

Zur Methode der Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit

Von

WILHELM FINK und PHILIPP GROSS

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1933)

1. Durch die DEBYESCHE¹ Elektrolyttheorie wurde das Interesse an der Leitfähigkeit der Elektrolyte in Lösungsmitteln prinzipiell beliebiger Dielektrizitätskonstante neuerdings geweckt. Die Theorie der Leitfähigkeit² stellt einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen den interionischen Kräften und der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit praktisch vollkommen dissoziierter Elektrolyte her. Die Untersuchung der Leitfähigkeit wässriger wie nichtwässriger Elektrolytlösungen stellt weiters in den Fällen merklich teilweiser Dissoziation bei Kenntnis der Leitfähigkeitskoeffizienten durch Aufstellung des verallgemeinerten Verdünnungsgesetzes ein brauchbares Hilfsmittel zur Feststellung der Aktivitätskoeffizienten bzw. der wahren thermodynamischen Dissoziationskonstante der Elektrolyte dar. Schließlich ist die Methode der Bestimmung von Elektrolytkonzentrationen durch Leitfähigkeitsmessung bequem und genau und in vielen Fällen zur Untersuchung von heterogenen Gleichgewichten, an denen Elektrolyte beteiligt sind, und hiemit zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten geeignet.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung besteht in der Ausarbeitung einer verhältnismäßig einfachen, auf etwa 0·02% genauen Methode zur Messung der Leitfähigkeit beliebiger, auch nichtwässriger Lösungen bei Tonfrequenz und in der Aufstellung einer zweckentsprechenden Apparatur.

¹ P. DEBYE und E. HÜCKEL, *Physikal. Ztschr.* 24, 1923, S. 185 und P. DEBYE, *Physikal. Ztschr.* 25, 1924, S. 47.

² P. DEBYE und E. HÜCKEL, *Physikal. Ztschr.* 24, 1923, S. 305 und L. ONSAGER, *Physikal. Ztschr.* 28, 1927, S. 285.

Die Genauigkeit von 0.02% ist einerseits wohl in den meisten Fällen hinreichend, um die Ergebnisse theoretisch zu verwerten, andererseits sind die Fehler, welche anderweitig, z. B. durch Inkonstanz der Temperatur, Verunreinigung der Substanz und bei einigermaßen verdünnten Lösungen insbesondere durch die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels, bedingt sind, von derselben Größenordnung; übrigens ist auch die Genauigkeit der besten Widerstandssätze nur innerhalb dieser Fehler gewährleistet.

Die Messungen an *o*-Nitrobenzoesäure, die später angeführt werden, stellen ein Beispiel für die Anwendbarkeit der Leitfähigkeitsmethode zur Untersuchung der Dissoziation mittelstarker Elektrolyte dar. Die Neubestimmung der Leitfähigkeit von Natriumsulfat in verdünnten Lösungen wurde durchgeführt, weil sie in Hinblick auf die Ergebnisse einer Untersuchung von RANDALL und SCOTT³ von methodischem⁴ Interesse zu sein schien.

Nachdem nämlich PARKER⁵ gefunden hatte, daß die Leitfähigkeitskapazität der Gefäße, deren Konstanz sämtlichen Messungen zugrunde gelegt wird, sich mit dem Widerstand (der Konzentration) der eingefüllten Lösung ändert, glaubten RANDALL und SCOTT, daß dieser Effekt von der Natur der Elektrolyte abhängig sei, da sie ihn wohl an Kaliumchlorid und Bariumnitrat, aber nicht an Natriumsulfat fanden. Durch diese Variation der Leitfähigkeitskapazität könnten Messungen an verdünnten Lösungen um einige Promille gefälscht werden. Neuere Untersuchungen von JONES und BOLLINGER⁶ haben in Übereinstimmung mit den vorliegenden Messungen gezeigt, daß der PARKER-Effekt bei richtiger Konstruktion der Leitfähigkeitszellen verschwindet und bei Zellen, in denen er vorhanden ist, nicht von der Natur des aufgelösten Salzes abhängt. JONES und BOLLINGER führen sein Auftreten bei Vermeidung von Polarisation im wesentlichen auf kapazitive Nebenschlüsse in den Zellen zurück.

Ein weiterer Fehler^{3, 5} besteht in der Adsorption von Elektrolyten an den platinieren Elektroden. Dieser Fehler wurde

³ M. RANDALL und J. SCOTT, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 1927, S. 636.

