

# Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen der Alkaliacetate in Essigsäure

von

**K. Hopfgartner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Innsbruck.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dezember 1911.)

Im Anschluß an die Untersuchung über die Elektrolyse der Lösungen fettsaurer Salze in ihren wasserfreien Säuren<sup>1</sup> waren ein paar orientierende Leitfähigkeitsbestimmungen an Lösungen von Kalium- und Natriumacetat in Essigsäure ausgeführt worden. Diese ergaben einigermaßen überraschende Werte hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Konzentration und Leitfähigkeit, so daß eine etwas eingehendere Untersuchung gerechtfertigt schien. Zu diesem Zwecke wurden Lösungen der Acetate des Kaliums, Natriums und Lithiums in Essigsäure benützt. Das Lithiumacetat war jedoch nicht ganz frei von Natrium.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden nach der Kohlrausch'schen Methode ausgeführt. Das Meßgefäß mit platinirten Elektroden befand sich während der Messungen in einem gut gerührten Wasserbad.<sup>2</sup> Die Temperaturen der Lösung wichen höchstens, um  $0\cdot05^\circ$  von der in den Tabellen späterhin angegebenen ab. Sie wurden durch ein eingeschliffenes, in Zehntelgrade geteiltes und mit einem geeichten verglichenes Thermometer bestimmt. Die Kapazität des

---

<sup>1</sup> Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. CXX, Abt. II b, p. 407, und Monatshefte für Chemie, 32, 523.

<sup>2</sup> Der Vorstand des elektrotechnischen Institutes der Universität, Herr Prof. Dr. Hammerl, hat mir für diese Versuche einige Vergleichswiderstände überlassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

Meßgefäßes wurde häufig neu ermittelt. Die Messungen geschahen bei 18°, bei 25° und bei 40°. Kaliumacetat wurde auch bei 30° durchgemessen. Die Salze wurden vor dem Auflösen bei 150 bis 160° bis zum Gleichbleiben des Gewichtes getrocknet. Die Stärke der Lösungen wurde bei den höheren Konzentrationen durch Abdampfen abgemessener Volumina mit Mineralsäuren in Platinschalen festgestellt. Die Analysen stimmten innerhalb weniger Promille überein und wurden zu Mittelwerten vereinigt. Die verdünnten Lösungen wurden durch Mischen bestimmter Raunteile der konzentrierteren mit reinem Lösungsmittel im Leitfähigkeitsgefäß selbst hergestellt und auf dieser Grundlage ihr Gehalt berechnet, allerdings unter Vernachlässigung der dabei möglicherweise eintretenden Kontraktionen. Das Tonminimum bei den Widerstandsmessungen war bei den stärkeren Lösungen gut, verschlechterte sich aber bei den schwächeren auch trotz Parallelschaltung eines Kondensators. Während also die Unsicherheit der Leitfähigkeitswerte bei den konzentrierteren Lösungen 0·5% nicht erreichen dürfte, wird sie bei den verdünnten etwas größer. Bei den Zahlen für das reine Lösungsmittel dürfte sie wahrscheinlich mehrere Prozent betragen. Der eigenartige Verlauf der Leitfähigkeit im Zusammenhang mit der Konzentration tritt aber trotz der etwas geringeren Genauigkeit bei den verdünntesten Lösungen klar hervor.

Als Lösungsmittel diente Kahlbaum'sche Essigsäure, die mit Phosphor-pentoxyd getrocknet, abdestilliert und dann noch durch Ausfrieren gereinigt worden war.

Die Eigenleitfähigkeit der zur Herstellung der Lösungen verwendeten wasserfreien Essigsäure wurde immer von den für die Lösungen selbst gefundenen Zahlen abgezogen. Sie wurde bei zwei zu verschiedenen Zeiten gewonnenen Mustern von Essigsäure ziemlich verschieden gefunden. Essigsäure (1) diente nur zur Anfertigung der in Tabelle 2 angeführten Lösungen von Kaliumacetat, während die in etwas größerem Maßstab hergestellte Essigsäure (2) für alle übrigen Untersuchungen benützt wurde.

Tabelle 1.

**Leitfähigkeit der wasserfreien Essigsäure.**

	$K_{18} \times 10^7$	$K_{25} \times 10^7$	$K_{30} \times 10^7$	$K_{40} \times 10^7$
Essigsäure (1) . . . . .	2·3	2·6	2·9	3·6
Essigsäure (2) . . . . .	0·7	1·0	1·3	1·5

Diese Zahlen sind etwas größer als der von Kohlrausch für eine Säure von 99·70<sub>0</sub> angegebene Wert von  $4 \times 10^{-8}$  <sup>1</sup> bei 18°. Walden<sup>2</sup> fand bei mehreren Mustern von durch gebrochene Destillation im leeren Raume gereinigter Essigsäure Zahlen für  $K_{25} \times 10^7$ , die zwischen 3·5 und 0·857 reziproken Ohm lagen. Immerhin sind diese erheblich kleiner als bei gutem Leitfähigkeitswasser.

