

Ich hoffe, in Kürze an anderer Stelle ein ausführliches Zahlenmaterial geben zu können und begnüge mich hier damit, in einer Übersicht die verschiedenen Thoriumprodukte mit den von ihnen ausgesandten Strahlen in ihrer sukzessiven Reihenfolge zusammenzustellen.

Thorium	α -Strahlen
Mesothorium	β - »
Radiothorium	α - »
Thorium X	α - »
Emanation	α - »
Thorium A	langsame β - »
Thorium B }	$\alpha, \beta + \gamma$ - »
Thorium C }	

465. Richard Lorenz: Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze.

(Eingegangen am 6. Juli 1907.)

Hr. Kurt Arndt¹⁾ kommt auf Grund von Bestimmungen über Leitvermögen und Zähigkeit an geschmolzenen Mischungen von Borsäure und Natriummetaphosphat zu dem Schluß, daß die einwertigen Salze im Schmelzflusse vollständig elektrolytisch dissoziiert seien. Er nimmt dies nicht nur für die von ihm untersuchte geschmolzene Lösung an, sondern überträgt diesen Schluß auch auf die reinen, unvermischten Salze. Dies wäre ja nun allerdings eine sehr einfache Lösung der Frage nach dem Dissoziationsgrade der geschmolzenen Salze. Da eine derartige Hypothese von Wichtigkeit ist, kann es zweckmäßig sein, ihr gleich bei ihrem Auftauchen Einwände entgegenzusetzen.

Zunächst einige theoretische Bedenken. Die Gleichung von Kohlrausch-Arrhenius für das elektrolytische Leitvermögen lautet:

$$\kappa = \alpha \cdot c(u + v) \quad (1).$$

κ = spez. Leitvermögen; α = Dissoziationsgrad; c = chemische Konzentration; u, v = Ionenbeweglichkeiten.

Dividiert man beiderseits durch die Konzentration, so erhält man das Äquivalentleitvermögen:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \alpha(u + v) \quad (2).$$

¹⁾ Diese Berichte 40, 2937 [1907].

Setzen wir ferner die Ionenbeweglichkeiten umgekehrt proportional den Zähigkeiten η , also

$$(u + v) \eta = \text{konst.} \quad (3),$$

so ergibt sich der Ausdruck:

$$\lambda \eta = \alpha \cdot \text{konst.} \quad (4).$$

Kurt Arndt findet nun experimentell bei dem von ihm untersuchten Gemische:

$$\lambda \eta = \text{konst.} \quad (5)$$

und setzt daraufhin, um diesen Befund mit Gl. (4) in Einklang zu bringen, $\alpha = 1$, d. h. er nimmt vollständige Dissoziation an. Demgegenüber ist jedoch einzuwenden, daß $\alpha = 1$ durchaus nicht der einzige Wert von α ist, der diese beiden Gleichungen (4) und (5) in Einklang bringt. Vielmehr ist jeder beliebige Wert von α hierzu geeignet, wenn er nur die Eigenschaft hat, konstant zu sein. Man kann also mit derselben Berechtigung die Hypothese aufstellen, daß der Elektrolyt zu 50 % oder zu 0.1 % dissoziiert sei. Aus diesen Gründen halte ich es für unberechtigt, aus der Konstanz von $\lambda \eta$ bei den unvermischten reinen Salzen den Schluß auf vollständige Dissoziation zu ziehen. Aber auch bei ein und demselben Elektrolyten in verschiedenen Verdünnungen kann der spezielle Fall vorliegen, daß das Produkt $\lambda \eta$ konstant wird, nämlich dann, wenn eine teilweise Umsetzung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper stattfindet.

Aus der Hypothese der vollständigen elektrolytischen Dissoziation der unvermischten Salzschnmelzen ergibt sich ferner eine Konsequenz, die ebenfalls der experimentellen Prüfung zugänglich ist. Wenn ein geschmolzenes Salz lediglich aus einem Haufen von Ionen besteht, so ist die Leitfähigkeit proportional der Zahl der Ionen (Konzentration) und umgekehrt proportional dem Widerstande, den die Ionen bei ihrer Wanderung erfahren. Diesen Widerstand erfahren diese Ionen aber in diesem Falle nur gegen ihresgleichen, weil sonst nichts weiter zugegen ist, als eben dieser Haufen von Ionen. Bestimmen wir die innere Reibung eines derartig vollständig dissoziierten geschmolzenen Salzes, so bestimmen wir abermals den Widerstand, den eine Anzahl von Ionen beim Durchpressen durch ein Feld erfährt, das wiederum ausschließlich aus diesen Ionen gebildet wird. Gleiche Konzentration vorausgesetzt, muß also jedes Ion eine Beweglichkeit aufweisen umgekehrt proportional der inneren Reibung. Der Ausdruck $(u + v) \eta$ (siehe Gl. (3)) muß nicht nur bei einem Salze bei verschiedenen Temperaturen, sondern für alle Salze den gleichen Wert haben.

