilden gleichzeitig die Grundlage der früheren Tab. 2, welche die Widerstandskapazität im Becher R_{12} bei der Füllung mit 500 ccm darstellte, zu welchem Behufe aber natürlich die Leitvermögen nicht mit heranzuziehen sind, welche in R_{12} selbst bestimmt wurden.

28. Einige Beobachtungen mit noch stärkerer Verdünnung.

Als Verdünnungsgrenze ist im Vorigen, mit Ausnahme der einen Beobachtung an Na Cl, die mit 20 000 anfängt¹⁾, 10 000 $\frac{\text{Liter}}{\text{gr-Aequ.}}$ festgehalten worden. Allerdings bestand die Absicht, noch weiter zu gehen, wenn auch nicht, um auch in dem allerverdünntesten Gebiet massgebende Zahlen zu erhalten. Denn wenn den Messungen auch gar keine Beobachtungsfehler anhaften würden, so liesse sich aus den Zahlen für die Sache selbst doch wenig schliessen, weil das Verunreinigungs-Leitvermögen des Wassers relativ so erheblich wird, dass man die gewonnenen Zahlen nicht mehr interpretiren kann. Vgl. § 20.

Aber ohne Interesse ist das Hinaufsteigen zu diesen grossen Verdünnungen doch nicht. Falls nämlich hier noch Zahlen resultiren, die sich an den Theil der Kurve, welchen man zu benutzen wünscht, einigermassen gut anschliessen, so ist das immerhin ein Indicium dafür, dass das Verfahren, welches zu den Zahlen der nicht so stark verdünnten Lösungen geführt hat, motivirt ist.

Es wurde deswegen in den ersten Versuchen mit Verdünnungen bis zu 100 000 begonnen. Die unvermeidlichen Fehler sehr kleiner Pipetten, wie sie bei dem Zusatz von 1/100 Normallösung nothwendig gewesen wären, suchte man dadurch zu vermeiden, dass mit 1/500 begonnen wurde. Es lässt sich freilich nicht leugnen, dass die Herstellung und Aufbewahrung einer so schwachen Lösung mit einer Sicherheit von 1/1000 nicht ohne Schwierigkeiten ist; atmosphärische Verunreinigungen z. B. kommen hier schon in Betracht. Man muss bedenken, dass, um ein halbes Liter Lösung von 10^{-5} -normal herzustellen, eine Dosis von etwa $\frac{1}{2}$ mg Salz verlangt wird. Mit solchen Quantitäten auf 1/1000 genau zu arbeiten, ist in keiner Form leicht.

Die grössere Schwierigkeit aber liegt in dem nothwendigen Zeitaufwand. Wenn es gelingt, bei der auf einmal hergestellten 1/1000 Normallösung die Fehler aus der Atmosphäre hinreichend einzuschränken, so wachsen die Fehlerquellen natürlich, wenn die Dose in drei oder vier Theile zerlegt und wenn also in demselben Verhältnis mehr Zeit verbraucht wird, oder sogar in grösserem Verhältnis, weil die sehr grossen Anfangswiderstände eine grössere Sorgfalt zur Bestimmung verlangen.

So kommt es, dass dann auch das Resultat, welches man noch einwandsfrei haben möchte, durch die vorausgehenden Operationen Schaden leidet. Diese Erwägung wurde erst nach den ersten Erfahrungen angestellt, aber

¹⁾ Dass diese Reihe zugezogen wird, ist nicht ganz consequent, geschah aber, weil die eine Reihe Na Cl mit schlechterem Wasser erhalten worden und eine dritte Reihe deswegen erwünscht war.

alsdann wurde auch sofort auf die über 10 000 hinausgehenden Verdünnungen Verzicht geleistet. Der oben genannte Zweck zeigte sich erreicht, wie aus den beiden mitzuteilenden Versuchsreihen an NaNO_3 und NaCl hervorgeht.

Die Lösungen bis 0,0001 einschl. sind mit der 1/500-normalen Lösung bereitet worden, von da an in der sonst gewohnten Weise. Einzelheiten des Versuchs mitzuteilen verlohnt nicht. Λ ist das zu der Konzentration m gefundene Äquivalentleitvermögen. Neben dem hier gefundenen Λ der stärkeren Lösungen stehen die für die gleiche Konzentration aus Tab. 11 entnommenen bez. berechneten (vgl. § 29).

Ein zeitlicher Gang im Leitvermögen des Wassers, der sich in beiden Fällen nicht sicher nachweisen liess, wurde nicht angebracht. Vgl. hierüber Tab. 8a, S. 191.

Tab. 14. Aeusserste Verdünnungen.

gr-Aequiv. Liter	Na NO ₃		Diff.	Na Cl		Diff.
	beob.	aus Tab. 11		beob.	aus Tab. 11	
0,00001088				108,86		
0,00002164	105,19			108,97		
0,00004283	105,26			108,75		
0,0001038	104,83	104,53	+ 0,30	108,40	108,08	+ 0,32
0,0002054	104,38	104,17	+ 0,21	108,03	107,80	+ 0,23
0,0004981	103,61	103,53	+ 0,08	107,32	107,18	+ 0,14
0,0009913	102,88	102,86	+ 0,02			
0,001963	101,91	101,91	±			
0,004768	100,17	100,13	+ 0,04			
0,009491	98,35	98,31	+ 0,04			

Die Vergleichung mit Tab. 11 zeigt, dass die für $m = 0,0001$, welches noch mit der 1/500-normalen Lösung hergestellt war, erhaltenen Λ in beiden Fällen um etwa 3‰ grösser ausgefallen sind. Von da an verlieren sich die Unterschiede allmählich, betragen für 0,0005-normal nur etwa 1/1000 und reduciren sich bei dem weiter untersuchten NaNO_3 schliesslich auf die Beträge, die den gewöhnlichen Beobachtungsfehlern zugerechnet werden können.

Die Ursachen des anfänglichen Ueberschusses sind in der Lösung, aus welcher gemischt wurde, und in dem Zeitverlust zu suchen, der seit der Wasserbestimmung reichlich 40 min. betrug. Es genügt z. B. zur Erklärung, dass das Leitvermögen des Wassers in dieser Zeit um $0,03 \cdot 10^{-6}$ gewachsen sei (was aus den vorangehenden Beobachtungen nicht abgeleitet werden

kann, aber wohl möglich ist). Bei dem gewöhnlichen Gang der Verdünnung war der Zeitverlust bis zur ersten Lösung dreimal kleiner.

Was nun die Frage betrifft, wie sich die ersten Zahlen zu den späteren verhalten, so sieht man, dass der Anschluss den Ansprüchen, welche die Beobachtungsfehler ihn erwarten lassen, vollkommen genügt. Dass Schwankungen um $1/1000$ vorkommen, kann nicht überraschen. Das erste $\lambda = 108,86$ unter Na Cl ist ja nur daraus abgeleitet worden, dass durch den Zusatz von $0,2925$ mg Na Cl das ursprüngliche Leitvermögen der 457 cc Wasser $0,9361 \cdot 10^{-6}$ auf $2,1204 \cdot 10^{-6}$ stieg. Wenn nun unter solchen Umständen das von uns gebrauchte Verfahren der Beobachtung und Berechnung bei der zehnmal so grossen Verdünnung, als gewöhnlich bewirkt wurde, noch so gut anschliessende Resultate liefert, so ist das eine werthvolle Stütze für die Annahme, dass das gewöhnliche Verfahren in dem Gebiete von $0,0001$ und darüber keinen Einwänden unterliegt.

Gebrauch soll von diesen zwei Reihen nicht gemacht werden, denn die stärkeren Lösungen von NaNO_3 würden die in Tab. 11 abgeleiteten Zahlen nicht merklich ändern, für die schwachen aber sind die Leitvermögen wahrscheinlich in Tab. 14 etwas zu gross.

Es ist aber nicht überflüssig zu betonen, dass, selbst wenn ein halbes Procent Unsicherheit zugegeben wird, derartige Messungen an äusserst verdünnten Lösungen doch ihre Bedeutung haben können. Die erste Na Cl-Lösung enthält, wie gesagt, etwa $\frac{1}{3}$ mg Salz. Wenn diese kleine Menge im Leitvermögen eine Reaktion liefert, die man auf $1/200$, also auf $1/600$ mg genau messen kann, so wird es kaum eine andere Reaktion fester oder flüssiger Körper geben, die sie an quantitativ einfach auszunutzender Empfindlichkeit übertrifft.

