

7. Sekundärliteratur

Festschrift zur zweihundertjährigen Jubelfeier der Franckeschen Stiftungen am 30. Juni und 1. Juli 1898.

Halle (Saale), 1898

Das elektrolytische Verhalten einiger Lösungen von essigsaurem Kali in
Essigsäure.

Nutzungsbedingungen

Die Digitalisate des Francke-Portals sind urheberrechtlich geschützt. Sie dürfen für wissenschaftliche und private Zwecke heruntergeladen und ausgedruckt werden. Vorhandene Herkunftsbezeichnungen dürfen dabei nicht entfernt werden.

Eine kommerzielle oder institutionelle Nutzung oder Veröffentlichung dieser Inhalte ist ohne vorheriges schriftliches Einverständnis des Studienzentrums August Hermann Francke der Franckeschen Stiftungen nicht gestattet, das ggf. auf weitere Institutionen als Rechteinhaber verweist. Für die Veröffentlichung der Digitalisate können gemäß der Gebührenordnung der Franckeschen Stiftungen Entgelte erhoben werden.

Zur Erteilung einer Veröffentlichungsgenehmigung wenden Sie sich bitte an die Leiterin des Studienzentrums, Frau Dr. Britta Klosterberg, Franckeplatz 1, Haus 22-24, 06110 Halle (studienzentrum@francke-halle.de)

Terms of use

All digital documents of the Francke-Portal are protected by copyright. They may be downloaded and printed only for non-commercial educational, research and private purposes. Attached provenance marks may not be removed.

Commercial or institutional use or publication of these digital documents in printed or digital form is not allowed without obtaining prior written permission by the Study Center August Hermann Francke of the Francke Foundations which can refer to other institutions as right holders. If digital documents are published, the Study Center is entitled to charge a fee in accordance with the scale of charges of the Francke Foundations.

For reproduction requests and permissions, please contact the head of the Study Center, Frau Dr. Britta Klosterberg, Franckeplatz 1, Haus 22-24, 06110 Halle (studienzentrum@francke-halle.de)

Das elektrolytische Verhalten einiger Lösungen von essigsaurem Kali in Essigsäure.

Von

Bernhard Voellmer.

Einleitung.

Die Bedeutung, welche der Elektrolyse für die Beurteilung der molekularen Verhältnisse der Lösungen zukommt, hat ihr in der neusten Zeit in umfassender Weise die Aufmerksamkeit weiter Kreise zugewendet; doch ist die Frage, in welcher Art ein flüssiger Leiter die Elektrizität übermittelt, heute noch nicht derart geklärt, daß eine bestimmte Hypothese als die allein berechnigte gelten könnte.

Im Anfange dieses Jahrhunderts gab Grotthus eine Ansicht bekannt, die sich längere Zeit behauptete und mehr oder minder den weiteren Theorien zu Grunde liegt. Nach ihm sind z. B. in einer Lösung von Chlorkalium (KCl) die Bestandteile K und Cl positiv, bezüglich negativ geladen, die polaren Moleküle sind in der Lösung gewöhnlich beliebig gerichtet, ordnen sich jedoch unter Einwirkung des Stromes so, daß lineare Reihen entstehen, in denen die entgegengesetzten Molekül-Pole sich aneinander schließen. In einer solchen Reihe findet bei genügender Dichtigkeit der Elektrizität eine Trennung der Ionen und damit eine Auslösung von K , bezüglich Cl an den Elektroden statt; die übrigen Ionen vereinigen sich wieder in entsprechender Weise zu Molekülen. Dieser Vorgang wiederholt sich fortgesetzt und erklärt den Transport einer bestimmten Menge positiver Elektrizität in der einen und einer gleichen Menge negativer Elektrizität in der anderen Richtung.

Gegen diese Auffassung, welche die Ionen K und Cl in der Lösung als fest verbunden voraussetzt, wendete sich Clausius mit der Erwägung, daß zur Aufhebung der Verbindung KCl eine Kraft von bestimmter Größe notwendig sei und daß, so lange diese nicht wirke, eine Leitung der Elektrizität überhaupt nicht stattfinden könne. Es werde also, falls man eine Lösung von KCl in die Strombahn schalte, zunächst kein Strom auftreten, so lange die elektrische Kraft zu klein sei, die Trennung der Ionen K und Cl zu bewirken; werde dann dieselbe bis zu einer gewissen Grenze gesteigert, so müsse plötzlich ein starker Strom entstehen. Dies widerspricht der Wirklichkeit, da die Versuche gezeigt haben, daß das Ohmsche Gesetz auch für die flüssigen Leiter gültig ist: von den schwächsten Strömen wird eine Lösung durchsetzt, und eine Diskontinuität der Stromintensität tritt nicht auf, selbst wenn man die elektromotorische Kraft mit Hilfe von Thermoströmen auf einen verschwindenden Bruchteil eines Volts herabmindert. Clausius entschloß sich daher — mit im Anschluß an seine Anschauungen über den flüssigen Zustand — zu der Annahme, daß in einer Lösung von KCl auch ohne Einwirkung eines elektrischen Stromes die Moleküle ihre Ionen austauschen. Nach ihm

sind die Bestandteile von KCl in lebhafter Bewegung, so daß ihr Zusammenhang in den einzelnen Augenblicken mehr oder minder gelockert ist. Nähern sich nun in einem Augenblicke stärkerer Lockerung zwei Moleküle mit den entgegengesetzten Polen, so werden sich diese vereinen, die zugehörigen frei gewordenen Ionen können sich gleichfalls wieder zu einem Ganzen zusammenfinden oder auch auf benachbarte Moleküle einwirken. Der Austausch der Ionen findet nun in einer unbeeinflussten Lösung gleichmäÙig nach allen Richtungen statt, so daß keine bevorzugt erscheint; liegt dagegen die Lösung in einem Stromkreise, so wird entsprechend der Richtung und GröÙe der elektrischen Kraft der Austausch der Ionen eine Einwirkung erfahren, so daß eine Wanderung derselben in einer bestimmten Richtung — der Stromrichtung — und damit eine Übertragung der Elektrizität eintritt.

Die Theorie von Clausius schaffte sich schnellen Eingang und kann auch heute noch nicht als überwunden gelten. Es ist gegen sie eingewendet worden, daß in konzentrierteren Lösungen die molekulare Leitfähigkeit kleiner ist als in den verdünnteren, trotzdem bei diesen die Moleküle weniger häufig auf Nachbarmoleküle treffen. Dieser Einwurf läßt sich durch die Annahme beseitigen, daß bei stärkeren Konzentrationen die Lockerung der Moleküle eine geringere ist, auch die Bildung von Doppelmolekülen berücksichtigt werden muß. Der Austausch der Ionen hängt außer von der Zahl der Annäherungen an entsprechende Ionen von Nachbarmolekülen von der gröÙeren oder geringeren Kraft ab, mit welcher dieselben an einander haften. Der Umstand, daß dasselbe Salz in Wasser und Alkohol verschieden gut leitet, läßt eine zwanglose Erklärung zu, sobald man voraussetzt, daß die einzelnen Lösungsmittel den Verband der Ionen verschieden stark lockern. Auch den Satz von der unabhängigen Wanderung der Ionen schließt die Theorie ein, wenn man für die in Betracht kommenden Salze in den verdünntesten wässrigen Lösungen annimmt, daß die Ionen gleich stark sich gegenseitig fest halten.

In der jüngsten Zeit ist die Theorie von Clausius gegenüber derjenigen von Svante Arrhenius etwas zurückgetreten. Dieser nimmt an, daß in einer Lösung von KCl ein Teil der Moleküle bereits in die elektrisch geladenen Ionen gänzlich zerfallen ist; für die elektrische Leitung kommen nur die letzteren in Betracht, während die nicht dissocierten Moleküle an derselben in keiner Weise beteiligt sind. Mit Abnahme der Konzentration nimmt der Zerfall zu, so daß bei sehr großer Verdünnung sämtliche Moleküle gespalten sind. Arrhenius wurde zu dieser Hypothese durch Anomalieen geführt, die bei wässrigen Lösungen bezüglich des osmotischen Drucks sich zeigten. Van 't Hoff hatte durch thermo-dynamische Untersuchungen inbezug auf die Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung Ergebnisse erhalten, die unter der Annahme, daß die gelöste Substanz in einer verdünnteren Lösung monomolecular vorhanden ist, mit der Erfahrung gut übereinstimmten, wenn man von den Lösungen der Elektrolyte absah. Bei diesen trat die eigentümliche Erscheinung auf, daß die Interpretation der Beobachtungen den Elektrolyten nur die Hälfte des Molekulargewichts zuwies, was schlechterdings nicht angängig war. Hier setzte nun die oben gegebene Hypothese ein, die durch den Zerfall des Salzes in die Ionen eine gröÙere Zahl von Molekeln lieferte und so die Abweichung der Gefrierpunktserniedrigung aufklärte. Arrhenius hatte in einer früheren Arbeit die Zunahme der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung durch das Auftreten von komplexen Molekeln in den konzentrierteren Lösungen erklärt; er setzte jetzt statt der associierten Moleküle einfache und statt der einfachen dissocierte, der Gang der Leitfähigkeit blieb hierbei unverändert. Der Umstand, daß bei sehr großer Verdünnung, wo die molekulare Leitfähigkeit einen Grenzwert λ_{∞} erreicht, sämtliche Moleküle dissociert sind, und daß in einer konzentrierteren Lösung die molekulare Leitfähigkeit λ_v der Zahl der dissocierten Moleküle proportional ist, ermöglichte es — die Reibung als gleich vorausgesetzt — durch das Verhältnis $\frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$ die GröÙe der Dissociation und somit die Zahl der für den osmotischen Druck

in Betracht kommenden kleinsten Teilchen zu bestimmen. Arrhenius (Zeitschr. für phys. Chem. I, 631, 1887) hat diese Zahl sowohl aus der elektrischen Leitfähigkeit wie aus der Gefrierpunkterniedrigung für eine große Zahl von in Wasser gelösten Elektrolyten berechnet und eine recht befriedigende Übereinstimmung gefunden; damit hatte er eine beachtenswerte Stütze für seine Hypothese gewonnen, die in den folgenden Jahren für die Theorie der Lösungen sich fruchtbar erwies.

Bald, nachdem Arrhenius seine Ansicht über das Wesen der Elektrolyse kund gethan hatte, veröffentlichte Ostwald eine Arbeit, in welcher er eine Formel, die das Verhalten teilweise dissociierter Gase darstellt, auf die Lösungen binärer Elektrolyte anwendete. Indem er nach der Dissociationstheorie aus der Leitfähigkeit den Umfang des Zerfalls der Moleküle bestimmte, erhielt er für die Zunahme der molekularen Leitfähigkeit bei steigender Verdünnung den Ausdruck:

$$\frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)V} = K,$$

wo K eine Konstante ist und V die Anzahl der Liter bedeutet, die auf ein Grammmolekül kommen.

Die vorstehende Formel fand bei wässerigen Lösungen in einem gewissen Umfange durch die Beobachtungen ihre Bestätigung und wurde deshalb für die Wahrheits der Grundlage, aus der sie durch rein theoretische Schlüsse gewonnen war, für die Richtigkeit der Dissociationstheorie als Beweis herangezogen. Immerhin trifft sie auch für sehr verdünnte Lösungen hier keineswegs allgemein zu. Berechne ich beispielsweise für den binären Elektrolyten KCl nach Kohlrausch die „Konstante“ K , so ergibt sich:

$m = 0,001$	$m = 0,006$	$m = 0,01$	$m = 0,05$
$K = 0,04327$	$K = 0,1146$	$K = 0,1478$	$K = 0,3508$

Jedenfalls fand die Hypothese von Arrhenius, da sie eine gr  ere Reihe von That-sachen zu ihren Gunsten ins Feld führte, Aufnahme, trotzdem die Vorstellung zunächst befremdlich erschien, da s bei größerer Verdünnung nicht mehr das Salz KCl, sondern seine Ionen K und Cl in der Lösung vorhanden sein sollten.

Die Erörterungen für und gegen bewegten sich anfangs fast ausschließlich auf dem gut ausgearbeiteten Gebiet der wässerigen Lösungen, erst in den letzten Jahren ist eine Reihe beachtenswerter Untersuchungen über andere Lösungsmittel entstanden. Diese scheinen mir, wenn sie auch die schwebende Frage nicht endgültig beantworten, doch zu einzelnen Folgerungen zu führen, die wenig zu Gunsten der Dissociationshypothese sprechen.

