

Zur Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen

VII. Mitteilung

Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten Lösungen von Silbernitrat in zwölf organischen Lösungsmitteln und Bestimmung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens

Von

Robert Müller, Franz Griengl und Josef Mollang

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 14 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1926)

Den Anlaß zu dieser Arbeit gab die Notwendigkeit, zu gegenwärtig in Gang befindlichen Untersuchungen über Konzentrationsketten in nichtwässerigen Lösungen die Dissoziationsgrade der verwendeten Lösungen zu ermitteln.

Obwohl über die Leitfähigkeit der nichtwässerigen Lösungen eine Flut von Arbeiten veröffentlicht wurde, kann doch den meisten Ergebnissen derselben, wie Walden¹ kürzlich bemerkt hat, für weitere Folgerungen nicht mehr als ein orientierender Wert zuerkannt werden.

Wir haben deshalb durch möglichst exakte Messungen der Leitfähigkeit bis zu möglichst hohen Verdünnungen die Grenzwerte des molaren Leitvermögens in Lösungen von Silbernitrat rechnerisch und graphisch zu ermitteln versucht. Als Lösungsmittel wurden verwendet:

Methylalkohol, Äthylalkohol, Isoamylalkohol, Allylalkohol, Aceton, Epichlorhydrin, α -Phenyläthylalkohol, Anilin, *m*-Kresol, Benzonitril, Pyridin und Chinolin.

Apparatur.

Die Leitfähigkeitsmessungen begannen wir zunächst mit der üblichen Anordnung nach Kohlrausch, welche aus einem kleinen Induktor und einer Walzenbrücke bestand.

Doch zeigte es sich bald, daß ein exaktes Minimum in Gebieten verdünnter Lösungen von 500 Ohm aufwärts nicht zu erreichen war. Die Verwendung eines Röhrenverstärkers² besserte die Schärfe der Minima bedeutend, jedoch konnten größere Widerstände als es die vorige Anordnung zu messen gestattete, nicht verwendet werden. Außerdem war die Walzenbrücke in Verbindung mit dem

¹ Walden, Zeitschr. f. phys. Chem., 113, 275, 1925.

² Lorenz u. Klauer, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie, 136, 121, 1923.

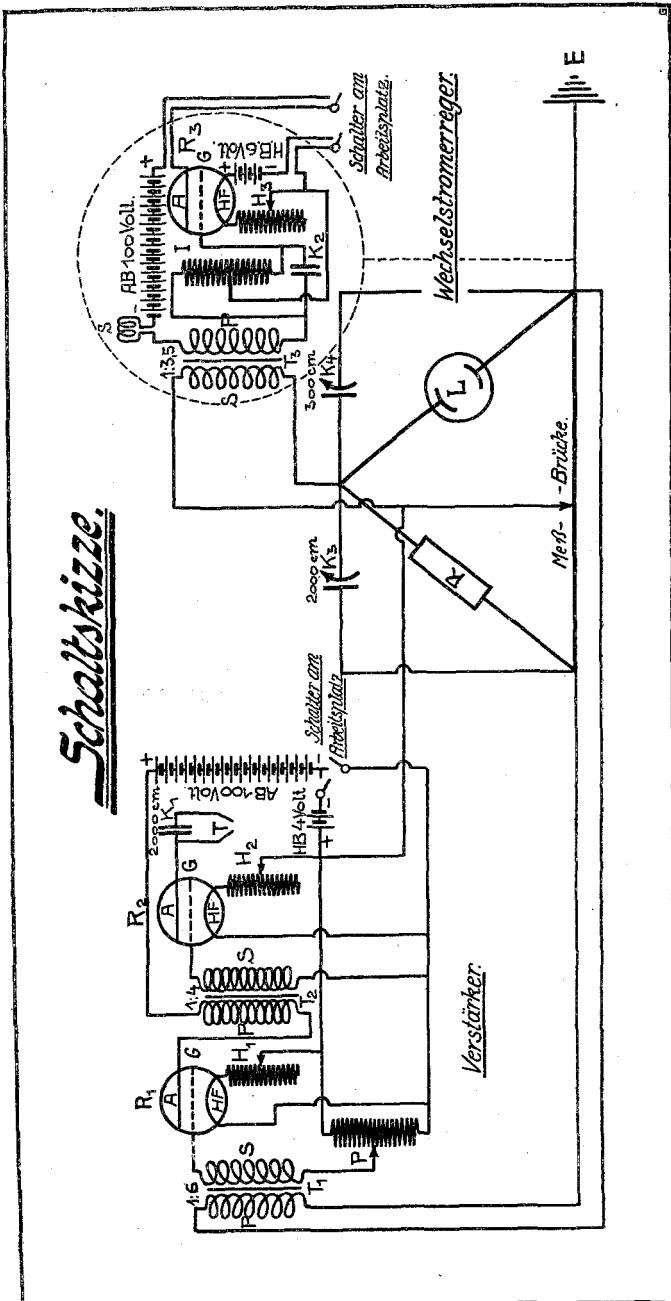


Fig. 1.

Verstärker nicht brauchbar, da durch die mangelnde Präzision des Schleifkontaktes (Röllchenkontakt), die knackenden und schnarrenden Geräusche im Telefon, das Abhören des Minimums fast unmöglich machten. Sie wurde deshalb durch eine gestreckte Präzisionsbrücke von Ruhstrat, Göttingen, ersetzt.

Inzwischen erschien eine Arbeit von H. Uhlich,¹ in welcher eine neue Anordnung empfohlen wird, um höchste Widerstände nach der Kohlrausch'schen Methode zu messen. Diese neue Anordnung besteht im Wesen darin, daß der Wechselstrom nicht durch ein Induktorium, sondern mit Hilfe einer Elektronenröhre in Sendeschaltung erzeugt wird. Diese Wechselströme sind reine Sinusschwingungen, bei welchen Kapazitätsausgleich sowie die Unschädlichmachung der kondensatorischen Ladungen leichter gelingen soll. Außerdem gestattet die Schwingungserregung mit der Elektronenröhre durch entsprechende Änderung der Kapazität eine leichte Regulierung der Schwingungszahl, sowie durch Variierung der Heizung eine leichte Regelung der Lautstärke und erleichtert durch das Fehlen des Summens das Abhören am Telefon. Wir bauten uns deshalb eine solche Anordnung auf, doch auch sie führte zunächst nicht zum Ziele, da die verfügbare Anodenbatterie nur 100 Volt Spannung hatte, weshalb der erzeugte Wechselstrom zu schwach war, um ein deutliches Minimum zu ergeben.

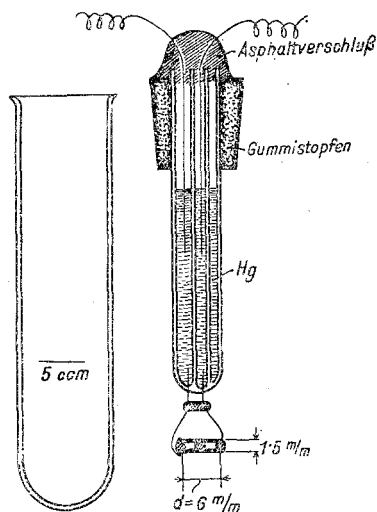


Fig. 2.

Nach Anschaffung einer zweiten Anodenbatterie von 100 Volt fanden wir durch vergleichende Versuche, daß es vorteilhafter ist, nicht den Wechselstromerzeuger durch Zuschalten dieser Batterie zu verstärken, sondern lieber den früher erwähnten Verstärker in die Anordnung einzufügen. Die Minima blieben bei dieser endgültigen Anordnung (Fig. 1) bis zu den höchsten gemessenen Widerständen von zirka 500.000 Ohm deutlich und scharf und es kann deshalb diese Anordnung gegenwärtig als die Leistungsfähigste angesprochen werden.

