

Die Berechnung der Grösse der Molekeln auf Grund der elektrischen Leitungsfähigkeit von Salzlösungen.

Von **Gustav Jäger**.

(Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien).

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Herr **F. Kohlrausch** hat zum Schlusse seiner Abhandlung „Das elektrische Leitungsvermögen der wässrigen Lösungen von den Hydraten und Salzen der leichten Metalle, sowie von Kupfervitriol, Zinkvitriol und Silbersalpeter“¹ einen Weg gebahnt, der es ermöglichen dürfte, uns viele Aufschlüsse über die Eigenschaften der Molekeln zu geben.

Stellen wir uns von einem Elektrolyt eine verdünnte Lösung von cylindrischer Gestalt vor, welche die Einheit des Querschnittes und der Länge besitzt. In dieser Volumeinheit sollen m „elektrochemische Moleküle“ des Elektrolyts gelöst sein. Nach der Richtung der Cylinderaxe wirke die elektromotorische Kraft E ein. Durch diese Kraft mögen die Ionen fortgeschoben werden: das Kation mit der Geschwindigkeit U , das Anion mit der Geschwindigkeit V in entgegengesetzter Richtung. Es sei ε die Menge positiver oder negativer Elektrizität, welche mit jeder Theilmolekel sich fortschiebt. Der Strom, welcher in diesem Falle erzeugt wird, heisst das Leitungsvermögen des betreffenden Stoffes und wird mit k bezeichnet. Dieser Strom ist gleich $\varepsilon(U + V)m$ oder wenn $\varepsilon U = u$, $\varepsilon V = v$ gesetzt wird:

$$k = (u + v)m.$$

$$u + v = \lambda$$

ist dann das spezifische molekulare Leitungsvermögen.

¹ Wied. Ann. VI. S. 1—145, 1879.

$$\frac{v}{u + v} = n$$

ist die Hittorf'sche Wanderungszahl des Anions. Aus diesen Gleichungen folgt:

$$u = (1 - n)\lambda, \quad v = n\lambda.$$

Aus bekanntem λ und n hat Herr F. Kohlrausch die relative Geschwindigkeit der Ionen berechnet.

Die Erscheinungen der Elektrolyse sind verschieden definiert worden, doch müssen wir immer annehmen, dass die Ionen in entgegengesetzter Richtung durch die Lösung wandern, und dass die elektrische Leitungsfähigkeit proportional der Summe der Geschwindigkeiten der Ionen ist, wenn die elektromotorische Kraft constant bleibt. Die Kraft, mit welcher eine Molekel des Ions fortgeschoben wird, sei K . Die Kraft, welche nothwendig ist um eine Molekel des Lösungsmittels mit der Geschwindigkeit Eins vorwärts zu bewegen, sei K_1 . Dann ist die Kraft, welche nothwendig ist um eine Molekel des Lösungsmittels mit der Geschwindigkeit v fortzubewegen, gleich $K_1 v$. Dass dies so sein muss, ergibt folgende Überlegung. Wenn die Molekel des Ions mit einer bestimmten Geschwindigkeit wandert, so begegnet sie in der Zeiteinheit einer bestimmten Anzahl von Molekeln, deren jede eine gewisse Molekularkraft auf die wandernde Molekel ausübt, welche letztere zu überwinden hat. Proportional mit der Geschwindigkeit wächst nun die Zahl der zu passirenden Molekeln, in Folge dessen auch die Summe der zu überwindenden Kräfte, d. h. der Widerstand, den die Molekel auf ihrer Wanderung erleidet, ist proportional ihrer Geschwindigkeit. Der Einfachheit halber wollen wir die Molekeln vorläufig als Kugeln betrachten; ferner sei unsere Lösung so verdünnt, dass die Molekeln des gelösten Körpers auf einander keinen Einfluss ausüben können, so dass wir nur jene Kräfte in Betracht zu ziehen haben, welche die Molekeln des Lösungsmittels auf die wandernden Molekeln der Ionen ausüben.

Es bewege sich eine Molekel vom Radius r in der Richtung ox . Das sie umgebende Medium bestehe aus Molekeln vom Radius ρ , und die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit sei α .

