

Über die relativen Eigenschaften der molekularen elektrischen Leitungsfähigkeiten von Salzlösungen.

Von **Gustav Jäger**.

(Aus dem physik.-chem. Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. December 1887.)

Am Schlusse meiner Abhandlung „Die Berechnung der Grösse der Molekeln auf Grund der elektrischen Leitungsfähigkeit von Salzlösungen“¹ stellte ich folgende Formel auf:

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

In derselben sind L und L_1 die molekularen Leitungsfähigkeiten zweier von einander verschiedener Salzlösungen, δ der Molekulardurchmesser des Lösungsmittels, d , d' , d_1 , d'_1 die Molekulardurchmesser der Ionen. Durch diese Formel sind die relativen Eigenschaften der molekularen Leitungsfähigkeiten von Salzlösungen gekennzeichnet, und wir können daraus folgende Consequenzen ziehen.

Wenn wir δ dadurch variiren lassen, dass wir der Reihe nach verschiedene Lösungsmittel anwenden, so nähert sich der Quotient $\frac{L}{L_1}$ umso mehr dem Grenzwerthe Eins, je grösser δ wird.

¹ Diese Sitzber., XCVI. Bd. 1887; Monatshefte f. Chemie, VIII, 498.

Anmerkung. Der „Deutschen chemischen Gesellschaft“ sage ich den besten Dank, dass sie in ihren diesjährigen Berichten S. 674 hierüber hat referiren wollen. Nur möchte ich dabei die Bitte aussprechen, das Referat künftig einem Herrn zu übergeben, der in der Lage ist, auch dem mathematischen Theile meiner Arbeit zu folgen.

Diese relative Eigenschaft der molekularen Leitungsfähigkeiten können wir folgendermassen aussprechen:

Das Verhältniss der molekularen Leitungsfähigkeiten zweier Salzlösungen nähert sich mit wachsender Molekel des Lösungsmittels der Grenze Eins.

Oder:

Mit wachsender Molekel des Lösungsmittels nähern sich alle molecularen Leitungsfähigkeiten demselben Grenzwerthe.

Es ist nun ferner eine Änderung von δ in Folge der Temperaturänderung möglich, indem ja im Allgemeinen die Grösse der Wirkungssphäre der Molekel mit der Temperatur wächst; und zwar ist diese Grössenveränderung durch den Ausdehnungscoefficienten des Lösungsmittels bestimmt. Insofern wir nun nur geringe Temperaturunterschiede in Betracht ziehen, und der Ausdehnungscoefficient der dabei vorkommenden Flüssigkeiten sehr klein ist, können wir die Volumsveränderungen der letzteren vernachlässigen. Dann können wir δ als constant betrachten und erhalten das Resultat:

Das Verhältniss der molekularen Leitungsfähigkeiten zweier Salzlösungen ist von der Temperatur unabhängig.

Schliesslich möchte ich noch eine Consequenz aus der Theorie des Herrn F. Kohlrausch über die molekularen Leitungsfähigkeiten von Salzlösungen ableiten. Aus dieser Theorie ergibt sich die Formel:

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

wenn u, v, u_1, v_1 die molecularen Geschwindigkeiten der entsprechenden Jonen sind. Wählen wir zwei Salze, die ein gemeinsames Jon besitzen, z. B. das Anion, so ist $u = u_1$. Ersetzen wir dieses gemeinsame Jon der Reihe nach durch andere Jonen, so nähert sich der Quotient $\frac{L}{L_1}$ umso mehr der Grenze Eins, je grösser u wird. Wir können daher sagen:

Ersetzt man in zwei Salzen, die ein gemeinsames Jon besitzen, dieses gemeinsame Jon der Reihe nach

durch andere Ionen, so ist das Verhältniss der molekularen Leitungsfähigkeiten der Lösungen je zweier entsprechender Salze um so weniger von Eins verschieden, je grösser die molekularen Leitungsfähigkeiten dieser Salze sind.

