

Über das Leitvermögen binärer bzw. ternärer teilweise mischbarer Flüssigkeitsgemische mit einer zumindest schwach elektrolytischen Komponente

Von

MAX PESTEMER und OSKAR PLATTEN

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der
Universität in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1932)

Bei binären Flüssigkeitsgemischen der im Titel genannten Arten, wie etwa Phenol—Wasser und Anilin—Wasser, werden im Gleichgewicht die beiden Schichten, unabhängig von dem totalen Mischungsverhältnis, je ein konstantes, untereinander natürlich verschiedenes Leitvermögen zeigen, wie es schematisch in Fig. 1 die horizontalen ausgezogenen Geraden zeigen. Im Gebiet der wasser-

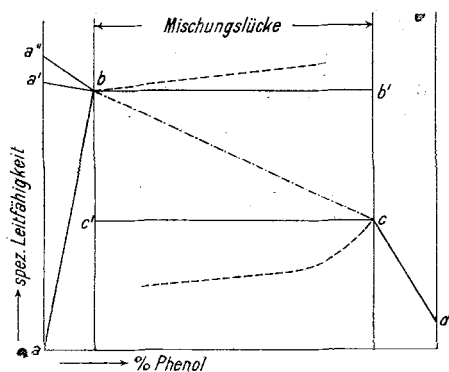


Fig. 1.

reichen homogenen Gemische wird das Leitvermögen des verwendeten Wassers durch Zusatz von Phenol bzw. Anilin ansteigen, bis der Grenzwert der gesättigten wasserreichen Schicht erreicht ist, während die phenol- bzw. anilinreichen homogenen Gemische mit sinkendem Wassergehalt ihr Leitvermögen vom Grenzwert der phenol- bzw. anilinreichen Schicht stets vermindern sollten, wie die Strecken *ab* und *cd* in Fig. 1 es zeigen.

Wenn man im Gebiet der Mischungslücke nun durch genügend kräftige Rührung eine genugsam homogene Verteilung

herstellt, wie sie im Grenzfall bei einer der Größenordnung nach kolloiden Verteilung sicher vorliegt und wie es bei den kritischen opaleszierenden Flüssigkeitsgemischen ja gewiß der Fall ist¹, darf man von vornherein annehmen, daß das Leitvermögen sich innerhalb der Mischungslücke mehr oder weniger additiv zusammensetzt aus den Werten der Grenzleitfähigkeit der beiden Schichten, wie es die strichpunktierte Linie bc in Fig. 1 zeigt.

Andererseits müßte es möglich sein, aus den Schnittpunkten b und c der Leitfähigkeitskurven im homogenen System $a b$ (bzw. bei Verwendung von Elektrolytlösungen, die primär in der wasserreichen Schicht das Leitvermögen bestimmen von $a' b$ bzw. $a'' b$) und $c d$ mit den Leitfähigkeitswerten bb' und cc' der beiden Schichten, die Grenze der Mischungslücke zu ermitteln.

Da sich diese bei Anwesenheit eines dritten Körpers, etwa bei Verunreinigung der einen Komponente, z. B. von Phenol mit Kresol, ändert, ließe sich dieses Leitfähigkeitsverfahren auch zur Reinheitsprüfung, z. B. von Phenol, verwenden. Denn die visuelle Trübungsbestimmung des Auftretens bzw. Verschwindens der zwei Phasen bei bestimmtem Wasserzusatz war z. B. zur Bestimmung der Reinheit des Phenols, für das außer Wasser Kresole als Verunreinigung in Betracht kommen, in der österreichischen Pharmakopöe vorgeschrieben².

So haben wir also das Leitvermögen im System Phenol—Wasser mit und ohne Rührung untersucht, bzw. im Hinblick auf die dabei auftretenden, weiter unten zu besprechenden Schwierigkeiten das System von Phenol mit 0.001, 0.01 und 0.01 n. HCl bzw. 0.1 n. NaOH, sowie Systeme von Phenol mit 0.1 n. HCl mit verschiedenen Zusätzen von Trikresol des Handels als Modell der Verunreinigungen des Phenols. Anhangsweise wurden auch Systeme von Anilin mit Wasser bzw. 20%iger Zuckerlösung untersucht.