Fassen wir nun eine Molekel ins Auge, die in unmittelbarer Berührung mit der wandernden Molekel steht, so wird dieselbe letzterer auszuweichen suchen und zwar auf dem kürzesten Wege, der ihr zur Verfügung steht. Dieser Weg ist die Verbindungsgerade der beiden Mittelpunkte der Molekeln. Ist der Winkel, den dieselbe mit ox einschliesst, gleich φ , die Geschwindigkeit der wandernden Molekel v , so wird der Molekel des Lösungsmittels die Geschwindigkeit $v \cos \varphi$ ertheilt, wobei sie einen Widerstand gleich $K_1 v \cos \varphi$ darbietet. Setzen wir

$$r + \rho = R,$$

so bleibt das Resultat der Rechnung dasselbe, wenn wir annehmen, die wandernde Molekel habe den Radius R , während die übrigen auf Punkte zusammenschrumpfen, natürlich so, dass die Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit und die Grösse der Molekularkräfte dieselbe bleibt. Da wir annehmen, dass in der Volumeinheit a Molekeln enthalten sind, so gehen auf die Flächeneinheit $\sqrt[3]{a^2}$. Die Anzahl der Molekeln, welche die wandernde Molekel constant vor sich herzuschieben hat, ist daher gleich

$$2\pi R^2 \sqrt[3]{a^2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \varphi d\varphi,$$

und der Widerstand, den sie dabei zu überwinden hat, ist gleich

$$\begin{aligned} 2\pi R^2 \sqrt[3]{a^2} K_1 v \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \varphi \cos \varphi d\varphi &= 2\pi R^2 \sqrt[3]{a^2} K_1 v \left[\frac{\sin^2 \varphi}{2} \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \\ &= \pi R^2 \sqrt[3]{a^2} K_1 v. \end{aligned}$$

Es muss also die Kraft, welche der Molekel die Geschwindigkeit v ertheilen soll, gleich sein

$$K = \pi R^2 \sqrt[3]{a^2} K_1 v.$$

Daraus folgt

$$v = \frac{K}{\pi R^2 \sqrt[3]{a^2} K_1}.$$

Da wir nur sehr verdünnte Lösungen in Betracht ziehen, so können wir a für dasselbe Lösungsmittel als constant annehmen, desgleichen K_1 . K bleibt ebenfalls constant, wenn die elektromotorische Kraft constant ist. Fassen wir daher unter C sämtliche Constanten zusammen, so erhalten wir

$$v = \frac{C}{R^2} = \frac{C}{(r + \rho)^2}.$$

Für ein zweites Jon werden wir erhalten

$$v' = \frac{C}{(r' + \rho)^2}.$$

Daraus folgt dann

$$\frac{v}{v'} = \frac{(r' + \rho)^2}{(r + \rho)^2}.$$

Der Quotient $\frac{v}{v'}$ bleibt derselbe, ob wir die absoluten oder die relativen Geschwindigkeiten der Ionen nehmen.

Aus der letzten Formel lässt sich r darstellen. Es ist nämlich

$$r = (r' + \rho) \sqrt{\frac{v'}{v}} - \rho.$$

Gesetzt nun, wir wüssten die Grössen r' , ρ , v' und v , so könnten wir auf leichte Weise r berechnen.

Folgende Tabelle enthält die von Herrn F. Kohlrausch berechneten relativen Geschwindigkeiten.¹

H	$\frac{1}{2}\text{H}_2$	J	Br	CN	Cl	K	NH_4	NO_3	ClO_3	$\frac{1}{2}\text{K}_2$	$\frac{1}{2}\text{SO}_4$	Ag
278	166	53	53	50	49	48	47	46	40	40	40	40
$\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2$	$\frac{1}{2}\text{CO}_3$	$\frac{1}{2}\text{Ag}_2$	Na	F	$\frac{1}{2}\text{Ba}$	$\frac{1}{2}\text{Cu}$	$\frac{1}{2}\text{Sr}$	$\frac{1}{2}\text{Ca}$	$\frac{1}{2}\text{Mg}$			
37	36	32	31	30	29	29	28	26	23			
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\frac{1}{2}\text{Na}_2$	$\frac{1}{2}\text{SO}_3^*$	Li	$\frac{1}{2}\text{Zn}$	$\frac{1}{2}\text{Mg}^*$	$\frac{1}{2}\text{Zn}^*$	$\frac{1}{2}\text{Cu}^*$	$\frac{1}{2}\text{Li}_2$				
23	22	22	21	20	14	12	12	11				

Die mit * bezeichneten Werthe ergaben sich aus den Sulfaten von Mg, Zn und Cu.