29. Abrundung der Konzentrationen.

Um das Ganze übersichtlich zu gestalten, ist nur noch übrig, die Aequivalentleitvermögen von den Konzentrationen, die sich bei den Pipettenverdünnungen ergeben haben und die den Werthen $0,0001$, $0,0002$ etc. nahe liegen, auf genau diese Konzentrationen zu reduciren. Dies ist mit voller Sicherheit möglich. Denn die Kurven der λ verlaufen so regelmässig, dass man überall die Tangente anlegen und mit deren Hilfe die Korrektion bestimmen kann. Die Rechnung vereinfacht sich noch dadurch, dass die wirklichen Konzentrationen untereinander nahe gleich sind.

Um die in gewöhnlicher Aufzeichnung stark gekrümmten und ausgehnten Kurven zusammenzudrängen und zu ebnen, wurde wie schon früher

$m^{1/2}$ als Abscisse gewählt. Wenn also $p = -dA/dx$ die Neigung der zur Abscisse $x = m^{1/2}$ gezeichneten Kurve für A ist, wenn ferner m die wirkliche und m_0 die Konzentration bedeutet, auf die A reducirt werden soll, so beträgt die Korrektion $\Delta A = p \cdot (m_0^{1/2} - m^{1/2})$.

Die Korrektion erreicht nur von der Konzentration 0,048 auf 0,05 die erste Decimale¹⁾, beträgt bei den übrigen Pipettenlösungen nur wenige Einheiten der zweiten und verschwindet für die stärkeren, den runden Werthen sehr nahe kommenden Lösungen. Nur bei Li Cl, wo die Ausgangslösung 1,00146 statt 1,0 hatte, sind auch hier die beobachteten A ein wenig zu korrigiren und zwar für $m = 0,1$ 0,2 0,5 1,0
um +0,008 +0,010 +0,014 +0,019.

Die beobachteten Aequivalent-L.-V. A der Pipettenlösungen sind um die in Tab. 15 zusammengestellten (bis in die dritte Decimale gegebenen) Beträge ΔA zu ändern, um sich genau auf 0,0001, 0,0002 etc. zu beziehen.

Tab. 15. Korrektion der A auf runde Konzentrationen.

	K Cl	Na Cl	Li Cl ²⁾	K NO ₃	Na NO ₃	Li NO ₃
0,0001037	+0,015	+0,013	+0,014	+0,015	+0,015	+0,015
0,0002053	+0,015	+0,014	+0,015	+0,016	+0,016	+0,015
0,0005115	+0,021	+0,019	+0,021	+0,023	+0,020	+0,019
0,0010180	+0,024	+0,020	+0,021	+0,025	+0,021	+0,020
0,0020158	+0,014	+0,013	+0,015	+0,015	+0,013	+0,012
0,005024	+0,012	+0,011	+0,014	+0,014	+0,012	+0,011
0,009996	-0,001	-0,001	+0,003	-0,001	-0,001	-0,001
0,01980 ¹⁾	-0,039	-0,037	-0,030	-0,049	-0,039	-0,034
0,04808 ¹⁾	-0,200	-0,190	-0,180	-0,260	-0,200	-0,180

30. Schlusswerthe.

Die beobachteten Leitvermögen sollen in eine Tabelle zusammengezogen werden, welche genau für die nach dem Schema 1, 2, 5 geordneten Konzentrationen von 0,0001 bis 1 gilt. Ueber die Pipettenlösungen bis $m = 0,02$ s. Tab. 11. Bei der Mittelnahme wird hier den, wegen des Alters der Lösungen oder wegen eines Ganges in der Leitfähigkeit des Wassers etwa minderwerthig erscheinenden Reihen (vgl. S. 180 und 192) das halbe Gewicht bei-

¹⁾ In der früheren Publikation, Berl. Sitz.-Ber. 1899, S. 699 war für 0,02 und 0,05 die Korrektion versehentlich 10-mal zu klein angesetzt worden. Vgl. die Berichtigung ib. S. 779.

²⁾ In die Korrekturen für Li Cl ist die Abweichung der Ausgangslösung mit aufgenommen.

gelegt — was übrigens niemals die zweite Decimale um zwei Einheiten beeinflusst. Ueber die stärkeren Lösungen von 0,05 aufwärts vgl. die Tab. 10.

Die Korrekturen auf die abgerundeten Konzentrationen sind aus § 29 und Tab. 15 entnommen worden.

Hiermit entsteht die Schlusstabelle 16, in der zu den in diesem Aufsätze bestimmten Zahlen bis $m = 1$ einige weitere zugefügt werden, welche aus den alten Beobachtungen von Kohlrausch und K. und Grotthian interpolirt und auf $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ umgerechnet worden sind¹⁾.

Tab. 16. Schlusstabelle. Aequivalent-Leitvermögen bei 18°.

m gr-Aequ. Liter	K Cl	Na Cl	Li Cl	K NO ₃	Na NO ₃	Li NO ₃	v Liter gr-Aequ.
0,0001	129,07	108,10	98,14	125,50	104,55	94,46	10000
0,0002	128,77	107,82	97,85	125,18	104,19	94,15	5000
0,0005	128,11	107,18	97,19	124,44	103,53	93,52	2000
0,001	127,34	106,49	96,52	123,65	102,85	92,87	1000
0,002	126,31	105,55	95,62	122,60	101,89	91,97	500
0,005	124,41	103,78	93,92	120,47	100,06	90,33	200
0,01	122,43	101,95	92,14	118,19	98,16	88,61	100
0,02	119,96	99,62	89,91	115,21	95,66	86,41	50
0,05	115,75	95,71	86,12	109,86	91,43	82,72	20
0,1	112,03	92,02	82,42	104,79	87,24	79,19	10
0,2	107,96	87,73	77,93	98,74	82,28	75,01	5
0,5	102,41	80,94	70,71	89,24	74,05	67,98	2
1	98,27	74,35	63,36	80,46	65,86	60,77	1
2	92,6	64,8	53,1	69,4	54,5		$\frac{1}{2}$
3	88,3	56,5	45,3	(61,3)	46,0		$\frac{1}{3}$
5		42,7	33,3				$\frac{1}{5}$
10			11,3				$\frac{1}{10}$

Gegen die erste Veröffentlichung Berl. Sitz.-Ber. 1899, S. 669 und 779 unterscheiden sich diese Zahlen in der zweiten Decimale gelegentlich um 1 bis 2 Einheiten, die sich bei der neuen Durchführung der Rechnung oder bei Na Cl durch die Hinzunahme der dritten Beobachtungsreihe ergaben. Die ca. 5 Zehntausendtel, um welche die λ unter Li Cl und Li NO₃ grösser geworden sind, rühren von dem S. 181 u. 182 erwähnten Umstande her.

¹⁾ Vgl. Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst, *Wied. Ann.* **64**, S. 443. 1898 und Kohlrausch und Holborn, *Leitvermögen der Elektrolyte*, 1898. Tab. 2. S. 159.

31. Vergleichung mit älteren Beobachtungen.

Die aus den früheren Beobachtungen¹⁾ von Kohlrausch für Ohm und cm abgeleiteten²⁾ Aequivalentleitvermögen liegen bei den verdünnten Lösungen in der Mehrzahl zu hoch. Muthmassliche Ursachen davon sind S. 206 besprochen worden. Die Ausgangslösungen (normal) stimmen so befriedigend überein, wie man nur erwarten darf. Dass in den mittleren Konzentrationen einzelne Werthe um $\frac{1}{2}$ Prozent herausfallen, kann theilweise mit der damals gebrauchten Widerstandszelle zusammenhängen, deren Kapazität für die nicht eingeschmolzenen Elektroden etwas klein war.

Da es wegen der häufigen Verwendung jener Zahlen Interesse hat, ihre Fehler zu übersehen, so sollen diese gruppenweise gemittelt zusammengestellt werden, und zwar als Δ beob.—richtig.

m	K Cl	Na Cl	Li Cl	K NO ₃	Na NO ₃
0,0001 bis 0,0005	+ 0,3	+ 1,4	+ 2,3	— 0,9	— 0,9
0,001 „ 0,005	+ 0,3	+ 1,1	+ 1,8	— 0,6	— 1,2
0,01 „ 0,05	+ 0,1	+ 0,5	+ 1,1	— 0,1	— 0,6
0,1 „ 0,5	— 0,2	+ 0,3	+ 0,3	\pm	+ 0,1
1	— 0,1	— 0,2	— 0,2	— 0,1	+ 0,1

Chlorlithium ist am unrichtigsten. Die zufällige Gruppierung der Fehler ist derartig, dass durch sie die in dem Gefälle der Δ mit wachsender Konzentration bei den verschiedenen Salzen auftretenden Unterschiede verkleinert worden sind. Denn nach Tab. 16 hat z. B. K NO₃ das stärkste, Li Cl das schwächste Gefälle. Durch den damaligen Gang des Fehlers ist dieser Unterschied zufällig bedeutend verringert worden.