Experimenteller Teil.

Die Leitfähigkeitsbemessung wurde in bekannter Weise mittels der WHEATSTONESCHEN Brückenkombination unter Verwen-

¹ Vgl. Kolloidchem. Z. 1, 1907, S. 335. W. OSTWALD, „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“, Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927, S. 85. J. FRIEDLÄNDER, Z. physikal. Chem. 38, 1901, S. 392.

² G. MOSSLER, Die Prüfungsmethoden der Pharmacopoea Austriaca, Verlag Fromme, Wien und Leipzig 1906, S. 45. Vgl.: BIECHELE und BRIEGER, Anleitung zur Erkennung und Prüfung der Arzneimittel des deutschen Arzneibuches, Springer, Berlin 1927, S. 552.

dung eines Telephons als Nullinstrument durchgeführt, wobei zwecks schärferer Bestimmung des Tonminimums bei diesen Gemischen mit oft geringem Leitvermögen an Stelle des einfachen Induktoriums als Schwingungserreger eine nach dem Rückkopplungsprinzip von LEITHÄUSER-REINARTZ³ geschaltete Elektronenröhre zur Verwendung kam, deren Hochfrequenzschwingungen durch einen transformatorisch gekoppelten Niederfrequenzverstärker dem Telephon zugeführt wurden. Trotzdem konnten blanke Elektroden zur Leitfähigkeitsmessung nicht verwendet werden, sondern nur mit Platin überzogene, die allerdings den Nachteil haben, daß sie Säuren und Alkalien adsorbieren, was sich bei Messungen in sehr verdünnten Lösungen störend bemerkbar macht.

Es wurden daher die verwendeten platinieren Elektroden nach jeder einzelnen Messung mit heißem Wasser und hierauf mit Alkohol gut abgespült und bis zur Verwendung der nächsten Messung in ein Alkoholbad gehängt. Das fix gekoppelte Elektrodenpaar bekannter Art taucht in ein in einem größeren Thermostaten von 50°⁴ befindliches Gefäß, das gestattet, innerhalb des Gebietes der Mischungslücke durch einen zweckentsprechend angebrachten, mit einer Tourenzahl von 800 Umdrehungen in der Minute arbeitenden Rührer eine tunlichst homogene Emulsion herzustellen.

Trägt man sich die in Tab. 1 wiedergegebenen, aus je zwei unabhängigen Messungen gemittelten Versuchsergebnisse graphisch im Sinne der Fig. 1 auf⁵, so sieht man, daß der in Fig. 1 dargestellte Idealfall keinesfalls erreicht wird und im besonderen von den horizontalen Ästen konstanter Leitfähigkeit für die beiden Schichten nichts zu sehen ist. Vielmehr verlaufen die Leitfähigkeitskurven fast immer ansteigend oder mehr oder minder schwankend, wie es schematisch die gestrichelten Kurven in Fig. 1 andeuten, und die im heterogenen System unter Rührung gewonnenen Ergebnisse weichen, wenn nicht allzuviel, so doch deutlich von dem additiven, strichpunktierten Verlauf, Gerade *bc* in Fig. 1, ab.

³ LEITHÄUSER-REINARTZ, Rundfunktechnisches Handbuch, II. Teil: Die physikalischen Grundlagen, die Konstruktion und die Schaltung von Spezialempfängern für den Rundfunk, Dr. H. Wigge, Berlin 1927.

⁴ Diese Temperatur wurde gewählt, damit auch die phenolreichste Mischung sich genug hoch über ihrem Schmelzpunkt befinde.

⁵ Die Wiedergabe solcher Diagramme mußte aus Spargründen leiden unterlassen werden.

Tabelle 1.