Für die Radien der Molekeln haben wir schon mehrfache Bestimmungen. Um die Zahlen in üblicher Form anführen zu

¹ Wied. Ann. VI, S. 183, 1879.

können, will ich in obiger Formel für die Radien der Molekeln die entsprechenden Durchmesser einsetzen. Ich erhalte dann die Formel

$$d = (d + \delta) \sqrt{\frac{v'}{v}} - \delta.$$

Die früher angeführten relativen Geschwindigkeiten beziehen sich auf Wasser als Lösungsmittel. Wir müssen daher für δ den Durchmesser der Wassermolekel setzen. Herr O. E. Meyer ¹ gibt für die Grösse des Durchmessers einer Wassermolekel den nach Herrn Prof. Loschmidt's Methode aus dem Condensationscoefficienten berechneten Werth $44 \cdot 10^{-9}$ Ctm. an. Leider sind nur noch zwei Gase vorhanden, deren relative Geschwindigkeiten wir kennen, und deren Molekulardurchmesser auf gleiche Weise wie der des Wassers bestimmt wurde. Dieselben sind Cyan mit dem Durchmesser $96 \cdot 10^{-9}$ Ctm. und der Geschwindigkeit 50, ferner Chlor mit dem Durchmesser $96 \cdot 10^{-9}$ Ctm. und der Geschwindigkeit 49.

Nehmen wir die Werthe für Wasser und Chlor als jene gegebenen Grössen an, aus welchen wir alle anderen berechnen, so ist $d' = 96$, $\delta = 44$, $v' = 49$. Setzen wir diese Grössen in unsere Formel ein, so erhalten wir für den Durchmesser einer beliebigen Molekel

$$d = \sqrt{\frac{960400}{v}} - 44$$

ausgedrückt in 10^{-9} Ctm. Berechnen wir nach dieser Formel den Molekulardurchmesser der uns zu Gebote stehenden Substanzen, so erhalten wir folgende Tabelle, in der die Molekulardurchmesser vom kleinsten aufsteigend der Reihe nach angeordnet sind.

H	$\frac{1}{2}\text{H}_2$	J	Br	CN	Cl	K	NH ₃	NO ₃	ClO ₃	$\frac{1}{2}\text{K}_2$	$\frac{1}{2}\text{SO}_4$	Ag
15	32	91	91	95	96	97	99	100	111	111	111	111
$\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2$	$\frac{1}{2}\text{CO}_3$	$\frac{1}{2}\text{Ag}_2$	Na	F	$\frac{1}{2}\text{Ba}$	$\frac{1}{2}\text{Cu}$	$\frac{1}{2}\text{Sr}$	$\frac{1}{2}\text{Ca}$	$\frac{1}{2}\text{Mg}$			
117	119	129	132	135	138	138	141	148	160			
C ₂ H ₃ O ₂	$\frac{1}{2}\text{Na}_2$	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^*$	Li	$\frac{1}{2}\text{Zn}$	$\frac{1}{2}\text{Mg}^*$	$\frac{1}{2}\text{Zn}^*$	$\frac{1}{2}\text{Cu}^*$	$\frac{1}{2}\text{Li}_2$				
160	165	165	170	175	218	239	239	251				

¹ Theorie der Gase, S. 226.

Die mit * bezeichneten Werthe wurden aus der elektrischen Leitungsfähigkeit der Sulfate von Mg, Cu und Zn bestimmt. Die letzte Stelle der Zahlen für die relative Geschwindigkeit sowie für den molekularen Durchmesser ist immer corrigirt. So ist z. B. der Durchmesser der Jodmolekel etwas grösser, der der Brommolekel etwas kleiner als $91 \cdot 10^{-9}$ Ctm.

Vergleicht man obige Werthe mit jenen, welche durch andere Methoden gefunden wurden, so erhält man eine vollkommen befriedigende Übereinstimmung. So erhielt ich für Cyan den Werth 95, während man auf einem anderen Wege wie schon früher angegeben 96 fand. Ferner berechnete Herr v. d. Waals ¹ aus der Veränderlichkeit des Ausdehnungscoefficienten für Wasserstoff den Molekulardurchmesser $14 \cdot 10^{-9}$ Ctm., während meine Rechnung den Werth $14 \cdot 7 \cdot 10^{-9}$ Ctm. ergab.