Es sei zunächst eine Zusammenstellung folgender Arbeiten gegeben:

Vicentini, Aethylalkohol, Mem. R. Accad. Torino XXXVI, 1884 — Cattaneo, Aethylalkohol, Methylalkohol, Glycerin, Aether und Aceton, Atti R. Accad. Scienze Torino XXVIII, 1893; Rend. R. Accad. Lincei Roma, vol. II, 1893; Atti R. Accad. dei Lincei 1885 — Carrara, Methylalkohol, Gaz. chim. ital. 26 — Holland, Methylalkohol, Wied. Ann. 50, 1893 — Schlamp, Propylalkohol, Zs. f. phys. Chem. 14, 1894 — Lancelot N. Andrews und Carl Ende, Amylalkohol, Zs. f. phys. Chem. 17, 1895 — Dutoit und Aston, verschiedene Lösungsmittel, Compt. Rend. 125, 1897 — Der Verfasser, Aethyl- und Methylalkohol, Wied. 52, 1894.

Außer der elektrischen Leitfähigkeit sind in einzelnen der vorgenannten Arbeiten die Siedepunkterh hungen beobachtet worden, so da s eine Doppelbestimmung der Größe i , welche der Zahl der für den osmotischen Druck in Betracht kommenden Teilchen proportional ist, analog der Rechnung von Arrhenius für wässerige Lösungen möglich war.

Ich führe folgende Zusammenstellungen auf, in denen i_λ aus der Leitfähigkeit, i_s aus der Siedepunkterhöhung folgt. Die entsprechenden Konzentrationen sind durch die Moleküllzahl, bezüglich durch den Prozentsatz gekennzeichnet.

1. Aethylalkohol (der Verfasser l. c. p. 253).

Salz	Prozentgehalt	i_s	i_λ für 18° C.
LiCl	0,90	1,35	1,32
KJ	0,78	1,29	1,49
KC ₂ H ₃ O ₂	1,07	1,18	1,27
AgNO ₃	0,533	1,65	1,38
NaJ	2,14	1,27	1,45
NaJ	0,68	1,51	1,56
NaC ₂ H ₃ O ₂	0,97	1,01	1,24

2. Methylalkohol (Woelfer, Wied. Ann. 57, p. 106, 1896).

Salz	Prozentgehalt	i_s	i_λ für 18° C.
LiCl	0,45	1,63	1,57
KJ	0,36	1,61	1,79
NaJ	0,44	1,87	1,74
KC ₂ H ₃ O ₂	0,48	1,48	1,63
NaC ₂ H ₃ O ₂	0,40	1,49	1,63

3. Propylalkohol (Schlamp, l. c., p. 284).

Salz	Grammmolekül in 1 Liter	i_s	i_λ für 15° C.
LiCl	$\frac{1}{36}$	1,18	1,44
NaJ	$\frac{1}{6}$	1,04	1,34
C ₇ H ₅ O ₃ Li	$\frac{1}{8}$	0,55	1,17

4. Amylalkohol (vom Verfasser berechnet nach Lancelot . . l. c., p. 141).

Salz	Grammmolekül in 1 Liter	i_s	i_λ für 25° C.
LiCl	1	0,61	1,06
„	0,5	0,75	1,11
„	0,25	1,06	1,12
„	0,125	1,06	1,13

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die Übereinstimmung zwischen den Werten von i , auf Grund deren die Dissociationstheorie sich für die wässerigen Lösungen Eingang verschaffte, bei den vorliegenden Lösungsmitteln nicht besteht.

Wenn auch zuzugeben ist, daß der Aktivitätskoeffizient $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ sich mit der Temperatur ändert, da der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit für konzentrierte und verdünnte Lösungen verschieden ist, so liegen doch eine Reihe von Abweichungen vor, die sich hieraus nicht erklären lassen.

Betrachten wir die propylalkoholischen Lösungen, bei denen ich die Salicylsäure, die sich fast als Nichtleiter erweist, fortgelassen habe, so kann ich dem Urteile von Schlamp, welcher bei LiCl die Übereinstimmung für genügend hält, nicht zustimmen. Der Aktivitätskoeffizient 0,44 müßte auf 0,18 fallen, d. h. die elektrische Leitfähigkeit müßte, falls λ_∞ festgehalten wird, auf die Hälfte ihres Werts für die betreffende Konzentration herabgehen. Bei Jodnatrium ist $i_s = 1,04$, also normal, d. h. die Dissociation gleich 0; sonach müßte auch die

elektrische Leitfähigkeit gleich 0 sein, dieselbe weist jedoch einen beträchtlichen Wert auf, der sich sicher wesentlich steigern wird, wenn die Temperatur der Lösung auf die des Siedens gebracht wird: an dieser Thatsache ändert die Erörterung der Frage, ob der Aktivitätskoeffizient etwas kleiner wird, nichts. Ganz ebenso liegt die Sache bei essigsaurem Natron in Äthylalkohol. Eine eigentümliche Erscheinung tritt bei Chlorlithium in Amylalkohol und salicylsaurem Lithium in Propylalkohol auf; bei beiden liegt i_s unter 1, während die Leitfähigkeit durchaus meßbare Werte aufweist. Da hier nicht einmal der normale Wert (1) erreicht wird, so sieht man sich zu der Annahme genötigt, daß Associationen von Molekülen in den Lösungen vorhanden sind. Eine solche Voraussetzung würde in irgend einer Modification zum Teil auch die übrigen Differenzen zwischen i_s und i_λ erklären, allerdings nicht alle. Bei vier Lösungen in Äthyl- und Methylalkohol ist das sich aus der Siedepunkterhöhung ergebende i größer als das aus der Leitfähigkeit folgende, Doppel-moleküle würden aber nur das umgekehrte Verhältnis erklären. Für AgNO_3 in $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ist $i_s = 1,65$, $i_\lambda = 1,38$; die letzte Zahl ist auf Grund der Anschauung berechnet, daß einfache und dissocierte Moleküle sich in der Lösung befinden, die Zahl der für den osmotischen Druck in Betracht kommenden kleinsten Teilchen könnte also nur durch einen weiteren Zerfall der einfachen Moleküle vermehrt werden, was ohne Änderung der Leitfähigkeit nicht möglich ist: sonach liegt, falls man die Beobachtung als richtig anerkennt, eine nicht zu erklärende Erscheinung vor.

Die Siedepunkterhöhungen fordern teilweise — ein genügend weit reichender Meßfehler ist hier ausgeschlossen — unbedingt Molekülkomplexe, die Elektrizitätsleitung verlangt nach der Dissociationshypothese freie Ionen, dazwischen liegen die einfachen Moleküle. Daher müßte dieselbe Lösung ein Salz in drei verschiedenen molekularen Modifikationen enthalten, eine Auffassung, die mir nicht allzu glücklich erscheint.

Bezüglich des „Verdünnungsgesetzes“ von Ostwald habe ich an anderer Stelle (l. c. p. 350) gezeigt, daß dasselbe für die Lösungen in Äthyl-, Methyl- und Propylalkohol bei keinem der dort untersuchten Salze auch nur annähernd den Beobachtungen entspricht. Ähnliches gilt für Lösungen von LiCl in Amylalkohol, für welche ich die folgende Zusammenstellung gebe:

LiCl in Amylalkohol (berechnet nach Lancelot . . . l. c. p. 141).

Zahl der Liter auf ein Grammolekül	$\lambda \cdot 10^8$ bei 25°C .	$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	K
16	6,9	0,144	0,00151
1 024	28,7	0,599	0,00087
2 048	35,0	0,731	0,00097
4 096	40,4	0,844	0,00111

Die Dissociationstheorie führt also bei den genannten Lösungsmitteln in dieser Anwendung zu einer Forderung, die den Ergebnissen des Versuchs widerspricht.

Fassen wir ferner im allgemeinen das Verhalten der Elektrolyte ins Auge, so setzt die molekulare Leitfähigkeit mit kleinen Werten ein, um mit wachsender Verdünnung meist anzusteigen und sich schließlich einem Endwerte zu nähern; diese Annäherung an den Endwert ist in der Mehrzahl der genügend weit verfolgten Lösungen scharf gezeichnet, so daß er selbst ebenso genau wie bei den wässrigen Lösungen ermittelt werden kann. Doch liegt derselbe bei den letzteren meist erheblich höher, er ist 3, 6, 12 mal, ja — gegenüber den ätherischen Lösungen — 100 mal so groß.

Wo ist nun die Ursache für diesen Unterschied zu suchen? Folgen wir der Dissociationshypothese, so haben wir für die sehr große Verdünnung, in welcher der Grenzwert erreicht wird, anzunehmen, daß sämtliche Moleküle dissociert sind; die wässrige Lösung bietet hierin dasselbe Bild wie eine solche in Äthyl- oder Propylalkohol. Der Unterschied in

der Leitfähigkeit kann demnach nur seinen Grund in der Beweglichkeit der Ionen auf ihrer Bahn durch das Lösungsmittel, also in der größeren oder geringeren Reibung, die sie an dem letzteren zu überwinden haben, zu suchen sein.

Nun ist die innere Reibung des Wassers bei 18° ungefähr doppelt so groß als diejenige des Methylalkohols, während die Endleitfähigkeit der fünf von mir in dem letzteren untersuchten Elektrolyte nur 0,7 beträgt, wenn man diejenige in Wasser gleich 1 setzt: es müßten also die Ionen im Methylalkohol trotz der weit geringeren inneren Reibung desselben auf eine wesentlich größere Hinderung ihrer Fortbewegung stoßen. — Die Reibung des Äthylalkohols ist von derjenigen des Wassers nicht erheblich verschieden, dagegen übertrifft die Leitfähigkeit in dem letzteren ungefähr dreimal diejenige in Äthylalkohol bei den sieben von mir untersuchten einwertigen Salzen. Die beiden zweiwertigen Verbindungen $\frac{1}{2}$ (CaCl₂) und $\frac{1}{2}$ (CaN₂O₆) zeigen ein ganz besonderes Verhalten, auf das ich bereits früher hingewiesen habe. Stellt man die molekularen Leitfähigkeiten der genannten Salze graphisch dar, indem man z. B. $\log m$ als Abscisse und $2\lambda \cdot 10^6$ als Ordinate abträgt, so nähern sich die beiden Kurven nicht einem Endwerte und zeigen einen ausgeprägten, gleichliegenden Wendepunkt. Ermittelt man für diesen die molekulare Leitfähigkeit, so ist dieselbe halb so groß als der Wert, welcher sich ergeben würde, wenn die beiden Verbindungen in entsprechender Weise wie die einwertigen Salze einen Endwert erreichten.

Es setzen also die beiden Verbindungen des Ca vorübergehend zu einer Annäherung an einen Grenzwert an — und zwar da, wo die molekulare Leitfähigkeit die Hälfte des zu erwartenden Endwertes ausmacht. Im Sinne der Dissociationstheorie würde also der Zerfall der Moleküle zunächst mit der Verdünnung stark fortschreiten, um beim Wendepunkte mehr oder minder einzuhalten und dann jenseits desselben von neuem wieder lebhafter zu beginnen. Lassen wir dagegen Molekülkomplexe in diesen Lösungen zu — zu solchen Zusammenlagerungen ist, wie wir oben sahen, auch die Dissociationstheorie in einer Reihe von Fällen genötigt, — so wäre es möglich, in den konzentrierten Lösungen größere Associationen anzunehmen; bis zum Wendepunkt würde der Zerfall in Doppelmoleküle beendet sein und von diesem ab die Auflösung in einfache Moleküle beginnen. Ich setze hierbei voraus, daß auch assoziierte Moleküle einen Austausch von Ionen gestatten, wobei ich auf die Erklärung Hittorfs betreffend die Wanderung des Cadmiumsalzes CdJ₂ verweise. Zu der Annahme von Salzteilen in äthylalkoholischer Lösung, die mehr als zwei Moleküle enthalten, sind wir genötigt, wenn wir für die wässrigen Lösungen CaCl₂ nur einfache Moleküle und keinen Zerfall in Ionen zulassen. Nach Raoult und Woelfer ist für CaCl₂:

$$m = 1, \text{ Wasser, Gefrierpunkt} \qquad m = 0,1, \text{ Äthylalkohol, Siedepunkt}$$

$$\frac{M}{M^1} = 2,7$$

$$\frac{M}{M^1} = 1,1.$$

Für $m = 0,1$ erhöht sich der Wert 2,7 noch, wir müssen also in einer äthylalkoholischen Lösung gleicher Konzentration weniger als die Hälfte der Moleküle annehmen, um den Wert des osmotischen Drucks zu erklären.