Die Zahlen von Ostwald zwischen 0,001 und 0,03, von 25° so gut es geht auf 18° umgerechnet, scheinen noch stärkere Abweichungen und schon innerhalb dieses Gebietes theilweise einen $\Delta = 2$ erreichenden Gangfehler zu enthalten.

Es war also noch dringender, als man voraussehen konnte, nöthig, den Gegenstand von Neuem zu bearbeiten.

32. Ionen-Beweglichkeiten, additiv berechnet.

An die experimentelle Feststellung der Leitvermögen schliesst sich die zunächst besonders für die grossen Verdünnungen wichtige Aufgabe an, die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen zu bestimmen, wozu ausser den Leitvermögen die Hittorfschen Wanderungszahlen bekannt sein müssten. Auch

¹⁾ Kohlrausch, *Wied. Ann.* 26. S. 195. 1885; 50. S. 397. 1893.

²⁾ Kohlrausch und Holborn, l. c.

bei unseren sechs Salzen ist dies nur stellenweise der Fall, und ferner nur mit einer mässigen Zuverlässigkeit, weil die Angaben um Procente schwanken¹⁾. Die von Herrn Bein neuerdings ausgeübte principielle Kritik an den Versuchen, die unter Anwendung thierischer Membrane angestellt wurden²⁾, liefert zum Ersatz der Resultate noch keine genügende Handhabe.

Unterhalb der Konzentration 0,01 gr-Aequ./Liter liegen beobachtete Ueberföhrzahlen überhaupt nicht vor; eine Extrapolation auf diese Zustände ist unthunlich, weil das Schwanken der beobachteten Werthe keinen sicheren Kurvenzug hervortreten lässt.

Unter diesen Umständen müsste man auf die Aufgabe zur Zeit überhaupt verzichten oder es ist nöthig, zu Hypothesen zu greifen.

Um die grossen Verdünnungen überhaupt behandeln zu können, wählen wir wie sonst zunächst das Chlorkalium, dessen Ueberföhrungsverhältnisse von der Konzentration, so weit man sie untersucht hat, sich wenig abhängig zeigen, und machen die erste Hypothese, dass bei K Cl die an den grössten beobachteten Verdünnungen gefundenen Zahlen, aus denen es bei der obigen Annahme nun wenigstens gestattet ist, einen Mittelwerth zu bilden, sich bis zur äussersten Verdünnung fortsetzen. Wenn wir zur Bildung des Mittelwerthes nur die Beobachtungen unterhalb einer Zehntelnormal-Konzentration nehmen, so kommt 0,503 als Wanderzahl für Cl oder 0,497 für K heraus³⁾.

Hieraus entstehen durch Multiplikation mit den Aequivalentleitvermögen Λ der K Cl-Lösungen (Tab. 16) die folgenden Ionenbeweglichkeiten l für 18°.

m	= 0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002
Λ_{KCl}	= 129,07	128,77	128,11	127,34	126,31
l_K	= 64,15	64,00	63,67	63,29	62,78
l_{Cl}	= 64,92	64,77	64,44	64,05	63,53
m	= 0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
Λ_{KCl}	= 124,41	122,43	119,96	115,75	112,03
l_K	= 61,83	60,85	59,62	57,53	55,68
l_{Cl}	= 62,58	61,58	60,34	58,22	56,35

Die zweite Hypothese besteht in der Annahme, dass die Ionen in den verschiedenen Verbindungen die gleiche Beweglichkeit besitzen. Von vorn herein ist diese Annahme, auch nach der von Arrhenius eingeföhrten Anschauung, für unendliche Verdünnung zulässig, in der die Ionen wegen vollkommener Dissociation keinen Zusammenhang mehr mit einander haben. Bei

¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei Kohlrausch, *Wied. Ann.* **50**. S. 387. 1893 und **66**. S. 816. 1898.

²⁾ Bein, *Zeitschr. f. physik. Ch.* **28**. S. 439. 1899.

³⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei Kohlrausch l. c.

vorläufigen Rechnungen des Einen von uns¹⁾ nach dem früheren Material hat sich ergeben, dass die unabhängige Beweglichkeit in dem Sinne, dass die Beweglichkeit eines Ions nur durch die Konzentration der Lösung bestimmt wird, aber nicht durch die Natur seines Genossen, auch in Konzentrationen bis zu $\frac{1}{100}$ -normal zu keinen widersprechenden Resultaten führt. Zunächst soll diese Annahme beibehalten werden.

Dadurch wird die Bestimmung der Ionen-Beweglichkeiten durch eine einfache Subtraktion gegeben, wenn von einem einzigen Elektrolyt, wie oben von K Cl, die Beweglichkeiten einzeln aufgestellt sind. Denn das Äquivalentleitvermögen Λ stellt (ohne Hypothese) die Summe der betreffenden beiden Ionen-Beweglichkeiten l_k des Kations und l_a des Anions dar: $\Lambda = l_k + l_a$. Ist eine von diesen beiden Grössen, z. B. l_k , bekannt, so findet man die andere l_a durch Abziehen: $l_a = \Lambda - l_k$. Die Aufgabe ist durch blosse Messung von Leitvermögen lösbar.

Ob und wie weit diese ausgedehnte Hypothese der unabhängigen Beweglichkeit zulässig ist, kann selbstverständlich nur durch ihren Erfolg entschieden werden. Der zureichende Grund, um auf diesem Wege vorzugehen, besteht darin, dass die auf ihm gefundenen Resultate am übersichtlichsten sind und die direkteste Anwendbarkeit gewähren, und ferner darin, dass man bei der Unbekanntschaft mit den Ueberführungen auch keinen anderen hypothesenfreien Weg hat.

Es ist nach dem Früheren vorauszusehen und wird sich bestätigen, dass die selbständige Beweglichkeit der Ionen nicht bis zu der Konzentration Zehntelnormal besteht; die Rechnung mag aber trotzdem so weit ausgedehnt werden. Denn erstens stellen die allmählich auftretenden Abweichungen das individuelle Verhalten der Ionen in übersichtlichster Form dar und zweitens sind die Abweichungen (allmählich bis etwa 10% wachsend) doch noch hinreichend klein, um für einen praktischen Zweck oft nicht ins Gewicht zu fallen.

Die Ausgleichung der Abweichungen soll so vorgenommen werden, dass die Summe der übrig bleibenden Fehler in den rückwärts berechneten Λ sowohl für die beiden Salze jedes Metalles wie für die drei Salze jeder Säure Null wird. Dies gibt, zusammen mit der Bedingung, dass die Beweglichkeiten sich verhalten sollen $l_K : l_{Cl} = 0,497 : 0,503$, die erforderliche Anzahl von fünf Bestimmungsgleichungen, da von den ursprünglichen sechs die eine aus den übrigen folgt.

Bezeichnet man die zu bestimmenden Beweglichkeiten von K, Na, Li mit α , ν , λ und von Cl, NO_3 mit χ , ψ , ferner die beobachteten Äquivalentleit-

¹⁾ Kohlrausch, *Wied. Ann.* **50**. S. 385. 1893; **66**. S. 787. 1898.

vermögen der Chloride mit c_1, c_2, c_3 und der Nitrates mit p_1, p_2, p_3 , so sind zu erfüllen die Bedingungen

$$\begin{aligned} 1. & \dots\dots\dots 2x + \chi + \psi = c_1 + p_1 \\ 2. & \dots\dots\dots 2\nu + \chi + \psi = c_2 + p_2 \\ 3. & \dots\dots\dots 2\lambda + \chi + \psi = c_3 + p_3 \\ a. & \dots\dots\dots x + \nu + \lambda + 3\chi = c_1 + c_2 + c_3 \\ b. & \dots\dots\dots x + \nu + \lambda + 3\psi = p_1 + p_2 + p_3 \end{aligned}$$

Da aber eine von diesen fünf Gleichungen aus den übrigen von selbst folgt, vermindern wir die Anzahl um Eins, indem z. B. aus a und b gebildet wird

$$4. \dots\dots\dots x - \psi = \frac{1}{3}(c_1 - p_1 + c_2 - p_2 + c_3 - p_3).$$

Nimmt man, indem $0,503:0,497 = A$ gesetzt wird, hinzu

$$5. \dots\dots\dots \frac{x}{\chi} = A,$$

so sind also Nr. 1 bis 5 die Bestimmungsgleichungen.

