

Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen einiger Acetate in Essigsäure

von

K. Hopfgartner.

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

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1913.)

In einer früheren Abhandlung¹ habe ich auf den eigentümlichen Gang hingewiesen, den die Äquivalentleitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration und von der Temperatur bei Lösungen von Lithium-, Natrium- und Kaliumacetat in wasserfreier Essigsäure zeigt. Sie hat bei allen drei Salzen ein deutliches Minimum bei $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{30}$ normalen Lösungen und ein Maximum bei Lösungen von etwas mehr als normaler Stärke. Zwischen diesen Konzentrationsgrenzen nimmt also die Äquivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung ab, während sie bei Stärken der Lösung, die größer sind als ungefähr 1·2 normal oder kleiner als $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{30}$ normal, mit steigender Verdünnung zunimmt, wie das bei mäßig konzentrierten bis verdünnten wässrigen Lösungen allgemeine Regel ist. Allerdings sind die sich normal mit der Verdünnung ändernden Äquivalentleitfähigkeiten jener konzentrierten Lösungen um etwa das Zehnfache größer als die der ganz verdünnten.

In zwei Abhandlungen, die im Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft im Jahre 1911 erschienen waren,² die mir aber erst

¹ Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. CXX, Abt. II b, p. 1021, und Monatshefte für Chemie, 33, 123 (1912).

² Journ. der russ. physik.-chem. Ges., 43, 526 und 534.

nach Abschluß meiner eigenen oben erwähnten Arbeit bekannt wurden,¹ hatte A. Sachanov im chemischen Laboratorium des Moskauer landwirtschaftlichen Instituts ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen verschiedener Stoffe in Essigsäure (und Propionsäure) in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur untersucht. Allerdings hatte er hierzu nicht die Lösungen der Alkaliacetate gewählt, sondern die des Anilins, Dimethylanilins, Pyridins, Chinolins, Dimethylpyrons, ferner des Wassers, Acetanilids und der Salze Lithiumbromid, Calciumjodid, Zinkbromid und Zinkjodid. Sachanov findet in dieser Arbeit bei allen aufgezählten Stoffen innerhalb der von ihm eingehaltenen Konzentrationsgrenzen durchwegs ebenfalls eine Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung. Jene Grenzen liegen bei $v = 38 \cdot 16$ und $v = 0 \cdot 801$ l bei Pyridin sowie $v = 31 \cdot 85$ und $v = 0 \cdot 846$ l bei Anilin. Bei den anderen Stoffen sind die Konzentrationsbereiche enger. Nirgends tritt in den Zahlenreihen Sachanov's ein deutliches Minimum oder ein Maximum der Äquivalentleitfähigkeit auf, außer vielleicht bei Anilin in Essigsäure, das bei $v = 31 \cdot 85$ $\mu = 0 \cdot 12$ und bei $v = 13 \cdot 28$ ebenfalls $\mu = 0 \cdot 12$ zeigt. Hier könnte man ein zwischen diesen beiden Konzentrationen gelegenes Minimum vermuten.

Im Anschluß an Steele, Mc. Jntosh und Archibald² sieht Sachanov die Ursache für das abnorme Verhalten der Lösungen in Essigsäure in der Bildung von Komplexen $mA + pB$, wo A ein Molekül des gelösten Stoffes, B eines des Lösungsmittels und m sowie p ganze Zahlen bedeuten. Vielfach ist z. B. $m = 3$ oder 2. Eine derartige mit Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit bei steigender Verdünnung verbundene Komplexbildung tritt nach Sachanov besonders bei Lösungsmitteln mit kleinen Dielektrizitätskonstanten ein.

Diese Erkenntnis wird in einer im Jahre 1912 erschienenen späteren Arbeit Sachanov's³ eingehender begründet. Hier findet sich auch anknüpfend an die Beobachtung von Walden, daß das Tetraäthylammoniumjodid in Essigsäure bei sehr verdünnten Lösungen eine Zunahme der Äquivalentleitfähigkeit mit der Verdünnung zeigt, die Mitteilung, daß Sachanov bei noch nicht veröffentlichten Untersuchungen in vielen Fällen das Vorhandensein eines Minimums der Äquivalentleitfähigkeit festgestellt habe. Für Kaliumacetat, in Essigsäure gelöst, wurde dies schon im Jahre 1899 von Völlmer nachgewiesen in einer Arbeit, die mir nur im Referat zugänglich war.⁴ Den kleinsten Wert der Äquivalentleitfähigkeit findet Völlmer ungefähr bei $0 \cdot 0441$ normal. Maximum wurde keines beobachtet.