Die Frequenz, beziehungsweise Wellenlänge der Schwingungen sind von der Selbstinduktion, Kapazität und der Leistung der Röhre abhängig. Die höchste Schwingungsfrequenz, die ohne Kondensator nur durch die Eigenkapazität erreicht wurde, liegt bei etwa 4000

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, 115, 377, 1925.

in der Sekunde. Durch Zuschalten weiterer Kondensatoren (es standen 0·05 MF zur Verfügung) verringerte sich die Schwingungsfrequenz auf 400 in der Sekunde. Eine weitere Verminderung der Schwingungszahl wurde erhalten, indem der Eisenkern der Drosselspule (Selbstinduktion L) mehr oder weniger tief in den Hohlraum geschoben wurde. Die geringste durch den Eisenkern erreichte Frequenz betrug 200 Schwingungen in der Sekunde. Hohe Frequenzen liefern noch bei sehr hohen Widerständen (400.000 bis 500.000 Ohm) gute Minima.

Um ein absolut tonloses Minimum zu erhalten, muß man den Wechselstromerregger oder den Verstärker mit einer geerdeten Metallhülle umgeben. Zur Messung wurde ein Widerstandssatz von 100 bis 50.000 Ohm und außerdem 4 Widerstände zu 10.000 Ohm, 2 zu 50.000 Ohm und 2 zu 100.000 Ohm benützt, so daß ein Gesamtvergleichswiderstand von 451.000 Ohm zur Verfügung stand. Die Widerstände waren tunlichst induktions- und kapazitätsfrei gewickelt. Als Leitfähigkeitsgefäße wurden kleine Eprouvetten verwendet, die bei eingesenkter Elektrode eine Lösungsmenge von 5 cm^3 aufnehmen konnten. Die Platinelektroden (siehe Fig. 2) waren horizontal angeordnet. Ihr Abstand betrug $1\cdot5 \text{ mm}$. Sie waren durch Stützen aus Einschmelzglas gegen ein Verbiegen geschützt, so daß die bei Tauchelektroden übliche Glashülle wegfallen konnte, was auch eine viel bessere und schnellere Reinigung gestattete. Die Elektroden wurden schwach platinirt und dann ausgeglüht, wodurch die schwarze Platinierung in einen weniger fein verteilten Zustand übergeht, der durch silbergraue Farbe gekennzeichnet ist. Die Zellenkapazität wurde wie üblich bestimmt und fortlaufend nachgeprüft.

Reinigung der Lösungsmittel.

Die Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel wurde mit möglichster Sorgfalt vorgenommen. Die Erreichung der in der Literatur angegebenen Minimalwerte des Eigenleitvermögens war in einzelnen Fällen dadurch in Frage gestellt, daß uns nur kleine Mengen der Lösungsmittel zur Verfügung standen. Von großer Bedeutung erschien die Herkunft der Lösungsmittel sowie die Art ihrer Herstellung, von welcher letzterer es oft abhängt, den größtmöglichen Reinheitsgrad zu erreichen. Manche Werte der Eigenleitfähigkeit sind durch wiederholte Auslese der Fraktionen auf ein Minimum herabgedrückt worden. Die Ausbeute war aber so klein, daß die in der Regel ohnehin verhältnismäßig geringen Ausgangsmengen nach der Beendigung der Reinigung und Trocknung zur Durchführung der Messungen nicht genügt haben, weshalb in diesen Fällen die Messungen mit etwas schlechterem Lösungsmittel durchgeführt wurden.

1. Methylalkohol, CH_3OH .

Der Handelsalkohol wurde zunächst mit geglühter Pottasche gekocht, abdestilliert und dann über etwas Calciummetall einige Tage stehen gelassen und nachher zweimal destilliert. Wählt man

die Fraktionen sehr eng, so gelingt es, sehr niedrige Leitfähigkeitswerte zu erreichen,¹ doch ist die Ausbeute sehr gering. Um dieselbe zu vergrößern, waren wir gezwungen die Fraktionen zu erweitern, der verwendete Alkohol zeigte eine Eigenleitfähigkeit von $\kappa_{25} = 1 \cdot 63 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm.

2. Äthylalkohol, C_2H_5OH ,

wurde zunächst mit etwas metallischem Calcium entwässert und destilliert. Als das Ergebnis nicht befriedigend war, wurde der Alkohol noch über Ätzkalk längere Zeit getrocknet. Walden gelangte auf diesem Wege zu dem Werte von $\kappa_{25} = 0 \cdot 198 \cdot 10^{-6}$ Ohm⁻¹. Dieser Wert wurde von uns unterboten. Nach mehrmaliger Destillation besaß unser Alkohol die Eigenleitfähigkeit von $3 \cdot 915 \cdot 10^{-7}$ Ohm⁻¹.

3. Isoamylalkohol, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-OH$,

wurde nach Angabe von Andrews und Ende mit konz. KOH gekocht, dann in einer verdünnten Lösung von H_3PO_4 gewaschen (um Spuren von organischen Basen zu entfernen). Weiters wurde er mit geglühter Pottasche getrocknet und fraktioniert, endlich mit wasserfreiem $CuSO_4$ getrocknet und zweimal destilliert, wobei die Fraktion zwischen $130 \cdot 5^\circ$ bis $131 \cdot 5^\circ$ verwertet wurde. Die Eigenleitfähigkeit des so erhaltenen Alkohols war: $\kappa_{25} = 1 \cdot 273 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm, welcher Wert von derselben Größenordnung ist, wie die besten Werte der Literatur.

4. Allylalkohol, $CH_2=CH-CH_2OH$,

wurde zunächst mit geglühter Pottasche und dann mit wasserfreiem Baryt entwässert (Kp. $96 \cdot 5$). Die erhaltene Eigenleitfähigkeit betrug $\kappa_{25} = 3 \cdot 82 \cdot 10^{-6}$.

5. Aceton, $CH_3CO \cdot CH_3$,

wurde auf folgende Art gereinigt: Zur Entfernung der Verunreinigungen säureartigen Charakters wurde es mit einer konz. Pottaschelösung geschüttelt, die beiden Schichten getrennt und das Aceton zur rohen Entwässerung destilliert. Das Destillat wurde einige Tage mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet und destilliert, hierauf mehrmals mit geglühtem Glaubersalz getrocknet und wiederholt destilliert. $\kappa_{25} = 7 \cdot 72 \cdot 10^{-7}$.

6. Epichlorhydrin (Kahlbaum), $CH_2Cl \cdot CH \cdot CH_2$,

wurde zwecks Reinigung zweimal destilliert; es zeigte genau den in der Literatur angegebenen K. P. $116^\circ C$. Die Eigenleitfähigkeit betrug $2 \cdot 872 \cdot 10^{-7}$. Die Wasserunlöslichkeit des Epichlorhydrins die vielfach behauptet wird, bestätigte sich nicht.

¹ Winkler (Ber. 38, 3612, 1905) findet $0 \cdot 3 \cdot 10^{-6}$.

7. α -Phenyläthylalkohol, $C_6H_5 \cdot C_2H_4OH$,

ist im Wasser unlöslich und nur mit Äther und Alkohol mischbar. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation bei konstantem Siedepunkt erhielten wir eine Eigenleitfähigkeit von $\kappa_{25} = 2 \cdot 9628 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm. Leitfähigkeitsmessungen in diesem Medium wurden unseres Wissens noch nie vorgenommen.

8. Anilin, $C_6H_5 \cdot NH_2$,

zeigte nach der Trocknung mit Ätzkali und nach mehrmaliger fraktionierter Destillation ein Eigenleitvermögen von $\kappa_{25} = 1 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Erst nach langer Reinigung durch Anlegen einer Spannung von 150 Volt und mehrstündigem Kochen mit Aceton und darauffolgender Behandlung mit Ätzkali, sowie fraktionierter Destillation, konnte das Anilin, das zum Schlusse vollkommen farblos war, auf einen Eigenleitfähigkeitswert von $\kappa_{25} = 2 \cdot 194 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm gebracht werden, gegenüber dem Literaturwert von $\kappa_{25} = 1 \cdot 10^{-8}$ rez. Ohm.¹

9. *m*-Kresol (Kahlbaum), $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$,

ist nur in geringem Maße in Wasser löslich (und zwar zu 0·53 Volumsproz.) und zeigte die mit wasserfreiem Eisenchlorid für Wasserspuren charakteristische Braunfärbung nicht mehr, so daß bei der fraktionierten Destillation bei dem hohen Kochpunkte von 202° C. es sicher anzunehmen ist, daß die letzten Spuren von Wasser durch die Destillation im Vorlauf entfernt werden konnten. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation bei konstantem Siedepunkte konnte ein Eigenleitfähigkeitswert von $\kappa_{25} = 2 \cdot 962 \cdot 10^{-7}$ erreicht werden.