System	% Phenol	Leitfähigkeit log $\alpha-5$			System	% Phenol	Leitfähigkeit log $\alpha-5$		
		Oberer Schichte	Untere Schichte	Beide Schichten mit Rührung			Oberer Schichte	Untere Schichte	Beide Schichten mit Rührung
Phenol-Wasser	0	0.201	—	—	Phenol- 0.1 n/NaOH	55	—	2.303	2.389
	5	0.622	—	—		57	—	2.280	—
	12	0.923	—	—		70	—	2.008	—
	30	1.044	0.666	0.984		90	—	1.343	—
	45	1.315	0.302	0.641					
	55	—	0.425	0.590					
	62	—	0.611	—					
	70	—	0.563	—					
	90	—	0.247	—					
Phenol-0.001 n/HCl	0	1.817	—	—	Phenol + 0.5% Kresol-0.1 n/HCl	0	3.727	—	—
	5	1.776	—	—		5	3.693	—	—
	12	1.745	—	—		11	3.648	—	—
	30	1.850	0.976	1.664		30	3.675	2.076	3.306
	45	2.005	0.967	1.494		45	3.757	2.082	3.120
	55	2.125	1.056	1.197		55	3.820	2.246	2.702
	63	—	1.182	—		68	—	2.387	—
	70	—	1.040	—		80	—	1.967	—
	85	—	0.774	—		90	—	1.361	—
Phenol-0.01 n/HCl	0	2.722	—	—	Phenol + 2% Kresol-0.1 n/HCl	0	3.726	—	—
	5	2.691	—	—		5	3.693	—	—
	12	2.657	—	—		11	3.640	—	—
	30	2.717	1.285	2.393		30	3.677	2.030	3.283
	45	2.772	1.324	2.219		45	3.797	2.147	2.986
	55	2.859	1.381	1.664		55	3.848	2.177	2.379
	64	—	1.637	—		68	—	2.363	—
	70	—	1.430	—		80	—	1.877	—
	90	—	0.885	—		90	—	1.250	—
Phenol-0.1 n/HCl	0	3.729	—	—	Phenol + 10% Kresol-0.1 n/HCl	0	3.716	—	—
	5	3.692	—	—		5	3.673	—	—
	12	3.644	—	—		30	3.649	1.962	3.499
	30	3.674	2.027	3.406		45	3.716	1.890	2.951
	45	3.775	2.132	2.801		55	3.763	1.980	2.357
	55	3.825	2.137	2.480		71	—	2.224	—
	68	—	2.364	—		80	—	1.844	—
	80	—	1.882	—		90	—	1.295	—
	90	—	1.285	—					
Phenol- 0.1 n/NaOH	0	3.419	—	—	Phenol + 25% Kresol-0.1 n/HCl	0	3.715	—	—
	5	2.920	—	—		4	3.669	—	—
	11	2.723	—	—		30	3.633	1.815	3.409
	30	2.693	2.320	2.498		45	3.677	1.805	2.545
	45	2.724	2.300	2.450		55	3.732	1.856	2.239
						73	—	2.025	—
				80	—	1.798	—		
				90	—	1.230	—		

(Zu Tabelle 1.)

System	% Anilin	Leitfähigkeit log $x-7$			System	% Anilin	Leitfähigkeit log $x-7$		
		Obere Schichte	Untere Schichte	Beide Schichten mit Rührung			Obere Schichte	Untere Schichte	Beide Schichten mit Rührung
Anilin-Wasser	0	2·315	—	—	Anilin-20 % ige-Zuckerlösung	0	2·813	—	—
	10	3·052	2·571	2·451		10	—	0·084	3·034
	20	—	—	2·251		20	3·026	0·127	2·550
	30	3·044	1·762	2·151		30	—	—	1·080
	50	—	—	1·850		45	—	—	—
	60	3·502	1·315	0·574		60	3·150	0·168	0·358
	80	3·137	1·451	0·497		80	3·335	0·084	0·302
	90	—	0·716	0·408		90	3·435	0·168	0·302
	95	—	0·779	0·408		95	—	0·302	0·239
	100	—	0·168	—		100	0·168	—	—