Das Vorhandensein eines Minimums des Äquivalentleitvermögens bei mäßigen Verdünnungen und daneben eines

¹ Ich bin Herrn Dr. K. Hofeneder für die Freundlichkeit, womit er mir die beiden Aufsätze übersetzte, zu herzlichem Dank verpflichtet.

² Z. phys. Chem., 55, 179 ff. (1906).

³ Z. phys. Chem., 80, 13 (1912).

⁴ Z. phys. Chem., 29, 187 (1899).

Maximums bei keineswegs besonders hohen Konzentrationen, wie es für die drei Alkaliacetate in Essigsäurelösung in meiner früheren Arbeit nachgewiesen wurde, bereitet natürlich der Erklärung erheblichere Schwierigkeiten, als wenn es sich nur darum handelte, die abnorme Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung zu erklären, wie sie zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Wert beobachtet wird. Denn, was man auch als Ursache dieser Abnahme ansehen mag, jedenfalls muß ihre Wirksamkeit bei größerer Verdünnung und bei höheren Konzentrationen aufhören oder durch die anderer, entgegengerichteter übertroffen werden.

Dazu kommt noch, daß meine Untersuchungen an Lithium-, Natrium- und Kaliumacetat einen deutlichen Einfluß des Kations auf die absolute Höhe des Minimal- und des Maximalwertes der Äquivalentleitfähigkeit sowie auf die Größe des Unterschiedes zwischen beiden erkennen lassen.

Ich habe zunächst untersucht, ob sich ein ähnliches Verhalten auch bei den Lösungen anderer Acetate in Essigsäure findet, und zwar zuerst beim Rubidiumacetat.

Das Salz wurde aus Rubidiumcarbonat von Kahlbaum hergestellt, zur Krystallisation eingedampft, die etwas gelbliche Mutterlauge scharf abgesaugt und mit Weingeist nachgewaschen. Natrium war durch die Flammenfärbung nicht nachzuweisen. Kalium war nicht in größerer Menge zugegen, wie durch eine Chlorbestimmung im Chlorid bewiesen wurde. Chlorion war nicht auffindbar, dagegen eine Spur Sulfation. Das zerfließliche Salz wurde bei 170° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet. Es löste sich unter Wärmeentwicklung leicht in Essigsäure. Diese wurde in der gleichen Weise gereinigt und auch sonst bei der Untersuchung gleich verfahren wie früher.¹ Die Leitfähigkeit der benutzten Essigsäure, die wieder von den Zahlenwerten für die Leitfähigkeit der Lösungen abgezogen wurde, ergab sich bei:

	18°	25°	30°	40°
zu.....	0.5×10^{-7}	0.7×10^{-7}	0.8×10^{-7}	1.4×10^{-7} ²

¹ A. a. O.

² Bei den Messungen der sehr wenig leitenden Essigsäure und der verdünnten Lösungen wurde ein Leitfähigkeitsgefäß mit kleiner Kapazität verwendet, das Herr Dr. Lieber, Assistent an der k. k. Untersuchungsanstalt für Nahrungsmittel, für mich angefertigt hatte, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Herr Prof. Dr. Hammerl, Vorstand des elektrotechnischen Institutes an der k. k. Universität, hat mir auch diesmal wieder durch Überlassung von Vergleichswiderständen ausgeholfen. Auch ihm danke ich bestens dafür.

Tabelle 1.
Leitfähigkeit der Lösungen von Rubidiumacetat in Essigsäure.