10. Benzotrinitril (Kahlbaum), C_6H_5CN ,

wurde mit Ätzkali entwässert und dann wiederholt destilliert. Eigenleitfähigkeit $\kappa_{25} = 3 \cdot 452 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm (Walden),² $\kappa_{25} = 0 \cdot 5 \cdot 10^{-7}$.

11. und 12. Die Stickstoffbasen Pyridin, $C_5H_5 \cdot N$,
und Chinolin, $C_9H_7 \cdot N$,

wurden wie das Anilin durch längeres Stehenlassen über frisch geschmolzenem Ätzkali entwässert und durch mehrmalige fraktionierte Destillation, unter Einhaltung enger Siedepunktsgrenzen, gereinigt.

Das aus dem Kahlbaumpräparat zum Schluß gewonnene reine Pyridin hatte einen Eigenleitfähigkeitswert von $\kappa_{25} = 1 \cdot 616 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm gegen den Literaturwert von $\kappa_{25} = 0 \cdot 5 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm.³

Chinolin (Kahlbaum) ergab einen Wert von $\kappa_{25} = 3 \cdot 008 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm gegen einen Literaturwert von $\kappa_{25} = 3 \cdot 8 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm.

¹ P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, II. Teil. Archibald, Am. chem. Soc., 29, 665.

² P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, II. Teil.

Die beschriebenen Lösungsmittel waren nach der Reinigung vollkommen farblos. Die meisten zeigten lichtchemische Veränderungen und mußten deshalb unter Lichtabschluß aufbewahrt werden.

Herstellung der Lösungen.

Silbernitrat (Kahlbaum) wurde fein gepulvert, getrocknet und stets im Exsikkator aufbewahrt. Die Stammlösungen wurden folgendermaßen hergestellt:

In einem geeichten, mit gutem Glasstöpsel versehenen Maßkolben wurde zunächst das Silbernitrat eingewogen. Die für die gewünschte Konzentration notwendige Menge reinen Lösungsmittels wurde mittels Pipette zugefügt. Die auf diesem Wege hergestellten Lösungen bewegten sich zwischen Konzentrationen von 0·1 bis 0·002 Mol, je nach der Löslichkeit des Silbernitrats in den betreffenden Lösungsmitteln. Bei der Messung gingen wir von konzentrierten zu verdünnten Lösungen vor, indem der Stammlösung eine gemessene Menge entnommen und dieser mittels Bürette so viel reines Lösungsmittel zugefügt wurde, als es die gewünschte geringere Konzentration für die nächstfolgende Messung erforderte. Obwohl der entgegengesetzte Vorgang, von größeren Konzentrationen zu geringeren zu gelangen, bei den in letzter Zeit vorgenommenen Messungen öfters vorkommt, um die Störungen an den Elektroden (Adsorption) sowie die Fehler, welche durch die jedesmalige Reinigung entstehen, möglichst zu vermindern, konnten wir diesen Weg mangels der dazu nötigen Mengen der Lösungsmittel nicht einschlagen.

Die Bürette, mittels welcher das reine Lösungsmittel zugefügt wurde, war mit einem Adsorptionsrohr versehen, so daß nur wasser- und kohlendensäurefreie Luft nachströmen konnte. Auch das Abflußrohr war durch ein dicht aufsitzendes, kleines Rohr geschützt. Lösungsmittel und Stammlösungen wurden stets in lichtdichten Exsikkatoren aufbewahrt, so daß Veränderungen durch Feuchtigkeit und Licht tunlichst vermieden waren.

Bemerkungen zur Durchführung der Meßarbeit.

Alle Messungen wurden im Thermostaten bei 25° durchgeführt. Die Elektroden mußten jedesmal sorgfältig gereinigt werden, da sich sonst die Kapazität wegen des adsorbierten Elektrolyten merklich änderte, ohne daß eine Veränderung der Elektrode durch Verbiegen vorgekommen wäre. Nach gründlicher Reinigung wurde stets wieder die alte Kapazität gemessen. Zur Kontrolle wurde auch meist jede Meßreihe mit einem zweiten Elektrodenpaar wiederholt. Schnelles Arbeiten beim Verdünnen und bei der Vornahme der Messungen trägt viel zur Genauigkeit der Ergebnisse bei. Eine öftere Kontrolle der Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels sowie Nachprüfung der Kapazität ist wichtig. Die Arbeit wird bedeutend erleichtert, wenn den Messungen parallel die Berechnung und graphische Darstellung

der molaren Leitfähigkeitswerte erfolgt, da sich aus dem Kurvenbilde leicht annähernd der nächstfolgende Wert voraussagen läßt. Fehler können so leicht entdeckt und unnütze Meßarbeit vermieden werden.

Ergebnisse der Messungen.

Allgemeines.

Die experimentelle Ermittlung des Grenzvermögens bis zu den äußersten Verdünnungen vorzutragen, ist auch mit den heutigen verfeinerten Mitteln eine Unmöglichkeit. Doch darf bei den von uns erreichten hohen Verdünnungen angenommen werden, daß sich der Verlauf der Leitfähigkeitskurve von dem Gebiete der höchsten noch einwandfrei meßbaren Werte bis zur Konzentration Null sich nicht mehr ändern wird.

Kohlrausch fand, daß in wässrigen Lösungen das Äquivalentleitvermögen in größeren Verdünnungen ($v = 100$ bis 10.000) annähernd linear ansteigt, wenn man auf der Abzissenachse die Quadratwurzeln, bei mittleren Verdünnungen ($v = 10$ bis 100) die Kubikwurzeln der Konzentration aufträgt. Das Gesetz, welches sich aus der erstgenannten Beobachtung ableitet, lautet:

$$\Lambda_{\infty} - \Lambda_v = k \cdot c^{1/2},$$

wobei k eine Konstante und c die Konzentration bedeutet. Ersetzt man den Exponenten $1/2$ durch $1/3$, so erhält man das Kubikwurzelgesetz.

Für nichtwässerige Lösungen war bis vor kurzem die Meinung vorwaltend, daß in hohen Verdünnungen entweder das Kubikwurzelgesetz oder das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz gültig sein soll! Erst in allerletzter Zeit hat Walden¹ an einigen Beispielen gezeigt, daß für Alkali und Ammoniumsalze in einer Anzahl organischer Lösungsmittel in den höchsten Verdünnungen das Quadratwurzelgesetz gilt, d. h. der Anstieg der molekularen Leitfähigkeit linear wird, wenn man die Quadratwurzeln der Konzentration als Abszisse aufträgt.

Im Verlaufe unserer Arbeiten kamen wir nun zu dem interessanten Ergebnis, daß Silbernitrat in allen untersuchten Lösungsmitteln in hohen Verdünnungen dem Quadratwurzelgesetz gehorcht. In Medien geringerer Dissoziationskraft sind gegenüber den wässrigen Lösungen diese Gebiete der verdünnten Lösungen nach ungleich höheren Verdünnungsgebieten verschoben.

In den meisten Fällen haben wir zunächst eine orientierende Meßreihe mit verhältnismäßig großen Verdünnungsabständen gemessen, aus welcher das Gebiet der Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes ersichtlich wurde.

In den folgenden Meßreihen wurde dann im allgemeinen nur das Verdünnungsgebiet des Quadratwurzelgesetzes durch Messung nahe aneinanderliegender Punkte sichergestellt.

¹ P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem., 114, 297, 1925.

Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels wurde in allen Fällen von den gemessenen Werten abgezogen. Bei der fortlaufenden Steigerung der Verdünnung erreicht man ein Gebiet, in welchem die gemessenen Werte sehr rasch ansteigende Abweichungen vom linearen Verlauf zeigen. Hier ist jedenfalls die Grenze der unter den gegebenen Umständen möglichen Meßgenauigkeit erreicht; die Fehler beginnen bei weitem zu überwiegen. Durch Abzug der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels wird dieses Gebiet ziemlich weit hinausgeschoben.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 1 bis 12 niedergelegt, sie enthalten die Verdünnung v (Mol im Liter), den Vergleichswiderstand W , den Brückenwert B , den korrigierten Wert der molaren Leitfähigkeit Λ_v und endlich den Wert für Λ_∞ , welcher im Gebiete der Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes immer aus zwei nebeneinanderliegenden Λ_v -Werten berechnet wurde. Am Ende ist als Mittel aller dieser Werte, der wahrscheinliche Grenzwert verzeichnet. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Ergebnisse auch graphisch dargestellt, indem auf der Abszisse die Quadratwurzeln der Konzentration, auf der Ordinate die molare Leitfähigkeit aufgetragen wurde. Im Gebiet der Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes fallen die Punkte nahezu in eine Gerade, welche bis zur Ordinate $c=0$ verlängert, ebenfalls den gesuchten Grenzwert für die Konzentration Null ergibt.

Tabelle 1.

Methylalkohol ($\kappa_{25} = 1 \cdot 638 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.				
v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
100	400	509	55·80	
150	500	495	63·26	
200	600	481	66·40	
300	900	503		
	800	477	72·77	
400	1.200	515	75·80	
500	1.400	503	77·27	(65·53)
600	1.600	501	80·33	96·98
800	2.000	492	82·51	101·14
1.000	2.600	509	84·47	112·37
1.200	3.000	507	86·89	
II. Meßreihe.				
500	1.400	505	76·88	116·44
600	1.600	500	80·01	110·9
700	1.700	485	82·60	105·59
1.400	3.300	500	89·33	

 Λ_∞ im Mittel: = 107.

1. Methylalkohol (Tab. 1, Fig. 3).

Seinem Ionisierungsvermögen nach steht der Methylalkohol an der Spitze der einwertigen Alkohole ($DK_{20^\circ} = 32 \cdot 5$). In der Literatur finden sich schon mehrere diesbezügliche Messungen vor. Nach

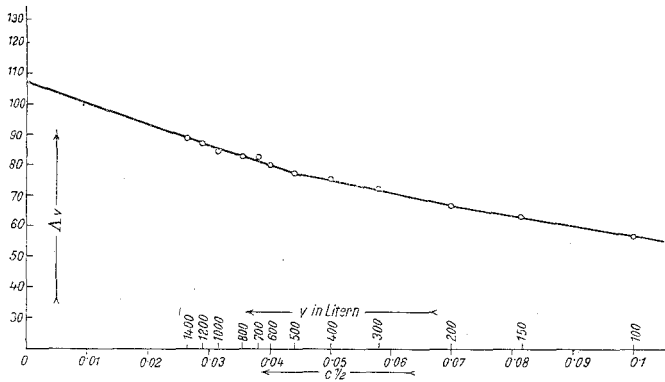


Fig. 3.

Messungen von Walden ist für Silbernitrat $\Lambda_\infty = 99$ (bei 25°). Nach Dempwolff beträgt $\Lambda_\infty = 98$ (bei 18°). Benützt man für den Temperaturkoeffizienten c den Mittelwert $= 0 \cdot 0162$, dann würde der Dempwolff'sche Wert bei 25° für $\Lambda_\infty = 109$ betragen.

Nach Jones und Basett ist $\Lambda_\infty = 106$. Nach unseren Messungen liegt der extrapolierte Grenzwert Λ_∞ im Mittel bei 107.

Das Quadratwurzelgesetz gilt nach vorliegenden Messungen von $v = 500$ aufwärts.

Tabelle 2.

Äthylalkohol ($\alpha_{25} = 3 \cdot 915 \cdot 10^{-7}$).

I. Meßreihe.

v	W	B	Λ_T	Λ_∞ ber.
1.000	7.000	490	51·114	
2.000	14.000	506	54·126	65·104
4.000	26.000	505	57·336	
5.000	32.000	505	57·865	62·286
7.000	46.000	519	58·870	70·66
9.000	50.000	482	59·3298	62·207
12.000	70.000	502	60·1524	65·884
15.000	80.000	484	60·120	59·876
20.000	110.000	500	60·594	63·676
30.000	160.000	510	61·494	65·794
60.000	260.000	495	61·218	

(Zu Tabelle 2.)

II. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
2.000	14.000	507	54·352	
2.500	17.000	505	55·365	64·02
3.200	21.000	502	56·394	63·301
4.000	26.000	505	57·336	65·369
5.000	32.000	505	57·865	62·286
7.000	46.000	518	58·615	62·774
9.000	50.000	482	59·3298	64·061
12.000	70.000	500	59·645	62·126
15.000	80.000	483	59·3695	61·747
20.000	110.000	501	60·648	65·681
30.000	160.000	510	61·494	65·241
60.000	260.000	436	61·746	

im Mittel: = 64.

2. Äthylalkohol (Tab. 2, Fig. 4).

In der Literatur finden sich über Silbernitrat als Elektrolyt nur spärliche Messungen vor. Der Grenzwert, den die einzelnen Forscher gefunden, schwankt verhältnismäßig stark.

Nach Völlmer beträgt $\Lambda_\infty = 41\cdot3$,
 » P. Walden » $\Lambda_\infty = 45$ bei 25°.

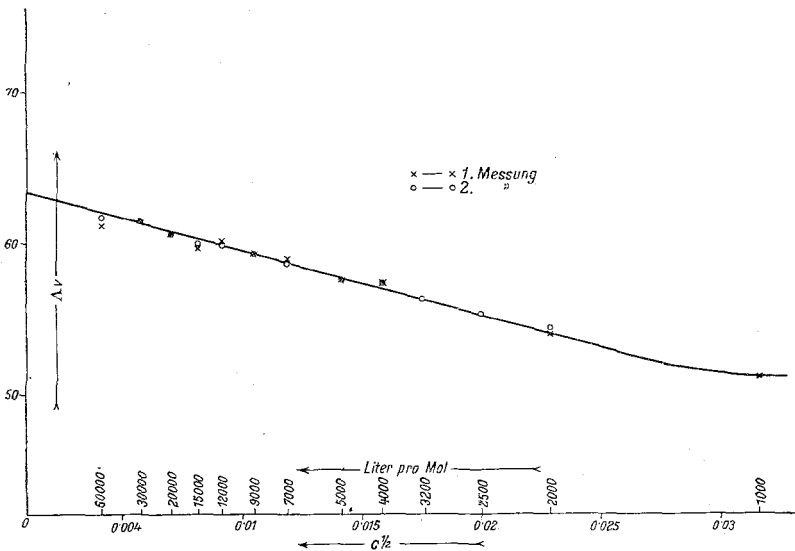


Fig. 4.

Nach unseren Messungen beginnt das Gebiet der Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes bei $v = 2000$. Das Gebiet der Gültigkeit

ist also gemäß der kleineren Dielektrizitätskonstanten des Äthylalkohols ($DK = 22$, nach Drude) gegenüber Methylalkohol in ein Gebiet von erheblich größeren Verdünnungen hinaufgerückt. Der Grenzwert liegt bei 64, also höher als die vorhin erwähnten Werte von Walden und Völlmer.

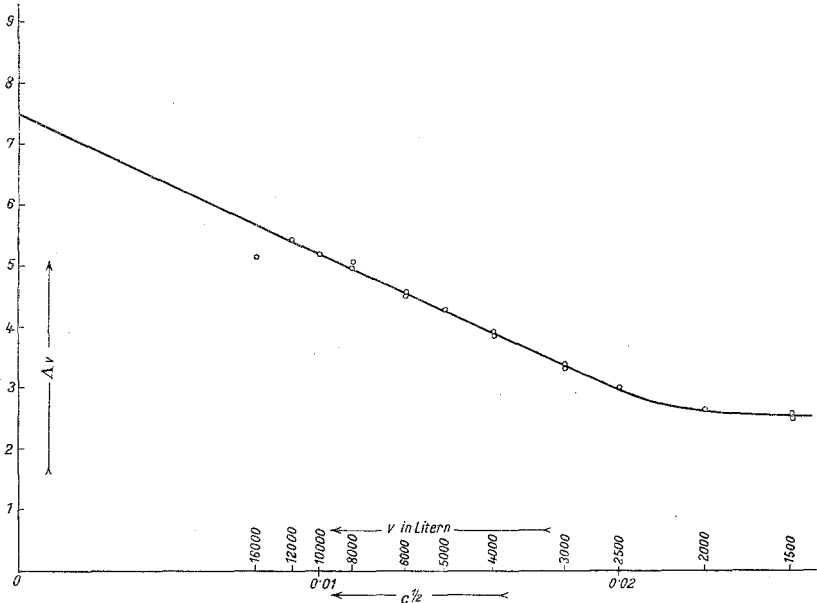


Fig. 5.