Unter Einbeziehung aller einschlägigen Beobachtungen scheint es sehr wahrscheinlich, daß die Abweichungen vom horizontalen Verlauf darauf zurückzuführen sind, daß eine vollkommene Schichtentrennung nicht allzuleicht durchzuführen ist und daß auch dann, wenn die Schichten dem Auge klar erscheinen, trotzdem einzelne äußerst kleine Teilchen der zweiten Schicht anwesend sind, wie der durch sie bewirkte Tyndalleffekt zeigt. Diese legen sich an die Elektrode an und ändern scheinbar deren Kapazität in unregelmäßiger, unübersichtlicher Weise und bedingen so die Abweichungen vom idealen Verhalten.

Diesem nähern wir uns bei den Versuchen mit salzsauren Lösungen, wo vornehmlich die Additivität des Leitvermögens der gerührten heterogenen Gemische schon angenähert zum Ausdruck kommt.

Am nächsten werden die idealen Verhältnisse im System von Phenol mit 0·1 n. NaOH verwirklicht, bei dem zwei horizontale konstanten Leitvermögens für die beiden Schichten aufscheinen und bei Rührung in diesem Gebiet stetiger, nahezu additiver Kurvenverlauf vorliegt. Allerdings dürfen wir uns nicht verhehlen, daß es hier mit steigendem Phenolgehalt in steigendem Maße zur Phenolatbildung kommt.

Trotz dieses im allgemeinen unbefriedigenden Verhaltens ließen sich aus den Unstetigkeitsstellen, wie sie den Punkten *b* und *c* in den idealen Kurven der Fig. 1 konform sind, die Grenzen der Mischungslücke in guter Übereinstimmung mit den aus Trübungsversuchen visuell ermittelten Werten ableiten, wie die folgende Zusammenstellung es zeigt:

System	Es reicht die Mischungslücke von bis % Phenol	
	nach visuellem Versuch ⁶	nach Leitfähigkeitsmessung laut Tabelle 1
Phenol—Wasser	12—63 %	12—62 %
„ 0·1 n. NaOH	11—59 %	11—57 %
„ 0·1 n. HCl	12—68 %	12—68 %
„ 0·01 n. HCl	12—64 %	12—64 %
„ 0·001 n. HCl	12—63 %	12—63 %

In Anwendung dieser Ergebnisse haben wir durch Leitfähigkeitsmessungen in Systemen von Phenol mit 0·1 n. HCl die Grenzen der Mischungslücke bei steigendem Kresolzusatz festgestellt. Hierbei wurde 0·1 n. HCl statt Wasser gewählt, um die oben erwähnten Störungen im System mit reinem Wasser zu vermeiden.

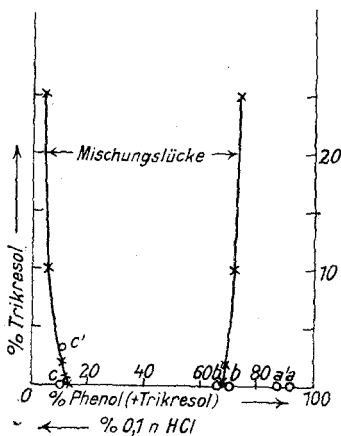


Fig. 2.

Aus den gleichfalls in der Tab. 1 wiedergegebenen Meßergebnissen kann man ableiten, daß mit steigendem Trikresolgehalt, infolge der geringeren Löslichkeit sich die Mischungslücke deutlich erweitert. Wie man aus Fig. 2 sieht, nimmt die Sättigung der phenolreichen Schichten an Wasser, die bei 50° in 0·1 n. HCl 32% Wasser (bzw. 0·1 n. HCl) beträgt, mit steigendem Kresolgehalt ziemlich stetig ab, um bei einem solchen von 10% Trikresol auf 29% bzw. einem solchen von 25% Trikresol (stets bezogen auf die Phenolmenge) auf 27% Wasser zu sinken. Ähnlich