Es handelt sich nun darum nachzuweisen, ob diese theoretisch abgeleiteten Sätze mit den Experimenten übereinstimmen.

Zur Bestätigung des ersten Satzes machte ich eine Reihe von Messungen, welche ich in Folgendem mittheilen will.

Zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes der Lösungen von Leichtmetallsalzen benützte ich die Methode des Herrn F. Kohlrausch, Wechselströme eines Inductionsapparates und Telephon. Da bekanntlich das Telephon nicht vollständig zum Schweigen kommt, sondern nur ein Tonminimum erreicht werden kann, so nahm ich für den Widerstand der Lösung immer das Mittel zwischen den beiden Grenzwerten des Tonminimums. Auf diese Weise erhielt ich Werthe, die bei vorsichtigem Messen um nicht mehr als zwei Procent von einander verschieden waren, so dass die dadurch erhaltenen Resultate höchstens um ein Procent von den wahren Werthen abweichen. Es ist dies auf diesem Gebiete der Messung wohl eine vollständig genügende Genauigkeit.

Als Elektrolyten benützte ich Chlorkalium und Chlornatrium, als Lösungsmittel Gemische von Wasser mit Alkohol, Glycerin, und Zucker. Die Elektrolyten wurden in Mengen von $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$ und $\frac{1}{32}$ Grammvalenz im Liter gelöst. Die Lösungsmittel wurden derart hergestellt, dass dem Wasser 20, 40 und 60 Volumprocente Alkohol etc. beigemischt wurden.

Folgende Tabellen sind nun so angefertigt, dass die Horizontalreihe die gelösten Mengen des Elektrolyten angibt, während in die Verticalreihe die verschiedenen Lösungsmittel zu stehen kommen. Sämmtliche Leitungsfähigkeiten sind auf diejenige des Quecksilbers gleich Eins bezogen und in der Tabelle mit 10^6 multiplicirt. Alle Lösungen hatten die Temperatur 15° .

Leitungsfähigkeiten des Chlorkalium.

| 10 ⁸ / | $\frac{1}{4}$ V. | $\frac{1}{8}$ V. | $\frac{1}{16}$ V. | $\frac{1}{32}$ V. |
|-----------------------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 100% ₀ Wasser | 251 | 131 | 69·4 | 34·7 |
| 80 " 20% ₀ Alkohol.... | 134 | 70·2 | 36·4 | 18·3 |
| 60 " 40 " | 82 | 44 | 23·9 | 13·4 |
| 40 " 60 " | 57·8 | 31 | 16·9 | 9·52 |
| 80 " 20 Glycerin.... | 149 | 71·1 | 38·6 | 20·4 |
| 60 " 40 " | 76·6 | 38·8 | 20·6 | 11·3 |
| 40 " 60 " | 32 | 16·9 | 9·29 | — |
| 80 " 20 Zucker..... | 111 | 60·8 | 31·7 | 17·6 |
| 60 " 40 " | 30·3 | 17 | 9·9 | 6·08 |

Leitungsfähigkeiten des Chlornatrium.

| 10 ⁸ / | $\frac{1}{4}$ V. | $\frac{1}{8}$ V. | $\frac{1}{16}$ V. | $\frac{1}{32}$ V. |
|-----------------------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 100% ₀ Wasser | 197 | 102 | 53·2 | 28·1 |
| 80 " 20% ₀ Alkohol.... | 107 | 56·2 | 30 | 15·8 |
| 60 " 40 " | 71·1 | 38·3 | 20·5 | 10·9 |
| 40 " 60 " | 51·7 | 28·2 | 15·5 | 8·56 |
| 80 " 20 Glycerin.... | 109 | 61·5 | 33 | 18·2 |
| 60 " 40 " | 59 | 31 | 17·3 | 9·7 |
| 40 " 60 " | 25·5 | 13·9 | 7·6 | — |
| 80 " 20 Zucker.... | 82 | 46·1 | 25·4 | 14·6 |
| 60 " 40 " | 24·2 | 14·7 | 8·2 | |

Die Leitungsfähigkeit, welche das Lösungsmittel an und für sich besitzt, kann hier vollständig vernachlässigt werden, indem sie nicht $\frac{1}{10}$ Procent von der Leitungsfähigkeit auch der verdünntesten hier angewandten Lösung beträgt, ein Werth, der weit unter dem möglichen Beobachtungsfehler liegt.