Aus obiger Tabelle würde folgen, dass die Grössen der Molekeln von einander ziemlich verschieden sind. Am deutlichsten zeigt sich dies, wenn wir die kleinste Molekel, nämlich die einfache Wasserstoffmolekel und die grösste, die Doppelmolekel des Lithiums, vergleichen. Letztere ist in ihrer linearen Ausdehnung ungefähr sechzehnmal grösser als erstere. Dass die Doppelmolekel nicht die Kugelform haben kann, geht aus einem Vergleich zwischen den Werthen der einfachen und der Doppelmolekel irgend eine Substanz hervor. Denn die Radien zweier Kugeln, deren Volumina sich wie 2 : 1 verhalten, müssten dann das Verhältniss $\sqrt[3]{2} : 1$ geben, was bei den gefundenen Werthen durchaus nicht zutrifft. Am widersinnigsten scheint auf den ersten Blick der Umstand zu sein, dass der Durchmesser der Doppelmolekel des Wasserstoffes mehr als das Doppelte von dem der einfachen Molekel sein soll. Doch es ist dieses Ergebniss nur eine natürliche Folge der Gestalt der Doppelmolekel. Da wir früher annahmen, die einfache Molekel sei eine Kugel, so muss auf jeden Fall die Doppelmolekel, da sie aus zwei aneinandergereihten Kugeln besteht, ein in die Länge gestreckter Körper sein, der möglicher Weise sogar eine Einschnürung in seiner Mitte hat. So oft nun die wandernde Doppelmolekel mit ihrer breiten Seite nach vorne zu liegen kommt, muss sie vielmehr

¹ O. E. Meyer, Theorie der Gase, S. 231.

Wassermolekeln vor sich herschieben, da dieselben in diesem Falle nicht so leicht ausweichen können. Ist die Wassermolekel grösser als die wandernde Doppelmolekel, so wird im letztgenannten Falle eine Geschwindigkeit erreicht, welche der Grösse der Wassermolekel, nicht aber der der wandernden Molekel entspricht. Daraus erklärt sich, wesshalb der Werth für die Grösse der Doppelmolekel des Wasserstoffes so unerwartet gross herauskam. Wir dürfen daher nur die für die einfache Molekel gefundenen Werthe als massgebend betrachten.

Ein Vergleich mit dem „natürlichen System der Elemente von Mendelejew“ kann wegen der geringen Zahl der Elemente, welche unsere Tabelle enthält, nicht viel Stichthaltiges geben. Doch möchte ich mir erlauben, auf Folgendes hinzuweisen. Jene Elemente, welche in chemischer Beziehung grosse Ähnlichkeit aufweisen, kommen auch ihrer Grösse nach nebeneinander zu stehen. Wir haben nämlich unmittelbar aufeinanderfolgend Jod, Brom, Chlor, ferner Barium, Strontium und Calcium, denen sich unmittelbar das Magnesium anreicht.

Wenn wir einen Körper im flüssigen oder festen Zustande haben, so können wir annehmen, dass die Molekeln unmittelbar nebeneinander zu liegen kommen, dass mithin die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit verkehrt proportional dem Volumen der Molekel ist. Wenn ich nun die Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit mit dem Molekulargewichte multiplicire, so müsste ich Zahlen erhalten, die proportional den specifischen Gewichten der betreffenden Körper sind. Desgleichen müsste ich mit den specifischen Gewichten proportionale Zahlen bekommen, wenn ich das Molekulargewicht durch das Molekularvolumen dividire. Das ist aber im Allgemeinen nicht der Fall; nur wieder bei chemisch nahe verwandten Körpern fand ich es zutreffend, so besonders bei den Elementen Chlor, Brom und Jod.

Dieses merkwürdige Verhalten erklärt sich nur dadurch, dass die Molekeln verschiedener Substanzen verschiedene Anordnungen besitzen müssen, was ja schon aus den verschiedenen Kristallformen der Körper hervorgeht. Es müssen jedoch die oben genannten Beziehungen zwischen Molekulargewicht und specifischem Gewicht ihre Gültigkeit bewahren, wenn die Molekeln verschiedener Körper nach demselben Gesetze angeordnet sind.

Damit ist aber nicht gesagt, dass Körper, bei welchen die genannten Beziehungen bestehen, dieselbe Krystallform haben müssen; denn ich kann ja auf die verschiedenste Art und Weise eine bestimmte Anzahl Molekeln in ein bestimmtes Volumen bringen.

Ohne mich auf irgend eine Hypothese einzulassen, möchte ich doch nicht unterlassen, auf folgende Thatsache hinzuweisen. Nehme ich von der Chlor-, Brom- und Jodmolekel je ein gleich grosses Volumenelement heraus, so verhalten sich deren Gewichte genau wie 1 : 2 : 3. Wenn wir daher der immer mehr um sich greifenden Ansicht, es gebe nur ein einziges Element, und alle anderen Körper, die wir jetzt noch als Elemente ansehen, seien Condensationen des ersteren, beipflichten, so müssen wir annehmen, dass Chlor, Brom und Jod aus denselben Atomgruppen bestehen, nur haben im ersten Fall eine, im zweiten zwei, im dritten drei Gruppen dasselbe Volumen.

