

7. Sekundärliteratur

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

Halle (Saale), 1898

2. Versuchsreihe.

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)

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 Widerstandsgefäß 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.

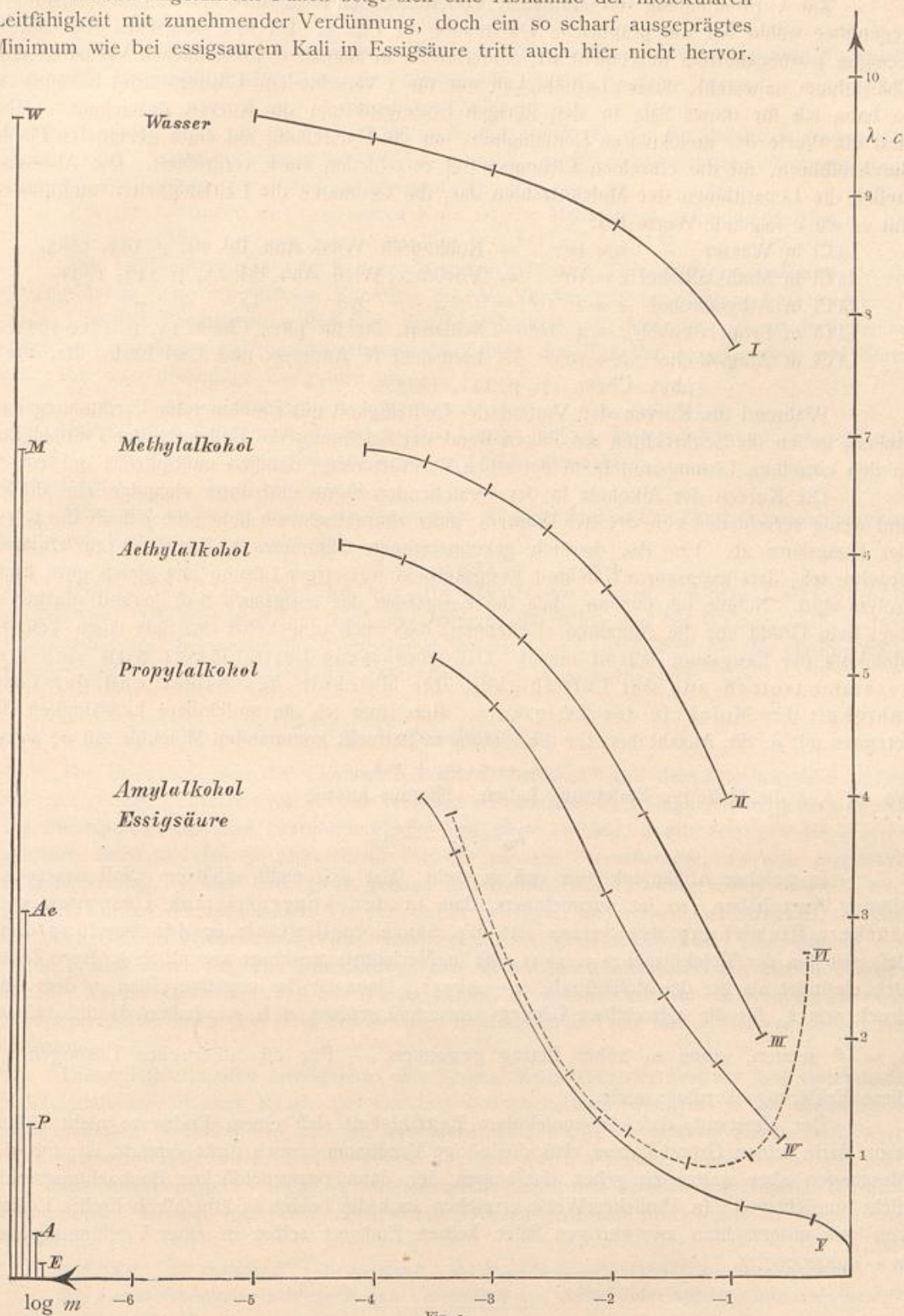
Der auffällige Umstand, daß die molekulare Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung abnimmt, ist nur in sehr vereinzelten Fällen beobachtet worden. So hat Konowaloff (Journ. d. russ. Ges. 24 (1) und 25 (2), Beibl. zu Wied. Ann. 17, p. 946, 1893) über die Leitfähigkeit von Lösungen wasserfreier Amine und 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.



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 $m = 0,0000097$.