Stärkere Verdünnungen der Acetatlösungen als  $\nu = 687$  wurden überhaupt nicht gemessen, weil deren Leitfähigkeiten schon so klein waren, daß die Unsicherheit in den Werten für das reine Lösungsmittel in Betracht kommen mußte. Bei Kaliumacetat wurden zwei unabhängige Messungsreihen durchgeführt.

Die folgenden Tabellen enthalten unter  $K \times 10^7$  mit der beigesetzten Temperatur die gefundenen Leitfähigkeiten nach Abzug der Eigenleitfähigkeit der Essigsäure und multipliziert mit  $10^7$ . Darin bedeutet ferner  $\nu$  die Verdünnung in Litern,  $1000 \eta$  die Äquivalentkonzentration im Liter,  $(1000 \eta)^{1/2}$  die zur Darstellung durch Kurven benötigte Quadratwurzel aus dieser Größe und  $\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$  die Äquivalentleitfähigkeit.

<sup>1</sup> Landolt-Börnstein, Tabellen, 3. Aufl., p. 741.

<sup>2</sup> Z. physikal. Chem., 54, 158.

Tabelle 2.  
Leitfähigkeit der Lösungen von Kaliumacetat in Essigsäure.

$v$	$1000 \eta$	$(1000 \cdot \eta)^{1/2}$	$\kappa_{18} \times 10^7$	$\Lambda_{18}$	$\kappa_{25} \times 10^7$	$\Lambda_{25}$	$\kappa_{30} \times 10^7$	$\Lambda_{30}$	$\kappa_{40} \times 10^7$	$\Lambda_{40}$
510.2	0.00196	0.0443	3.08	0.157	—	—	5.63	0.287	9.19	0.469
255.1	0.0039	0.0626	4.95	0.126	6.82	0.174	9.08	0.232	14.3	0.367
128.3	0.0078	0.0883	8.30	0.107	11.8	0.151	15.0	0.193	22.5	0.289
64.1	0.0156	0.1249	14.0	0.090	20.1	0.129	24.9	0.160	38.5	0.247
32.4	0.0309	0.1758	25.2	0.082	36.0	0.117	45.9	0.149	70.9	0.230
15.95	0.0627	0.2502	56.3	0.090	79.2	0.126	98.6	0.157	150.7	0.240
8.02	0.1248	0.3533	166.8	0.134	228.0	0.183	285.2	0.229	421.5	0.338
4.01	0.2495	0.4995	722.3	0.291	964.5	0.387	1177.4	0.472	1688.8	0.677
1.012	0.988	0.994	12900	1.305	16610	1.681	19570	1.980	26530	2.685
0.501	1.996	1.413	19570	0.980	26560	1.331	32240	1.615	45980	2.303

Tabelle 2/  
Leitfähigkeit der Lösungen von Kaliumacetat in Essigsäure.

$v$	$1000 \eta$	$(1000 \eta)^{1/2}$	$\kappa_{18} \times 10^7$	$\Lambda_{18}$	$\kappa_{25} \times 10^7$	$\Lambda_{25}$	$\kappa_{30} \times 10^7$	$\Lambda_{30}$	$\kappa_{40} \times 10^7$	$\Lambda_{40}$
512.3	0.00196	0.0443	3.25	0.166	4.40	0.225	5.32	0.273	8.86	0.454
258.8	0.00384	0.0620	5.06	0.131	7.20	0.186	8.52	0.221	13.80	0.357
128.7	0.00777	0.0882	8.17	0.105	11.20	0.144	14.36	0.185	23.07	0.297
62.8	0.0159	0.1261	14.4	0.090	19.8	0.124	25.0	0.157	39.5	0.248
31.2	0.0321	0.1791	26.3	0.082	36.8	0.115	46.3	0.144	71.5	0.223
16.01	0.0624	0.2498	55.8	0.089	78.2	0.125	97.5	0.156	149.7	0.240
8.09	0.1236	0.3516	162.8	0.132	223.7	0.181	276.3	0.224	412.5	0.354
4.02	0.2488	0.4988	718.5	0.289	957.5	0.384	1225.7	0.493	1684.3	0.677
1.962	0.510	0.7141	3895	0.764	5037	0.988	6016	1.180	8226	1.614
0.984	1.016	1.008	13460	1.324	17180	1.691	20220	1.990	27360	2.692
0.654	1.529	1.237	19100	1.240	25030	1.637	29980	1.961	41410	2.708
0.494	2.024	1.423	19530	0.965	26420	1.305	31950	1.578	45660	2.256

Tabelle 3.  
Leitfähigkeit der Lösungen von Natriumacetat in Essigsäure.