Bezeichnet man

$$\frac{1}{3}(c_1 - p_1 + c_2 - p_2 + c_3 - p_3) = s,$$

so wird

$$x = \frac{1}{2} \frac{c_1 + p_1 + s}{A + 1},$$

$$\chi = \frac{A}{2} \frac{c_1 + p_1 + s}{A + 1} \quad \text{u. s. w.}$$

Bequem ist es, folgendermassen zu rechnen. Aus dem beobachteten \mathcal{A}_{KCl} rechnet man durch Multiplikation mit 0,497 bez. 0,503 Näherungswerthe für l_{K} und l_{Cl} . Alsdann bildet man die Differenzen $\mathcal{A}_{\text{KCl}} - \mathcal{A}_{\text{NaCl}}$ und $\mathcal{A}_{\text{KNO}_3} - \mathcal{A}_{\text{NaNO}_3}$, nimmt aus ihnen das Mittel, subtrahirt es von l_{K} und sieht dies Resultat als l_{Na} an. Ebenso berechnet man l_{Li} .

Um l_{NO_3} zu finden, bildet man die drei Differenzen aus den \mathcal{A} zusammengehörigen Chlorides und Nitrates, nimmt das Mittel aus allen dreien und zieht es von dem obigen l_{Cl} ab.

Jetzt berechnet man aus diesen fünf gewonnenen Näherungswerthen durch Addition die sechs \mathcal{A} . Die Summe derselben wird einen Unterschied gegen die Summe der sechs beobachteten \mathcal{A} geben. Um den zwölften Theil dieses Unterschiedes ist jeder Näherungswerth der l zu korrigiren, damit die richtigen l entstehen.

So ist die Tab. 17 berechnet.

Tab. 17. Additive Ionen-Beweglichkeiten bei 18°.

$\frac{\text{gr-Aequiv.}}{\text{Liter}}$	K	Na	Li	Cl	NO ₃	$\frac{\text{Liter}}{\text{gr-Aequiv.}}$
0,0001	64,15	43,19	33,17	64,93	61,33	10000
0,0002	64,01	43,04	33,04	64,78	61,14	5000
0,0005	63,68	42,76	32,76	64,43	60,76	2000
0,001	63,28	42,45	32,48	64,04	60,39	1000
0,002	62,77	42,03	32,11	63,52	59,85	500
0,005	61,79	41,27	31,47	62,53	58,78	200
0,01	60,75	40,49	30,82	61,49	57,64	100
0,02	59,46	39,52	30,03	60,16	56,09	50
0,05	57,19	37,95	28,81	57,87	53,35	20
0,1	55,15	36,37	27,54	55,80	50,72	10

Prüfung der Beweglichkeiten. Aus den Beweglichkeiten sollen die Aequivalentleitvermögen nun rückwärts berechnet werden. Es entstehen die Werthe von Tab. 18.

Tab. 18. Aequivalentleitvermögen aus den Ionen-Beweglichkeiten berechnet.

$\frac{\text{gr-Aequiv.}}{\text{Liter}}$	K Cl	δ	Na Cl	δ	Li Cl	δ	K NO ₃	δ	Na NO ₃	δ	Li NO ₃	δ
0,0001	129,08	—,01	108,12	—,02	98,10	+ ,04	125,48	+ ,02	104,52	+ ,02	94,50	—,04
0,0002	128,79	—,02	107,82	±	97,82	+ ,03	125,15	+ ,03	104,18	+ ,01	94,18	—,03
0,0005	128,11	±	107,19	—,01	97,19	±	124,44	±	103,52	+ ,01	93,52	±
0,001	127,32	+ ,02	106,49	±	96,52	±	123,67	—,02	102,84	+ ,01	92,87	±
0,002	126,29	+ ,02	105,55	±	95,63	—,01	122,62	—,02	101,88	+ ,01	91,96	+ ,01
0,005	124,32	+ ,09	103,80	—,02	94,00	—,08	120,57	—,10	100,05	+ ,01	90,25	+ ,08
0,01	122,24	+ ,19	101,98	—,03	92,31	—,17	118,39	—,20	98,13	+ ,03	88,46	+ ,15
0,02	119,62	+ ,34	99,68	—,06	90,19	—,28	115,55	—,34	95,61	+ ,05	86,12	+ ,29
0,05	115,06	+ ,69	95,82	—,11	86,68	—,56	110,54	—,68	91,30	+ ,13	82,16	+ ,56
0,1	110,95	+ ,08	92,17	—,15	83,34	—,92	105,87	—,08	87,09	+ ,15	78,26	+ ,93

Vergleicht man diese Rechnung mit der Beobachtung (Tab. 16), so finden sich die als beob.-ber. in Tab. 18 aufgenommenen Fehler δ .

Man sieht als Probe für die Rechnung, dass in jeder Konzentration die Summe der Unterschiede für die Gruppe jedes Metalles sowohl wie jeder Säure Null wird, soweit die Beschränkung auf zwei Decimalen dies gestattet. In den ersten fünf Zeilen bleiben überhaupt nur Fehler in den Grenzen der Beobachtungs-Unsicherheit übrig.

Bis zu Konzentrationen von $1/500$ -normal lässt sich hiernach in unseren Salzen jedem Ion ohne merklichen Fehler eine nur von der Konzentration abhängige, mit wachsender Konzentration abnehmende Beweglichkeit zuschreiben. Es ist freilich im Auge zu behalten, dass die Uebereinstimmung nur die Leitvermögen betrifft. Ob es gelingt, später eine Probe auf die Ueberföhrzahlen machen zu können, lässt sich nicht sagen.

Mit der zweiten Hälfte der Tabelle, bei $1/200$ -normal anfangend, zeigen sich Unterschiede, die, weil sie von da an in demselben Sinne zunehmen, auf eine merklich werdende principielle Abweichung hindeuten. In den letzten vier Zeilen übersteigen die Abweichungen zweifellos die Beobachtungsfehler; die beobachteten Aequivalentleitvermögen sind in den Kaliumsalzen bei dem Chlorid grösser, bei dem Nitrat kleiner als die aus den ausgeglichenen Beweglichkeiten berechneten Zahlen. Die beiden Lithiumsalze zeigen das umgekehrte, bezüglich der Grösse der Abweichung ungefähr gleiche Verhalten, so dass die Natriumsalze geringe Abweichungen aufweisen.

Es bleiben bis zu zehntelnormaler Konzentration die mit den additiven Ionen-Beweglichkeiten berechneten Leitvermögen aber innerhalb eines Procentes richtig.

Eine Annäherung von derselben Ordnung war aus den früheren ähnlichen Rechnungen abgeleitet worden¹⁾. Das zu Grunde liegende Material war freilich damals zweifelhaft, und es war deswegen für die verschiedenen Ionen ein und derselbe Gang der Beweglichkeit mit der Konzentration eingeföhrt worden. Wollte man dies bei den jetzt festgestellten zuverlässigeren Zahlen thun, so dürfte man, um innerhalb eines Procentes Abweichung zu bleiben, nur etwa bis zur Konzentration $1/50$ gehen.

Der Grad dieser Uebereinstimmungen oder Abweichungen ist selbstverständlich von den angenommenen Ueberföhrzahlen unabhängig, deren Aenderung die einzelnen Beweglichkeiten so treffen würde, dass die Summen denselben Werth behalten.

33. Ionen-Beweglichkeiten, berechnet unter der Annahme konstanter Wander- verhältnisse.

Für die praktische Verwendung sind Ionen-Beweglichkeiten, die, wie im Vorigen als blosse Funktion der Konzentration auftreten, am bequemsten. Der näher liegenden und von der strengen Dissociationstheorie, welche scharf

¹⁾ Kohlrausch, *Wied. Ann.* 66, 811. 1898.

in Ionen und nicht elektrolysirbare Salz-moleküle unterscheidet, vertretenen Anschauung aber entspricht es, in dem hypothetischen Gebiete, wo Wanderungszahlen nicht bekannt sind, eine andere Annahme zu machen, nämlich die Beweglichkeiten der Ionen eines Salzes in einem konstanten Verhältnis zu einander anzunehmen und zu berechnen. Die „Beweglichkeit“ bei irgend einer Konzentration dividirt durch die Beweglichkeit bei ∞ Verdünnung stellt dann bekanntlich den Dissoziationsgrad dar, der dieser Konzentration entspricht.

Die dieser Annahme entsprechenden Zahlen sollen zum Vergleiche mit den vorigen auch berechnet werden (Tab. 19).