⁴ Die vorliegende Untersuchung wurde größtenteils vor Juli 1930 durchgeführt. Dissertation W. FINK, phil. Fak. Wien 1930.

⁵ H. C. PARKER, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 1923, S. 1366 und 2020,

⁶ G. JONES und G. M. BOLLINGER, Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 1931-S. 411.

durch Verwendung nichtplatinierter Elektroden, deren Anwendung schon MORGAN und LAMMERT⁷, anscheinend mit nicht befriedigendem Erfolge, versucht haben, vermieden.

Meßanordnung.

2. Die prinzipielle Schaltung der elektrischen Meßanordnung ist in Fig. 1 angegeben⁸. Die Anordnung stellt eine Wheatstonebrücke $ABCD$,

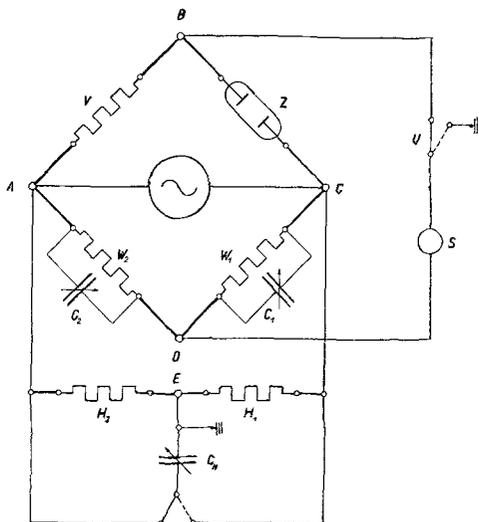


Fig. 1. Schema der Wheatstone-Wechselstrombrücke.

gebildet aus den Zweigen V , Z , W_1 , W_2 dar, bei A und C ist der Generator, bei B und D (Nullzweig) der Verstärker S angeschlossen. Zum Abgleich der auftretenden Kapazitäten waren den Vergleichswiderständen W_1 und W_2 Drehkondensatoren c_1 und c_2 parallel geschaltet. Zur Vermeidung der kapazitiven Ableitungen der einzelnen Teile gegen Erde verwendeten wir die Hilfsbrücke $ADCE$ nach WAGNER⁹, bestehend aus den Zweigen W_1 , W_2 , H_2 , H_1 . Den Widerständen H_1 und H_2 konnte noch fallweise ein Drehkondensator c_H parallel geschaltet werden. Der Punkt E war ständig geerdet. Der Nullzweig der Wagner-Brücke DE wurde ge-

⁷ J. MORGAN und O. LAMMERT, Journ. Amer. Chem. Soc., 45, 1923, S. 1692 und 48, 1926, S. 1220.

⁸ Auf die zu einem derartigen Aufbau führenden Prinzipien der Wechselstrommeßtechnik gehen wir mit Rücksicht auf die seit Beginn unserer Arbeit erschienenen ausführlichen Darstellungen von G. JONES und R. C. JOSEPHS, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 1928, S. 1049 und G. JONES und G. M. BOLLINGER, Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 1929, S. 2407, nicht ein.

⁹ K. W. WAGNER, Archiv f. Elektrotechnik 3, 1915, S. 195 und 315.

bildet, indem vermittels des Umschalters U die Verbindung des Verstärkers bei B gelöst und an Erde gelegt wurde.

Der Vergleichswiderstand¹⁰ V war ein Präzisionskurbelwiderstand von 100.000 Ohm bis auf 0.1 Ohm unterteilt. Die Verzweigungswiderstände W_1 und W_2 waren in einem gemeinsamen, vom Vergleichswiderstand gesonderten Kasten untergebrachte Stöpselwiderstände von 1, 10, 100, 1000, 10.000 Ohm. Sämtliche Meßwiderstände wurden mit einem von der P. T. R. überprüften Widerstand verglichen. Die Differenz zwischen den nominalen und wahren Werten war kleiner als 0.02% und wurde berücksichtigt. Der Widerstand Z wurde durch die Zelle gebildet. Die Widerstände H_1 und H_2 waren alte, zu eigentlichen Meßzwecken unbrauchbar gewordene Stöpselwiderstände. Die Kondensatoren c_1 und c_2 waren Drehkondensatoren, von denen einer fein eingestellt werden konnte. Als Generator wurde ein Rohrsummer in Rückkopplungsschaltung verwendet (1000 Hertz), der Verstärker war ein Zweistufen-Niederfrequenzverstärker. Sämtliche Apparattelle waren möglichst symmetrisch angeordnet, gegen den Beobachter und gegeneinander abgeschirmt. Bei der angestrebten Genauigkeit von 0.1% muß der Isolationswiderstand bei zu messenden Widerständen von 100.000 Ohm mindestens 1000 Megohm betragen. Die Isolation wurde dementsprechend ausgeführt und überprüft. Bei der Messung wurde so vorgegangen, daß zunächst die Hauptbrücke, dann die Hilfsbrücke abgeglichen und der Vorgang so lange wiederholt wurde, bis sich keine Änderung in der Hauptbrücke mehr ergab.