$\nu$	1000 $\eta$	$(1000 \eta)^{1/2}$	$\kappa_{18} \times 10^7$	$\Lambda_{18}$	$\kappa_{25} \times 10^7$	$\Lambda_{25}$	$\kappa_{40} \times 10^7$	$\Lambda_{40}$
687.0	0.00146	0.0382	1.98	0.136	2.80	0.192	5.69	0.391
272.9	0.00366	0.0605	3.74	0.102	5.46	0.149	10.30	0.281
137.4	0.00728	0.0853	6.04	0.083	7.97	0.110	15.8	0.217
68.7	0.0146	0.1208	9.01	0.062	12.7	0.088	24.3	0.167
34.02	0.0294	0.1715	15.45	0.053	21.7	0.074	42.4	0.144
21.47	0.0466	0.2159	23.4	0.050	33.7	0.072	65.2	0.140
8.53	0.1173	0.3425	71.7	0.061	99.1	0.085	188.7	0.161
4.29	0.2329	0.4826	248.2	0.107	335.1	0.144	603.6	0.259
2.146	0.466	0.683	1215	0.261	1615	0.347	2760	0.592
1.063	0.941	0.970	5660	0.801	7350	0.782	12020	1.277
0.749	1.334	1.155	9280	0.695	12210	0.914	20000	1.498
0.4635	2.157	1.469	—	—	—	—	28100	1.302

Tabelle 4.  
Leitfähigkeit der Lösungen von Lithiumacetat in Essigsäure.

$\nu$	1000 $\eta$	$(1000 \eta)^{1/2}$	$\kappa_{18} \times 10^7$	$\Lambda_{18}$	$\kappa_{25} \times 10^7$	$\Lambda_{25}$	$\kappa_{40} \times 10^7$	$\Lambda_{40}$
486.4	0.002056	0.0453	1.78	0.087	2.51	0.122	5.15	0.251
122.9	0.00814	0.0902	4.64	0.057	6.26	0.077	12.25	0.151
61.4	0.0163	0.1277	7.45	0.046	9.90	0.061	19.64	0.121
30.9	0.0326	0.1806	12.9	0.040	18.3	0.057	33.8	0.104
15.2	0.0650	0.2569	28.3	0.043	38.2	0.058	67.6	0.103
3.84	0.260	0.510	274.7	0.106	346.0	0.133	557.5	0.210
0.969	1.032	1.016	4900	0.475	6070	0.588	9040	0.876
0.5743	1.741	1.319	—	—	10380	0.596	16500	0.948

Die Werte für die Leitfähigkeit  $\kappa$  der drei untersuchten Acetate in Essigsäure als Lösungsmittel sind zunächst bei gleichen Konzentrationen viel kleiner als bei Verwendung von Wasser zum Auflösen, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

Tabelle 5.

## a) Kaliumacetat bei 18°.

In Wasser gelöst <sup>1</sup>		In Essigsäure	
1000 $\eta$	$\kappa$	1000 $\eta$	$\kappa$
0·005	0·0004785	0·00384	0·0000005
0·05	0·004385	0·0624	0·0000056
0·486	0·0347	0·510	0·0003895
0·995	0·0625	1·016	0·001346
2·064	0·1046	2·024	0·001953

## b) Natriumacetat bei 18°.

In Wasser gelöst <sup>1</sup>		In Essigsäure	
1000 $\eta$	$\kappa$	1000 $\eta$	$\kappa$
0·002	0·0001486	0·00146	0·0000002
0·05	0·00321	0·0466	0·0000023
0·624	0·0295	0·466	0·0001215
1·281	0·0481	1·334	0·0009289

Während man ferner bei den wässrigen Lösungen der Alkaliacetate ein ziemlich gleichmäßiges Anwachsen der Leitfähigkeit mit steigender Konzentration beobachtet, nimmt sie bei Lösungen in Essigsäure erst langsam, bei mäßigen Konzentrationen dann sehr rasch und bei den höchsten beim

<sup>1</sup> Nach Kohlrausch. Landolt-Börnstein-Tabellen, 3. Aufl., p. 745 und 738.