Die molekulare Leitfähigkeit von Chlorlithium, Jodnatrium, salicylsaurem Lithium und Chlorcalcium erreicht in Propylalkohol (Schlamp l. c. p. 282) einen Grenzwert; dieser ist bei den einwertigen Salzen ungefähr 6 mal, bei CaCl₂ dagegen 12 mal so klein als der entsprechende Wert in wässriger Lösung. Nach der Auffassung der Dissociationstheorie würden daher die Ionen der drei zuerst genannten Elektrolyte eine 6 mal so große, dagegen die Ionen des CaCl₂ eine 12 mal so große Reibung als in Wasser zu überwinden haben. Setzen wir dagegen voraus, daß Chlorcalcium in propylalkoholischer Lösung überhaupt nicht mehr in einfache Moleküle zerfällt, sondern mit Doppelmolekülen dem Grenzwert sich nähert, so wird es hierdurch erklärlich, weshalb dieser ungefähr halb so groß ist als derjenige, der entsprechend dem Verhalten der einwertigen Verbindungen zu erwarten wäre.

Betrachten wir weiterhin PtCl_4 in äthylalkoholischer und wässriger Lösung. Cattaneo giebt — Atti della Accad. dei Lincei, sem. 2, 1895 p. 76 — folgende Beobachtungsreihe:

in Äthylalkohol		in Wasser	
m	λ	m	λ
Grammmolekül im Liter			
0,01003	80,6		
0,00740	87,0	0,001	1550
0,00279	108,0		
0,00109	119,0		

Leitfähigkeit des Alkohols $0,00362 \cdot 10^{-8}$.

Das vorstehende Ergebnis erscheint einwandsfrei, da die Leitfähigkeit des verwendeten Alkohols genügend klein ist — einzelne der früheren Arbeiten leiden daran, daß das Lösungsmittel nicht ausreichend von Wasser befreit ist. Die molekulare Leitfähigkeit des Platinchlorids — ähnlich liegt die Sache bei AuCl_3 — nähert sich also deutlich einem Grenzwerte, der von Cattaneo gleich 130,6 berechnet wird. Vergleichen wir damit die in wässriger Lösung für $m = 0,001$ erhaltene Zahl 1550, so zeigt sich, daß die in Äthylalkohol erhaltene Endleitfähigkeit mindestens 12mal so klein ist als die für Wasser gültige. Im Sinne der Dissociationstheorie würde, da ja die Annäherung an den Grenzwert in sehr großer Verdünnung den Zerfall sämtlicher Moleküle bedingt, zu folgern sein, daß die Bewegungshindernisse für die Ionen PtCl_4 in Äthylalkohol 12mal so groß seien als in Wasser. Wir hatten für die einwertigen Salze beim Vergleich der Ionenreibung in den beiden Lösungsmitteln das Verhältnis 1:3 setzen müssen und wären somit zu der Annahme genötigt, daß die Ionen von PtCl_4 in Äthylalkohol eine 4mal so große Reibung zu überwinden haben als die Ionen z. B. von AgNO_3 , wenn wir die Werte für die Reibung der Ionen beider Salze in Wasser einander gleichsetzen.

Noch weniger faßlich liegt die Sache bei den ätherischen Lösungen, welche sich teilweise auch erkennbar einem Endwerte nähern. Derselbe ist mehrere hundert Male so klein als der entsprechende Wert in Wasser, während die innere Reibung des letzteren ungefähr 4mal so groß als die des Äthyläthers ist.

Sonach bietet die elektrische Leitung der Elektrolyte in den verschiedenen Lösungsmitteln eine Reihe von Erscheinungen dar, die mir nicht zu Gunsten der Dissociationshypothese zu sprechen scheinen; gerade der Stützpunkt, der ihr erstes Auftreten rechtfertigte, die Übereinstimmung der i -Werte, kommt für die einzelnen Alkohole in Wegfall, auch sonstige Folgerungen führen zu Widersprüchen oder unwahrscheinlichen Annahmen.

Im letzten Jahre hat Holland Crompton (Journ. of the Chem. Soc. 71/72 p. 925, 1897) eine Arbeit veröffentlicht, in welcher er die Association der Moleküle des Lösungsmittels berücksichtigt. Er kommt abweichend von Van't Hoff zu dem Schlufs, daß der osmotische Druck durch den Ausdruck wiederzugeben sei:

$$P = \text{Const.} \frac{x}{x_1 \cdot a}$$

wo x der Associationsfaktor des Lösungsmittels, x_1 der der gelösten Substanz und a der des Dampfes ist. „Normalen“ osmotischen Druck würden hiernach solche Stoffe zeigen, deren Moleküle ebenso stark polymerisiert sind wie z. B. die des Wassers, wenn a bei diesem vernachlässigt wird. Für die Elektrolyte würde in wässriger Lösung ein monomolekularer Zustand, kein Zerfall in Ionen zu fordern sein. Holland Crompton sagt: Exceptions to van 't Hoff's formula, for the molecular reduction of the freezing point, appear therefore whenever association of either dissolved substance or solvent takes place, and the hypothesis of electrolytic dissociation

is not only unnecessary in explanation of these exceptions, but inconsistent with what is now known of the nature of liquids.

In engem Zusammenhange mit der Erörterung, in welcher Weise eine Lösung die Elektrizität übermitteln, ob im Sinne von Clausius oder von Arrhenius, steht die Frage nach dem Einfluß des Lösungsmittels auf die Leitfähigkeit eines Salzes. Die Versuche, denselben durch sonstige physikalische Konstanten zu ergründen, haben bisher noch keinen rechten Erfolg gehabt.

Gegen einen Satz, den ich an anderer Stelle ausgesprochen habe, daß nämlich mit wachsendem Molekulargewicht des Lösungsmittels die ionisierende Kraft desselben abnimmt, wendet sich Cattaneo in der zuletzt citierten Abhandlung mit folgender Zusammenstellung von Endleitfähigkeiten, die zum Teil auf Versuchen von Carrara beruht — „per convincerci che l'ipotesi del Voellmer non è del tutto giustificata —“:

Lösungsmittel	Molekulargewicht	KJ	NaCl	NH ₄ Cl	ZnCl ₂	Fe ₂ Cl ₆	AuCl ₃	PtCl ₄	HgJ ₂
Glycerin	92	4,4	4,7	5,3	2,9	11,5			
Amylalkohol	88								1,6
Äthyläther	74						9,6	0,31	0,08
Essigsäure	60								0,17
Aceton	58								3,3
Äthylalkohol	46	410	315	170	6,4	190	294	119	1,0
Mythylalkohol	32								3,0
Wasser	18	1200	1010	1190	990	3400	3430	1550	

In der Reihe von HgJ₂ springt der Wert für Amylalkohol und der für Aceton heraus. Der erstere ist durch Lösung in einem Alkohol gewonnen, dessen Leitfähigkeit gleich $0,0333 \cdot 10^{-8}$ angegeben ist. Lancelot N. Andrews (l. c. p. 137) giebt für besonders gut gereinigten Amylalkohol als Widerstand für 1 cmm bei 25° $4,524 \cdot 10^7$ Ohm an. Quecksilber besitzt für 1 cmm bei 0° den Widerstand von $\frac{1}{10^3 \cdot 1,063}$ Ohm. Demnach würde die spezi-

fische Leitfähigkeit sein $\frac{1}{10^3 \cdot 1,06} : (4,524 \cdot 10^7) = 0,2 \cdot 10^{-10}$, also wesentlich kleiner als die oben angegebene Zahl. Hat also der von Cattaneo benutzte Alkohol noch recht merkbare Mengen Wasser enthalten, was der Leitfähigkeit nach wahrscheinlich ist, so ist der für die Leitfähigkeit von HgJ₂ gegebene Wert zu groß. Bei der Zahl für Aceton ist zu berücksichtigen, daß die innere Reibung sehr klein ist, ungefähr nur den dritten Teil von derjenigen des Wassers ausmacht.

Von verschiedenen Seiten ist auf den Parallelismus hingewiesen, der an einzelnen Stellen zwischen der ionisierenden Kraft des Lösungsmittels und der Dielektricitätskonstante desselben auftritt. Ein gewisser Zusammenhang liegt vor, wie besonders ein Vergleich der einzelnen Alkohole mit dem Wasser lehrt, doch ist die Abhängigkeit der beiden Größen von einander nicht derart, daß sie ein quantitativ sicheres Gepräge erhalten könnte.

Schließlich sei noch eine Ansicht vermerkt, welche die Wirkung eines Lösungsmittels in elektrolytischem Sinne davon abhängig macht, daß die Moleküle desselben sich in einem polymeren Zustande befinden. Dutoit et Aston (l. c.) haben die Leitfähigkeit einzelner Salze in Propionitril, Aceton, Methyläthylketon und Methylpropylketon untersucht und ziemlich hohe Werte für dieselbe gefunden. Sie kommen zu dem Schluss: „qu'il existe bien une relation générale entre la polymérisation du dissolvant et son pouvoir dissociant“.

Das zur Zeit vorhandene Material, welches zur Beurteilung der Elektrizitätsübermittlung in Lösungen herangezogen werden kann, ist besonders gut ausgearbeitet auf dem Gebiete der wässerigen Lösungen; zur Klärung der schwebenden Fragen erscheint es wünschenswert, die Untersuchungen bezüglich der Leitfähigkeit in den übrigen Lösungsmitteln noch weiter auszudehnen. Einen kleinen Beitrag hierzu soll die folgende Arbeit geben, die angestellten Versuche sollen einen Einblick gewähren, wie Essigsäure als Lösungsmittel auf einen Elektrolyten wirkt. Als Elektrolyt wurde essigsaures Kali gewählt; ein essigsaures Salz erschien geboten, da sonst eine zersetzende chemische Einwirkung der Essigsäure auf das betreffende Salz nicht ausgeschlossen war. Den Ermittlungen der elektrischen Leitfähigkeit des essigsauren Kalis in möglichst konzentrierter Essigsäure schloßen sich einige Bestimmungen über Lösungen des Salzes in einer Essigsäure von etwas mehr Wassergehalt an; ferner sind einzelne Versuche beigelegt über den Einfluß geringer Mengen Wassers auf die Leitfähigkeit der reinen Essigsäure.

Lösungsmittel.

Die Essigsäure wurde als Eisessig in möglichst konzentriertem Zustande von Kahlbaum in Berlin bezogen, zeigte jedoch eine zu hohe Leitfähigkeit; ich ließ sie deshalb nochmals ausfrieren, ihre Leitfähigkeit wurde hierdurch wesentlich kleiner, sie betrug:

$$\lambda = 0,00217 \text{ für die Temperatur } T = 19,4^{\circ} \text{ C.}$$

$$\lambda = 0,00308 \text{ „ „ „ } T = 32,0^{\circ} \text{ C.}$$

$$\lambda = 0,00235 \text{ „ „ „ } T = 22,0^{\circ} \text{ C.}$$

Für $T = 20^{\circ}$ berechnet sich hieraus $\lambda = 0,00221$.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß sämtliche Zahlen, soweit sie Leitfähigkeiten und Widerstandskapazitäten betreffen, mit 10^{-8} zu multiplizieren sind, wenn sie auf Quecksilber von 0° bezogen werden sollen.

Beim Stehen in dem Aufbewahrungsgefäße nahm die Leitfähigkeit der Säure etwas ab, nach ungefähr 8 Tagen wurde festgestellt:

$$T = 20^{\circ} \quad \lambda = 0,00213.$$

Es liegt also hier eine ähnliche Erscheinung vor, wie sie von Kohlrausch — Wied. Ann. Bd. 26, p. 170, 1885 — für Wasser, von mir selbst für Äthyl- und Methylalkohol beobachtet worden ist.

Eine vergleichende Zusammenstellung der Leitfähigkeiten der Lösungsmittel unmittelbar nach ihrer Herstellung und einige Zeit später giebt Folgendes:

Wasser, Beobachtungstemperatur (18°).

anfangs	0,0144	0,0121	0,0101
später	0,0117	0,0092	0,0099

Äthylalkohol, Beobachtungstemperatur 18° .

anfangs	0,00127	0,00151
später	0,00091	0,00115

Methylalkohol, Beobachtungstemperatur 18° .

anfangs	0,0157	0,0108
später	0,0093	0,0088

Essigsäure, Beobachtungstemperatur 20° .

anfangs 0,0022

später 0,0021

Die Abnahme der Leitfähigkeit bei den Lösungsmitteln wird durch Luftzutritt bewirkt; bei der Essigsäure ist sie verhältnismäßig gering, dies erklärt sich jedenfalls dadurch, daß die Aufbewahrungsflasche erst kürzere Zeit Essigsäure enthielt und somit eine Auflösung von Glasbestandteilen noch ausgleichend wirkte. Aus den vorstehenden Zahlen ergibt sich, daß die Leitfähigkeit der verwendeten Essigsäure in einer Höhe mit der des Äthylalkohols steht, aber wesentlich kleiner ist als die Leitfähigkeit des reinen Wassers oder Methylalkohols.