ν	1000η	$(1000\eta)^{1/2}$	$\kappa_{18} \times 10^7$	A_{18}	$\kappa_{25} \times 10^7$	A_{25}	$\kappa_{30} \times 10^7$	A_{30}	$\kappa_{40} \times 10^7$	A_{40}
60·0	0·0167	0·129	17·5	0·105	24·9	0·149	31·1	0·187	47·3	0·284
30·2	0·0332	0·182	31·9	0·096	44·8	0·135	56·6	0·171	86·5	0·261
15·4	0·0648	0·255	70·9	0·110	98·3	0·152	122·9	0·190	186·8	0·288
7·62	0·1312	0·362	232·8	0·178	305·0	0·233	378·4	0·289	564·6	0·430
3·82	0·2619	0·512	1078	0·412	1431	0·547	1737	0·664	2468	0·943
1·926	0·519	0·724	5257	1·018	6742	1·299	7983	1·538	10869	2·093
0·963	1·039	1·019	16379	1·577	20979	2·020	24724	2·381	33299	3·207
0·552	1·811	1·346	22550	1·245	29960	1·654	36000	1·987	50500	2·788

Die gefundenen Werte für die spezifische und die äquivalente Leitfähigkeit der Lösungen von Rubidiumacetat in Essigsäure sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die genau so eingerichtet ist wie die entsprechenden Tabellen der früheren Abhandlung.

In Fig. 1 sind die Äquivalentleitfähigkeiten als Funktion von $\sqrt{1000\eta}$ dargestellt.

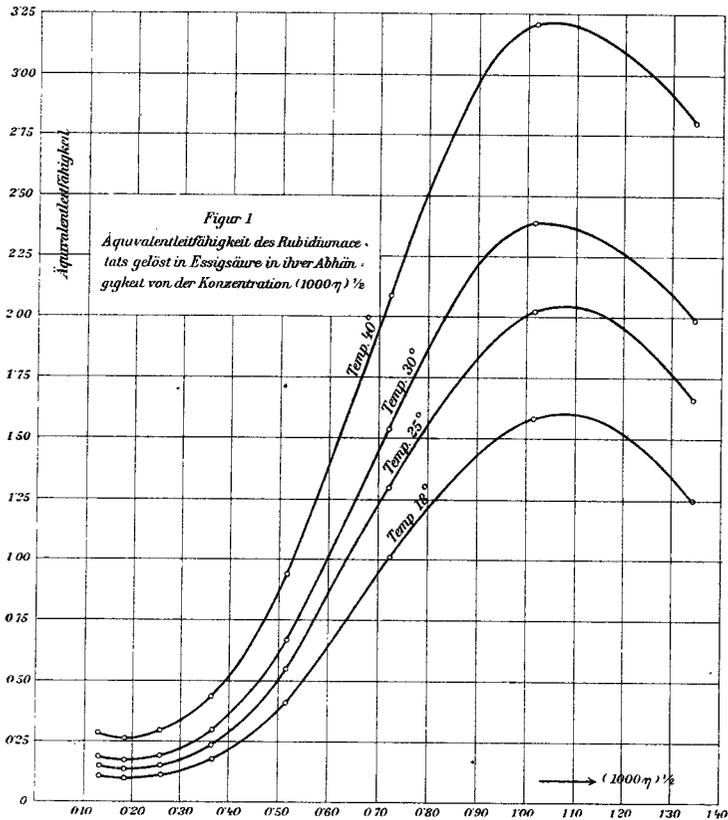


Fig. 1.

Aus der Tabelle und der Zeichnung sieht man, daß auch beim Rubidiumacetat ein deutliches Minimum und Maximum der Äquivalentleitfähigkeit vorhanden ist. Das Minimum kommt einer ungefähr $\frac{1}{30}$ normalen Lösung zu, das Maximum einer etwas mehr als normalen. Die einzelnen Zahlenwerte der

spezifischen und der äquivalenten Leitfähigkeit sind durchwegs höher als bei den gleichkonzentrierten Lösungen des Kaliumacetats und diese sind wieder größer als beim Natriumacetat, das seinerseits wieder höhere Werte zeigt als das Lithiumacetat. Das Leitvermögen der Alkaliacetate in Essigsäure hängt also bei gegebener Konzentration und Temperatur in ganz regelmäßiger Weise vom Atomgewicht des Kations ab und steigt mit diesem. Ebenso wächst aber auch der Unterschied zwischen dem kleinsten und dem größten Wert des Äquivalentleitvermögens und das Verhältnis dieser beiden Zahlen. Das zeigt die Tabelle 2.¹

Tabelle 2.