Kaliumacetat untersuchten Konzentrationen wieder langsamer zu.

In der Fig. 1 stellen die ausgezogenen Linien den Verlauf von  $\kappa_{18} \times 10^7$  bei Kalium-, Natrium- und Lithiumacetat in Essigsäure als Funktion von  $(1000 \gamma)^{1/2}$  dar und veranschaulichen das eben geschilderte Verhalten.

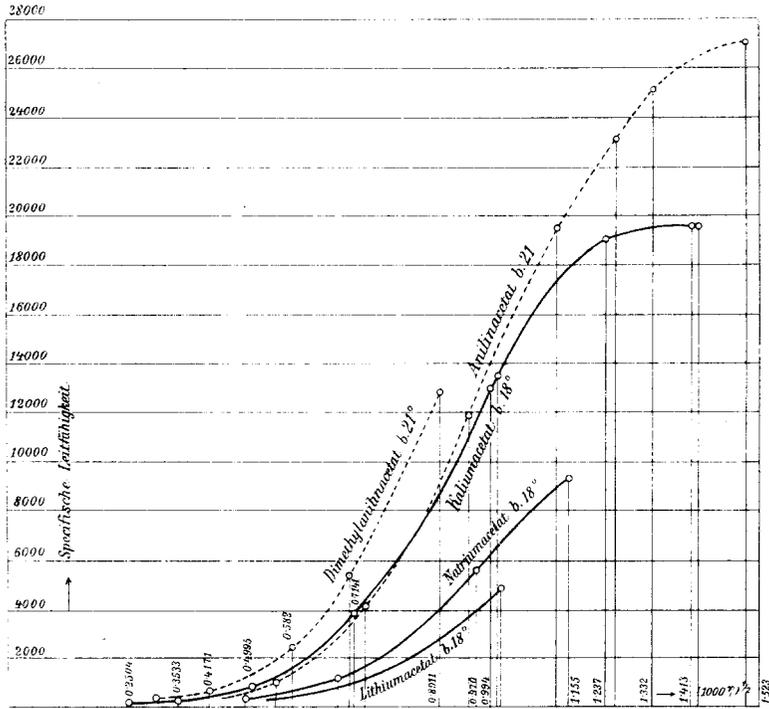


Fig. 1.

Bei den ganz niedrigen Konzentrationen konnten die Kurven nicht ausgezogen werden, weil sie mit der Abszissenachse zusammenfallen.

Man kann für die Kleinheit und den auffallenden Gang der spezifischen Leitfähigkeit bei den Acetatlösungen in Essigsäure nicht den Umstand allein verantwortlich machen, daß das Lösungsmittel dasselbe Anion hat wie die gelösten Salze, denn einmal zeigen wässrige Lösungen von Alkalihydroxyden bekanntlich diese beiden Merkmale nicht und außerdem fand

Walden<sup>1</sup> auch für das Tetraäthylammoniumjodid in Essigsäure bemerkenswert kleine, wenn auch nicht so kleine Werte für die Leitfähigkeit.

Die molekulare oder die damit in diesem Falle übereinstimmende Äquivalentleitfähigkeit der Alkaliacetate in Essigsäure zeigt noch auffallendere Eigentümlichkeiten. Diese sind aus den mit **A** überschriebenen Spalten der Tabellen 2, 2' bis 4 und noch deutlicher aus den drei Kurvenscharen der Fig. 2 zu sehen, welche die Äquivalentleitfähigkeit der drei Acetate als Funktion von  $(1000 \eta)^{1/2}$  darstellen. Das Äquivalentleitvermögen ist so berechnet, als seien die Acetate in der Form  $\text{MeC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  in der Säure gelöst, also ohne Rücksichtnahme auf die mögliche Bildung saurer Acetate.

Vor allem ist bemerkenswert, daß auch diese Werte durchwegs sehr klein sind. Dann aber zeigen sie bei allen Temperaturen einen übereinstimmenden charakteristischen Gang: Schreitet man von den verdünntesten Lösungen allmählich zu stärkeren vor, so nimmt das Äquivalentleitvermögen zunächst ab, wie das für die binären Elektrolyte in wässriger Lösung normal ist. Von einer gewissen noch ziemlich geringen Konzentration an aber beginnt es bei weiter zunehmender Stärke der Lösung wieder beträchtlich anzusteigen und überholt weit die Werte der schwächsten Lösung, um endlich bei den höchsten untersuchten Konzentrationen wieder abzunehmen. Die Kurve, welche die Äquivalentleitfähigkeit als Funktion der Konzentration darstellt, durchläuft also ein Minimum und ein Maximum. Das letztere wurde nur beim Lithiumacetat bei 18° nicht ganz erreicht, weil schon feste Ausscheidungen aus Lösungen dieser Stärke auftraten.