Tabelle 3.

Isoamylalkohol ($\kappa_{25} = 1.273 \cdot 10^{-7}$).

I. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
1.500	200.000	460	2.525	
2.000	200.000	506	2.6618	
2.500	220.000	504	2.970	6.5137
3.000	240.000	507	3.2787	
4.000	250.000	491	3.8864	7.784
5.000	300.000	505	4.205	6.527
5.000	350.000	520	4.524	8.486
6.000	300.000	482	4.535	7.6469
8.000	350.000	480	4.9888	
10.000	400.000	473	5.167	6.676
12.000	450.000	480	5.487	11.952

(Zu Tabelle 3.)

II. Meßreihe.

ν	W	B	Λ_ν	Λ_∞ ber.
1.500	140.000	476	2·5791	
2.000	200.000	505	2·6504	
2.500	220.000	505	3·183	5·3405
3.000	190.000	455	3·3714	5·7828
4.000	250.000	488	3·828	7·956
5.000	300.000	508	4·2635	6·766
6.000	350.000	518	4·4820	6·766
8.000	350.000	485	5·1063	9·14
10.000	400.000	475	5·167	5·682
12.000	450.000	478	5·4264	8·0203
16.000	450.000	415	0·1456	

 Λ_∞ im Mittel: = 7·5.

3. Isoamylalkohol (Tab. 3, Fig. 5).

Wegen der niederen Dielektrizitätskonstante (5·4, Drude, 15·9 nach Walden) war vorauszusehen, daß der Grenzwert der molaren Leitfähigkeit ziemlich niedrig sein wird und daß die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes erst für hohe Verdünnungen zu erwarten war. Diesbezügliche Literatur war keine aufzufinden. Die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes beginnt bei $\nu = 2500$, der Grenzwert liegt bei 7·5.

Tabelle 4.

Allylalkohol ($\kappa_{25} = 3·825 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.

ν	W	B	Λ_ν	Λ_∞ ber.
500	3.500	497	41·255	50·065
1.000	6.000	498	43·842	51·008
2.000	10.400	492	54·938	51·167
4.000	19.000	508	47·50	50·325
8.000	29.000	498	48·290	

II. Meßreihe.

800	5.000	500	43·0712	48·791
1.300	7.400	495	44·691	51·479
1.600	9.000	500	45·3728	51·028
2.600	13.000	495	46·592	49·041
3.200	16.000	506	46·819	51·244
6.000	24.000	496	48·028	

 Λ_∞ im Mittel: = 50·5.

4. Allylkohol (Tab. 4, Fig. 6).

DK $21^\circ = 20 \cdot 6$ (Drude). Mit Silbernitrat wurden bisher keine Messungen vorgenommen. In dem gemessenen Verdünnungsgebiet

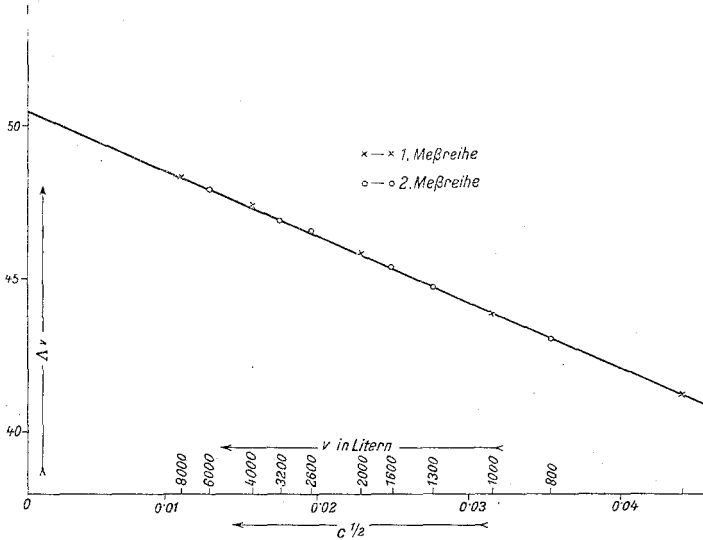


Fig. 6.

gilt das Quadratwurzelgesetz in geradezu idealer Weise. Der Grenzwert liegt bei $50 \cdot 5$.

Unterhalb der Verdünnung 500 konnten wegen der geringen Löslichkeit des Silbernitrats keine Messungen ausgeführt werden.

Tabelle 5.

Aceton ($\kappa_{25} = 9 \cdot 8794 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.

v	W	B	Δ_v	Δ_∞ ber.
1.000	13.000	509	21·717	
2.000	17.000	488	29·952	
4.000	26.000	506	40·920	
6.000	30.000	502	51·4818	
8.000	31.000	495	64·128	
10.000	34.000	505	75·563	
12.000	36.000	508	86·1468	226·87
14.000	36.000	510	101·428	380·66
16.000	36.000	515	118·584	323·43
18.000	36.000	510	130·4082	

(Zu Tabelle 5.)

II. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
10.000	34.000	503	74·877	
12.000	36.000	507	85·764	236·08
14.000	36.000	511	101·8836	307·84
16.000	40.000	535	115·248	419·56
18.000	40.000	540	132·622	292·699
20.000	40.000	530	140·796	293·48
22.000	40.000	520	147·939	271·15
25.000	40.000	505	156·868	
30.000	40.000	480	167·475	384·55
40.000	50.000	509	196·608	296·29
50.000	50.000	477	212·295	345·13
60.000	50.000	455	225·978	291·78
80.000	70.000	495	240·000	485·99

Λ_∞ im Mittel: = 317.

5. Aceton (Tab. 5, Fig. 7).

Das Dissoziationsvermögen des Aceton ist relativ gering. Die Dielektrizitätskonstante beträgt 20·7 (Drude). Deshalb rückt der

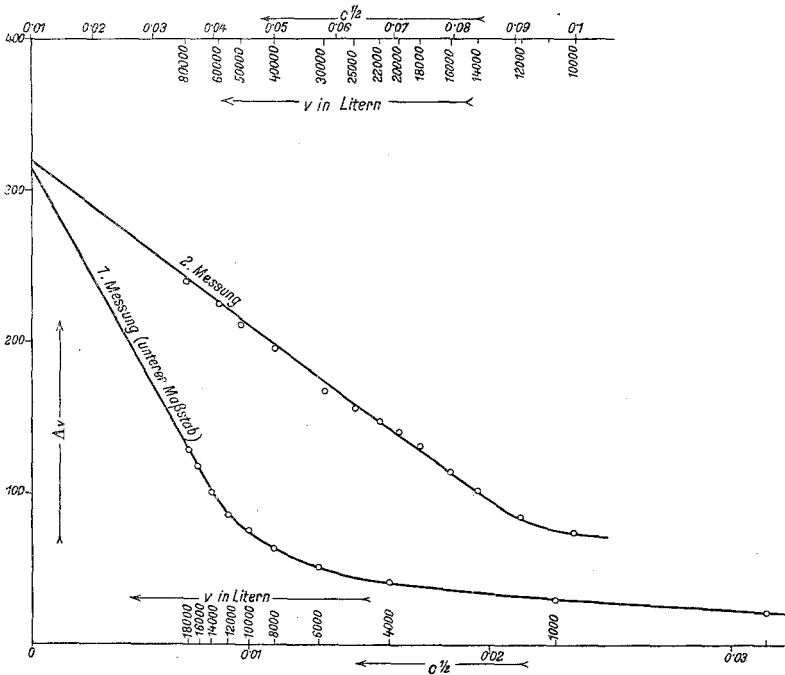


Fig. 7.