	Minimum bei 25°	Maximum bei 25°	Differenz	Verhältnis
Li.....	0·057	0·596	0·539	10·5
Na.....	0·072	0·782	0·710	10·9
K.....	0·115	1·691	1·576	14·7
Rb.....	0·135	2·020	1·885	15·0
	Minimum bei 30°	Maximum bei 30°	Differenz	Verhältnis
Li.....	—	—	—	—
Na.....	—	—	—	—
K.....	0·144	1·990	1·846	13·8
Rb.....	0·171	2·381	2·210	13·9
	Minimum bei 40°	Maximum bei 40°	Differenz	Verhältnis
Li.....	0·103	0·948	0·845	9·2
Na.....	0·140	1·498	1·358	10·7
K.....	0·223	2·708	2·485	12·1
Rb.....	0·261	3·207	2·946	12·3

¹ Die Werte für Li-, Na- und K-acetat sind der früheren Abhandlung entnommen. Es sind streng genommen nicht die wirklichen Minima und Maxima,

Wenn man den Unterschied zwischen Maximum und Minimum als Maß für die Unregelmäßigkeit betrachtet, die darin liegt, daß im zugehörigen Konzentrationsbereich die Äquivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung abnimmt statt zu wachsen, so ergibt sich die Regel: Die Anomalie des Äquivalentleitvermögens steigt bei den Alkaliacetaten, gelöst in Essigsäure, mit dem Atomgewicht des Kations. Die Anomalie steigt auch mit der Temperatur.

Der Versuch, zu prüfen, ob auch das Silberacetat sich in diese Regel einfüge, begegnete der Schwierigkeit, daß dieses Salz in Essigsäure nur sehr wenig löslich ist. Eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung ist nur ungefähr $\frac{1}{300}$ normal. Man bewegt sich also bei den Messungen in dem Gebiet der geringen Konzentrationen, wo mit steigender Verdünnung die Äquivalentleitfähigkeit zunimmt. Deren Zahlenwerte sind aber, wie die kleine Tabelle 3 zeigt, viel kleiner als sogar die Werte ähnlich konzentrierter Lithiumacetatlösungen. Die Angehörigen der Nebengruppe dieser Familie des periodischen Systems scheinen also der Regel über den Zusammenhang der Äquivalentleitfähigkeit mit dem Atomgewicht des Kations nicht zu folgen.

Aus der Gruppe der Erdalkalien wurden untersucht Beryllium-, Calcium- und Bariumacetat.

Dabei waren beim Beryllium von vornherein besondere Verhältnisse zu erwarten, da es zum mindesten zweifelhaft ist, ob es ein neutrales Berylliumacetat überhaupt gibt. Nach Urban und Lacombe¹ krystallisiert selbst aus einer Lösung in kochendem Eisessig ein basisches Salz $\text{BeO} \cdot 3\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ aus, so daß man kaum das Vorhandensein eines neutralen Acetats in einer derartigen Lösung annehmen darf. Wenn trotzdem die Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit so geführt wurde, als sei dies der Fall, so geschah es wegen der Gleichförmigkeit mit den anderen Rechnungen.

Die Krystallisation aus Eisessig bot aber ein gutes Mittel zur Reinigung des Berylliumsalzes. Das grobkörnige Krystallmehl, das sich abschied, wurde abgesaugt, mit Essigsäure nachgewaschen und vor der Herstellung der auf ihre

sondern nur die kleinsten und größten in den Tabellen enthaltenen Werte, die aber, wie die Kurven zeigen, den wahren Mindest- und Höchstwerten jedenfalls sehr naheliegen.

¹ C. r., 133, 874 (1901); vgl. auch Abegg's Handb. der anorg. Chemie, II, 2, p. 22.

Leitfähigkeit zu untersuchenden Lösungen bei 160° getrocknet. Das Salz ist in Eisessig bei Zimmertemperatur nur mäßig leicht löslich, 1 l der gesättigten Lösung enthält nur wenig mehr als $\frac{1}{10}$ -Äquivalent Beryllium. Die Bestimmung des Gehaltes der Lösungen geschah durch Abrauchen mit Schwefelsäure und heftiges Glühen des Rückstandes über dem Gebläse, bis das Gewicht dabei nicht mehr abnahm. Berylliumoxyd bleibt zurück.

Das Calciumacetat erwies sich als in Essigsäure bei Zimmertemperatur sehr schwer löslich. Eine gesättigte Lösung enthält im Liter kaum mehr als 0·02 Äquivalente. Man hat es also hier wieder wie bei Silberacetat mit so verdünnten Lösungen zu tun, daß deren Äquivalentleitvermögen bereits wieder mit steigender Verdünnung zunimmt.