Die Tabellen ergeben vorerst, dass der Gang der Leitungsfähigkeit mit der Menge des gelösten Salzes ganz analog demjenigen von wässrigen Lösungen ist, indem mit zunehmender Verdünnung die Leitungsfähigkeit sich einer linearen Function des Salzgehaltes nähert. Es ist uns also auch hier gestattet, auf

gleiche Weise wie bei wässrigen Lösungen die molekulare Leitungsfähigkeit aus der Formel:

$$l = \alpha m + \beta m^2$$

zu berechnen. Für m setzte ich immer die gelöste Salzmenge in Grammvalezen ein und nenne nun jenen Werth von α , der aus $m = \frac{1}{4}$ und $m = \frac{1}{8}$ hervorgeht, die molekulare Leitungsfähigkeit von $\frac{1}{4}$ Grammvalezen u. s. w. In diesem Sinne sind folgende Tabellen der molekularen Leitungsfähigkeiten angefertigt.

Molekulare Leitungsfähigkeiten des Chlorkalium.

| $10^8 L$ | $\frac{1}{4}$ V. | $\frac{1}{8}$ V. | $\frac{1}{16}$ V. |
|------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| 100% Wasser | 1092 | 1171 | 1110 |
| 80 „ 20% Alkohol | 587 | 603 | 589 |
| 60 „ 40 „ | 376 | 413 | 475 |
| 40 „ 60 „ | 265 | 293 | 339 |
| 80 „ 20 Glycerin | 578 | 666 | 688 |
| 60 „ 40 „ | 314 | 349 | 394 |
| 40 „ 60 „ | 142 | 162 | — |
| 80 „ 20 Zucker | 529 | 528 | 619 |
| 60 „ 40 „ | 151 | 181 | 231 |

Molekulare Leitungsfähigkeiten des Chlornatrium.

| $10^8 L$ | $\frac{1}{4}$ V. | $\frac{1}{8}$ V. | $\frac{1}{16}$ V. |
|------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| 100% Wasser | 844 | 886 | 947 |
| 80 „ 20% Alkohol | 471 | 510 | 531 |
| 60 „ 40 „ | 328 | 350 | 370 |
| 40 „ 60 „ | 244 | 270 | 300 |
| 80 „ 20 Glycerin | 548 | 564 | 637 |
| 60 „ 40 „ | 260 | 307 | 344 |
| 40 „ 60 „ | 120 | 132 | — |
| 80 „ 20 Zucker | 410 | 411 | 528 |
| 60 „ 40 „ | 133 | 144 | — |

Ich bildete nun die Quotienten der molekularen Leitungsfähigkeiten, indem ich immer diejenigen des Chlorkalium durch die entsprechende des Chlornatrium dividirte und die Quotienten dann in folgende Tabelle brachte.