Die Äquivalentleitfähigkeit von wässrigen Lösungen binärer Elektrolyte zeigen im gleichen Konzentrationsbereich kein derartiges Verhalten. Man wird also schließen dürfen, daß bei Essigsäure als Lösungsmittel für Acetate die einfache Annahme, die Salze seien in der Form  $\text{MeC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  gelöst, nicht zutrifft.

<sup>1</sup> L. c., p. 159 und 160.

Das Minimum der Äquivalentleitfähigkeit besitzt beim Kalium- und beim Lithiumacetat eine ungefähr  $1/30$ -normale

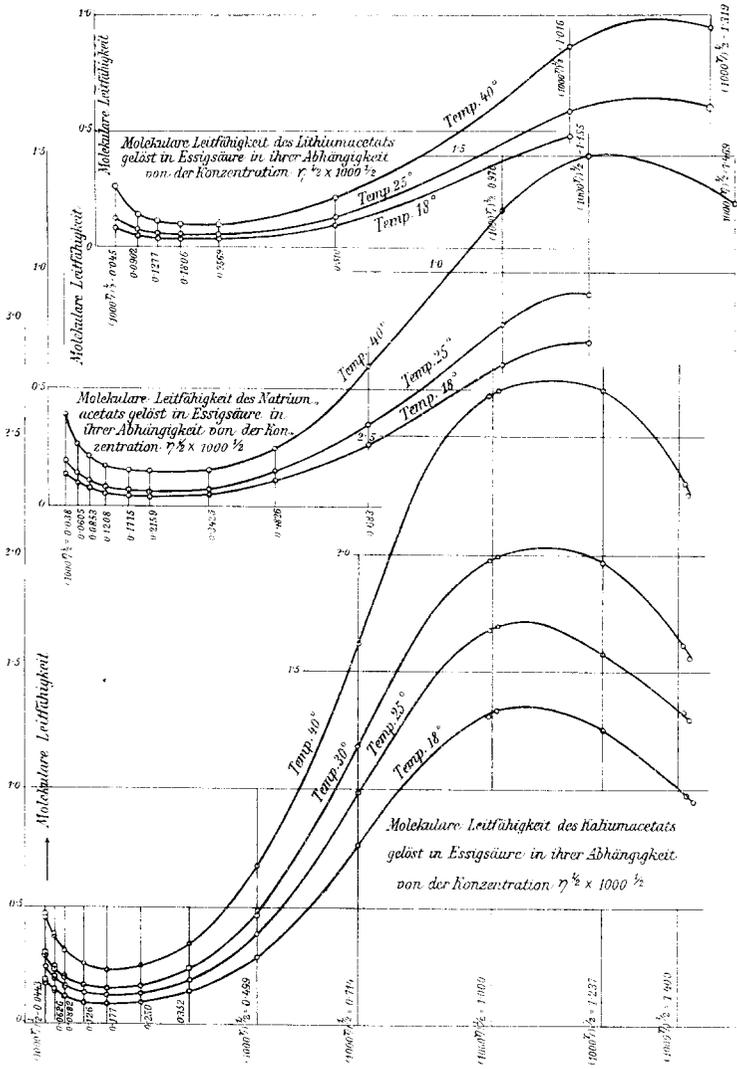


Fig. 2.

Lösung, beim Natriumacetat eine etwa  $1/20$ -normale. Abänderung der Temperatur zwischen  $18^\circ$  und  $40^\circ$  hat keine erkennbare Verschiebung dieser Minimumkonzentration zur Folge. Das

Maximum der Äquivalentleitfähigkeit findet sich bei schon ziemlich starken Lösungen. Beim Kaliumacetat läßt sich die Konzentration des Maximums aus den Kurven der Fig. 2 zu ungefähr 1·15 bis 1·16-normal entnehmen, beim Natriumacetat zu 1·33-normal und beim Lithiumacetat etwas weniger sicher zwischen ungefähr 1·32 bis 1·44-normal. Auch scheint das Maximum die Neigung zu haben, bei höheren Temperaturen ein wenig nach größeren Konzentrationen hin zu rücken. Der Unterschied zwischen dem Maximum der Äquivalentleitfähigkeit bei einer bestimmten Temperatur und dem Minimum ist beim Kaliumacetat am größten, dann folgt in dieser Beziehung das Natriumacetat und endlich das Lithiumacetat. Die absoluten Höhen der Maximumwerte und auch die der Minimumwerte zeigen die gleiche Reihenfolge.

Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß die spezifischen und die molekularen Leitfähigkeiten von Lösungen der Acetate zweier schwacher Basen, Anilin und Dimethylanilin, in wasserfreier Essigsäure, die Konowalow<sup>1</sup> bestimmt hat, ein ganz ähnliches Verhalten zeigen. Die Messungen wurden bei 21° ausgeführt.

Tabelle 6.

**Leitfähigkeit der Lösungen von Anilinacetat und von Dimethylanilinacetat in Essigsäure bei 21° (nach Konowalow).**

$n_0$	$v$	$1000 \eta$	$(1000 \eta)^{1/2}$	$\kappa_{21} \times 10^7$	$\Lambda_{21}$
<b>Anilinacetat.</b>					
0·31	28·59	0·035	0·1871	20	0·0572
0·63	14·06	0·071	0·2667	50	0·0703
2·66	3·33	0·300	0·548	1040	0·346
4·80	1·84	0·543	0·7363	4210	0·775
8·00	1·107	0·904	0·9508	11890	1·316
11·42	0·775	1·29	1·136	19410	1·505
13·94	0·635	1·575	1·255	23030	1·463
15·72	0·564	1·774	1·332	25050	1·413
20·55	0·431	2·32	1·523	27070	1·167

<sup>1</sup> Wied. Ann., N. F. 49, 733.

$\rho_0$	$\nu$	1000 $\eta$	$(1000 \eta)^{1/2}$	$\kappa_{21} \times 10^7$	$\Lambda_{21}$
<b>Dimethylanilinacetat.</b>					
0.55	20.97	0.048	0.2184	60	0.126
1.04	11.08	0.090	0.3005	150	0.166
2.01	5.74	0.174	0.4174	530	0.304
3.90	2.95	0.339	0.5822	2410	0.711
5.72	2.015	0.496	0.7046	5510	1.110
9.15	1.260	0.794	0.8911	12790	1.612

In Fig. 1 stellen die gestrichelten Kurven die spezifische Leitfähigkeit bei Anilin und bei Dimethylanilin, gelöst in Essigsäure, als Funktion von  $(1000 \eta)^{1/2}$  dar und in Fig. 3 die ausgezogenen Linien die Veränderlichkeit der Äquivalentleitfähigkeit dieser Acetate mit der Konzentration. (Die gestrichelte Linie in Fig. 3 gibt zum Vergleich den ganz andersartigen Verlauf der Äquivalentleitfähigkeit von wässrigen Kaliumhydroxydlösungen, jedoch mit hundertfach verkleinerten Ordinaten.) Die zum Zeichnen dieser Kurven benützten Werte sind den Tabellen VII und VIII der Arbeit von Konowalow entnommen. Da dort die Konzentrationen in Prozenten angegeben sind, habe ich diese Zahlen näherungsweise in molekulare Konzentrationen umgerechnet unter der Voraussetzung, daß das spezifische Gewicht der Lösungen ohne großen Fehler gleich dem der Essigsäure gesetzt werden dürfe. Wenn dies auch nicht vollkommen zutrifft, so geben die auf diese Weise erhaltenen Werte doch ein ungefähres Bild vom Gange der spezifischen und der molekularen Leitfähigkeit. Tabelle 6 enthält die so ermittelten Zahlen.

Man erkennt beim Anilinacetat aus der Tabelle 6 und noch leichter aus der Fig. 3 einen durchaus ähnlichen Verlauf der Äquivalentleitfähigkeit wie beim Kaliumacetat. Wieder tritt das wohl ausgeprägte Maximum bei einer Konzentration von ungefähr 1.3-normal auf. Ob das Minimum bei der verdünntesten gemessenen Lösung schon ganz erreicht ist, läßt sich nicht ganz sicher sagen, jedenfalls befindet man sich aber bei 0.035-normalen Lösungen schon nahe daran. Der mit noch weiter zunehmender Verdünnung wieder ansteigende Teil der Kurve fehlt, weil die Messungen nicht auf so schwache Lösungen ausgedehnt wurden. Vom Dimethylanilinacetat ist

im Messungsbereich nur ein kleineres Kurvenstück enthalten. Dieses zeigt aber einen durchaus analogen Verlauf wie beim Anilinacetat und mithin auch wie bei den Alkaliacetaten.

Man kann also sagen: In Essigsäure als Lösungsmittel zeigen die Acetate der starken Basen hinsichtlich der Leitfähigkeit ein ganz ähnliches Verhalten wie die Acetate der sehr schwachen Basen Anilin und Dimethylanilin. Die Unterschiede zwischen starker und schwacher Basis verschwinden hier.