Zellen.

3. Die Leitfähigkeitszellen waren den von WASHBURN¹¹ angegebenen Prinzipien entsprechend gebaut. Die direkte Verwendung der von WASHBURN angegebenen Zellen erschien nicht angebracht, weil die in der vorliegenden Untersuchung angewendeten Elektroden nicht platinieren wurden und weil wegen der Verwendung eines Verstärkers im Nullkreis der höchste mit hinreichender Genauigkeit zu messende Widerstand (nämlich der des Leitfähigkeitswassers) höher (zirka 100.000 Ohm) sein kann als der (zirka 25.000 Ohm) in der WASHBURN'SCHEN Anordnung (ohne Verstärkung).

Die Gefäße selbst bestanden aus Jenaer Thermometerglas, die Elektroden waren durchwegs 0.2 mm dicke Bleche aus 20% Iridium haltigem Platin, die an kurzen, 1 mm starken und 15 mm langen Platin-Iridiumdrähten befestigt waren. Die Platin-Iridiumdrähte waren mindestens über 7 mm und von den Scheiben an in Glas eingeschlossen. Die Elektroden waren mit dem Sandstrahlgebläse mattiert, so daß sie silberweißes Aussehen hatten. Zur Verwendung kamen vier Zellen, die im folgenden mit I, II, III, IV bezeichnet sind. Die Maße der Zellen II und III sind in Millimetern in Fig. 2 angegeben; sie sind noch durch die Abstände der Zuleitungen voneinander, die bei II 85, bei III 80 mm betragen, zu ergänzen. Die Zelle I hat im Prinzip dieselbe Gestalt wie die Zelle II, jedoch ein Volumen

¹⁰ Die Präzisionswiderstände wurden von der „Norma“-Instrumentenfabrik, Wien, hergestellt. Sie waren nach WAGNER-WERTHEIM möglichst kapazitäts- und induktionsfrei gewickelt.

¹¹ WASHBURN, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1916, S. 2431.

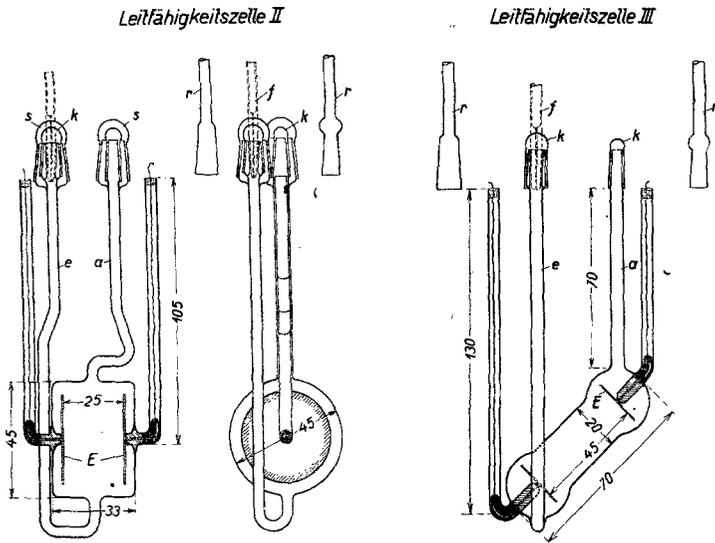


Fig. 2. Leitfähigkeitszellen.