Denselben musste natürlich eine Hypothese mindestens über das Ueberführungsverhältnis in einem der Salze zu Grunde gelegt werden, wozu wieder $\text{Cl} : \text{K} = 0,503 : 0,497$ gewählt wurde. Aus den Grenzwerten von λ für ∞ Verdünnung folgen dann die Beweglichkeiten für diesen Zustand und daraus die Wanderverhältnisse (s. § 37)

$\frac{\text{Cl}}{\text{K} + \text{Cl}}$	$\frac{\text{Cl}}{\text{Na} + \text{Cl}}$	$\frac{\text{Cl}}{\text{Li} + \text{Cl}}$	$\frac{\text{NO}_3}{\text{K} + \text{NO}_3}$	$\frac{\text{NO}_3}{\text{Na} + \text{NO}_3}$	$\frac{\text{NO}_3}{\text{Li} + \text{NO}_3}$
0,5030	0,6003	0,6614	0,4890	0,5868	0,6488

Aus diesen und Tab. 15 berechnet sich Tab. 19.

Tab. 19. Ionen-Beweglichkeiten unter Annahme eines konstanten Wanderverhältnisses.

m	K	Cl	Na	Cl	Li	Cl	K	NO ₃	Na	NO ₃	Li	NO ₃	v
0,0001	64,15	64,92	43,21	64,89	33,23	64,90	64,13	61,37	43,20	61,35	33,18	61,28	10000
0,0002	64,00	64,77	43,09	64,73	33,14	64,71	63,97	61,21	43,05	61,14	33,07	61,08	5000
0,0005	63,67	64,44	42,84	64,34	32,91	64,28	63,59	60,85	42,78	60,75	32,85	60,67	2000
0,001	63,29	64,05	42,56	63,93	32,69	63,83	63,19	60,46	42,50	60,35	32,62	60,25	1000
0,002	62,78	63,53	42,19	63,36	32,38	63,24	62,65	59,95	42,10	59,79	32,30	59,67	500
0,005	61,83	62,58	41,48	62,30	31,81	62,11	61,56	58,91	41,34	58,72	31,73	58,60	200
0,01	60,85	61,58	40,75	61,20	31,20	60,94	60,40	57,79	40,56	57,60	31,11	57,49	100
0,02	59,62	60,34	39,82	59,80	30,45	59,46	58,87	56,34	39,52	56,14	30,35	56,06	50
0,05	57,53	58,22	38,25	57,46	29,16	56,96	56,14	53,72	37,78	53,65	29,05	53,67	20
0,1	55,68	56,35	36,78	55,24	27,91	54,51	53,55	51,24	36,05	51,19	27,82	51,37	10

Die kleinen Abweichungen zwischen den einzelnen Cl oder NO₃ der ersten Zeilen hängen theilweise noch mit den Ausgleichungen zusammen, die in § 37 an den λ_0 vorgenommen werden. Man sieht aber, dass die Unterschiede allmählich wachsen und mit ihnen die Differenzen von Tab. 19 gegen Tab. 17.

Um zu schätzen, ob durch Ueberführversuche zwischen den beiden Annahmen entschieden werden könnte, sollen einige Ueberführzahlen, wie sie der Tab. 17 entsprechen würden, mit den obigen verglichen werden. Erstens bei der Konzentration 0,01 und zweitens bei 0,05, wo die Abweichungen in Tab. 18 immer noch kleiner sind als 1%, berechnen sich aus Tab. 17 anstatt der Zahlen der vorigen Seite die Wanderverhältnisse:

für 0,01	0,5030	0,6029	0,6661	0,4869	0,5874	0,6516
„ 0,05	0,5030	0,6039	0,6676	0,4826	0,5843	0,6494

Die Unterschiede sind von einer Grössenordnung, die sich bei Messungen an stärkeren Lösungen noch würde erkennen lassen; ob dies in den vorliegenden Verdünnungen noch möglich sein wird, müssen kompetente Beurtheiler feststellen. Das bis jetzt vorliegende Beobachtungsmaterial enthält keine Entscheidung zwischen den beiden Hypothesen.

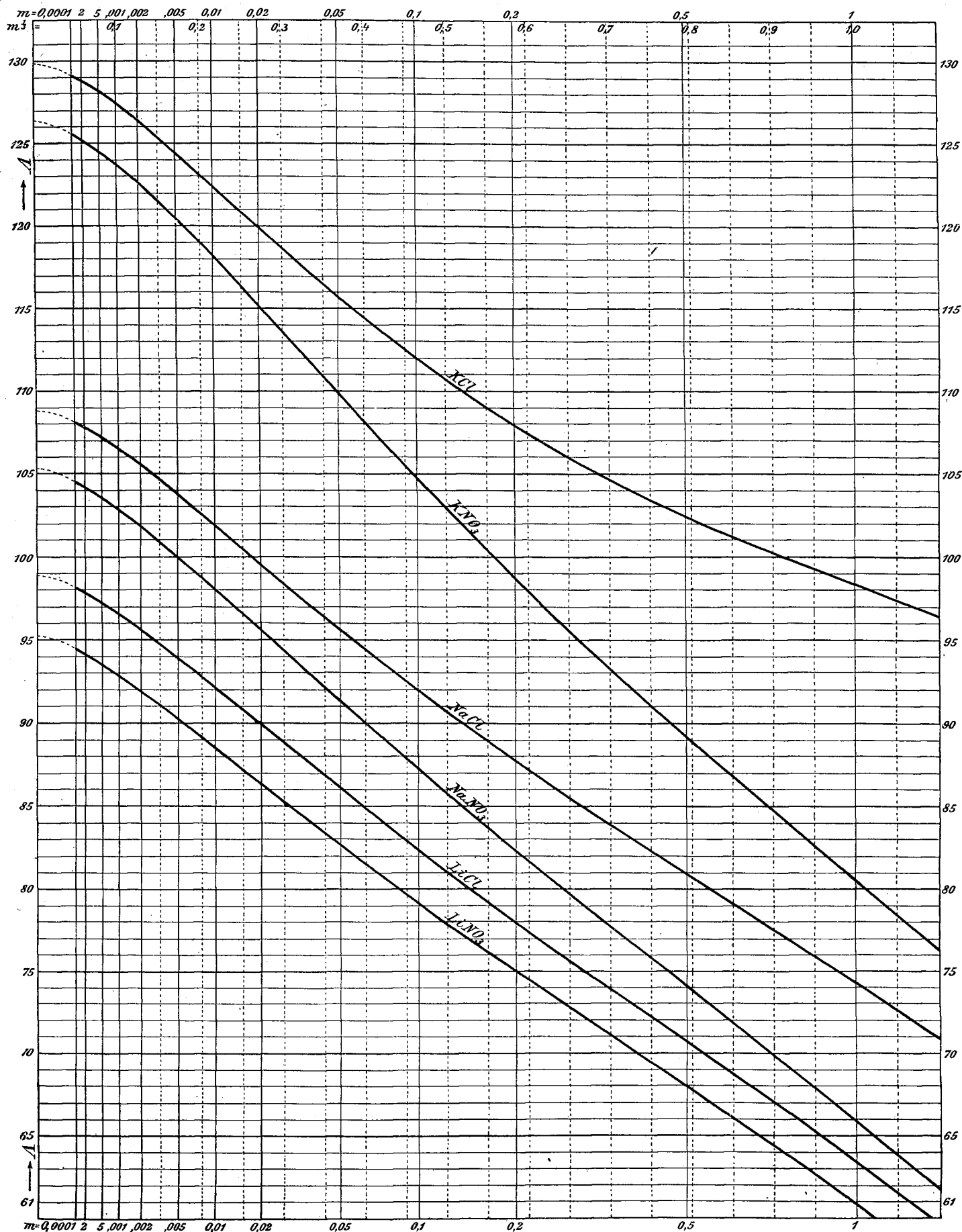
34. Abfall des Aequivalentleitvermögens Λ in verdünnten Lösungen mit der Quadratwurzel aus der Konzentration.

Durch graphische Darstellung werde zunächst der Gang von Λ übersichtlich gemacht, wobei, um die Lösungen 0,0001 bis 1 auf ein Blatt zusammenzufassen, als Abscisse anstatt der Volum-Konzentration m wie früher die Linear-Konzentration der Lösung $m^{1/2}$ gewählt wird. Die Kurven lassen sich in dem Massstabe der Tafel, ohne Fehler ausgleichen zu müssen, durch die nunmehrigen beobachteten Punkte hindurchziehen. (Siehe die Figur).

Die gestrichelten Anfangsstücke sind nach dem Quadratwurzel-Gesetz (vgl. S. 219, 220) extrapoliert.

Die so mit $m^{1/2}$ als Abscisse dargestellten Kurven haben, wie das auch in den alten Beobachtungen hervortrat, sämtlich Wendepunkte, die meisten Kurven sogar mehrere; will man sie in ihrem allgemeinen Verlauf durch eine geometrisch einfache Linie genähert ersetzen, so thut die Gerade die besten Dienste. In den stärkeren Konzentrationen ergibt sich den alten Beobachtungen gegenüber nichts wesentlich Neues; einige Kurven, wie besonders NaNO_3 , LiCl , und wie sich jetzt zeigt auch LiNO_3 , behalten auf grosse Strecken eine beiläufig gerade Gestalt, andere, besonders KCl , krümmen sich stärker nach oben (um schliesslich die Krümmung, KCl jenseit der Zeichnungsgrenze, auch wieder nach unten zu wenden).