Bariumacetat zeigte dagegen ausreichende Löslichkeit in Essigsäure. Das Salz wurde bei 160° getrocknet. Zur Herstellung der Lösungen diente ein anderes Muster von Essigsäure, deren Leitvermögen noch etwas geringer war als bei der für die früheren Lösungen benutzten, nämlich bei:

	18°	25°	30°	40°
$\kappa \times 10^7$	0·4	0·5	0·6	1·0

Die gefundenen Leitfähigkeiten sind in den Tabellen 4, 5 und 6 enthalten und außerdem die Äquivalentleitfähigkeiten von Calcium- (gestrichelt, nur für die Temperaturen 18 und 25°) und Bariumacetat als Funktion von $(1000\eta)^{1/2}$ in Fig. 2 dargestellt. Bei Beryllium sind die Werte so klein, daß sie beim gewählten Maßstab nicht mehr in die Zeichnung eingetragen werden können. Das war auch der Grund, weshalb die Leitfähigkeit bei diesem Salz nicht bis zu stärkeren Verdünnungen verfolgt wurde. Die Werte unterscheiden sich zu wenig von der Leitfähigkeit der reinen Essigsäure.

Ein Blick auf die Zeichnung und die Tabelle 6 lehrt, daß beim Ba-Acetate der Gang der Leitfähigkeit mit der Konzentration ganz ähnlich ist wie bei den Alkaliacetaten, daß also ebenfalls ein Minimum und ein Maximum der Äquivalentleitfähigkeit besteht, zwischen denen sie mit steigender Verdünnung abnimmt.

Der niedrigste Wert liegt bei der Konzentration $\frac{1}{15}$ normal, der höchste etwas über 1·3 normal. Der Unterschied und das Verhältnis von Höchstwert und Mindestwert betragen bei

	18°	25°	30°	40°
Differenz	0·194	0·241	0·276	0·355
Verhältnis	7·9	7·4	6·7	5·0

Tabelle 3.
Leitfähigkeit von Silberacetat in Essigsäure.

ν	1000η	$(1000\eta)^{1/2}$	$\kappa_{18} \times 10^7$	Λ_{18}	$\kappa_{25} \times 10^7$	Λ_{25}	$\kappa_{30} \times 10^7$	Λ_{30}	$\kappa_{40} \times 10^7$	Λ_{40}
462	0·00216	0·0465	0·73	0·034	0·99	0·046	1·25	0·058	1·85	0·086
281	0·00355	0·0596	0·97	0·027	1·41	0·040	1·70	0·048	2·57	0·072

Tabelle 4.
Leitfähigkeit von Berylliumacetat in Essigsäure.

ν	1000η	$(1000\eta)^{1/2}$	$\kappa_{18} \times 10^7$	Λ_{18}	$\kappa_{25} \times 10^7$	Λ_{25}	$\kappa_{30} \times 10^7$	Λ_{30}	$\kappa_{40} \times 10^7$	Λ_{40}
16·53	0·0604	0·246	0·36	0·00060	0·55	0·00091	0·72	0·00119	0·83	0·00137
8·72	0·115	0·339	0·66	0·00058	0·79	0·00069	1·00	0·00087	1·25	0·00109

Tabelle 5.
Leitfähigkeit von Calciumacetat in Essigsäure.

ν	1000η	$(1000\eta)^{1/2}$	$\kappa_{18} \times 10^7$	Λ_{18}	$\kappa_{25} \times 10^7$	Λ_{25}	$\kappa_{30} \times 10^7$	Λ_{30}	$\kappa_{40} \times 10^7$	Λ_{40}
440	0·00227	0·0476	0·81	0·0356	1·19	0·0524	1·52	0·0669	2·00	0·0880
220	0·00455	0·0674	1·44	0·0317	2·05	0·0451	2·55	0·0561	3·61	0·0794
110	0·0091	0·0954	2·47	0·0272	3·34	0·0367	4·24	0·0466	6·03	0·0663
54·6	0·0183	0·1353	4·49	0·0245	6·04	0·0330	7·39	0·0404	10·72	0·0585
47·6	0·0210	0·1449	4·92	0·0234	6·60	0·0314	8·20	0·0390	11·99	0·0571

Tabelle 6.
Leitfähigkeit von Bariumacetat in Essigsäure.