F. Kohlrausch hat bei seinen Untersuchungen über Essigsäure — Pogg. Ann. 159, p. 240, 1876 — ein Präparat geliefert erhalten, dessen Konzentration „angeblich“ 99,7% betrug und dessen Leitfähigkeit er gleich 0,0004 bestimmte. An der letzten Zahl läßt sich bei der Exaktheit der Meßweise nicht zweifeln, wohl aber an der ersten; Kohlrausch selbst hat das spezifische Gewicht des angeblich 99,7% starken Eisessigs bei 10° gleich 1,0490 bestimmt. Die Tabellen von Landolt-Börnstein geben

$$\begin{aligned} \text{für } 99\% : s_{15} &= 1,0580 \quad s_{20} = 1,0525 \\ 100\% : s_{15} &= 1,0553 \quad s_{20} = 1,0497. \end{aligned}$$

Daraus berechnet sich

$$\begin{aligned} \text{für } 99\% : s_{18} &= 1,0547 \\ 100\% : s_{18} &= 1,0519. \end{aligned}$$

Hiernach würde das spezifische Gewicht 1,0490 auf einen ausnehmend wasserfreien Eisessig hinweisen, obgleich die Zahl selbst sich nicht einordnen läßt; auch aus der Leitfähigkeit geht, wie ich an späterer Stelle begründen werde, hervor, daß der angebliche Prozentsatz 99,7 zu tief liegt. Die von mir verwendete Essigsäure hatte wahrscheinlich noch einen Wassergehalt von: $\frac{1}{10}\%$.

Aufbewahrungsgefäß und Herstellung der Lösungen.

Die ausgefrorene Essigsäure wurde einer Kochflasche überwiesen, deren Ausrüstung Ähnlichkeit mit derjenigen einer Spritzflasche hatte — sie findet sich an anderer Stelle (Wied. Ann. 52, p. 330, 1894) eingehend beschrieben. Hier sei nur erwähnt, daß die Essigsäure gegen die Aufnahme atmosphärischer Feuchtigkeit sorgfältig geschützt war, auch dann, wenn dieselbe den Gefäßen zugeführt wurde, in welchen sie weitere Verwendung finden sollte.

Das essigsaure Kali — von Kahlbaum in Berlin bezogen — wurde in einem Glasstöpselgefäße bei einer Temperatur von 110° – 120° unter Zufuhr eines trockenen Luftstromes getrocknet, dann gewogen. Auf die getrocknete Substanz wurde die Essigsäure aufgefüllt, dann das Gefäß geschlossen und wiederholt geschüttelt; da sich das eingebrachte Salz ganz auflöste, so wurde eine einfache Wägung zur Bestimmung der Konzentration als ausreichend betrachtet. Von der so gewonnenen Ausgangslösung wurde das spezifische Gewicht mit Hilfe eines ungefähr 10 ccm fassenden Pyknometers mit übergeschliffener Glaskappe bestimmt, dann wurde ein Teil dem Widerstandsgefäße zugeführt, ein anderer in ein besonders konstruiertes Verdünnungsgefäß, das sich Wied. Ann. 52, p. 336, 1894 beschrieben findet, abgegossen. Eine einmalige Verdünnung entsprach der Quadratwurzel aus 10, durch eine zweite Verdünnung wurde das Volumen auf das Zehnfache vermehrt.

Messweise, Widerstände — Bäder.

Die Bestimmung der Widerstände geschah mit Hilfe der Wheatstoneschen Brücke unter Benutzung eines Telefons; der Brückendraht war kalibriert.

Für die konzentrierteren Lösungen der ersten Versuchsreihe wurde ein Widerstandssatz von Hartmann und Braun benutzt, der auf Normalwiderstände bezogen war, für die der letzten Versuchsreihe ein Widerstandskasten nach Ostwald. Die verdünnteren Lösungen machten Vergleichswiderstände nötig, die bis 50 000 S.E. durch Auftragen von reinem Graphit auf rauh geschliffenes Glas erhalten wurden. Dieselben zeigten sich allerdings nicht ganz konstant, trotzdem der Graphit durch übergekittete Glasstreifen geschützt war, doch wurden die eintretenden Änderungen mit Hilfe eines Universalwiderstands von Hartmann und Braun im gegebenen Falle ermittelt. Zur Beurteilung der Konstanz solcher Widerstände gebe ich folgende kleine Tabelle, die einen Zeitraum von 4 Jahren umschließt. Unter I bis VI finden sich in Siemens-Einheiten die Widerstände des von mir benutzten Graphitwiderstandssatzes, in der ersten Kolumne steht unter Z die zugehörige Zeit der Messung.

Z	I	II	III	IV	V	VI
4. Oktbr. 93 . .	1 091	2 144	5 430	10 790	21 440	52 500
13. „ . .	1 090	2 146	5 450	10 830	21 440	52 600
10. „ . .	1 090	2 141	5 433	10 806	21 420	52 600
Juli 97 . .	1 155	2 255	5 534	11 030	21 670	51 600

Die Widerstandsgefäße hingen in einem mit Öl gefüllten Becherglase, das sich selbst innerhalb eines größeren Wasserbades befand. Als Temperatur der Lösung galt die des Öl-bades, welche ungefähr 15 Minuten dadurch konstant gehalten wurde, daß während dieser Zeit eine genaue Regulierung der Wärmezufuhr an das äußere Wasserbad stattfand.

Widerstandsgefäße.

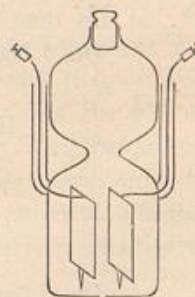
Die zu den folgenden Widerstandsbestimmungen benutzten Gefäße I, II, III hatten die durch nebenstehende Fig. 1 verdeutlichte Form; am oberen Rande waren dieselben zur besseren Handhabung von einer angekitteten Holzplatte umfaßt. Die Elektroden bestanden aus Platin, hatten die Größe von 4 qcm und waren 3 bis 7 mm von einander entfernt; dieselben waren nicht platinirt.

Die Kapazität wurde durch sehr verdünnte Lösungen ermittelt, deren Leitfähigkeiten in einem Hilfsgefäße bestimmt worden waren, welches selbst eine ziemlich große Kapazität besaß und die Auswertung mit konzentrierter Kochsalzlösung zuließ. Die äußere Platinzuleitung von den Klemmen bis zu den Elektroden wurde aus den Dimensionen des Drahtes entnommen. Bezeichnet man dieselben mit Z, die Kapazität mit C, so ergab sich als Mittelwert mehrerer Messungen, die gut übereinstimmten:

$$\begin{array}{lll} C_1 = 1481 & C_2 = 1173 & C_3 = 599,7 \\ Z_1 = 0,154 & Z_2 = 0,146 & Z_3 = 0,142. \end{array}$$

Kleinere Widerstände in diesen Gefäßen zu messen, in denen die Elektroden einander so nahe gegenüber stehen, erscheint nicht angängig; bei den folgenden Untersuchungen setzte bereits die Ausgangslösung mit einem Widerstande von 100 in III ein, sodaß Polarisation hier ausgeschlossen erschien. Die gleichsam indirekte Bestimmung kleiner Kapazitäten, wie sie oben durchgeführt wurde, halte ich für empfehlenswerter als die direkte mit Hilfe gesättigter

Fig. 1.



Lösungen von CaSO_4 und SrSO_4 . Die letzte Lösung zumal verlangt sehr reines Wasser, dessen Herstellung ziemlich mühevoll ist, die Benutzung von gewöhnlichem destillierten Wasser würde meist einen Fehler von 6% nach sich ziehen.

1. Versuchsreihe.

Bei der Zubereitung der Ausgangslösung kamen auf 3,292 g essigsaures Kali 81,69 g Lösung, sodafs der Prozentsatz $p = 4,031$ war.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts ergab im Pyknometer 10,7583 g Lösung und 10,002 g Wasser bei 20° C., die Berechnung geschah nach der Formel $\frac{m}{w}(Q-\lambda) + \lambda$ (Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik 1892, p. 47) und lieferte

$$s_{20} = 1,0740.$$

Demnach ist die Zahl der Grammoleküle im Liter

$$m_1 = \frac{p \cdot s \cdot 10}{A},$$

wo A das Molekulargewicht von $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ bedeutet,

$$m_1 = 0,4412.$$

Die Lösung wurde bei 20,6° und 26,8° C. im Gefäß II, bei 20,0° im Gefäß III untersucht. Aus den gefundenen Widerständen W in S.E. wurde mit Hilfe der oben angegebenen Kapazitäten die spezifische Leitfähigkeit l auf Hg^0 bezogen für die betreffenden Temperaturen gewonnen; diese wurden dann durch lineare Interpolation auf 20° und 26° umgerechnet. Der Temperaturkoeffizient A_{23} bedeutet

$$A_{23} = \frac{l_{26} - l_{20}}{6} \cdot \frac{100}{\left(\frac{l_{26} + l_{20}}{2}\right)}$$

Es ergab sich:

$$m_1 = 0,4412.$$

II:	T	20,6°	26,8°	III:	20,0°
	W	231,0	193,6		118,4
	l	5,077	6,059		5,010

$$\left. \begin{array}{l} l''_{20} = 4,98 \\ l'''_{20} = 5,01 \end{array} \right\} l_{20} = 5,00 \quad l_{26} = 5,93 \quad A_{23} = 2,86$$

l''_{20} ist aus dem Gefäß II, l'''_{20} aus III entnommen, l_{20} ist der Mittelwert.

Die Lösung wurde im Verdünnungsgefäß zweimal verdünnt.

$$m_2 = 0,04412.$$

II:	T	20,4°	26,8°	III:	22,6°
	W	6526	5309		2986
	l	0,1797	0,2210		0,2008

$$\left. \begin{array}{l} l''_{20} = 0,1771 \\ l'''_{20} = 0,1840 \end{array} \right\} l_{20} = 0,1806 \quad l_{26} = 0,2158 \quad A_{23} = 2,95$$

Die Lösung wurde einmal verdünnt.

$$m_3 = 0,01395.$$

II:	T	21,20°	28,17°	III:	20,48°
	W	16030	12730		8392
	l	0,07322	0,09217		0,07145

$$\left. \begin{array}{l} l''_{20} = 0,06996 \\ l'''_{20} = 0,07014 \end{array} \right\} l_{20} = 0,0701 \quad l_{26} = 0,0863 \quad A_{23} = 3,45$$

Die Lösung wurde einmal verdünnt.

$$m_4 = 0,004412.$$

II: T	20,24°	28,30°	III: 20,50°
W	35530	27380	17820
l	0,03302	0,04290	0,03366
$l''_{20} = 0,03273$	$l_{20} = 0,0329 \quad l_{26} = 0,0401 \quad A_{23} = 3,28.$		
$l'''_{20} = 0,03305$			

Die Lösung wurde einmal verdünnt; die Einstellung auf die Marke, welche der Volumvermehrung von $\sqrt{10}$ entspricht, gelang nicht, die Verdünnung betrug $1/2\%$ mehr.

$$m_5 = 0,001388.$$

II: T	21,3°	28,2°	III: 20,2°
W	66990	53150	35440
l	0,01751	0,02207	0,01692
$l''_{20} = 0,01665$	$l_{20} = 0,01672 \quad l_{26} = 0,0206 \quad A_{23} = 3,49.$		
$l'''_{20} = 0,01679$			

Die Lösung wurde einmal verdünnt.

$$m_6 = 0,0004390.$$

II: T	20,4°	28,3°	III: 20,2°
W	128300	99900	66130
l	0,009146	0,01174	0,009068
$l''_{20} = 0,009015$	$l_{20} = 0,00901 \quad l_{26} = 0,0110 \quad A_{23} = 3,30$		
$l'''_{20} = 0,009006$			

Versuchsreihe 1a.

Die Ausgangslösung wurde nochmals bei 26° untersucht und auf das $\sqrt{10}$ -fache Volumen gebracht.

$$m = 0,4412.$$

III: $T = 25,9^\circ$	$W = 99,40$	$l = 6,031$	$l_{26} = 6,05$
-----------------------	-------------	-------------	-----------------

$$m = 0,1395.$$

III: $T = 26,0^\circ$	$W = 860,0$	$l = 0,6995$	$l_{26} = 0,700$
-----------------------	-------------	--------------	------------------

Der Wert der Leitfähigkeit für $m = 0,4412$ liegt bei 26° jetzt um 2% höher, der Grund hierfür ist in einer Wasseraufnahme zu suchen, die bei feuchter Luft zum Teil schon durch bloßes Umgießen herbeigeführt wird.