Von Interesse sind nun besonders die nach unten konkaven Theile der Anfangsstücke, die im Allgemeinen auch in den alten Kurven auftraten, aber mit recht verschiedenem Grade der Krümmung, so dass man nicht mit vollkommener Sicherheit sagen konnte, ob diese nicht mit Fehlerquellen zusammenhinge. Das ist nun ausgeschlossen, die Anfangsstücke verlaufen



bei allen Salzen mit fast genau derselben Krümmung nahezu einander parallel. Dass sie von Unreinheiten des Wassers wesentlich beeinflusst würden, ist wohl als ausgeschlossen anzusehen. Verlangt man gerade von diesen Anfangsstücken, dass sie durch anders gewählte Koordinaten geradlinig erscheinen, so ist als Abscisse anstatt $m^{1/2}$ eine andere, grössere Potenz von m zu nehmen. Es zeigte sich, dass $m^{1/2}$ die Forderung merklich erfüllt, d. h. man kann im ersten Anfang, wenn man für unendliche Verdünnung einen Werth des Aequ.-L.-V. $= A_0$ (in der Bedeutung entsprechend dem μ_∞ nach oft gebrauchter Schreibweise) annimmt,

$$A = A_0 - P \cdot m^{1/2}$$

setzen, wo A_0 und P Konstanten sind.

Um individuelle Fehler noch mehr zurücktreten zu lassen, soll dies an dem mittleren, aus allen sechs Salzen abgeleiteten Gange nachgewiesen werden¹⁾.

Man erhält als Mittelzahlen

für	$m = 0,0001$	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01
	$A_{\text{beob.}} = 109,97$	109,66	109,00	108,29	107,32	105,50	103,58

Die Konstanten A_0 und P , aus den Beobachtungen bis 0,0002 ausgleichend ermittelt, werden $A_0 = 110,75$ und $P = 77,3$, und man erhält

	$P \cdot m^{1/2} =$	0,77	1,09	1,73	2,44	3,46	5,46	7,73
also	$A_{\text{ber.}} = 109,98$	109,66	109,02	108,31	107,29	105,28	103,06	

In dem gross gedruckten Theile liegt die Abweichung in der Fehlergrenze, dann aber wird sie grösser, beträgt bei 0,01 bereits $1/2\%$ und würde weiterhin rasch wachsen.

Das Gesetz der Quadratwurzel gilt also, wie die Zeichnung voraussehen liess, nur für sehr grosse Verdünnungen.

35. Grenzwerthe für unendliche Verdünnung.

Man wird diese Beziehung zur Quadratwurzel der Konzentration als ein für die grössten Verdünnungen unserer Salze wirklich giltiges Gesetz ansehen dürfen, welches nun gestattet, den Gang von A durch Rechnung bis zur Konzentration Null zu verfolgen. Hierdurch lässt sich die wichtige Aufgabe lösen, die Grenzwerthe der Aequivalentleitvermögen und dann der Ionen-Beweglichkeiten ohne eine nicht begründete Extrapolation zu bestimmen; das erstere ist für den Mittelwerth unserer Körper eben durch die Konstante 110,75 geleistet.

¹⁾ Man sieht leicht, dass ein Gesetz von dieser Form, wenn es für die einzelnen Elektrolyte gilt, auch für einen Mittelwerth von ihnen gelten muss.

Zugleich hat man hierdurch den Vortheil gewonnen, zur Bestimmung von \mathcal{A}_0 nicht nur den ersten, am leichtesten durch Fehler beeinflussten Werth, sondern auch spätere zu benutzen.

Man könnte nun für jedes einzelne Salz \mathcal{A}_0 so wie oben berechnen; einfacher aber und von individuellen Fehlern unabhängiger erscheint der folgende Weg. Die Kurven, vom Ausgangspunkte bei unendlicher Verdünnung an gerechnet, unterscheiden sich nur durch ihren Faktor P , sind also einander ähnlich. Aus dem Gange von 0,0001 bis 0,002 sowie von 0,0002 bis 0,0005 wurde das Verhältniss ihres Gefälles zu dem der mittleren Kurven berechnet und

für	K Cl	Na Cl	Li Cl	K NO ₃	Na NO ₃	Li NO ₃
gleich	1,042	0,965	0,960	1,105	0,990	0,936

gefunden. Als mittlere Kurve wird nun angesehen die mittlere beobachtete, aber für $m=0$ durch die oben berechnete Zahl $\mathcal{A}_0 = 110,75$ ergänzte Kurve. Die hieraus für 0,0001 etc. gefundenen $\mathcal{A}_0 - \mathcal{A}$ werden für jedes Salz mit der oben angegebenen Verhältniszahl multipliziert und dem beobachteten \mathcal{A} (Tab. 16) hinzugefügt. Dies führt zu den in Tab. 20a gegebenen je fünf Werthen von \mathcal{A}_0 , aus denen unten das Mittel gebildet wird:

Tab. 20 a. Berechnung der \mathcal{A}_0 .

aus	KCl	Na Cl	Li Cl	K NO ₃	Na NO ₃	Li NO ₃
0,0001	129,88	108,85	98,89	126,37	105,33	95,20
0,0002	,91	,87	,90	,39	,27	,17
0,0005	,94	,87	,88	,38	,26	,16
0,001	,91	,86	,88	,37	,29	,17
0,002	,88	,86	,92	,39	,29	,18
Mittel $\mathcal{A}_0 =$	129,90 ₄	108,86 ₂	98,89 ₄	126,38 ₀	105,28 ₈	95,17 ₆

Bis auf 4/10000 stimmen die Einzelwerthe mit dem Mittel überein; mehr wird man nicht erwarten dürfen. Die Abweichungen haben wohl in einzelnen Reihen einen Gang, ein System lässt sich aber im Durchschnitt nicht finden. Man könnte bei der Mittelnahme etwa den ersten und den letzten Werth mit geringerem Gewicht einsetzen, allein es kommt dabei keine Aenderung von Belang heraus.

36. Grenzwerte für unendliche Verdünnung nach der Rudolphi-van't Hoff'schen Formel.

Das Gesetz der Quadratwurzel wurde, so wie angegeben, durch Probiren an den grossen Verdünnungen gefunden und wird durch Tab. 20a als experimentell begründet anzusehen sein. Wie ich hinterher bemerkte, reduciren sich

aber auch die Formeln¹⁾, welche die Herren Rudolphi und van't Hoff vorgeschlagen haben, für grosse Verdünnung, wo man sie jedoch bisher nicht prüfen konnte, auf dieselbe Gestalt.

Man sieht dies sofort, wenn man diese Formeln in ihre einfachste Gestalt überführt, nämlich

$$\text{Rudolphi} \quad \frac{A_0 - A}{A^2} = \text{Konst. } m^{1/2},$$

$$\text{van't Hoff} \quad \frac{A_0 - A}{A^{3/2}} = \text{Konst. } m^{1/2}.$$

In jedem Falle, auch wenn man andere Potenzen von A im Nenner links anwendet, entsteht dann für das Gebiet einer so grossen Verdünnung eines stark dissociirten Elektrolytes, dass A noch genähert als konstant angesehen werden kann, das Quadratwurzel-Gesetz

$$A_0 - A = \text{Konst. } m^{1/2}.$$

Man wird den Versuch zu machen haben, eine von den obigen Formeln zu der Berechnung von A_0 anzuwenden; es ist freilich schwierig, sich für eine bestimmte zu entscheiden. Denn eine innere Begründung ist für keine von ihnen gegeben. Die elegante Interpretation, welche die van't Hoff'sche Formel erfährt, wenn man die Leitvermögen und Gesamtkonzentrationen in Ionen- und Salz-Konzentrationen umrechnet, ist interessant, entbehrt aber bis jetzt auch jedes Zusammenhangs mit einer Theorie.

Was die experimentelle Begründung betrifft, so liegt diese für die äussersten Verdünnungen eben in dem Quadratwurzel-Gesetz. Bei der Ausdehnung auf ein weiteres Konzentrationsgebiet findet man, dass die eine sowie die andere Formel auf gewissen Strecken durch Anpassung der Konstanten (die sich dann aber im Allgemeinen von den aus dem Grenzzustande selbst abgeleiteten unterscheiden) mit der Beobachtung in Uebereinstimmung zu bringen ist; es sind das aber im Allgemeinen beschränkte Gebiete. Dem einen Elektrolyt genügt die eine, dem anderen eine andere Formel besser²⁾.