Zur Prüfung der soeben dargelegten Gesichtspunkte steht uns teils älteres Beobachtungsmaterial zur Verfügung, wie ich solches in

meinem Werke »Elektrolyse geschmolzener Salze« gesammelt habe, teils das neuere von R. Lorenz und H. T. Kalmus über Leitvermögen und innere Reibung einiger geschmolzener Salze¹⁾. In bezug auf letzteres fehlte es zurzeit nur an der Bestimmung der spezifischen Gewichte im Schmelzfluß bei verschiedenen Temperaturen. Da wir gerade an einer derartigen Arbeit hier beschäftigt waren, so habe ich im Interesse dieser Angelegenheit die fehlenden Bestimmungen sofort in Gemeinschaft mit den HHrn. Dr. Kaufler und Direktor Jabs ausgeführt. Tabelle 1 enthält das Material aus der älteren Literatur.

Tabelle 1.

	t	c	λ	η	$\lambda \eta$
Kaliumnitrat	350	18.2	$0.0397 \cdot 10^3$	0.2046	8
Natriumnitrat	350	21.6	$0.0602 \cdot 10^3$	0.2407	15
Ammoniumnitrat	187	18.8	$0.0200 \cdot 10^3$	0.2357	5
Kaliumchlorat	355	16.3	$0.0278 \cdot 10^3$	0.2917	8

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist das Produkt $\lambda \eta$ für die vier geprüften ungemischten Salze auch nicht annähernd konstant. Die Hypothese der vollständigen elektrolytischen Dissoziation gilt also jedenfalls nicht in dem Sinne, daß die Konstanz von $\lambda \eta$ von Salz zu Salz dieselbe bleibt.

Die Tabellen 2 und 3 enthalten die Bestimmungen von R. Lorenz mit Kalmus, Kaufler und Jabs für Kaliumnitrat und Natriumnitrat. Diese Zusammenstellung ist geeignet, die in Frage stehende Hypothese für zwei einzelne Salze über ein größeres Temperaturintervall zu prüfen.

Tabelle 2. Kaliumnitrat.

t	s	$a = \kappa \cdot \eta \cdot 10^4$	$\frac{a}{s} = K$	
343	1.835	183	99.73	98.85
353	1.830	182	99.45	
363	1.824	180	98.69	
373	1.818	178	97.91	
383	1.812	177	97.68	96.78
393	1.806	175	96.90	
403	1.801	173	96.17	
413	1.795	173	96.38	

¹⁾ Ztschr. für phys. Chem. 59, 17 und 244 [1907].

Tabelle 3. Natriumnitrat.

t	s	$a = \pi \eta \cdot 10^4$	$\frac{a}{s} = K$	
328	1.891	285	154.2	} 150.7
338	1.885	283	150.1	
348	1.878	280	149.1	
358	1.871	278	148.6	} 148.2
368	1.864	276	148.1	
378	1.858	275	148.0	
388	1.851	273	147.5	} 146.8
398	1.844	271	146.95	
408	1.838	269	146.35	
418	1.831	268	146.37	

Man ersieht aus den Tabellen, daß der Ausdruck K der vorletzten Spalte (welcher konstant sein sollte) bei Kaliumnitrat etwas konstanter als bei Natriumnitrat ist. In beiden Fällen findet jedoch eine ganz deutliche Abnahme statt, die die Versuchsfehler (0.9 %) überschreitet. Diese Abnahme ist durch die Bildung von Mittelwerten aus einzelnen Teilen der vorletzten Kolonne in der letzten Kolonne hervorgehoben. Aus diesen Tabellen läßt sich nur ein einziger von weiteren Hypothesen (als denen der gewöhnlichen Dissoziationstheorie) freier Schluß ziehen, nämlich, daß der Dissoziationsgrad dieser Salze sich nicht sehr bedeutend mit der Temperatur ändert. Man kann aber nicht daraus schließen, wie groß er ist. Der Schluß, daß sich der Dissoziationsgrad der geschmolzenen Salze mit der Temperatur nicht sehr wesentlich ändert, ist aber keineswegs neu, ich beanspruche vielmehr dafür die Priorität, denn ich habe ihn im Schlußkapitel meines schon zitierten Werkes klar und deutlich entwickelt und nach Möglichkeit zu begründen versucht. Ich finde ihn durch das hier mitgeteilte Beobachtungsmaterial nur bestätigt.

Zürich. Laborat. für physik. Chemie und Elektrochemie am eidg. Polytechnikum, 4. Juli 1907.