ν	1000η	$(1000\eta)^{1/2}$	$\kappa_{18} \times 10^7$	Λ_{18}	$\kappa_{25} \times 10^7$	Λ_{25}	$\kappa_{30} \times 10^7$	Λ_{30}	$\kappa_{40} \times 10^7$	Λ_{40}
587	0·00170	0·0412	1·32	0·0775	1·88	0·110	2·39	0·140	3·44	0·202
306	0·00327	0·0572	2·06	0·063	2·83	0·087	3·63	0·111	5·37	0·164
148	0·00676	0·0822	3·16	0·047	4·47	0·066	5·57	0·082	8·18	0·121
80·2	0·0125	0·112	4·93	0·040	6·77	0·054	8·44	0·068	12·61	0·101
39·4	0·0254	0·159	8·16	0·032	11·21	0·044	14·03	0·055	20·65	0·081
19·2	0·0520	0·228	15·2	0·029	20·4	0·039	25·26	0·049	37·36	0·072
14·9	0·0670	0·259	18·7	0·028	25·7	0·038	32·17	0·048	47·48	0·071
9·69	0·103	0·321	30·8	0·030	41·6	0·040	51·06	0·050	74·12	0·072
4·89	0·204	0·452	79·8	0·039	105·9	0·052	128·7	0·063	181·9	0·089
2·52	0·397	0·630	286·4	0·072	367·4	0·093	436	0·110	590·8	0·149
1·339	0·807	0·899	1283	0·159	1593	0·197	1853	0·230	2441	0·302
0·766	1·306	1·143	2397	0·222	3638	0·279	4235	0·324	5557	0·426
0·466	2·144	1·464	4223	0·197	5499	0·256	6532	0·304	8909	0·415

Beide sind also kleiner als bei den Alkaliacetaten. Der Unterschied wächst jedoch wie bei diesen erheblich mit der Temperatur, die Anomalie wird größer mit steigender Temperatur.

Auch die absoluten Werte der spezifischen und der äquivalenten Leitfähigkeit sind bei dem bestleitenden unter den Erdalkalien noch kleiner als bei gleichkonzentrierten Lösungen des schlechtest leitenden Alkalis, des Lithiums.

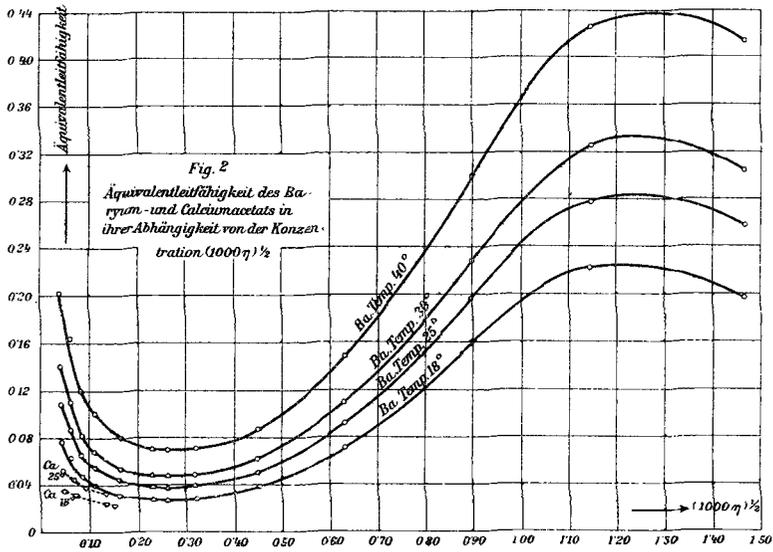


Fig. 2.

Der Ordinatenmaßstab ist in Fig. 2 fünfmal so groß als bei Fig. 1.

Die Regel, daß mit zunehmendem Atomgewicht des Kations die Leitfähigkeit gleichkonzentrierter Lösungen größer wird, ist auch in der Gruppe der Erdalkalien gültig, soweit darüber Messungen angestellt werden konnten. Die Kurve der Äquivalentleitfähigkeit des Calciumacetats bei einer bestimmten Temperatur liegt tiefer als die des Bariumacetats und die des Berylliumacetats wieder erheblich tiefer als beim Calciumacetat.