von ungefähr 70 cm^3 und Elektroden von 50 mm Durchmesser und 10 mm Abstand, Abstand der Zuleitungen 80 mm . Die Zelle IV war ähnlich gebaut wie die Zelle III, der Elektrodenabstand betrug bei dieser Zelle 60 mm , der Durchmesser 10 mm , der Zuleitungsabstand 65 mm , der Inhalt weniger als 10 cm^3 . Die Lösung wurde mit Hilfe einer entsprechend großen Füllpipette, deren Schnabel f in das Rohr e der Zelle eingeschliffen war, eingefüllt. Die Anwendung von eigenen Füllpipetten scheint uns gegenüber der WASHBURN'SCHEN Ausführung eine kleine Vereinfachung im Bau und in der Handhabung der Zelle zu bieten. Die Zellen I und II wurden, um das Eindringen von Petroleum des Thermostaten in die verdünntesten und deshalb empfindlichsten Lösungen, für die diese Zellen verwendet wurden, zu verhindern, durch doppelte Schliffkappen s und k verschlossen. Um das Eindringen von ungereinigter Luft beim Füllen und Trocknen der Zellen zu verhindern, konnten an Stelle der Kappen s Röhre mit Schliffkappenansätzen r aufgesetzt werden, an denen sich Natronkalkrohre befanden.

Die Zellen wurden durch Hartgummihalter in einem Petroleumbad gehalten, das sich wiederum in einem großen Wasserthermostaten befand. Der Thermostat, ein nach außen gut isoliertes Kupfergefäß von 125 l Inhalt, war auf 0.002° C konstant. Die Temperatur wurde nach einem von der P. T. R. geeichten, in 0.01° C geteilten Thermometer eingestellt; die Temperaturen des Wassers und des Petroleumbades wurden mit einem in 0.005° C geteilten Beckmann-Thermometer ständig kontrolliert.

Materialien.

4. *Wasser und seine Handhabung.* Zur Darstellung von Leitfähigkeitswasser wurde gewöhnliches, frisch destilliertes Wasser des Labo-

ratoriums unter Zusatz von Wasserstoffsperoxyd und etwas Schwefelsäure in einem Strom gereinigter Luft neuerdings durch einen Zinnkühler unter Vermeidung von Schlauch- und Korkverbindungen destilliert. Die Mittelfraktion wurde in dem Kolben einer zweiten Schiffsdestillationsapparatur mit Quarzkühler über Nacht unter ständigem Durchleiten von gereinigtem Stickstoff auf etwa 90° erwärmt und dann wieder destilliert. Es wurde 1 l Vorlauf verworfen und 3 l Mittelfraktion aufgefangen. Nach Unterbrechung der Destillation wurde der Auffangkolben mit einem Heberstopfen verschlossen, kurze Zeit Stickstoff durchgeleitet und sodann Stickstoff bis zu einem Überdruck von etwa 0.1 Atmosphäre eingefüllt. Die Entnahme erfolgte ebenfalls unter Überdruck. Um das Wasser zur Herstellung und Verdünnung von Lösungen beim Einfüllen in die Leitfähigkeitsgefäße vor der Einwirkung der Atmosphäre zu schützen, wurden die Gefäße vorher immer mit gereinigtem Stickstoff gefüllt und beim Überfüllen eine Anordnung getroffen, die der von SCHLENK¹² zur Behandlung luftempfindlicher Substanzen ausgearbeiteten ähnlich war. Über den Hals der Gefäße wurde ein weiteres Rohr mit einem seitlichen Ansatz geschoben und vermittels eines Stopfens befestigt, so daß die Rohrmündung genügend weit über den Kolbenhals hinausragte. Zur besseren Wirkung war über den oberen Rand eine durchlochte Kautschukmembran gespannt. Durch den seitlichen Ansatz des Rohres wurde vor und während des Öffnens ein hinreichend schneller Strom gereinigten Stickstoffes geleitet. Wasser und Lösungen wurden nur gehebert bzw. pipettiert. Die mit Stickstoff gefüllten Pipetten wurden immer über Natronkalk durch evakuierte Flaschen angesaugt. Das in dieser Weise hergestellte und behandelte Wasser hatte auch nach mehreren Umfülloperationen eine kleinere Eigenleitfähigkeit, als sie alle Autoren bisher erzielten, die nicht direkt in die Meßgefäße destilliert haben. (KOHLENSCH und HEYDWEILLER im Vakuum, WASHBURN und WEILAND mit Stickstoff.) Sie betrug 1.5 bis $3 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm. Einzelne wenige, diese obere Grenze überschreitende Werte sind darauf zurückzuführen, daß das Wasser mehrere Tage im Meßkolben aufbewahrt wurde, weil die aus demselben Wasser hergestellte Lösung nicht sofort der Messung zugeführt werden konnte.