Immerhin sieht man schon aus der Zeichnung, dass die Fortsetzung der blossen Quadratwurzel über das Anfangsgebiet hinaus bald zu kleine berechnete Leitvermögen gibt und dass daher ein hinzugefügter, mit wachsender Konzentration kleiner werdender Nenner das Anwendungsgebiet erweitert.

Wir wollen deswegen die A_0 auch nach einer von jenen Formeln berechnen, wozu die von van't Hoff gewählt werden möge. Freilich geht

¹⁾ Rudolphi, *Zeitschr. f. physik. Ch.* **17**. S. 385. 1895. Van't Hoff, *ibid.* **18**. S. 300. 1895. Den Zustand der Lösung durch den Dissociationsgrad α ausgedrückt, sagt Rudolphi $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\text{Konst.}}{\sqrt{m}}$ und van't Hoff $\frac{\alpha^{3/2}}{1-\alpha} = \frac{\text{Konst.}}{\sqrt{m}}$.

²⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei van't Hoff l. c.

dabei der Vorthail verloren, dass man den mittleren Gang der Kurven den einzelnen zu Gute kommen lassen kann, denn durch den nunmehr veränderlichen Nenner fällt die Grundlage dieses Verfahrens, die Proportionalität, fort und müsste durch eine andere ersetzt werden, die zu umständlichen Rechnungen führt. Jedes Salz wird also selbständig behandelt, was ja aber auch Vorthteile bietet.

Wir setzen also

$$A_0 = A + Q \cdot A^{1/2} m^{1/2},$$

bestimmen die Konstante Q aus dem Anfangsgebiet, soweit dieses sich der Formel noch gut anpasst, was für die fünf ersten Konzentrationen der Fall ist, und berechnen schliesslich A_0 nach obigem Ausdruck aus den beobachteten A (Tab. 16). Wir erhalten

Tab. 20b

aus	K Cl $Q = 0,05648$	Na Cl $0,06857$	Li Cl $0,07837$	K NO ₃ $0,06328$	Na NO ₃ $0,07483$	Li NO ₃ $0,08145$
0,0001	129,90	108,87	98,90	126,39	105,34	95,21
0,0002	,93	,90	,92	,44	,32	,20
0,0005	,94	,88	,87	,41	,29	,17
0,001	,91	,87	,87	,40	,32	,17
0,002	,89	,88	,90	,44	,33	,19
Mittel $A_0 =$	129,91 ₄	108,88 ₀	98,89 ₂	126,41 ₆	105,32 ₀	95,18 ₈

Die Resultate unterscheiden sich wenig von der Rechnung mit der blossen Quadratwurzel (Tab. 19a). Die mittlere Einzelabweichung und die grössten Abweichungen zeigen den gleichen Betrag wie dort; die A_0 (Mittel) sind durchschnittlich um 0,02 grösser als dort. Bis auf diesen kleinen Unterschied führen also die beiden Berechnungen der Grenz-Leitvermögen zu merklich denselben Resultaten¹⁾.

¹⁾ Wir haben oben die Berechnung von A_0 nur aus den Konzentrationen bis zu 0,002 vorgenommen, weil später systematische Abweichungen eintreten. Um den Grad der weiteren Anwendbarkeit der Formel zu prüfen, sollen mit den obigen Werthen der Konstante Q noch einige A_0 aus grösseren Konzentrationen berechnet werden; man findet:

Aus $m =$	K Cl	Na Cl	Li Cl	K NO ₃	Na NO ₃	Li NO ₃	$\frac{1}{m} = v$
0,0001 bis 0,002	129,91	108,88	98,89	126,42	105,32	95,19	500 bis 10000
0,005	129,95	108,90	98,96	126,38	105,36	95,28	200
0,01	130,08	109,01	99,07	126,32	105,43	95,41	100
0,1	133,69	111,16	100,92	126,26	106,52	97,34	10
0,5	143,80	116,16	103,66	126,96	107,77	100,26	2
1	153,29	118,30	102,89	126,13	105,85	99,35	1

In dem Masse, wie die Zahlen einer Spalte konstant ausfallen, ist die Formel brauchbar und umgekehrt. Bei der $\frac{1}{200}$ N.-L. begegnen wir bereits Abweichungen, die es rathsam

37. Die Aequivalent-Leitvermögen und die Ionen-Beweglichkeiten in unendlicher Verdünnung; Schlusswerthe.

Wir wollen die Aequivalent-L.-V. Λ_0 für ∞ Verdünnung als Mittelwerthe aus den beiden von einander unabhängigen und zu fast denselben Ergebnissen führenden Ableitungen der §§ 36 und 37 annehmen, erhalten also für 18°

K Cl	Na Cl	Li Cl	K NO ₃	Na NO ₃	Li NO ₃
$\Lambda_0 = 129,91$	108,87	98,89	126,40	105,30	95,18

Unter der früheren Annahme, dass die Wanderung

$$\text{Cl} : \text{K} = 0,503 : 0,497$$

sei, ergeben sich dann durch die S. 214 auseinandergesetzte Rechnung die Ionen-Beweglichkeiten l_0 in unendlicher Verdünnung

K	Na	Li	Cl	NO ₃
$l_0 = 64,58$	43,52	33,47	65,37	61,77.

Die Addition liefert

K Cl	Na Cl	Li Cl	K NO ₃	Na NO ₃	Li NO ₃
$\Lambda_0 \text{ ber.} = 129,95$	108,89	98,84	126,35	105,29	95,24
beob.—ber. = -0,04	-0,02	+0,05	+0,05	+0,01	-0,06

Als Ueberföhrzahl in ∞ Verdünnung berechnet sich hieraus:

$\frac{\text{Cl}}{\text{K Cl}}$	$\frac{\text{Cl}}{\text{Na Cl}}$	$\frac{\text{Cl}}{\text{Li Cl}}$	$\frac{\text{NO}_3}{\text{K NO}_3}$	$\frac{\text{NO}_3}{\text{Na NO}_3}$	$\frac{\text{NO}_3}{\text{Li NO}_3}$
$u_0 = 0,503$	0,6008	0,6614	0,4890	0,5868	0,6488

Innerhalb der Triade K, Na, Li wird man nach irgend einer numerischen Beziehung der Beweglichkeiten suchen, bei der Na als Mittelwerth auftritt.

erscheinen liessen, die Werthe zur Mittelbildung nicht mit zu benutzen; bei $1/100$ n. erreicht eine Abweichung bereits $1/4\%$.

Auf dem ferneren Wege bis zur Normallösung ist beachtenswerth die gute Uebereinstimmung bei Kaliumnitrat innerhalb $1/2\%$. Auch bei Natriumnitrat übersteigt der Fehler kaum 2% . Bei Lithium-Chlorid und -Nitrat steigt er jedoch auf 5% , bei Natrium- und Kalium-Chlorid auf 9 bez. 18% , d. h. im letzteren Falle kann man von einer Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung an konzentrirteren Lösungen nicht mehr sprechen. Schon die Zeichnung S. 218 machte es unwahrscheinlich, dass auf die recht verschieden gestalteten Kurven sich die Formel allgemein würde anwenden lassen. Die von dem Einen von uns als Näherung vorgeschlagene, auf die lineare Konzentration bezogene gerade Linie $\Lambda = \Lambda_0 - \Lambda \cdot m^{1/2}$ lässt, wie die Zeichnung beweist, eine ungefähre Uebereinstimmung erzielen, in welcher die Abweichungen kleiner bleiben als bei diesen Formeln.

Ob und welche Veränderungen etwa an dem Rudolphi'schen oder dem van't Hoff'schen Ausdruck vorzunehmen sind, um ihn umfassender zu gestalten, soll hier nicht verfolgt werden. Etwa die innere Reibung der Lösungen einzuföhren, scheint wenig Erfolg zu versprechen, da gerade die am steilsten abfallende Kurve dem K NO₃ entspricht, also dem Körper, dessen Lösungen die kleinste innere Reibung haben.

Mit den Beweglichkeiten selbst erreicht man dies weder durch das arithmetische noch durch das geometrische Mittel. Wohl aber mit den reciproken Beweglichkeiten, also den Reibungswiderständen der Ionen. Man findet nämlich

$$\frac{1}{l_{\text{Ka}}} = 0,01548 \quad \frac{1}{l_{\text{Na}}} = 0,02298 \quad \frac{1}{l_{\text{Li}}} = 0,02988,$$

also

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{l_{\text{Ka}}} + \frac{1}{l_{\text{Li}}} \right) = 0,02268.$$

Genau trifft das Mittel nicht zu; die Abweichung ist auch grösser, als dass sie aus einem Fehler der Messung oder der zu Grunde gelegten Ueberführzahl erklärt werden könnte (die letztere müsste nämlich, um den Unterschied verschwinden zu machen, $\text{Cl}/(\text{Cl} + \text{K}) = 0,542$ statt $0,503$ angenommen werden, was ausgeschlossen erscheint). Sie ist auch viel grösser als die Abweichung im Mittel der Atomgewichte. Beachtenswerth ist die Annäherung bis auf $1/30$ des Ganzen immerhin.