Quotienten der molekularen Leitungsfähigkeiten des Chlorkalium und des Chlornatrium.

| $\frac{L}{L_1}$ | $\frac{1}{4}$ V. | $\frac{1}{8}$ V. | $\frac{1}{16}$ V. |
|------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| 100% Wasser | 1·294 | 1·322 | 1·172 |
| 80 " 20% Alkohol | 1·246 | 1·182 | 1·109 |
| 60 " 40 " | 1·146 | 1·18 | 1·284 |
| 40 " 60 " | 1·086 | 1·085 | 1·13 |
| 80 " 20 Glycerin | 1·055 | 1·181 | 1·08 |
| 60 " 40 " | 1·208 | 1·137 | 1·145 |
| 40 " 60 " | 1·183 | 1·227 | — |
| 80 " 20 Zucker | 1·29 | 1·189 | 1·172 |
| 60 " 40 " | 1·094 | 1·248 | — |

Die chemische Zusammensetzung des Alkohols, Glycerins und Zuckers lässt erwarten, dass die Molekeln dieser Substanzen grösser seien, als die des Wassers. In der That sind auch die Quotienten der molekularen Leitungsfähigkeiten im Wasser mehr von Eins verschieden als diejenigen, welche die Gemische von Wasser mit obigen Substanzen ergeben. Desgleichen zeigt sich auch, dass im grossen Ganzen die Quotienten der molekularen Leitungsfähigkeiten mit dem Procentsatz der dem Wasser beigemischten Substanzen sich der Einheit nähern. Es wird also der theoretisch abgeleitete Satz durch das Experiment bestätigt. Die vorhandenen Ausnahmen sind nur scheinbare und haben lediglich in der Art und Weise der Bestimmung der molekularen Leitungsfähigkeit ihren Grund. Dieselbe wurde aus der Formel:

$$l = \alpha m + \beta m^2$$

gefunden. In meiner Abhandlung „Über die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösungen neutraler Salze“¹ zeigte ich aber, dass

¹ Sitzungsber., XCVI. Bd., 1887.

durch eine derartige Formel der Gang der Leitungsfähigkeit nicht genau charakterisirt ist. Das hat zur Folge, dass auch die Werthe für die daraus berechneten molekularen Leitungsfähigkeiten nur angenähert richtig sein können. Nun muss aber ein kleiner Fehler bei den Quotienten derselben, die alle von der Einheit nur wenig verschieden sind, umsomehr ins Gewicht fallen, je mehr sich diese der Einheit nähern. Es ist daher gar nicht auffällig, dass das Experiment zwar im Allgemeinen, aber nicht für alle Fälle dem theoretisch abgeleiteten Satze zu entsprechen scheint, zumal ja bei derselben Lösung die aus verschiedenen Salzmengen berechneten molekularen Leitungsfähigkeiten ziemlich verschieden von einander sind, und bei der Bestimmung der absoluten Leitungsfähigkeit die beobachteten Werthe von den wahren bis auf 1 Procent verschieden sein können.

Zur Beurtheilung der Richtigkeit unseres zweiten Satzes, dass nämlich das Verhältniss der molekularen Leitungsfähigkeiten zweier Salzlösungen von der Temperatur unabhängig ist, erlaube ich mir folgende Stellen aus der Abhandlung des Herrn F. Kohlrausch „Das elektrische Leitungsvermögen der wässerigen Lösungen von den Hydraten und Salzen der leichten Metalle, sowie von Kupfervitriol, Zinkvitriol und Silbersalpeter“¹ anzuführen:

„Es liegen die Temperaturcoefficienten sehr verdünnter Lösungen (von Chlormetallen) zwischen den engen Grenzen 0·0211 und 0·0233 oder $\frac{1}{47}$ und $\frac{1}{43}$ eingeschlossen. Bei dem geringen Unterschiede der äussersten Werthe 0·0255—0·0211 = 0·0044 oder $\frac{1}{230}$ unter allen Salzen, 0·0233—0·0211 = 0·0022 oder $\frac{1}{460}$ unter den Salzen mit einbasischen Mineralsäuren dürfen wir also ohne weitere Erörterungen sagen, dass die Beziehungen, welche wir für die Leitungsvermögen verdünnter Salzlösungen bei 18° aufgestellt haben, überhaupt bei mittleren Temperaturen gelten. Sucht man nach einer Auslegung der gefundenen Thatsachen, so wird man dieselbe also wohl nur in

¹ Wied. Ann. VI. S. 193 u. f.