⁶ Siehe: R. KREMANN, F. GRIENGL und H. SCHREINER, *Monatsh. Chem.* 62, 1933, S. 28, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 141, 1932, S. 790.

sinkt die in der wasserreichen Schicht gelöste Phenolmenge, die bei 50° bei reinem Phenol 12% beträgt, stetig, anfangs rascher, dann langsamer ab und beträgt bei einem Gehalt von 10% Trikresol 5% Phenol + Trikresol und bei 25% Trikresol 4% Phenol + Trikresol.

Diese durch unsere Leitfähigkeitsmessungen ermittelte Erweiterung der Mischungslücke durch Gehalt an Kresolen steht in Übereinstimmung mit den Prüfungsangaben der Pharmakopöe, bei der bei 15° zu Phenolum (Acidum carbohcicum) liquefactum, einem Phenol mit 9% Wasser, dessen Zusammensetzung dem in Fig. 2 mit *a* markierten Punkte entspricht, so viel Wasser zugegeben wird als nötig ist, um knapp an die Mischungsprodukte nach Punkt *b* zu kommen, wobei die Lösung noch klar bleiben muß, falls das ursprüngliche Phenol tatsächlich nur 9% Wasser enthalten hat, u. zw. sind bei 15° auf 10 cm^3 91%igen Phenols 2·3 cm^3 Wasser nötig. Würde das Phenol von vornherein mehr Wasser enthalten haben, wie etwa dem Punkt *a'* entspricht, so würden wir bei Zugabe der gleichen Wassermenge schon in die Mischungslücke nach *b'* gelangen, es würde also Trübung eintreten.

Gibt man dann laut Vorschrift der Pharmakopöe noch 140 cm^3 Wasser zuletzt schrittweise zu, so wird die Mischungslücke durchlaufen und wir gelangen knapp in das Gebiet der homogenen Lösungen nach *c*, d. h. es muß dann wieder Klärung eingetreten sein. Ist das nicht der Fall, so befinden wir uns wegen des daraus zu erkennenden Gehaltes an Kresolen noch im Gebiet der Mischungslücke, wie etwa schematisch der Punkt *c'* es kennzeichnet. Man kann also sagen, daß grundsätzlich auch mittels Leitfähigkeitsmessungen es möglich ist, den Reinheitsgrad von Phenol bezüglich Kresol zu ermitteln, wenngleich der Weg natürlich etwas umständlich und wenig praktisch ist. Anhangsweise wurde auch das Leitvermögen von Anilin-Wassergemischen mit und ohne Rührung untersucht.

Zeichnet man sich nach den in den letzten bei den Kolumnen der Tab. 1 wiedergegebenen Versuchsergebnissen die entsprechenden Leitfähigkeitskonzentrationskurven, so findet man, daß die Abweichungen vom idealen, in Fig. 1 schematisch dargestellten Verhalten noch viel größer sind als im System Phenol—Wasser, weil die exakte Schichtentrennung noch schwerer durchführbar ist. Sie kann z. B. durch Zusatz von Zucker gebessert werden, wie die mit 20%iger Zuckerlösung durchgeführten Versuche es zeigen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß im Gebiet der Mischungslücke binärer Flüssigkeitsgemische bei genügend feiner Verteilung der beiden Flüssigkeitsschichten die Leitfähigkeit nahezu additiv ist, von welchem Verhalten bei gröberer Verteilung stärkere Abweichungen auftreten. Die theoretisch zu erwartende Konstanz des Leitvermögens der ungerührten einzelnen Schichten im Gebiet der Mischungslücke ist nur in ganz seltenen Fällen zu beobachten.

Der Grund dieser Abweichung liegt in der großen Schwierigkeit, eine strenge Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten auch bis auf die allerkleinsten suspendierten und mit freiem Auge kaum erkennbaren Flüssigkeitsteilchen mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln durchzuführen.