Gültigkeitsbereich des Quadratwurzelgesetzes in Gebiete hoher Verdünnungen, und zwar von $\nu = 14.000$ aufwärts. Der Grenzwert liegt auffallend hoch, und zwar bei 317. Lewis¹ fand den Grenzwert bei 150. Doch muß dieser Wert sehr hypothetisch sein, da Lewis nur bis zu $\nu = 2000$ gemessen hat. Nach Lemme² muß der Wert höher sein als 235.

6. Epichlorhydrin (Tab. 6, Fig. 8).

DK 22·6 (Walden). Silbernitrat ist in diesem Medium äußerst schwer löslich (1 Mol in 4000 Liter). Die Lösung nahm eine gelbliche Farbe an. Sein Dissoziationsvermögen ist ziemlich gering. Erst ab $\nu = 16.000$ zeigt sich der lineare Anstieg, welcher einem Grenzwert bei 18 zustrebt. Bezügliche Literaturangaben sind nicht auffindbar.

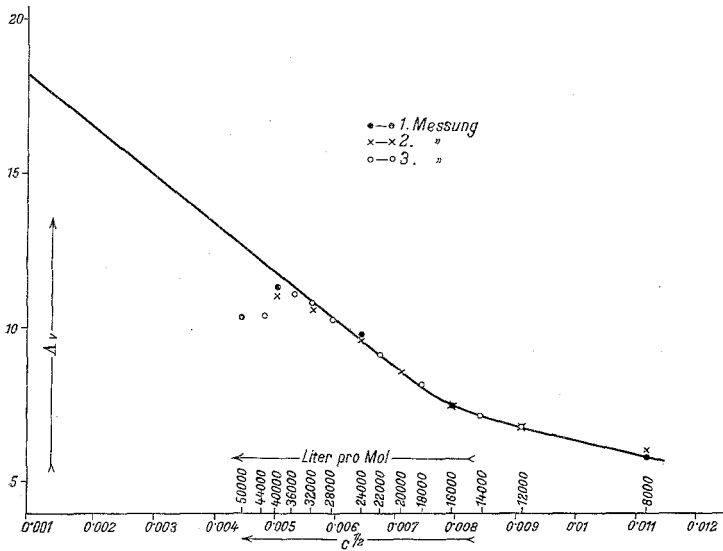


Fig. 8.

Tabelle 6.

Epichlorhydrin ($\mu_{25} = 2 \cdot 872 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.

ν	W	B	Λ_ν	V_∞ ber.
8.000	451.000	460	5·784	23·72
16.000		390	7·532	
24.000		372	9·9640	
32.000		340	10·752	11·21
40.000		325	11·348	19·90
50.000		295	10·444	

¹ Am. chem. Soc., 99, 2140, 1911.

² Aceton als Lösungsmittel, Lemme, 1897, p. 30.

(Zu Tabelle 6.)

II. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.	
8.000	451.000	470	6.144	18.276	
12.000		420	6.856		
16.000		390	7.533		
20.000		378	8.666		26.354
24.000		367	9.606		14.365
32.000		342	10.530		
40.000		322	11.034		

III. Meßreihe.

12.000	451.000	470	6.856	14.955	
14.000		405	7.328		
18.000		386	8.246		
22.000		372	9.132		17.738
28.000		355	10.234		18.910
36.000		332	10.9846		16.590
44.000		306	10.875		

Λ_∞ im Mittel: = 18.

Tabelle 7.

α -Phenyläthylalkohol ($\kappa_{25} = 2.963 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
7.000	451.000	245	0.61915	0.8538
9.000	451.000	237	0.64782	
12.000	451.000	230	0.69396	
16.000	451.000	224	0.73562	
20.000	451.000	220	0.7622	
24.000	451.000	215	0.75918	
26.000	451.000	215	0.75918	

II. Meßreihe.

2.000	451.000	278	0.32046	0.70963
2.500	451.000	274	0.37793	
3.000	451.000	267	0.40677	
3.800	451.000	262	0.47344	
5.000	451.000	255	0.54880	
7.000	451.000	246	0.63399	
9.000	451.000	237	0.64782	
12.000	451.000	230	0.69396	
16.000	451.000	223	0.70416	
18.000	451.000	221	0.72198	
26.000	451.000	215	0.74022	
26.000	451.000	215	0.74022	
26.000	451.000	215	0.74022	
26.000	451.000	215	0.74022	

Λ_∞ im Mittel: = 0.95.

7. α -Phenyläthylalkohol (Tab. 7, Fig. 9).

In diesem Medium wurden unseres Wissens noch keine Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen. Das Gebiet der Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes beginnt bei $\nu = 2500$, der errechnete Grenzwert des molaren Leitvermögens Λ_{∞} betrug im Mittel 0.95 .

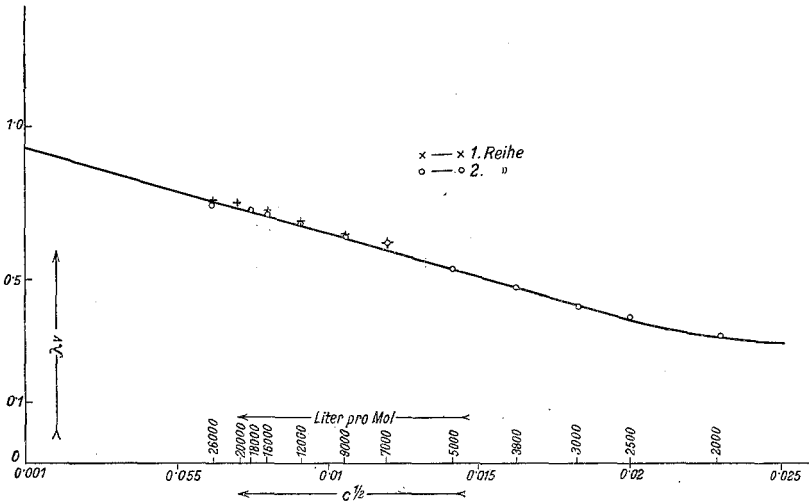


Fig. 9.

Tabelle 8.

Anilin ($\kappa_{25} = 2.194 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.

ν	W	B	$\Lambda \nu$	Λ_{∞} ber.
2.000	350.000	945	1.1960	2.4521
3.000	400.000	490	1.4492	2.0955
4.000	450.000	485	1.5357	1.799
6.000	450.000	430	1.5835	3.0841
8.000	450.000	408	1.7851	0.8220
10.000	450.000	377	1.6834	3.3934
14.000	450.000	350	1.8752	3.2356
20.000	450.000	336	2.0966	2.1937
30.000	450.000	312	2.1150	
50.000	450.000	305	3.0555	

II. Meßreihe.

2.000	350.000	496	1.1823	2.3078
4.000	450.000	484	1.5263	2.2674
8.000	450.000	405	1.7333	2.3913
16.000	450.000	350	1.9099	2.865
32.000	450.000	310	2.1709	

Λ_{∞} im Mittel: = 2.4.

8. Anilin (Tab. 8, Fig. 10).

DK = 7·14 (Drude), 7·32 (Turner). In diesem Solvens sind ebenfalls von Sachanov (l. c.) mit Silbernitrat in geringen Verdünnungen Messungen zur Untersuchung der Minimabildung unternommen worden. Entsprechende Messungen hat Pearce¹ ausgeführt und die Minimabildung bestätigt. Die höchste gemessene Verdünnung war jedoch nur $\nu = 200$. Der lineare Anstieg beginnt bei $\nu = 2000$, der Grenzwert liegt im Mittel bei 2·4.

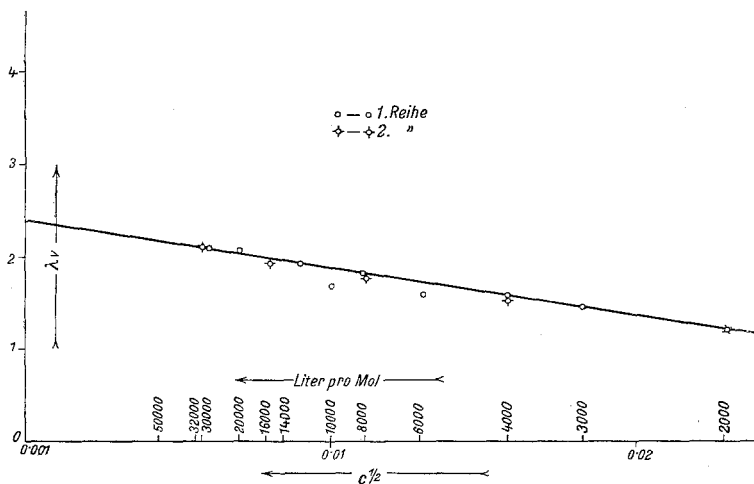


Fig. 10.