5. *Kaliumchlorid*. „Kahlbaums“ Kaliumchlorid zur Analyse mit Garantieschein wurde zweimal aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und bei Dunkelrotglut getrocknet.

Natriumsulfat. De Haëns Analysenpräparat mit Garantieschein, aus Leitfähigkeitswasser einmal umkristallisiert, wurde durch Glühen in einer Platinschale bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Leitfähigkeit einer bestimmten, aus einem einmal getrockneten Präparate bereiteten Lösung stimmte mit der gleichkonzentrierten Lösung aus einem wiederholt getrockneten Präparate überein.

o-Nitrobenzoesäure. Als Ausgangsmaterial diente ein Kahlbaumsches Präparat. Das durch Neutralisation mit Silberoxyd hergestellte Silbersalz wurde aus Wasser umkristallisiert. Aus der Lösung des Silbersalzes wurde

¹² W. SCHLENK, zusammenfassend in HOUBEN und WEYL, Methoden der organischen Chemie, Bd. V, S. 957 ff.

mit verdünnter Salzsäure die Säure in Freiheit gesetzt und nach dem Abfiltrieren vom Silberchlorid mit konzentrierter Salzsäure gefällt. Diese Operation wurde zweimal wiederholt. Die schließlich so gewonnene Säure wurde über Kalilauge und Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° getrocknet.

6. *Bereitung der Elektrolytlösungen und Messung ihrer spezifischen Widerstände.* Alle Gefäße, die zur Aufnahme der Lösungen bestimmt waren, waren aus Jenaer Glas, mit Salzsäure und Wasserdampf ausgedämpft. Nach jeder Reinigung wurden sie zum Schluß mit Leitfähigkeitswasser ausgespült und schließlich durch Durchleiten von filtrierter Luft getrocknet und mit kohlenstoffreier Luft oder Stickstoff gefüllt. Die Lösungen wurden nach dem Gewicht hergestellt. Es wurden zunächst durch Einwaagen bestimmter Mengen des Salzes Urlosungen hergestellt und dann abgewogene Mengen von diesen Urlosungen mit abgewogenen Mengen Leitfähigkeitswasser verdünnt. Die zur Kapazitätsbestimmung verwendeten $\frac{1}{100}$ *n*-Kaliumchloridlösungen wurden durch direkte Einwaage von Salz und Wasser nach PARKER¹³ hergestellt. Die Lösung wurde in mit Schliffstopfen und Verschlusskappen doppelt verschlossenen Kolben aufbewahrt.

Zur Messung des Widerstandes einer einmal eingefüllten Lösung wurde die Zelle in Thermostaten belassen und der Widerstand zwei- bis dreimal in Intervallen von 5—10 Minuten gemessen, bis Konstanz des Widerstandes (Temperaturgleichgewicht) erreicht war. Jede Lösung einer Konzentration wurde so oft eingefüllt (Nr. in Tab. I), bis sich Ubereinstimmung der aufeinanderfolgenden Widerstandswerte ergab (Adsorption). Bei entsprechender Sorgfalt blieb die einmal erreichte Konstanz des Widerstandes bei weiterer Füllung erhalten.

In der folgenden Tabelle I sind Beispiele für die Präzision und Reproduzierbarkeit der Messungen angeführt.

Tabelle I.

Beispiele für die Reproduzierbarkeit der Messungen.
(Natriumsulfat.)

C = ungefähre Konzentration, *Z* = Bezeichnung der Zelle, *W*₁ = Widerstand, *W*₂ = Widerstand derselben Füllung nach 5 Minuten, Nr. = Nummer der Füllung, Δ = Differenz in ‰.

<i>C</i>	<i>Z</i>	<i>W</i> ₁	<i>W</i> ₂	Nr.	Δ
0·005	III	2483·1	2483·2	1}	0
0·005	III	2483·2	2483·2	2}	
0·001	II	1968·6	1968·6	2}	0·05
0·001	II	1968·7	1968·7	3}	
0·0002	I	1889·4	1889·4	3}	0
0·0002	I	1889·3	1889·4	4}	
0·0001	I	3744·8	3745·0	4}	0·16
0·0001	I	3744·6	3744·5	5}	

¹³ H. C. PARKER und E. W. PARKER, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 1924, S. 332.