der Annahme finden, dass die Widerstände der Ionen im Wasser alle durch die Temperatur um nahe gleiche Verhältnisse geändert werden. Es ist dies ein höchst beachtenswerther Satz.“

Zur Prüfung des dritten Satzes, dass nämlich, wenn man in zwei Salzen, die ein gemeinsames Ion besitzen, dieses gemeinsame Ion der Reihe nach durch andere Ionen ersetzt, das Verhältniss der molekularen Leitungsfähigkeiten der Lösungen je zweier entsprechender Salze umsoweniger von Eins verschieden sei, je grösser die molekularen Leitungsfähigkeiten dieser Salze sind, brachte ich die meisten der von Herrn F. Kohlrausch gefundenen molekularen Leitungsfähigkeiten in folgende Tabelle derart, dass ich die Anionen nach ihrer Leitungsfähigkeit in eine Horizontalreihe und ebenso die Kationen in eine Verticalreihe anordnete.

Tabelle der Leitungsfähigkeiten.

| $10^7 L$ | $C_2H_3O_2$ | $\frac{1}{2}CO_3$ | $\frac{1}{2}SO_4$ | NO_3 | Cl | Br | J |
|-------------------------|-------------|-------------------|-------------------|--------|-----|-----|-----|
| $\frac{1}{2}Zn$ | — | — | — | — | 68 | 69 | 70 |
| Li | — | — | — | — | 70 | — | 76 |
| $\frac{1}{2}Na_2$ | — | 55 | 63 | — | — | — | — |
| $\frac{1}{2}Mg$ | — | — | — | 68 | 72 | — | — |
| $\frac{1}{2}Ca$ | — | — | — | 71 | 75 | 73 | 73 |
| $\frac{1}{2}Ba$ | — | — | — | 69 | 79 | 88 | 88 |
| Na | 55 | — | — | 76 | 81 | 81 | 84 |
| $\frac{1}{2}K_2$ | — | 78 | 79 | — | — | — | — |
| NH_4 | — | — | — | 93 | 95 | 103 | 102 |
| K | 70 | — | — | 92 | 97 | 104 | 103 |
| H | — | — | — | 334 | 223 | 311 | 328 |

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass unser Satz im Grossen und Ganzen stimmt, besonders wenn man Salze wählt, deren Leitungsfähigkeiten von einander möglichst verschieden sind. Greifen wir z. B. die vier Salze, essigsäures Kalium und -Natrium, sowie Chlorkalium und -Natrium heraus, so haben wir folgende molekulare Leitungsfähigkeiten:

$$KCl = 97, NaCl = 81, K\bar{A} = 70, Na\bar{A} = 55.$$

Bilden wir nun die Quotienten der molekularen Leitungsfähigkeiten jener Salze mit gemeinsamem Anion, so erhalten wir:

$$\frac{\text{KCl}}{\text{NaCl}} = \frac{97}{81} = 1.20, \quad \frac{\text{K}\bar{\text{A}}}{\text{Na}\bar{\text{A}}} = \frac{70}{55} = 1.27.$$

Vergleichen wir jene Salze, deren Kation gemeinsam, so ergibt sich:

$$\frac{\text{KCl}}{\text{K}\bar{\text{A}}} = \frac{97}{70} = 1.39, \quad \frac{\text{NaCl}}{\text{Na}\bar{\text{A}}} = \frac{81}{55} = 1.47.$$

In beiden Fällen zeigt sich, dass der Quotient der grösseren Leitungsfähigkeiten von Eins weniger verschieden ist, als jener der kleineren. Die Ausnahmen, die hier vorkommen, haben wohl nicht ihren Grund in der Unrichtigkeit des Satzes, sondern, wie ich schon früher bemerkte, in der Art und Weise der Bestimmung der molekularen Leitungsfähigkeiten, wonach die Werthe derselben nur angenähert richtig sein können.