Anmerkung. Die Lösung $m = 0,1395$ wurde $1/4$ Stunde lang bis 60° erwärmt und dann wieder bei 26° untersucht. Es ergab sich im Gefäß III $l_{26} = 0,675$, im Gefäß II $l_{26} = 0,676$. Es hatte somit eine Abnahme der Leitfähigkeit um über 3% stattgefunden. Da die Fehlerquellen, wie Aufnahme von Feuchtigkeit, Auflösung von Glasbestandteilen und Verdunsten von Lösungsmittel nach der entgegengesetzten Seite liegen und ich einen Mefsf Fehler von der Größe für ausgeschlossen halte, so will ich diese auffällige Erscheinung nicht unerwähnt lassen, wenn ich sie auch durch einen zweiten Versuch nicht bestätigt habe. Bei der wasserhaltigeren Essigsäure der zweiten Versuchsreihe trat sie nicht ein.

Molekulare Leitfähigkeit.

Bei der Berechnung der molekularen Leitfähigkeit λ ziehen wir von der Leitfähigkeit der Lösung diejenige des Lösungsmittels ($L_{20} = 0,00213$, $L_{26} = 0,00254$) ab, um dann den sich ergebenden Wert durch die Moleküllzahl zu dividieren. Wir erhalten folgende Zusammenstellung:

m	$L_{20} \cdot 10^8$	$L_{26} \cdot 10^8$	$\lambda_{20} \cdot 10^8$	$\lambda_{26} \cdot 10^8$
0,441	5,00	5,93	11,3	13,4
0,140		0,700		5,00
0,0441	0,181	0,216	4,04	4,73
0,0140	0,0701	0,0863	4,87	6,00
0,00441	0,0329	0,0401	6,97	8,51
0,00139	0,0167	0,0206	10,5	13,0
0,000439	0,00901	0,0110	15,7	19,2

Aus den Zahlen für λ_{20} und λ_{26} geht hervor, daß die molekulare Leitfähigkeit mit fallender Moleküllzahl zunächst stark abnimmt, ein Minimum erreicht und dann allmählich wieder ansteigt, ohne einem maximalen Endwerte zuzustreben. Dies Verhalten ist demjenigen wässriger Lösungen gerade entgegengesetzt, da bei diesen mit fallender Molekülezahl die molekulare Leitfähigkeit anwächst. Es könnte nun die Neigung vorliegen, das anomale Verhalten einer Ungenauigkeit des Versuchs zuzuschreiben. Würde man nämlich annehmen, daß bei der Zubereitung der Ausgangslösung das hygroskopische essigsäure Kali nicht genügend getrocknet worden wäre, so würde der Wassergehalt die Leitfähigkeit der Ausgangslösung erhöhen, der Wert der molekularen Leitfähigkeit würde für diese zu groß angesetzt sein. Nach der ersten Verdünnung würde der prozentuale Wassergehalt der gesamten Lösung geringer sein, demnach auch die Leitfähigkeit kleiner ausfallen. Zur Entkräftigung dieses möglichen Einwandes habe ich die zweite Versuchsreihe angestellt, deren Ergebnisse ich zunächst mitteilen will, ehe ich in der Erörterung der bisher erhaltenen Werte fortfahre.

2. Versuchsreihe.

Bei der Essigsäure, die zu den Lösungen dieser Versuchsreihe verwendet wurde, gelang es nicht, die Leitfähigkeit soweit als früher herabzusetzen. Der käuflich erhaltene Eisessig hatte eine Leitfähigkeit von $0,09 \cdot 10^{-8}$; nach dem Ausfrieren sank dieselbe herab auf 0,0197 bei $19,1^\circ \text{C}$. Für diese Temperatur wurde auch das spezifische Gewicht der Säure bestimmt. Es ergab sich in dem Pyknometer

bei $19,1^\circ \text{C}$. Säure a) 21,123 g b) 21,125 g, im Mittel 21,124 g
bei $19,8^\circ \text{C}$. Wasser 19,999 g.

Daraus folgt

$$s_{19,1} = 1,0542.$$

Nach den Tabellen von Landolt-Börnstein ist:

$$\begin{aligned} \text{für } 99\% \quad s_{20} &= 1,0525 \quad s_{15} = 1,0580 \\ \text{„ } 98\% \quad s_{20} &= 1,0549 \quad s_{15} = 1,0604. \end{aligned}$$

Durch Interpolation:

$$\begin{aligned} \text{für } 99\% \quad s_{19,1} &= 1,0535 \\ \text{„ } 98\% \quad s_{19,1} &= 1,0559. \end{aligned}$$

Aus diesen Angaben folgt für das gefundene spezifische Gewicht ein Prozentsatz von 98,708.

Bei der Herstellung der Ausgangslösung wurde der essigsäure Kali in dem Glasstöpselgefäße ungefähr 40 Minuten bei 120° erwärmt, während ein durch Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrit getrockneter Luftstrom zugeführt wurde. Auf 2,601 g Salz kamen 66,556 g

Lösung, sodaß der Prozentsatz der letzteren 3,908 betrug. Nach Bestimmung des Widerstandes wurden der in dem Widerstandsgefäße befindlichen Lösung 2 Tropfen Wasser nach einander zugesetzt, aus deren Gewicht in Verbindung mit der gemessenen Menge der Lösung ein ungefähre Schlufs auf die prozentuale Vermehrung des Wassergehaltes der Essigsäure möglich wurde.

$$1. \quad \rho = 3,908 \text{ ‰}$$

- a) I: $T = 19,08^\circ \text{C.}$ $W = 207,2$ $l = 7,15$ $l_{20} = 7,34$ (umgerechnet mit $A = 2,80$).

Nach der Messung a) wird in das Widerstandsgefäße ein Tropfen Wasser eingeführt, der Wassergehalt der Essigsäure wird hierdurch ungefähr um 0,23 ‰ vermehrt.

- b) I: $T = 19,08^\circ \text{C.}$ $W = 193,4$ $l = 7,66$.

Ein zweiter Tropfen Wasser zugesetzt, der Wassergehalt um 0,46 ‰ vermehrt.

- c) I: $T = 19,08^\circ \text{C.}$ $W = 179,9$ $l = 8,23$.

Ein Teil der Lösung von dem Prozentgehalt 3,908, zu welchem kein Wasser zugesetzt worden war, wurde nun durch Zuwägen von Essigsäure verdünnt.

$$2. \quad \rho = 1,705 \text{ ‰}$$

- a) I: $T = 19,12^\circ \text{C.}$ $W = 652,9$ $l = 2,27$ $l_{20} = 2,33$ (umgerechnet mit $A = 2,9$).

Der Wassergehalt der Essigsäure um 0,23 ‰ vermehrt.

- b) I: $T = 19,12^\circ \text{C.}$ $W = 586$ $l = 2,53$.

Der Wassergehalt der Essigsäure um 0,46 ‰ vermehrt.

- c) I: $T = 19,12^\circ \text{C.}$ $W = 543$ $l = 2,73$.

Ein Blick auf diese Zahlen lehrt, daß ähnlich wie bei der ersten Versuchsreihe die Leitfähigkeit stärker fällt als der Prozentgehalt der Lösungen; während ρ von 3,91 auf 1,71 herabgeht, kommt l_{20} von 7,34 auf 2,33. Sollten beide Größen mit einander proportional sich vermindern, was noch eine verhältnismäßig ungünstige Annahme ist, so müßte l_{20} statt 7,34 den Wert 5,34 haben. Es fragt sich nun, kann das essigsaure Kali der Ausgangslösung soviel Wasser enthalten haben, daß der Unterschied zwischen dem prozentualen Wassergehalte der ersten und dem der zweiten Lösung ein Anwachsen des Wertes von 5,34 auf 7,34 gestattet. Nehme ich an, der Wassergehalt des essigsauren Kalis habe den Wassergehalt der ersten Lösung um α ‰ erhöht, so würde nach der Verdünnung für die zweite Lösung dies eine Vermehrung um $\frac{\alpha \cdot 17}{39}$ ‰ nach sich ziehen. Der Unterschied im prozentualen Wassergehalte

beider Lösungen würde demnach $\alpha - \frac{\alpha \cdot 17}{39} = \frac{\alpha \cdot 22}{39}$ sein. Bei der ersten Lösung findet nun durch einen Zusatz von 0,46 ‰ Wasser eine Erhöhung der Leitfähigkeit von 7,15 auf 8,23, also um 15 ‰ statt. Demnach würde, um 5,34 auf 7,34, also um 40 ‰ zu steigern, ein Wasserzusatz nötig sein von ungefähr $\frac{0,46 \text{ ‰} \times 40}{15} = 1,2 \text{ ‰}$, d. h. das Salz müßte soviel Wasser

noch enthalten haben, daß durch dasselbe der Wassergehalt der Ausgangslösung (I) um 2,1 ‰ vergrößert worden wäre. Bei dem Abwägen von (I) handelt es sich um 66,6 g Lösung; zur Erhöhung des Wassergehaltes um 2,1 ‰ wären ungefähr 1,3 g Wasser notwendig. Die 2,6 Gramm essigsauren Kalis, welche in der vorher besprochenen Weise getrocknet worden waren, müßten also 1,3 g Wasser enthalten, wenn durch einen Fehler nach dieser Seite erklärt werden sollte, weshalb sich 7,34 und nicht 5,34 für l_{20} ergibt. Dies ist aber nicht möglich. Es besteht also für die zweite Versuchsreihe die Thatsache, daß bei der Verdünnung der Prozentsatz ein geringeres Gefälle zeigt als die Leitfähigkeit. Hiernach erscheint es ausgeschlossen, das vorliegende eigentümliche Verhalten der molekularen Leitfähigkeit durch einen Fehler beim Trocknen der Substanz zu erklären.

In der ersten Versuchsreihe hatte sich für

$$\rho = 4,03 \text{ ‰} \quad l_{20} = 5,00$$

ergeben, in der zweiten dagegen für

$$\beta = 3,91\% \quad L_{20} = 7,34.$$

Der bedeutend größere Wert der Leitfähigkeit bei dem geringeren Prozentgehalte erklärt sich durch den größeren Wassergehalt der zweiten Essigsäure. Nach dem Vorhergehenden würde eine Zunahme derselben um 1,2% die Leitfähigkeit von 5,34 auf 7,34 steigen lassen; diese angenäherte Schätzung trifft mit den wirklichen Werten $L_{20} = 5,00$ und $L_{20} = 7,34$ ziemlich zusammen, während der Unterschied im Gehalt beider Essigsäuren gerade 1,2% ausmacht.

Bei jeder der vorstehenden Lösungen veranlaßt der erste Tropfen Wasser fast dieselbe Vermehrung der Leitfähigkeit als der zweite. Vergleichen wir beide Lösungen unter einander, so bewirken bei der ersten die beiden Tropfen eine Erhöhung der Leitfähigkeit um ungefähr 15%, bei der zweiten eine solche um 20%; bei der reinen Essigsäure trat, wie hier im voraus erwähnt sei, eine Erhöhung von 32% ein. Wir können daher sagen: Mit zunehmender Konzentration der Salzlösung bewirkt derselbe Zusatz von Wasser eine geringere prozentuale Zunahme der Leitfähigkeit.

Aus den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe folgt also, daß die molekulare Leitfähigkeit einer Lösung von essigsaurem Kali in Essigsäure von der Molekülzahl 0,441 an abnimmt, in der Nähe von 0,0441 ein Minimum erreicht, um dann wieder anzuwachsen, ohne sich einem Endwerte zu nähern. Vergleichen wir den letzten größten Wert (14,5 bei 18°C.) mit dem Endwerte, den die molekulare Leitfähigkeit des essigsauren Kalis in wässriger Lösung erreicht (940) bei 18°C., so ist jener ungefähr 60mal so klein als dieser. Ähnlich tief liegt der Wert, den Cattaneo bei dem einzigen Versuche, den er über die Leitfähigkeit eines Salzes in Essigsäure anstellte, erhielt. Die Säure zeigte eine Leitfähigkeit von $0,00118 \cdot 10^{-8}$. Es ergab sich für eine Lösung von HgJ_2 bei der Molekülzahl $m = 0,00131$ die molekulare Leitfähigkeit $\lambda = 0,176 \cdot 10^{-8}$.

Die Essigsäure ionisiert also das gelöste Salz sehr schwach.