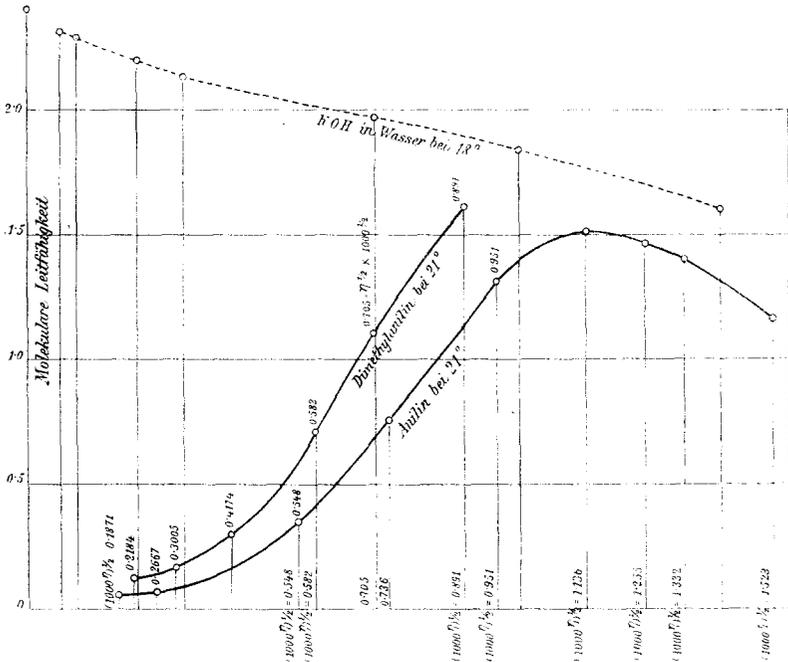


Fig. 3.

Konowalow<sup>1</sup> hat schon den Gang der spezifischen Leitfähigkeit bei den genannten schwachen Basen in Essigsäurelösung in Beziehung gebracht mit der Bildung bestimmter übersaurer Acetate. Solche saure Acetate sind nun bei den Alkalien in fester Form wohlbekannt und es ist naheliegend anzunehmen, daß der beobachtete eigenartige Verlauf der molekularen Leitfähigkeit in seiner Abhängigkeit von der

<sup>1</sup> A. a. O.

Konzentration mit der Entstehung solcher Verbindungen in der Lösung mit vielleicht ganz abweichenden Dissoziationsverhältnissen zusammenhängt. Die der Berechnung des Äquivalentleitvermögens zugrundeliegende Annahme, daß die ganze Acetatmenge in der Form  $\text{MeC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  gelöst sei, stimmt eben dann nicht mehr. Es scheint mir aber verfrüht zu sein, Vermutungen über die Formeln der in den Lösungen in Essigsäure möglicherweise anzunehmenden sauren Acetate auszusprechen, solange nicht noch andere Behelfe dafür zur Verfügung stehen.

Die in den Tabellen 2 bis 4 zusammengefaßten Versuche gestatten endlich auch, die Temperaturkoeffizienten der spezifischen und der molekularen Leitfähigkeit bei den verschiedenen Konzentrationen der Alkaliacetatlösungen in Essigsäure anzugeben. Als Temperaturkoeffizient ist der Wert von  $\frac{\kappa_{t'} - \kappa_t}{(t' - t)\kappa_t}$  oder, was die gleichen Zahlenwerte ergibt, von  $\frac{\Lambda_{t'} - \Lambda_t}{(t' - t)\Lambda_t}$  in Tabelle 7 angeführt.

Tabelle 7.

**Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit bei den Lösungen der Alkaliacetate in Essigsäure.**

$v$	1000 $\eta$	18 bis 25°	25 bis 30°	30 bis 40°	$v$	1000 $\eta$	18 bis 25°	25 bis 40°	
<b>Kaliumacetat.</b>					<b>Natriumacetat.</b>				
510·2	0·00196	—	—	0·063	687·0	0·00146	0·059	0·069	
255·1	0·0039	0·054	0·066	0·057	272·9	0·00366	0·066	0·059	
128·3	0·0078	0·060	0·054	0·050	137·4	0·00728	0·046	0·066	
64·1	0·0156	0·062	0·048	0·054	68·7	0·0146	0·058	0·061	
32·4	0·0309	0·061	0·055	0·054	34·02	0·0294	0·058	0·064	
15·95	0·0627	0·058	0·049	0·053	21·47	0·0466	0·063	0·062	
8·02	0·1248	0·053	0·050	0·048	8·53	0·1173	0·055	0·060	
4·01	0·2495	0·048	0·044	0·043	4·29	0·2329	0·050	0·053	
1·012	0·988	0·041	0·036	0·036	2·146	0·466	0·047	0·046	
0·501	1·996	0·051	0·043	0·043	1·063	0·941	0·043	0·042	
					0·749	1·334	0·045	0·043	