 9. *m*-Kresol (Tab. 9, Fig. 11).

DK 17° = 10·3 (Löwe). Der lineare Anstieg beginnt bei $\nu = 8000$, der Grenzwert beträgt im Mittel 5·3.

Tabelle 9.

m-Kresol ($\kappa_{25} = 2\cdot963\cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.

ν	W	B	Λ_{ν}	Λ_{∞} ber.
3.000	451.000	335	0·90288	
4.000	451.000	325	1·0988	
5.000	451.000	315	1·24515	
6.000	451.000	310	1·41816	
8.000	451.000	304	1·7736	4·363
10.000	451.000	297	2·047	5·817
14.000	451.000	290	2·63130	5·942
24.000	451.000	270	3·4128	5·577
48.000	451.000	243	4·0469	

¹ Journ. Phys. Chem., 19, 14, 1925.

(Zu Tabelle 9.)

II. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
8.000	451.000	304	1·7736	4·481
10.000	451.000	298	2·0709	5·173
13.000	451.000	287	2·45222	5·132
16.000	451.000	283	2·74426	6·629
20.000	451.000	276	3·1148	4·456
35.000	451.000	254	3·76285	

Λ_∞ im Mittel: = 5·3.

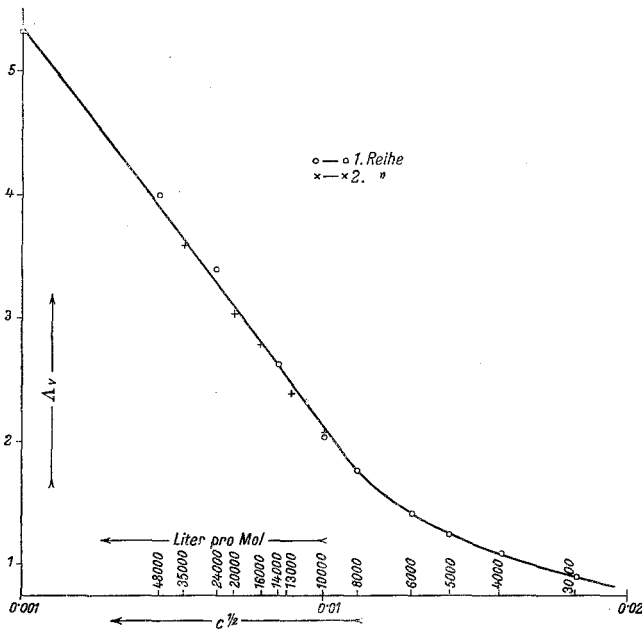


Fig. 11.

Tabelle 10.

Benzonitril ($\chi_{25} = 5 \cdot 187 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
50	1.700	505	6·46	
100	2.200	497	9·65	
200	3.000	495	14·02	
400	4.700	497	17·95	
800	8.000	512	22·14	
1.600	13.000	503	26·07	

(Zu Tabelle 10.)

II. Meßreihe

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
3.200	23.000	520	29·91	37·79
6.400	40.000	507	32·23	
12.800	70.000	498	32·54	
25.600	120.000	{ 503	32·31	
		{ 492		
51.200	220.000	{ 528	28·9	
		{ 520		
102.400	320.000	525	23·27	
204.800	{ 370.000	503	15·10	
	{ 400.000			
405.600	400.000	500	8·59	

Benzonitril ($\kappa_{25} = 3 \cdot 452 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

III. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
80	2.200	520	13·28	
800	8.000	502	21·51	
1.000	9.000	493	22·99	43·08
1.600	13.000	505	27·20	31·73
2.000	15.000	498	27·67	43·38
3.200	21.000	495	31·17	46·18
4.000	24.000	487	32·79	28·55
6.400	40.000	498	31·1	63·14
8.000	43.000	486	35·23	
12.800	70.000	490	28·51	

IV. Meßreihe.

800	8.000	503	21·58	39·43
1.000	9.000	498	23·46	40·94
1.600	13.000	510	27·11	45·06
2.000	15.000	508	29·04	40·46
3.200	21.000	497	31·42	46·94
4.000	24.000	489	33·06	40·56
6.400	40.000	516	34·63	51·87
8.000	43.000	494	36·45	28·9
12.800	70.000	510	34·39	

Λ_∞ im Mittel: = 41.

10. Benzonitril (Tab. 10, Fig. 12).

DK 26·0 (Drude, Schlundt). In größeren Konzentrationen hat Lincoln¹ die Leitfähigkeiten von Silbernitrat gemessen. Neuere

¹ Lincoln, Journ. Phys. Chem., 3, 496, 1899.

Arbeiten liegen nicht vor. Unsere Messungen reichen von der Konzentration $v = 50$ bis 405.600 Liter pro Mol. Das Gebiet, in dem das Leitvermögen nach dem Kohlrausch'schen Quadratwurzelgesetz linear ansteigt, beginnt bei $v = 800$, der Grenzwert liegt bei 41.

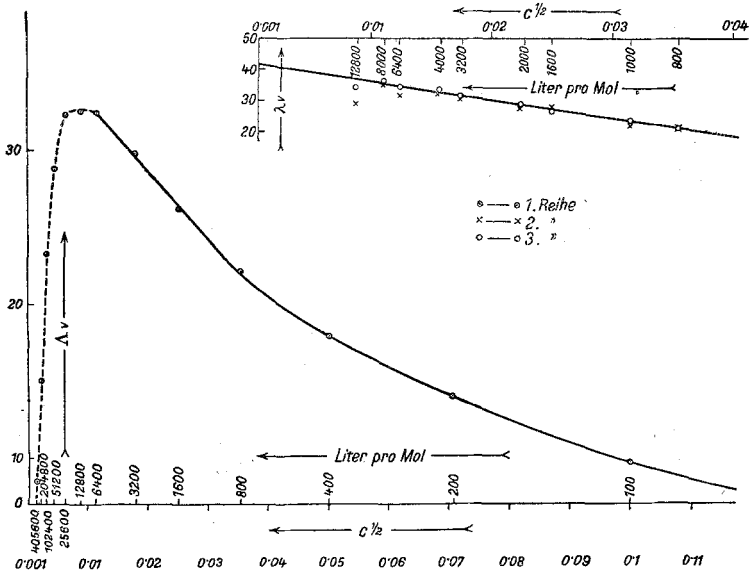


Fig. 12.

Tabelle 11.

Pyridin ($\kappa_{25} = 1.616 \cdot 10^{-7}$) rez. Ohm).

I. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
10	100	445	22.659	
20	200	450	14.584	
40	400	485	26.605	
80	800	510	29.402	
160	1.400	513	33.997	
320	2.300	505	40.061	

II. Meßreihe.

640	4.000	500	45.112	
1.280	7.000	500	51.457	
2.560	12.000	490	57.508	74.92
3.500	16.000	495	60.029	77.137
4.500	21.000	509	62.046	81.881
6.000	25.000	491	64.464	76.125
8.000	31.000	480	66.022	65.341
12.000	51.000	505	65.901	88.84
24.000	91.000	495	72.667	

(Zu Tabelle 11.)

III. Meßreihe.

ν	W	B	Λ_ν	Λ_∞ ber.
10	100	440	22·206	
20	200	470	15·808	
40	400	483	26·64	
640	4.000	498	44·75	
900	5.000	495	49·714	
1.280	7.000	498	51·041	
1.800	9.000	494	54·893	
2.200	10.000	475	55·893	78·094
2.560	12.000	490	57·509	73·258
3.500	16.000	494	59·794	70·490
4.500	21.000	507	61·650	80·664
6.000	25.000	490	64·20	77·803
8.000	31.000	480	66·022	
12.000	51.000	507	66·456	

Λ_∞ im Mittel: = 75·9.