Der auffällige Umstand, daß die molekulare Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung abnimmt, ist nur in sehr vereinzelt Fällen beobachtet worden. So hat Konowaloff (Journ. d. russ. Ges. 24 (1) und 25 (2), Beibl. zu Wied. Ann. 17, p. 946, 1893) über die Leitfähigkeit von Lösungen wasserfreier Amine und wasserfreier Säuren gearbeitet; er folgert u. a. aus seinen Ergebnissen: „Auch bei Lösungen geringer Konzentration des Anilin und Dimethylanilin nehmen ebenso wie bei den Lösungen von Essigsäure in Anilin und Dimethylanilin die spezifischen Leitvermögen schneller ab als die Konzentrationen des in geringer Menge vorhandenen Stoffs“.

Auch bei ätherischen Lösungen hat Cattaneo (Atti della R. Accademia di Torino 28, p. 625, 1892/93) teilweise ein ähnliches Verhalten der molekularen Leitfähigkeit beobachtet. Ich stelle aus seinen Versuchen folgende kleine Tabelle zusammen:

$\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$		Hg Cl_2		H Cl	
m_{18}	$\lambda_{18} \cdot 10^8$	m_{18}	$\lambda_{18} \cdot 10^8$	m_0	$k_0 \cdot 10^{10}$
0,0407	1,35	0,345	0,000553	1,407	0,781
0,0284	0,926	0,264	0,000405	1,064	0,513
0,0079	0,861	0,180	0,000388	0,631	0,265
0,0042	0,897			0,439	0,234
0,0006	0,390			0,314	0,287

Im allgemeinen ist bei den drei angeführten Körpern ein Sinken von λ mit der Abnahme von m verbunden. Doch ist zu beachten, daß die Zahlen der dritten und vor allem der zweiten Reihe sehr klein sind, eventuelle Spuren von Wasser können von außerordentlichem Einflusse sein; in der dritten Reihe handelt es sich außerdem um ein gelöstes Gas, sodafs sekundäre Erscheinungen an den Elektroden nicht ausgeschlossen sind.

In den angeführten Fällen zeigt sich eine Abnahme der molekularen Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung, doch ein so scharf ausgeprägtes Minimum wie bei essigsaurem Kali in Essigsäure tritt auch hier nicht hervor.

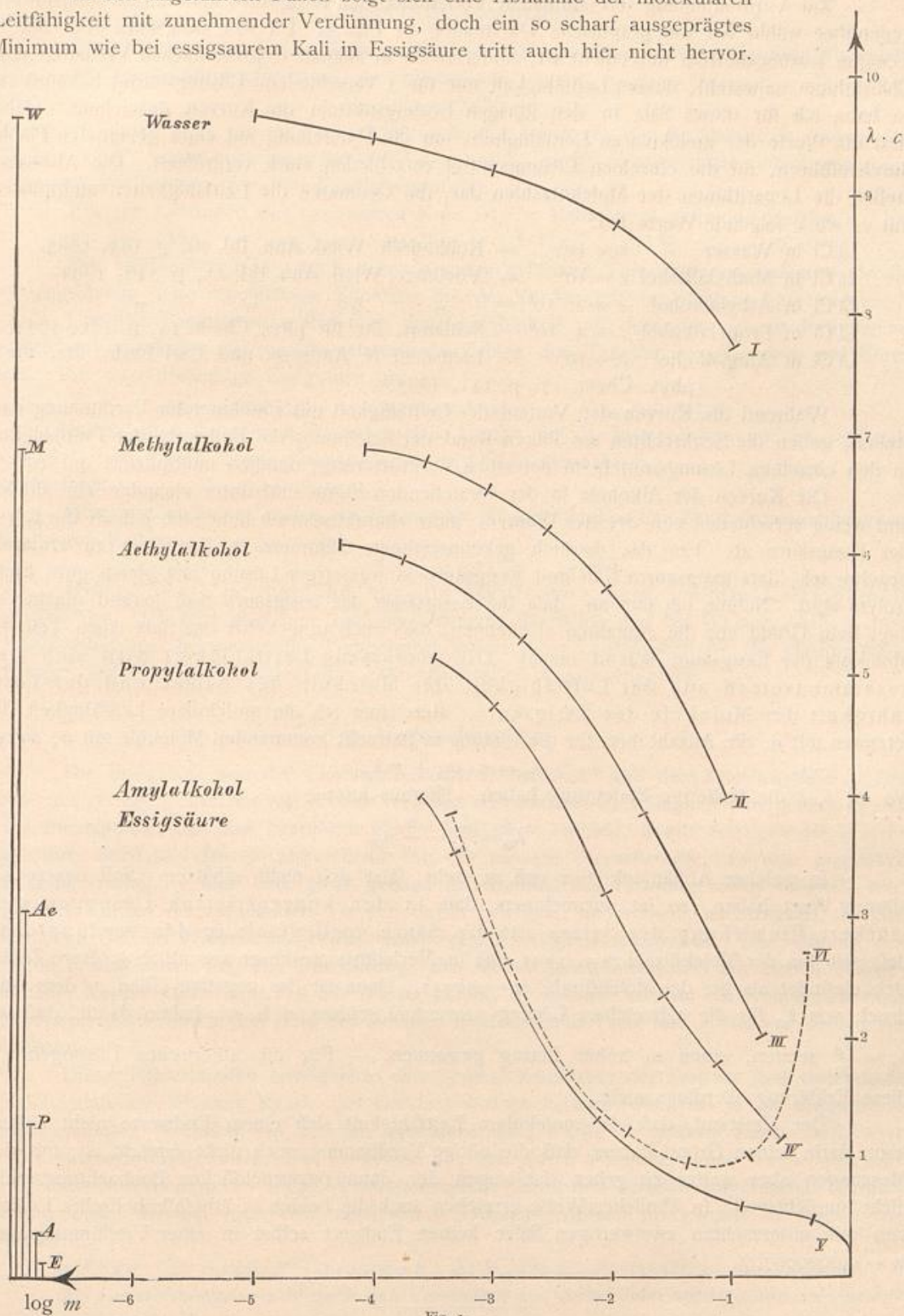


Fig. 2.

Zur Verdeutlichung des anomalen Verhaltens der Essigsäure anderen Lösungsmitteln gegenüber wähle ich die graphische Darstellung in Fig. 2. Da das essigsaure Kali nur in wenigen Lösungsmitteln untersucht ist, andererseits in seinem elektrolytischen Verhalten dem Chlorlithium nahesteht, dessen Leitfähigkeit mir für 5 verschiedene Lösungsmittel bekannt ist, so habe ich für dieses Salz in den übrigen Lösungsmitteln die Kurven gezeichnet. Dabei sind die Werte der molekularen Leitfähigkeit, um die Darstellung auf einer geeigneten Fläche durchzuführen, für die einzelnen Lösungsmittel verschieden stark vergrößert. Die Abscissen stellen die Logarithmen der Moleküllzahlen dar, die Ordinaten die Leitfähigkeiten multipliziert mit c , wo c folgende Werte hat:

Li Cl in Wasser	$c = 10^6$	— Kohlrausch, Wied. Ann. Bd. 26, p. 195, 1885.
Li Cl in Methylalkohol	$c = 10^6$	— Voellmer, Wied. Ann. Bd. 25, p. 348, 1894.
Li Cl in Äthylalkohol	$c = 2 \cdot 10^6$	— " " " " " "
Li Cl in Propylalkohol	$c = 4 \cdot 10^6$	— Schlamp, Zts. für phys. Chem. 14, p. 281, 1894.
Li Cl in Amylalkohol	$c = 10^7$	— Lancelot N. Andrews und Carl Ende, Zts. für phys. Chem. 17, p. 141, 1895.

Während die Kurven den Verlauf der Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung darstellen, geben die Senkrechten am linken Rand der Zeichnung die Endwerte der Leitfähigkeit in den einzelnen Lösungsmitteln in derselben Vergrößerung, nämlich multipliziert mit 10^6 .

Die Kurven der Alkohole in der vorstehenden Figur sind unter einander sehr ähnlich und wenig verschieden von der des Wassers; ganz charakteristisch hebt sich jedoch die Kurve der Essigsäure ab. Um das deutlich gekennzeichnete Minimum in derselben zu erklären, beachte ich, daß essigsaures Kali und Essigsäure in wässriger Lösung fast gleich gute Elektrolyte sind. Nehme ich nun an, daß die Essigsäure das essigsaure Kali leitend macht, so liegt kein Grund vor die Annahme abzulehnen, daß auch umgekehrt das Salz einen Teil der Moleküle der Essigsäure leitend macht. Die gemessene Leitfähigkeit wird sich also zusammensetzen aus der Leitfähigkeit der Moleküle des Salzes und der Leitfähigkeit der Moleküle der Essigsäure. Bezeichne ich die molekulare Leitfähigkeit der letzteren mit μ , die Anzahl ihrer für die Leitung in Betracht kommenden Moleküle mit n , so ist:

$$l_{20} = n \cdot \mu_{20} + m \lambda_{20},$$

wo m , l , λ die bisherige Bedeutung haben. Hieraus folgt

$$\lambda_{20} = \frac{l_{20}}{m} - \frac{n}{m} \mu_{20}.$$

In welcher Abhängigkeit n von m steht, läßt sich nicht schätzen. Soll unsere Erklärung Wert haben, so ist anzunehmen, daß in den konzentrierten Lösungen eine stärkere Einwirkung des Salzes auf die Säure vorliegt als in den verdünnteren, daß also bei der Moleküllzahl $m = 0,441$ eine im Verhältnis zu dieser wesentlich größere Zahl n sich einfindet als bei der Moleküllzahl $m = 0,0441$. Dann ist das negative Glied in dem Ausdruck von λ_{20} für die salzreichere Lösung prozentual größer, d. h. wir haben damit, daß wir $\lambda_{20} = \frac{l_{20}}{m}$ setzten, einen zu hohen Betrag gewonnen. — Für die ätherischen Lösungen gilt diese Erklärung allerdings nicht.

Der Umstand, daß die molekulare Leitfähigkeit sich einem Endwerte nicht nähert, kann darin seinen Grund haben, daß die nötige Verdünnung noch nicht erreicht ist; mit den Messungen aber weiter zu gehen, ist wegen der dann unvermeidlichen Beobachtungsfehler nicht aussichtsvoll. In ähnlicher Weise erreichen auch die beiden in äthylalkoholischer Lösung von mir untersuchten zweiwertigen Salze keinen Endwert selbst in einer Verdünnung von $m = 0,0000097$.

Temperaturkoeffizient.

Berechnen wir aus den im Anfang für die Leitfähigkeit der reinen Essigsäure gegebenen Zahlen den Temperaturkoeffizienten, so ergibt sich

$$\Delta = 2,74 \%$$

Kohlrausch (Pogg. Ann. 159, p. 240, 1876) findet für Lösungen der Essigsäure in Wasser bei 5% $\Delta = 1,63 \%$, dann ansteigend bei 80% $\Delta = 2,10 \%$, sodaß Wasserzusatz zum Eisessig den Temperaturkoeffizienten mehr und mehr erniedrigt.

Für die Lösungen des essigsauren Kalis ist der Reihe nach gefunden worden

$$\Delta = 2,86 \% \quad 2,95 \% \quad 3,45 \% \quad 3,28 \% \quad 3,48 \% \quad 3,30 \%$$

Die verdünnten Lösungen besitzen einen größeren Temperaturkoeffizienten als die Ausgangslösung, eine regelmäßige Zunahme mit der Verdünnung ist nicht zu konstatieren.

Um den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit mit dem der inneren Reibung zu vergleichen, entnehme ich für die letztere die Zahlen den Tabellen von Landolt und Börnstein. Für 99,6-prozentige Essigsäure ist:

$$\eta_{20} = 0,01455, \quad \eta_{40} = 0,01035, \quad \eta_{60} = 0,00797.$$

Stelle ich η durch eine Formel zweiten Grades für das Intervall von 20° bis 60° dar, so wird:

$$\eta = 0,02058 - 0,000347 t + 0,00000228 t^2,$$

woraus folgt

$$\eta_{20} = 0,0131.$$

Berechne ich aus η_{20} und η_{20} analog wie für die Leitfähigkeit den Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung, so ergibt sich

$$\Delta(\eta)_{20} = 1,75 \%$$

Dieser Wert ist beinahe nur die Hälfte von dem für die Leitfähigkeit gefundenen. Es liegt also hier ein ganz anderes Verhalten wie bei Wasser, Äthyl- und Methylalkohol vor, bei denen der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit für die verdünnten Lösungen mit dem der Zähigkeit des Lösungsmittels fast zusammenfällt.