7. Bestimmung der Widerstandskapazität.

Die Widerstandskapazität der Zelle III wurde mehrmals mit jeweils frisch hergestellten $\frac{1}{100}$ *n*-Kaliumchloridlösungen nach PARKER, die Kapazitäten der anderen Zellen aus Widerstandsverhältnissen bestimmt. Zunächst sollen hier jene Versuche angeführt werden, die wir unternommen haben, um die Auswirkung einer eventuellen Variation der Leitfähigkeitskapazität auf die Meßergebnisse auszuschalten. Zu diesem Zweck wurde die Leitfähigkeit verschiedener Lösungen von Kaliumchlorid und Natriumsulfat jeweils in mehreren Zellen gemessen und das Verhältnis der gefundenen Widerstände gebildet. In der Tabelle II sind die Widerstände, von einer 0·01 *n*-Kaliumchlorid- und 0·01 *n*-Natriumsulfatlösung, in drei Zellen II, III, IV gemessen, angegeben.

Tabelle II.¹⁴

Widerstandsverhältnisse der ungefähr $\frac{1}{100}$ normalen Lösung von Kaliumchlorid und Natriumsulfat in verschiedenen Zellen.

Subst.	Widerstand in Zelle Ω			Widerstandsverhältnis	
	II	III	IV	II/III	IV/III
KCl	148·35	1016·8	4838·2	0·14590	4·7583
Na ₂ SO ₄	188·45	1291·8	6146·5	0·14588	4·7581
				0·14589	4·7582

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß das Verhältnis der Widerstandskapazitäten von der Natur des aufgelösten Stoffes unabhängig ist und sich bei den hier durchgeführten Variationen der Widerstände nicht ändert. Um diesen Widerstandsbereich zu vergrößern, wurden Messungen an 0·01 bis 0·0002 *n*-Lösungen in den Zellen II und III durchgeführt. Obwohl die Widerstände in den einzelnen Zellen im Verhältnis 1 : 40 variiert wurden, blieb das Verhältnis der Widerstandskapazitäten innerhalb 0·02% konstant. Wir führen in Tabelle II Messungen an Kaliumchlorid an.

¹⁴ Die aus diesen und den folgenden beispielsweise angeführten Widerstandsverhältnissen errechneten Kapazitäten sind nicht durchwegs die den Messungen zugrunde gelegten, so stimmt das Verhältnis II/III mit dem in der folgenden Tabelle II angegebenen nicht überein, weil die Zelle II in der Zwischenzeit nach einem Bruch repariert werden mußte.

Tabelle III.

Widerstandsverhältnisse von Kaliumchloridlösungen, bestimmt aus Messungen in den Zellen II und III.

Ungefähre Konzentration	Widerstand Ω		Verhältnis II/III
	Zelle II	Zelle III	
0·01	145·41	1017·3	0·14294
0·005	289·42	2025·0	0·14292
0·001	1425·2	9971·5	0·14293
0·0005	2762·8	19330·5	0·14292
0·0002	5610·5	39253·0	0·14293

Etwas anders gestaltet sich die Untersuchung beim Vergleich der Zelle I mit Zelle II. Es wurden wieder Messungen an verschiedenen konzentrierten Kaliumchlorid- und Natriumsulfatlösungen in den Zellen I und II vorgenommen. *Dabei zeigt es sich, daß das Verhältnis der Kapazität zwar abhängig ist vom Widerstand der eingefüllten Lösung, aber unabhängig ist von der Natur des aufgelösten Salzes.* Das Widerstandsverhältnis ändert sich bei der Variation der Widerstände um eine Zehnerpotenz, um etwas weniger als 0·1%. Dies dürfte¹⁵ seinen Grund darin haben, daß die Zelle I den von JONES und BOLLINGER gestellten Anforderungen am wenigsten entspricht. Die Zelle wurde übrigens bei den hier mitgeteilten Messungen nur zur Bestimmung der Eigenleitfähigkeit des Wassers benutzt.

Tabelle IV.

Widerstandsverhältnis von Kaliumchlorid und Natriumsulfatlösungen, bestimmt aus Messungen in den Zellen I und II.

Ungefähre Konzentration	Widerstand Ω					
	Kaliumchlorid			Natriumsulfat		
	Z I	Z II	Verh. I/II	Z I	Z II	Verh. I/II
0·001	368·23	1551·0	0·23741	404·02	1701·9	0·23739
0·0005	653·03	2751·1	0·23737			
0·0001	3257·7	13735·0	0·23718	3788·9	15976·0	0·23716

8. Messungen an Natriumsulfat.

In der nächstfolgenden Tabelle geben wir das Ergebnis unserer Messungen für Natriumsulfat bei 18° C wieder.