Aus der Grösse von H und NH_4 auf die Grösse N zu schliessen und dann weiter aus CN auf C und so fort, dürfte wohl zu gewagt sein.

Es ist nun nicht nothwendig, die Grösse der Wassermolekel zu kennen, sondern überhaupt die Grösse zweier beliebiger Molekeln unserer Tabelle. Es geht dies aus der Formel

$$d = (d' + \delta) \sqrt{\frac{v'}{v}} - \delta$$

hervor; denn aus derselben folgt dann für die Grösse der Wassermolekel

$$\delta = \frac{d' \sqrt{\frac{v'}{v}} - d}{1 - \sqrt{\frac{v'}{v}}},$$

eine Formel, die sich auch so schreiben lässt

$$\delta = \frac{d' \sqrt{v'} - d \sqrt{v}}{\sqrt{v} - \sqrt{v'}}.$$

Diese Formel ermöglicht uns nun, für eine grosse Reihe von Flüssigkeiten die Molekulargrösse zu bestimmen. Haben wir nämlich ein Salz, von dessen Jonen wir die Molekulargrösse

kenen und bestimmen nach Herrn Hittorf's Methode die Wanderungszahl des Anions, ferner die Leitungsfähigkeit dieser Lösung, so können wir nach den bereits früher erwähnten Formeln

$$\frac{v}{u+v} = n, \quad u+v = \lambda, \quad u = (1-n)\lambda, \quad v = n\lambda,$$

u und v berechnen. Wir erhalten dann den Molekulardurchmesser des Lösungsmittels, wenn wir in der Formel

$$\delta = \frac{d'\sqrt{v'} - d\sqrt{v}}{\sqrt{v} - \sqrt{v'}}$$

für v' und v die Werthe u und v einsetzen.

Ein zweiter Weg δ zu bestimmen, wäre folgender. Wir wissen, dass die Leitungsfähigkeit einer Lösung gleich ist

$$L = c(v+u),$$

wobei wir L in beliebigem Masse ausdrücken können, da c eine beliebige Constante ist. Für einen zweiten Elektrolyten finden wir

$$L_1 = c(v_1 + u_1).$$

Daraus folgt

$$\frac{L}{L_1} = \frac{v+u}{v_1+u_1}.$$

Wenn wir nun die Molekulardurchmesser der vier Ionen, welche wir hier haben, kennen und sie mit d , d' und d'_1 bezeichnen, so können wir auch setzen

$$\frac{L}{L_1} = \frac{\frac{1}{(d+\delta)^2} + \frac{1}{(d'+\delta)^2}}{\frac{1}{(d_1+\delta)^2} + \frac{1}{(d'_1+\delta)^2}}.$$

Aus dieser Gleichung liesse sich nun δ berechnen, ohne dass man die Überführungszahlen der Ionen zu kennen braucht. Aus praktischen Gründen dürfte aber die erste Methode empfehlenswerther sein, da man bei der Berechnung des δ auf eine Gleichung sechsten Grades stösst, deren Auflösung sehr langwierig sein würde. Jedoch in dem Falle, dass man zwei Salze wählt, die ein

gemeinsames Ion besitzen, führt auch die letzte Methode leicht zum Ziele, da dann die Gleichung für δ nur vom vierten Grade ist, folglich eine allgemeine Lösung zulässt.

Leider konnte ich Überführungszahlen oder Leitungsfähigkeiten von anderen Lösungen als solchen in Wasser nicht finden. Die Arbeiten, welche in Bezug auf Leitungsfähigkeiten und Überführungszahlen von Lösungen in Alkohol gemacht wurden, konnte ich nicht benützen, da ja der Alkohol nicht für sich, sondern stets mit einem gewissen Wassergehalte auftritt, dessen Einfluss auf keinen Fall vernachlässigt werden kann.

Jedenfalls ist es von Vortheil, von einer möglichst grossen Zahl von Körpern die molekulare Grösse zu bestimmen, was einerseits durch die Bestimmung jetzt noch unbekannter relativer Geschwindigkeiten der Ionen in Wasser, anderseits durch die Ermittlung der Überführungszahlen von Ionen, deren molekulare Grösse wir bereits kennen, in anderen Flüssigkeiten als Wasser ermöglicht würde. Die zuerst genannten Untersuchungen würden dann die molekularen Grössen der Ionen ergeben, die letzteren die molekularen Grössen der als Lösungsmittel benützten Flüssigkeiten.