3. Versuchsreihe.

Die Essigsäure von der Leitfähigkeit 0,0197 bei 19,1° und dem Prozentgehalt 98,708 wurde mit geringen Zusätzen von Wasser versehen und auf ihre Leitfähigkeit untersucht. In das Widerstandsgefäß, das eine bestimmte Menge Essigsäure enthielt, wurde tropfenweise Wasser eingeführt, doch so, daß — abweichend von der zweiten Versuchsreihe, wo eine ungefähre Schätzung vorlag — hier eine ganz genaue Ermittlung des Prozentgehaltes möglich war. Einerseits wurden die abfallenden Tropfen direkt gewogen, andererseits nachträglich die Gesamtmenge der im Widerstandsgefäße enthaltenen Flüssigkeit festgestellt. Die Wägung der Tropfen gelang durch folgende Einrichtung: Ein kleines Glasstöpselgefäß mit außen übergeschliffener Kappe wurde zum Teil mit Wasser gefüllt, in dasselbe tauchte ein schmaler Streifen Filtrierpapier, der durch den Hals des Gefäßes hindurchgeführt war und 2 mm aus demselben hervorragte.

Dieser Papierstreifen ermöglichte eine genaue Auslösung der Tropfen und verhinderte zugleich, daß am äußeren Rande des Gefäßes Wasser herunterfloß, was ja im allgemeinen leicht geschieht. Nachdem ein Tropfen abgefallen war, wurde die äußere Kappe aufgesetzt — der innere Stöpsel wurde nicht verwendet —, und durch Differenzwägung wurde nunmehr eine genaue Bestimmung des in das Widerstandsgefäß durch den Tropfen eingeführten Wassers vorgenommen. Es war nach den einzelnen 6 Tropfen jedesmal im ganzen an Wasser zugebracht:

- 1) 0,0684 g 2) 0,1342 g 3) 0,2020 g 4) 0,2672 g 5) 0,3310 g 6) 0,3960 g.

Als Gesamtmenge wurde nach den Versuchen aus dem Widerstandsgefäße an Flüssigkeit ausgegossen:

$$13,916 \text{ g.}$$

Um den Rest zu bestimmen, der durch Adhäsion zurückblieb, wurde das Widerstandsgefäß gereinigt und getrocknet; darauf wurde eine gewogene Menge Essigsäure eingefüllt und wieder zurückgegossen, der auftretende Gewichtsverlust gab die Menge der im Widerstandsgefäß haftenden Flüssigkeit an. Dieselbe wurde einmal gleich 0,150, ein zweites Mal 0,142, im Mittel gleich 0,146 g gefunden.

Sonach war die Gesamtmenge 14,062 g, mit deren Hilfe der Prozentsatz des Wassergehaltes berechnet wurde. Die Versuche ergaben im Gefäß I bei der Temperatur 19,1° C.

Tropfenzahl . . .	0	1	2	3	4	5	6
Wassergehalt in % .	1,292	1,787	2,255	2,733	3,188	3,629	4,075
Widerstand . . .	75280	54740	42970	35110	29780	25980	23090
Leitfähigkeit . . .	0,0197	0,02706	0,03447	0,04220	0,04973	0,05701	0,06416

Nach dem Vorstehenden wächst die Leitfähigkeit ziemlich proportional dem Wassergehalte. Berechnen wir aus den ersten drei Gruppen die Leitfähigkeit als Funktion zweiten Grades von dem Prozentgehalt an Wasser, so finden wir

$$l = 0,002757 + 0,01184 \cdot p + 0,0009852 p^2.$$

Der Ausdruck besagt, daß für $p = 0$ $l = 0,00276$ sein würde; hieraus zu folgern, daß die wasserfreie Essigsäure eine Leitfähigkeit von 0,00276 hat, erscheint nicht angängig. Einerseits erstreckt sich die Extrapolation über ein nicht unbedeutendes Intervall — von 1,3 % bis 0 % —, andererseits treten bei der Berechnung der Konstanten in der Formel für l Differenzen auf, für die ein geringerer Fehler in der Bestimmung der Leitfähigkeit schwer ins Gewicht fällt: derartige Beobachtungsungenauigkeiten sind aber für solch kleine Leitfähigkeiten nicht ganz zu umgehen.

Jedenfalls läßt sich aus dem Vorstehenden soviel schließen, daß die Essigsäure, deren Leitfähigkeit Kohlrausch gleich 0,0004 bestimmte, ein vorzüglich wasserfreies Präparat war, nicht aber noch einen Wassergehalt von 0,3 % besaß.

Ich setze daher für $p = 0$ $l = 0,0004$ und finde dann unter Benutzung der beiden ersten Reihen (0) und (1) meiner Beobachtungen

$$l = 0,0004 + 0,01498 p - 0,0000368 p^2.$$

Dieser Ausdruck würde die Leitfähigkeit für einen Wassergehalt von 0 % bis 1,8 % darstellen. Setze ich $p = 0,1$, so folgt $l = 0,0019$. Sonach enthielt die Essigsäure der ersten Versuchsreihe noch rund $\frac{1}{10}$ % Wasser; für $\frac{2}{10}$ % würde die Leitfähigkeit sich schon gleich 0,034 ergeben.

Sieht man in den 7 Gruppen die Prozentgehalte an Wasser als Abscissen, die Leitfähigkeiten als Ordinaten an, so ergibt sich eine schwach gekrümmte Kurve, die von der geraden Linie auch bei größerer Zeichnung kaum abweicht; durch Rechnung erkennt man, daß dieselbe zuerst die konvexe, dann die konkave Seite der p -Achse zukehrt. W. C. Dampier Whetam (Phil. Magazin 44, p. 1, 1897) hat mit konzentrierter Essigsäure beginnend Mischungen derselben mit Wasser auf die elektrische Leitfähigkeit untersucht. Zwecks Vergleichs mit meinen Ergebnissen habe ich nach seinen Angaben:

Ba Cl₂ Lösung 0,01 normal — 131 Ohm

0,001 „ — 1132 „

unter Benutzung der Zahlen von Kohlrausch (Wied. Ann. 26, p. 165)

0,01 normal — $l = 10,06 \cdot 10^{-8}$

0,001 „ — $l = 1,092 \cdot 10^{-8}$

die Kapazität des Gefäßes und aus den angeführten Widerständen die spezifischen Leitfähigkeiten berechnet — die von ihm in absolutem Maße gegebenen Leitfähigkeiten in spezifische umzurechnen ist mir weder unter Zugrundelegung von 1 Ohm = 1,06 S.E. noch von 1 Ohm =

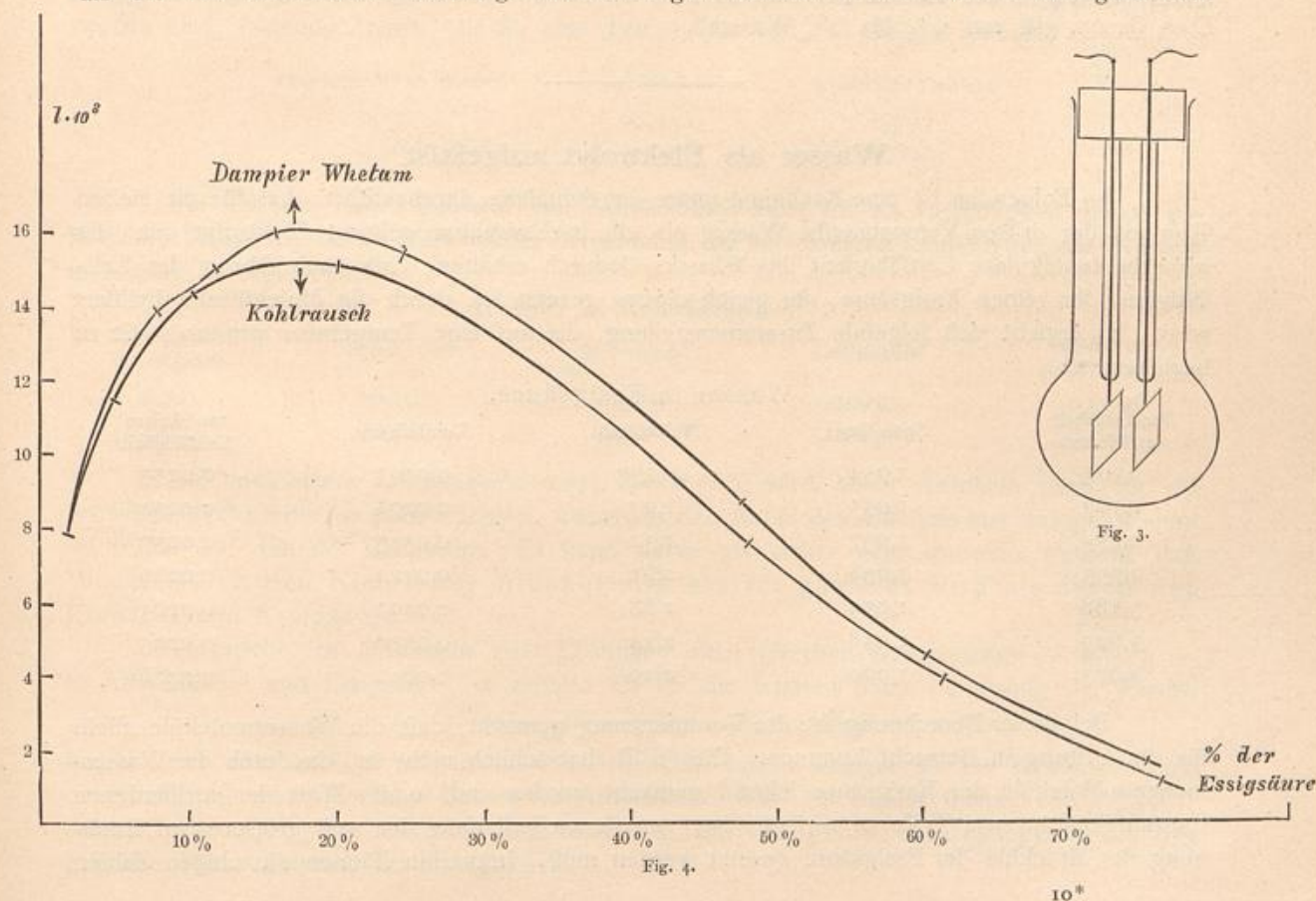
1,063 S. E. gelungen. Die Kapazität ergab sich aus dem zuerst angeführten Werte — 1132 muß ein Druckfehler sein — gleich $1397 \cdot 10^{-8}$ auf Hg^0 bezogen. Danach würde sein:

Von Whetam gegeben Prozentgehalt an Wasser	Widerstand	nach seinen Angaben berechnet $l_{18} \cdot 10^8$ auf Hg^0 bez.
0	100 000 Ohm	0,0132
2,15	45 000 „	0,0293
4,22	24 000 „	0,0549

Zunächst zeigt $l_{18} \cdot 10^8 = 0,0132$ auf Grund der Leitfähigkeit nach Kohlrausch, Cattaneo und mir, daß die Essigsäure noch eine merkliche Menge Wasser enthält, der Prozentsatz des letzteren also nicht gleich 0 zu setzen ist. Doch auch, wenn ich den anfänglichen Wassergehalt schätzungsweise in Rechnung ziehe, sind die Abweichungen der obigen Tabelle meinen Zahlen gegenüber bedeutend. Ich habe daher für drei von Whetam untersuchte Mischungen aus je drei eingrenzenden Beobachtungen von Kohlrausch die entsprechenden Werte berechnet und erhalten:

Prozente der Essigsäure auf 100 Teile der Gesamtlösung	$l_{18} \cdot 10^8$ n. Kohlrausch	$l_{18} \cdot 10^8$ n. Whetam
75,17	1,34	1,61
47,59	7,66	8,67
1,94	8,10	7,84

Die Zahlen von Whetam sind also einmal ziemlich 20% größer, einmal 4% kleiner als die von Kohlrausch. Derartige Abweichungen können in den Worten des genannten



Herrn: „As the object of the investigation was merely to test the general behaviour of the mixtures, no great accuracy was sought, and a simple form of apparatus was sufficient“, ihre Erklärung kaum finden. Ich habe daher das Meßverfahren noch einmal durchgesehen und bemerkt, daß die Form des Widerstandsgefäßes, das in Fig. 3 abgebildet ist, wenig empfehlenswert und die Art, wie es verwendet wurde, unstatthaft ist, wenn nur einigermaßen genaue Resultate erzielt werden sollen.

Die Kapazität des Gefäßes ist verschieden je nach der Höhe, bis zu welcher es gefüllt ist; sie nimmt ab, wenn der Inhalt an Flüssigkeit zunimmt. Derartige Widerstandsgefäße sind daher bei vergleichenden Messungen stets bis zu einer bestimmten Marke zu füllen oder auf Ausguß zu graduieren. Whetam ist aber nach seiner Angabe: „The acid sold as pure was placed in cell Nr. 2 and weighed . . . successive quantities of water were then added“, so vorgegangen, daß er bei verschiedenen Füllungen gemessen hat. Die Zuverlässigkeit der Beobachtungen verdeutlicht die graphische Darstellung in Fig. 4, in welcher die Abscisse den Prozentgehalt an Essigsäure, die Ordinate die Leitfähigkeit auf Hg^0 bezogen und mit 10^8 multipliziert darstellt.