$\nu$	1000 $\eta$	18 bis 25°	25 bis 30°	30 bis 40°	$\nu$	1000 $\eta$	18 bis 25°	25 bis 30°	30 bis 40°
<b>Kaliumacetat.</b>					<b>Lithiumacetat.</b>				
512·3	0·00196	0·050	0·042	0·067	486·4	0·002056	0·059	0·04	0·070
258·8	0·00384	0·060	0·037	0·062	122·9	0·00814	0·050	0·04	0·034
128·7	0·00777	0·053	0·057	0·061	61·4	0·0163	0·047	0·04	0·036
62·8	0·0159	0·054	0·052	0·058	30·9	0·0326	0·060	0·04	0·036
31·2	0·0321	0·057	0·052	0·054	15·2	0·0660	0·050	0·04	0·034
16·01	0·0624	0·057	0·049	0·054	3·84	0·260	0·037	0·04	0·031
8·09	0·1236	0·053	0·047	0·049	0·969	1·032	0·034	0·03	0·033
4·02	0·2488	0·048	0·056	0·037	0·5743	1·741	0·03	0·03	0·033
1·962	0·510	0·042	0·039	0·037					
0·984	1·016	0·039	0·035	0·035					
0·654	1·529	0·044	0·040	0·038					
0·494	2·024	0·050	0·042	0·043					

Die Kurven, welche die Leitfähigkeit bei einer bestimmten Verdünnung als Funktion der Temperatur darstellen, sind leicht gekrümmt und wenden die konvexe Seite der Abszissenachse zu. Stellt man aber den Logarithmus der Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur dar, so erhält man nahezu gerade Linien, die sich mit nur geringen Abweichungen vom tatsächlichen Befund durch  $\log \kappa = a + b(t - 18)$  darstellen lassen.

Die Tabelle 7 zeigt nun ganz allgemein für alle drei untersuchten Alkaliacetate, daß bei den Konzentrationen, bei welchen die Äquivalentleitfähigkeit ihren höchsten Wert hat, die Temperaturkoeffizienten ein deutliches Minimum besitzen. Bei den Stärken aber, wo das Äquivalentleitvermögen seinen niedrigsten Wert zeigt, läßt sich nicht mit Sicherheit ein ausgezeichneter Punkt im Verlauf der Temperaturkoeffizienten nachweisen.

### Zusammenfassung.

Die spezifische und die äquivalente Leitfähigkeit der Lösungen von Kalium-, Natrium- und Lithiumacetat in Essigsäure:

wurden bei 18°, 25°, 30° und 40° bestimmt, und zwar bei dem ersten Salz in einem Konzentrationsbereich von  $\nu = 512$  bis  $\nu = 0.495$ , beim zweiten zwischen  $\nu = 687$  bis  $\nu = 0.749$  und beim dritten im Bereich von  $\nu = 486$  bis  $\nu = 0.574$ .

Das Leitvermögen steigt mit zunehmender Konzentration von den verdünntesten Lösungen an zuerst sehr langsam, dann rasch und zuletzt wieder langsamer. Konowalow fand einen ähnlichen Verlauf bei Lösungen von Anilin und Dimethylanilin in Essigsäure.

Das Äquivalentleitvermögen zeigt in allen Fällen ein deutliches Minimum und ein ausgesprochenes Maximum. Das erstere tritt bei Kalium- und Lithiumacetat bei  $\frac{1}{30}$ -normalen, beim Natriumacetat bei ungefähr  $\frac{1}{20}$ -normalen Lösungen auf, das letztere findet sich bei Lösungen, die etwas mehr als normale Konzentration an Alkaliacetat besitzen. Auch dafür bieten die Acetate der von Konowalow untersuchten schwachen Basen ein genaues Analogon.

Außerdem stehen die Zahlenwerte, die bei den Alkaliacetaten gefunden wurden, den beim Anilin- und Dimethylanilinacetat bestimmten in ihrer Größe sehr nahe.

Acetate schwacher und starker einwertiger Basen, gelöst in Essigsäure, verhalten sich also hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit ganz gleichartig.

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zeigt bei den Alkaliacetaten in Essigsäure ein Minimum in der Nähe jener Konzentrationen, bei welchen die äquivalente Leitfähigkeit selbst ihr Maximum hat.

---