38. Das allgemeine Verhalten der sechs Salze.

1. Verdünnte Lösungen.

In Ermangelung zutreffender Gesetze wollen wir die beobachteten Zahlen bez. die Kurven diskutieren, wobei aber vorausgeschickt werden mag, dass auch auf diesem Wege sich nichts durchgreifend Einfaches ergibt. Vielleicht entdeckt aber ein scharfes Auge doch in den Zahlengruppen Beziehungen, welche eine Theorie fördern können.

Betrachten wir z. B. die anfänglichen Gefälle, von den als Mittel aus den zwei Berechnungsweisen gefundenen A_0 (§ 37) ausgehend, was wohl von den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern in diesem Gebiet thunlichst unabhängige Zahlen gibt. Man hat

	K Cl	Na Cl	Li Cl	K NO ₃	Na NO ₃	Li NO ₃	Mittel
$A_0 =$	129,91	108,87	98,89	126,40	105,30	95,18	
$A_0 - A_{0,002} =$	3,60	3,32	3,27	3,80	3,41	3,21	3,44
$A_0 - A_{0,005} =$	5,50	5,09	4,97	5,93	5,24	4,85	5,26
$A_0 - A_{0,01} =$	7,48	6,92	6,75	8,21	7,14	6,57	7,18

Man sieht, dass diese Differenzen ihrer Grösse nach in der Reihe K NO₃, K Cl, Na NO₃, Na Cl, Li Cl, Li NO₃ auf einander folgen, also nicht etwa nach

der Grösse der Leitvermögen der Salze, auch nicht einmal nach der Natur der Ionen durchgreifend geordnet¹⁾, denn wenn auch die Kationen eine Reihenfolge innehalten, so thun dies die Anionen nicht; durchschnittlich zeigt freilich das Nitrat ein grösseres Gefälle, als das Chlorid.

Die Grösse der Abweichungen betreffend ist das Gefälle bei dem Lithiumsalz im Chlorid um 10 %, im Nitrat um 16 bis 20 % kleiner, als bei dem Kaliumsalz.

Vergleicht man zweitens die Differenzen relativ zu einander, was am übersichtlichsten geschieht, wenn man jede durch die entsprechende mittlere Differenz (letzte Spalte der vor. Tab.) dividirt, so entsteht folgendes Bild:

$m = 0$ bis	K Cl	Na Cl	Li Cl	K NO ₃	Na NO ₃	Li NO ₃	$v = \infty$ bis
$m = 0,002$	1,047	0,965	0,951	1,105	0,991	0,933	$v = 500$
0,005	1,045	0,967	0,945	1,126	0,996	0,921	200
0,01	1,042	0,964	0,940	1,143	0,995	0,915	100

In den Chloriden zeigt dieses relativ zum Mittel genommene Gefälle für jedes Salz nur unbedeutende Aenderungen. Unter den Nitraten verhält Natrium sich merklich ungeändert, Kalium und Lithium zeigen einen deutlichen Gang in umgekehrtem Sinne.

Den Anschauungen der strengen Dissociationstheorie, d. h. der scharfen Scheidung in aktionsfähige Ionen und passive Moleküle, entspricht als selbstverständliche Folgerung, dass die Anzahl der freien Ionen beiderseits gleich ist. Vereinigt man diese Annahme mit der zweiten, dass in grosser Verdünnung der elektrolytische Reibungswiderstand merklich konstant sei, so folgt ein von der Konzentration unabhängiges Wanderungsverhältnis der Ionen, und das Aequivalentleitvermögen λ dividirt durch seinen Grenzwert misst dann bekanntlich den Dissociationsgrad.

Eine einfache Beziehung würde nun darin bestehen, dass bei stark dissociirten Elektrolyten von naher Verwandtschaft der Dissociationsgrad dieselbe Funktion von der Konzentration wäre. Dann müsste der Abfall von λ bei verschiedenen Elektrolyten dem Grenzwert λ_0 proportional sein, eine Vermuthung, die gelegentlich ausgesprochen worden ist. Man sieht schon aus dem Vorigen, dass auch dies nicht genau zutreffen kann, aber um die Grösse der Abweichung zu übersehen, soll das Verhältnis $(\lambda_0 - \lambda) / \lambda_0$ für die obigen Beispiele noch berechnet werden.

¹⁾ Am allerwenigsten nach der mechanischen Zähigkeit der Lösungen, insofern diese bei den Nitraten kleiner ist, als bei den Chloriden.

m	K Cl	Na Cl	Li Cl	K NO ₃	Na NO ₃	Li NO ₃	v
0,002	0,0 277	305	331	301	324	337	500
0,005	424	468	503	469	498	510	200
0,01	576	637	683	650	678	690	100

Die Zahlen in derselben Horizontalen müssten gleich sein, wenn die Annahme zutreffen sollte; das ist aber keineswegs der Fall. Vielmehr finden wir, dass das Lithiumsalz in den Chloriden um 20 % und in den Nitraten 12 bis 6 % relativ rascher abfällt als das Kaliumsalz.

Das wirkliche Gefälle liegt also zwischen den beiden einfachsten Annahmen einer absoluten oder einer relativen Konstanz. Die Vergleichung mit S. 224 zeigt, dass sich die Chloride der ersteren, die Nitrates der zweiten Annahme mehr nähern. Im Durchschnitt würde man etwa die Funktion $(A_0 - A)/A_0^{1/2}$ am konstantesten finden; da aber auch sie, wie schon aus den vorigen Bemerkungen zu schliessen ist, immer noch erhebliche, wenn auch kleinere Unterschiede zeigt, so hat es keinen Zweck, dies zahlenmässig zu verfolgen.

Es ist ja auch, nachdem die von Ostwald aus der Dissociationstheorie abgeleitete Beziehung zwischen Leitvermögen und Konzentration bei guten Leitern, ohne dass man den Grund kennt, versagt hat, von vornherein nicht wahrscheinlich, dass einfache numerische Beziehungen zwischen den Leitvermögen verschiedener Leiter bestehen.

2. Stärkere Lösungen.

Für den Verlauf in stärkerer Konzentration erhält man ein genügendes und zwar das beste Bild durch die Anschauung einer geometrischen Darstellung des Leitvermögens, etwa mittels der Zeichnung S. 218. Jedes Paar von Kurven enthält das Chlorid und das Nitrat desselben Metalles. Der gleiche Höhenunterschied im Ausgangspunkte stellt das Gesetz der unabhängigen Ionen-Beweglichkeit in unendlicher Verdünnung dar. Durch die Neigung der Kurven nach unten werden die für die Wanderung durch die wachsende Konzentration entstehenden Bewegungshindernisse bezeichnet, also die Abnahme der nur in unendlicher Verdünnung vollständig bestehenden Dissociation des Elektrolytes und ev. eine Zunahme der elektrolytischen Reibung.

Nach einem, dem Auge merklich parallel erscheinenden Anfangsverlauf des Kurvenpaares sieht man bald die ungleiche Beeinflussung des Verlaufes durch unsere beiden Anionen eintreten, auffallend verschieden aber nach

dem Metall ihres Salzes. Die beiden Kaliumkurven divergiren so stark, dass bei der Normallösung der Höhenunterschied auf das 5,0-fache des anfänglichen gekommen ist, bei Natrium besteht eine geringere Divergenz, die nur zu dem 2,4-fachen führt, und bei Lithium kehrt der Vorgang sich um, die Kurven konvergiren bis zu $\frac{3}{4}$ ihres anfänglichen Unterschiedes. Also auch hier haben wir bei dem Natrium nahe das arithmetische Mittel vom Kalium und Lithium.

Die vorstehende experimentelle Erforschung des Leitvermögens von den Chloriden und Nitraten der gewöhnlichen Alkalimetalle in wässriger Lösung bei 18° wird man als eine genügende Klarstellung der Thatsachen bezeichnen dürfen. Dem Wesen des Vorgangs aber stehen wir auch jetzt, mit einziger Ausnahme des Zustandes unendlicher Verdünnung, selbst bei diesen einfachsten Elektrolyten ohne Kenntnis gegenüber.

Charlottenburg, Februar 1900.

1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 26