Auch die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit zeigen bei den neuuntersuchten Salzen denselben Gang mit der Konzentration, der schon in der früheren Arbeit bei K-, Na- und

Li-Acetat nachgewiesen wurde: Sie sind am größten bei den verdünntesten Lösungen, nehmen bei steigender Konzentration dann ab und erreichen ihren niedrigsten Wert bei den Stärken der Lösung, wo das Äquivalentleitvermögen seinen Höchstwert hat. Dann nehmen sie bei weiterer Steigerung der Konzentration wieder zu. Dagegen ist die Konzentration mit dem Minimum der Leitfähigkeit anscheinend und soweit die mäßige Genauigkeit der Zahlenwerte dies zu beurteilen erlaubt, nicht durch irgend ein besonderes Verhalten des Temperaturkoeffizienten ausgezeichnet. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Rubidium- und von Bariumacetat sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Die Abnahme des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration wurde auch von Sachanov¹ bei den von ihm untersuchten Lösungen in Essigsäure und Propionsäure gefunden. Durch die obigen Feststellungen wird dieser Befund auf einige neue Salze ausgedehnt und durch den Nachweis eines Minimalwertes ergänzt.

Zusammenfassung.

Die spezifische und die äquivalente Leitfähigkeit der Lösungen von Rb-, Ag-, Be-, Ca- und Ba-Acetat in wasserfreier Essigsäure wurden bei 18°, 25°, 30° und 40° bestimmt, und zwar beim ersten Salz im Konzentrationsbereich von $v = 60$ bis $v = 0.552$, beim zweiten wegen der sehr geringen Löslichkeit nur bei $v = 462$ und $v = 281$, beim Beryllium wegen des sehr schlechten Leitvermögens nur für $v = 16.53$ und $v = 8.72$, beim Calcium wegen geringer Löslichkeit im Bereiche von $v = 440$ bis $v = 47.6$, beim Baryum endlich zwischen $v = 587$ bis $v = 0.466$.

Bei den Salzen, die Messungen in ausgedehnteren Konzentrationsbereichen gestatteten, zeigt das Äquivalentleitvermögen wieder wie beim K-, Na- und Li-Acetat ein Minimum und ein Maximum. Den Minimalwert besitzt beim Rubidiumacetat eine Lösung von der Konzentration $\frac{1}{30}$ normal, beim Bariumacetat eine $\frac{1}{15}$ normale. Der Höchstwert liegt bei beiden Salzen bei Konzentrationen, die nur wenig über der normalen

¹ Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch., 43, 534.

Tabelle 7.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Rubidiumacetat.

	18 bis 25°	25 bis 30°	30 bis 40°
$v = 60$	0·060	0·050	0·052
30·2	0·058	0·053	0·053
15·4	0·055	0·050	0·052
7·62	0·044	0·048	0·049
3·82	0·047	0·043	0·042
1·926	0·041	0·037	0·036
0·963	0·040	0·036	0·035
0·552	0·047	0·040	0·040
Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Bariumacetat.			
$v = 587$	0·060	0·054	0·044
306	0·053	0·056	0·048
148	0·059	0·049	0·047
80·2	0·053	0·049	0·049
39·4	0·053	0·050	0·047
19·2	0·049	0·048	0·048
14·9	0·053	0·050	0·048
9·69	0·050	0·045	0·045
4·89	0·047	0·043	0·041
2·52	0·040	0·037	0·036
1·239	0·035	0·033	0·032
0·766	0·037	0·033	0·031
0·466	0·043	0·038	0·036

liegen. Zwischen den angegebenen Grenzen liegt das Konzentrationsgebiet, wo die Äquivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung abnimmt.

In der Gruppe der Alkali- und der Erdalkalimetalle steigt die Leitfähigkeit gleichkonzentrierter Lösungen der Acetate in Essigsäure mit dem Atomgewicht des Kations.

Die Anomalie des Äquivalentleitvermögens, gemessen durch den Unterschied zwischen dessen Höchst- und Mindestwert, nimmt bei den Alkalien ebenfalls mit dem Atomgewicht des Kations zu.

Bei Rubidium- und Bariumacetat zeigt der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ein Minimum bei der Konzentration des Maximums der Leitfähigkeit, wie dies auch bei K-, Na- und Li-Acetat der Fall ist.