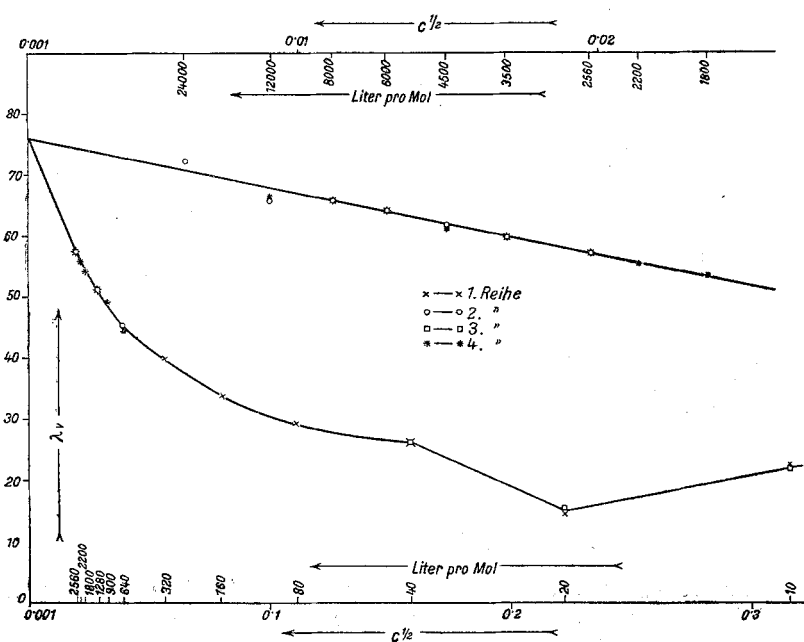


Fig. 13.

11. Pyridin (Tab. 11, Fig. 13).

DK 12·4 (Schlundt). Mit Silbernitrat sind Leitfähigkeitsmessungen von Sachanov¹ von $\nu = 0·57$ bis 175·7 vorgenommen

¹ Dissert. Odessa 1916.

worden. Unter Berücksichtigung der Viskosität konnte er in mittleren Gebieten bei $v = 15 \cdot 47$ ein deutliches Minimum der Leitfähigkeitskurve nachweisen. Unsere von $v = 10$ bis 24.000 sich erstreckenden Messungen zeigen ebenfalls annähernd im selben Gebiete eine Depression der Leitfähigkeit. Von der Konzentration $v = 1800$ angefangen, gilt das Quadratwurzelgesetz. Die errechneten Grenzwerte ergeben im Mittel $75 \cdot 9$. Im übrigen muß Pyridin als das schwierigste zu behandelnde von allen verwendeten Lösungsmitteln bezeichnet werden, weil schon sehr geringe Unterschiede in der Eigenleitfähigkeit die Ergebnisse stark verändern, weshalb die extrapolierte Grenzleitfähigkeit als nicht ganz sicher gelten kann.

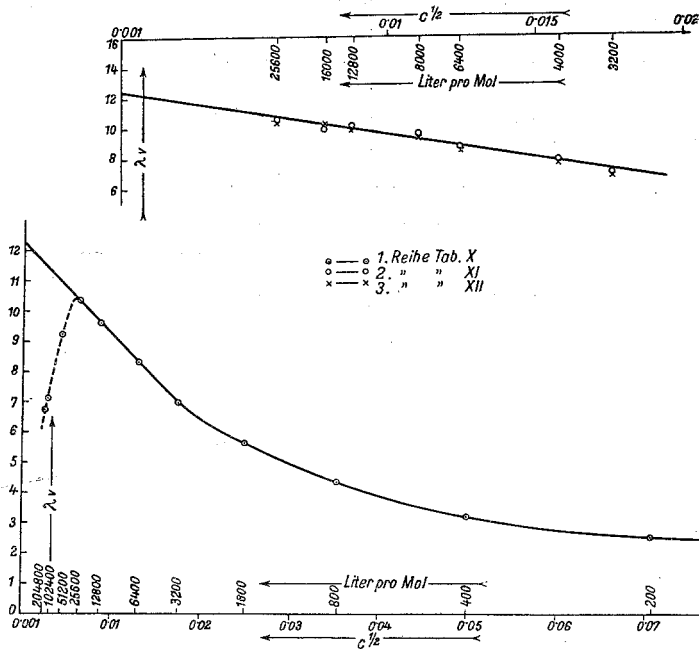


Fig. 14.

12. Chinolin (Tab. 12, Fig. 14).

DK 89 (Turner, Schlundt). Die von Walden gemessenen Leitfähigkeiten von Silbernitrat bewegen sich in den Konzentrationen $v = 50$ bis 800. Messungen, die Lincoln (1899), Sachanov (1913) und Pearce (1915) mit Silbernitrat in Chinolin in großen Konzentrationen von etwa $v = 2$ bis 130 Mol in Liter ausführten, zeigten eine Minimabildung bei einer Konzentration $v = 35$. Unsere Messungen erstrecken sich in den verdünnten Gebieten $v = 200$ bis 204.800. Im Gebiete von $v = 3200$ beginnt der lineare Anstieg. Von $v = 25.000$ an zeigen die Messungen konstante Abweichungen der Leitfähigkeitswerte nach abwärts. Der mittlere Grenzwert beträgt $12 \cdot 2$.

Tabelle 12.

Chinolin ($\kappa_{25} = 3 \cdot 008 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

I. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
200	18.000	518	2·52	
400	25.000	492	3·22	
800	37.000	495	4·34	
1.600	57.000	503	5·66	
3.200	90.000	508	6·97	
6.400	140.000	510	8·35	11·68
12.800	200.000	493	9·59	12·88
25.600	300.000	495	10·36	13·04
51.200	400.000	475	9·31	
102.400	450.000	435	7·03	
204.800	450.000	410	6·78	

II. Meßreihe.

3.200	90.000	503	6·91	15·43
4.000	96.000	498	7·72	6·19
6.400	140.000	517	8·65	15·93
8.000	140.000	490	9·44	12·23
12.800	200.000	501	10·04	7·91
16.000	230.000	503	9·79	11·86
25.600	300.000	500	10·48	

Chinolin ($\kappa_{25} = 3 \cdot 073 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm).

III. Meßreihe.

v	W	B	Λ_v	Λ_∞ ber.
3.200	90.000	500	6·70	14·56
4.000	96.000	493	7·53	11·26
6.400	140.000	510	8·31	11·15
8.000	{ 150.000	490	8·61	11·53
	{ 140.000	468	8·40	14·24
12.800	200.000	498	9·78	12·52
16.000	230.000	496	10·07	10·24
27.600	300.000	497	10·34	

 Λ_∞ im Mittel: = 12·2.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Als auffallendstes Ergebnis ist die Gültigkeit des Kohlrausch'schen Quadratwurzelgesetzes zu verzeichnen, welches in den höchsten Verdünnungen bei allen Lösungsmitteln deutlich hervortritt. Es ist wahrscheinlich anzunehmen, daß diese Gesetzmäßigkeit die Leitfähigkeitswerte bis zur Konzentration Null bestimmt, aus welchem

Grunde auch die graphische und rechnerische Extrapolation nach diesem Gesetz gerechtfertigt erscheint.

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern hiermit eine bemerkenswerte Bestätigung der neuen Theorie der Elektrolyte von Debye und Hückel,¹ aus welcher sich als Grenzgesetz für höhere Verdünnungen, eben das Kohlrausch'sche Quadratwurzelgesetz ergibt. Die Debye-Hückel'sche Theorie scheint sich mithin auch für nicht-wässrige Lösungen vorteilhaft anwenden zu lassen.

Zum Schlusse sei uns gestattet, dem Vorstande des hiesigen Instituts für physikalische und theoretische Chemie, Herrn Professor Dr. R. Kremann, für die Beistellung der zu den Messungen nötigen Apparate und Geräte, sowie Herrn Dr. Blumenwitz, Assistent an der Lehrkanzel für Physik der Grazer Technischen Hochschule, für die leihweise Überlassung von Kondensatoren, wie für wertvolle Ratschläge beim Arbeiten mit Elektronenröhren unseren besten Dank zu sagen.

¹ Zeitschr. f. Phys., 24, 380, 1923.