Die Kurve zeigt in sich einige Unregelmäßigkeiten und wesentliche Abweichungen gegenüber derjenigen, die nach Angaben von Kohlrausch gezeichnet wurde. Ich glaube daher von den Werten Whetams absehen zu können und halte die von mir für geringe Zusätze von Wasser zu Essigsäure gemachten Beobachtungen fest, nach denen bis zu 4 % die Leitfähigkeit ziemlich proportional dem Wassergehalte wächst.

Ähnlich liegt die Sache bei der Ameisensäure. Novak (Phil. Mag. 44, p. 10, 1897) hat eine eingehende Untersuchung über dieselbe veröffentlicht und kommt u. a. zu dem Schluss: „Das Ansteigen der Leitfähigkeit ist proportional der Vermehrung des zugefügten Wassers. Dies Gesetz gilt von 1 % bis 6 % Wasser“.

Wasser als Elektrolyt aufgefaßt.

Im Folgenden ist eine Rechnung unter der Annahme durchgeführt, daß für die sieben Gruppen der dritten Versuchsreihe Wasser als ein in Essigsäure gelöster Elektrolyt gilt. Es wird die molekulare Leitfähigkeit des Wassers dadurch erhalten, daß nach Abzug der Leitfähigkeit der reinen Essigsäure, die gleich 0,0004 gesetzt ist, durch die Molekühlzahl dividiert wird. Es ergibt sich folgende Zusammenstellung, die auf eine Temperatur von $19,1^\circ C$. zu beziehen ist:

Wasser in Essigsäure.

Prozentgehalt des Wassers	Spez. Gew.	Molekühlzahl	Leitfähigkeit	molekulare Leitfähigkeit
1,292	1,054	0,757	0,0197	0,0255
1,787	1,055	1,05	0,0271	0,0254
2,255	1,057	1,32	0,0345	0,0257
2,733	1,058	1,61	0,0422	0,0260
3,188	1,059	1,88	0,0497	0,0263
3,629	1,058	2,14	0,0570	0,0265
4,075	1,060	2,40	0,0642	0,0266

Bei dieser Berechnung ist die Voraussetzung gemacht, daß die Wassermoleküle allein für die Leitung in Betracht kommen. Dies trifft thatsächlich nicht zu, da durch die Wassermengen Moleküle der Essigsäure leitend gemacht werden und so der Wert der vorhandenen Leitfähigkeit in zwei Teile zu zerlegen ist, von denen jedenfalls der weit größere auf Rechnung der Moleküle der Essigsäure gesetzt werden muß. Immerhin können die obigen Zahlen

als Maximalgrenze betrachtet werden und in diesem Sinne eine Vergleichung zulassen. Da bis zum Gehalte 0 die Leitfähigkeit sich fast als lineare Funktion des Prozentsatzes darstellt, wie aus den an die dritte Versuchsreihe angeschlossenen Erörterungen hervorgeht, so wird die bei der Molekühlzahl 0,757 erhaltene Zahl 0,0255 der molekularen Leitfähigkeit sich nicht wesentlich ändern, wenn die Verdünnung unendlich groß wird.

Stellen wir nach Kohlrausch (Wied. Ann. 26, p. 197, 1885) diesem Verhalten des Wassers in Essigsäure die molekulare Leitfähigkeit der Essigsäure in Wasser gegenüber, so ist bei 0,5 in H_2O gelösten Molekülen Essigsäure die molekulare Leitfähigkeit 19, um dann bei sehr großer Verdünnung bis 1304 anzusteigen.

Die Zahl 0,0255 ist in Vergleich zu 1304 äußerst klein, so daß der Schluss berechtigt erscheint, daß bei den Mischungen von Wasser und Essigsäure in der Hauptsache die Moleküle der letzteren die Leitung vermitteln, während sich Wasser nur mit sehr geringer Wirkung als Elektrolyt bethätigt.

Entnehmen wir weiter einer früheren Zusammenstellung die molekulare Leitfähigkeit des essigsauren Kalis in Essigsäure, so beträgt der Wert derselben für die stärkste Verdünnung ungefähr 15, ist also ungefähr 600 mal so groß als die obere Grenze 0,0255, an welche die molekulare Leitfähigkeit des Wassers in Essigsäure herankommen kann. Hiernach wird vermutlich bei der elektrolytischen Leitung einer Lösung von essigsaurem Kali in Wasser auf das letztere nur ein verschwindender Anteil entfallen.

Wie wir im Vorstehenden Wasser als einen in Essigsäure gelösten Elektrolyten betrachteten, so können wir auch andere Flüssigkeiten als Lösungsmittel ansehen und einer ähnlichen Rechnung unterwerfen. Ich entnehme zunächst einer Arbeit von E. Pfeiffer (Wied. Ann. 25, p. 240, 1885), in welcher Gemische von Wasser und Äthylalkohol auf ihre Leitfähigkeit geprüft worden sind, folgende Zahlen, die für eine Temperatur von 15° Geltung haben.

Prozentgehalt an Wasser	Leitfähigkeit	spezifisches Gewicht
0,72	0,0241	0,797
4,06	0,0258	0,806

Für ein sehr reines Präparat von Äthylalkohol habe ich als Leitfähigkeit 0,0006 gefunden. Bringe ich diesen Wert bei der Berechnung der molekularen Leitfähigkeit des Wassers in Abzug, so ergibt sich:

Wasser in Äthylalkohol.

Prozentgehalt des Wassers	Spezif. Gew.	Molekühlzahl	Leitfähigkeit	molekulare Leitfähigkeit
0,72	0,797	0,319	0,0241	0,074
4,06	0,806	1,82	0,0258	0,014

Die molekulare Leitfähigkeit 0,074 für 0,72% wird allem Anschein nach für die größeren Veränderungen noch wachsen, wobei auf den Anteil des Alkohols hier weniger kommt als früher auf den der Essigsäure. Es kann daher als sicher ausgesprochen werden, daß Wasser durch den Nichtleiter Alkohol viel aktiver gemacht wird als durch den Elektrolyten Essigsäure.

Vergleiche ich außerdem zwei Lösungen einer gleichen Wassermenge — 0,72% — in Äthylalkohol und Essigsäure, so erhalte ich für die letztere unter Benutzung der Formel

$$l_{19,1} = 0,0004 + 0,01498 p - 0,0000368 p^2$$

$l_{19,1} = 0,011$ oder auf 15° umgerechnet 0,010. Dies macht weniger als die Hälfte der Zahl 0,0241 für die 0,72 prozentige Lösung in Äthylalkohol aus. Es ergibt daher ein Wasserzusatz von 0,72% zu Alkohol eine noch einmal so große Leitfähigkeit als der gleiche Wasserzusatz zu Essigsäure.

Anmerkung. In der citierten Arbeit von E. Pfeiffer findet sich eine merkwürdige Erscheinung bezüglich des Temperaturkoeffizienten von reinem Alkohol. Der Genannte erhält denselben negativ und schließt daraus auf eine metallische Leitung. Dies veranlaßte mich zu einem gelegentlichen Versuche, als ich gerade über sehr reinen Alkohol verfügte. Ein mit dem Alkohol gefülltes Widerstandsgefäß G_1 zeigte — die Brücke ist in 1000 Teile geteilt, die Einstellungszahl wächst mit der Leitfähigkeit —:

1) $x^h 0^m$ bei $14,9^0$ C. die Brückeneinstellung 78 bei einem Widerstand von 100000			
2) $x^h 10^m$ „ $14,9^0$ C. „ 71 „ „			
3) $x^h 20^m$ „ 26^0 C. „ 70 „ „			
4) $x^h 40^m$ „ 19^0 C. „ 60 „ „			
5) $x^h 45^m$ „ 19^0 C. „ 55 „ „			

Das Gefäß G_1 hatte platinirte Elektroden, doch entstand eine ähnliche Reihe in einem Gefäße mit nicht platinirten Elektroden. Aus dem Vergleich der ersten und dritten, sowie der ersten und fünften Ablesung würde ein negativer Temperaturkoeffizient folgen, aus dem Vergleich der dritten und fünften ein positiver. Dies widerspruchsvolle Ergebnis bewog mich, das Gefäß G_1 , nachdem es eine Nacht mit dem Alkohol gestanden hatte, von neuem zu füllen. Es ergab sich — die Kapazität des Gefäßes ist $985 \cdot 10^{-8}$ auf Hg^0 bezogen —

$4^h 30^m$ $T = 14,8^0$ C.	$W = 1120000$ S.E.	$l = 0,000879 \cdot 10^{-8}$
$5^h 25^m$ $T = 33,5^0$ C.	$W = 927000$ S.E.	$l = 0,001063 \cdot 10^{-8}$
$6^h 20^m$ $T = 15,0^0$ C.	$W = 1120000$ S.E.	$l = 0,000879 \cdot 10^{-8}$

Diese Versuchsreihe erscheint sehr zuverlässig, da bei der Umrechnung auf gleiche Temperatur zwischen dem ersten und letzten Versuche nur ein Unterschied von $\frac{1}{5}\%$ auftritt, der für eine Messung derartig großer Widerstände ganz belanglos ist. Es stellt sich scharf heraus, daß der verwendete Alkohol einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt, dessen Größe über 1% ausmacht. Bei den unregelmäßigen Versuchen vom ersten Tage sind also sekundäre Erscheinungen — vielleicht an den Elektroden — als Ursache zu vermuten. Es ist zu beachten, daß der untersuchte Alkohol sehr rein ist und eine Leitfähigkeit aufweist, die noch kleiner ist als diejenige, die Pfeiffer für seinen besten Alkohol ($0,00126 \cdot 10^{-8}$) angiebt. Der Schluß auf eine metallische Leitung sehr reinen Alkohols, soweit er sich auf den negativen Temperaturkoeffizienten stützt, fällt damit.

Zum Schluß gebe ich noch eine Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit des Wassers in Ameisensäure als Lösungsmittel; zu Grunde gelegt sind die Beobachtungen von Novak in der bereits angeführten Arbeit. Die Leitfähigkeiten sind durch Interpolation auf 10^0 C. umgerechnet.

Wasser in Ameisensäure.

Prozentgehalt des Wassers	Spez. Gew.	Molekülzahl	Leitfähigkeit	molekulare Leitfähigkeit
0,58	1,22	0,393	1,285	3,27
1,58		1,07	2,787	2,60
2,44		1,65	3,928	2,38
3,31		2,24	5,113	2,28
4,14		2,81	6,287	2,24

In Ameisensäure würde demnach der obere Grenzwert für die molekulare Leitfähigkeit des Wassers erheblich höher liegen als in Essigsäure und Alkohol.

Zusammenstellung der hauptsächlichsten Ergebnisse.

1. Die Leitfähigkeit einer Lösung des essigsauren Kalis in Essigsäure ist sehr klein gegenüber derjenigen einer Lösung desselben Salzes in Wasser, Äthyl- oder Methylalkohol.
2. Der Gang der Leitfähigkeit bei den ersten Verdünnungen — von $m = 0,4$ bis $m = 0,04$ — macht es wahrscheinlich, daß eine wechselseitige Einwirkung des Salzes und des Lösungsmittels vorliegt, so daß die Moleküle beider an der Leitung teilnehmen.
3. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit der verdünnten Lösungen ist erheblich verschieden von dem Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung der Essigsäure — im Gegensatz zu den Lösungen in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol.
4. Die Leitfähigkeit der Essigsäure wächst durch Zusatz von Wasser von 0% bis 4% ziemlich proportional der Vermehrung des Wassers.
5. Vier Prozent Wasser in Essigsäure gelöst geben eine viel geringere Leitfähigkeit als die gleiche Menge von essigsaurem Kali in Essigsäure.
6. Setzt man bis zu 1% Wasser zu Alkohol oder zu Essigsäure, so ergibt sich für den Alkohol eine größere Leitfähigkeit als für die Essigsäure.

Die Versuche der vorliegenden Arbeit sind im physikalischen Institut der hiesigen Universität ausgeführt. Dem Direktor desselben, Herrn Professor Dr. Dorn, erlaube ich mir an dieser Stelle für sein liebenswürdiges Entgegenkommen meinen ganz ergebensten Dank auszusprechen.

Handwritten text in a narrow column along the left edge of the page, likely a marginal note or a list of items.

Main body of handwritten text, appearing as several paragraphs of cursive script. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through from the reverse side.