¹⁵ Die Untersuchung über die verschiedenen Ursachen der Variation der Leitfähigkeitskapazität wurde nach dem Erscheinen der diesbezüglichen Arbeit von JONES und BOLLINGER nicht weiter fortgeführt.

Tabelle V.

Leitfähigkeit von Natriumsulfat bei 18° C.

C_r = abgerundete Konzentration Äquivalente/Liter; c = genaue Konzentration in Zehntel Milliäquivalent/Liter; κ = spezifische Leitfähigkeit, rez. Ohm; λ = gefundene Äquivalentleitfähigkeit; κ_0 = Eigenleitfähigkeit des Wassers; Z = Nummer der Zelle in der die Messung vorgenommen wurde; Δ = Differenz zwischen gefundenen und nach Quadratwurzelgesetz berechneten Werten $\Delta = \lambda - (111, 357 - 165, 6 \sqrt{c})$.

C_r	C	$\kappa \cdot 10^5$	$\kappa_0 \cdot 10^7$	Z	λ	Δ
0·01	100·06 ₄	96·156	3·6	III	96·09 ₅	
0·005	49·963	49·955	2·2	III	99·98 ₄	
0·002	20·039 ₀	20·826	2·2	III	103·92 ₇	0·016
0·001	10·024 ₉	10·638	2·2	II	106·11 ₆	0·001
0·0005	4·9949	5·3749	3·23	II	107·61 ₀	0·046
0·0002	1·9899	2·1706	1·65	II	109·07 ₉	0·058

Die Kapazitäten der Zellen waren $c_{II} = 0·18104$, $c_{III} = 1·2409$, das Äquivalentgewicht von Natriumsulfat wurde mit 71·007 g , das Gewicht von einem Liter $\frac{1}{100}$ n -Natriumsulfat bei 18° C 998·21 g (International Critical Tables III, S. 81), beide mit Messinggewichten in Luft gewogen, angenommen.

Die Dichten für die verdünnteren Lösungen wurden linear interpoliert.

Die Messungen innerhalb der Konzentration von $\frac{2}{1000}$ bis $\frac{2}{10000}$ passen sich gut der Gleichung $\lambda = 111·357 - 165·6 \sqrt{c}$ an. Mit Hilfe der so gefundenen Konstanten wurden die Werte für die Leitfähigkeit für die runden Konzentrationen rechnerisch interpoliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI mit den besten vorliegenden Einzelwerten¹⁶ und dem in den I. C. T. angegebenen Mittelwert verglichen.

Tabelle VI.

Äquivalentleitfähigkeiten von Natriumsulfat bei 18° C.

C = Konzentration in Milliäquivalent/Liter; K = Werte von KOHLRAUSCH¹⁷; N = Werte von NOYES¹⁸; M = Mittelwert in den I. C. T.¹⁹; λ = gefundene Werte auf runde Konzentrationen interpoliert.

C	100	50	20	10	5	2	1
K	96·4	100·6	104·6	106·5	108·1	109·4	110·2
N	95·4	99·6	103·2	104·9	106·5	108·1	109·2
M	96·1	100·2	104·1	105·8	107·3	108·8	109·7
λ	96·09 ₀	99·99 ₀	103·92 ₀	106·10 ₉	107·61 ₂	109·08 ₅	

¹⁶ Die alten Angaben wurden auf den Kaliumchlorid-Standardwert von PARKER, auf den sich die Angaben in den I. C. T. beziehen, umgerechnet.

¹⁷ F. KOHLRAUSCH, Gesammelte Abhandlungen II, S. 804.

¹⁸ A. A. NOYES und O. FALK, Journ. Amer. Chem. Soc. 34, 1912, S. 454.

¹⁹ International Critical Tables, B. VI, S. 360.

Die ONSAGER^{SCH}E Theorie der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit ergibt für a :

$$a = \left[\frac{0.985 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} \cdot \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} \cdot |z_1||z_2| \lambda_0 + \frac{29 \cdot 0}{(DT)^{1/2}} \kappa_0 \right] \sqrt{|z_1| + |z_2|} \quad (1)$$

(Die Bezeichnungsweise ist die übliche.) Speziell für einen 1—2 wertigen Elektrolyten in Wasser bei 18° C

$$a = 0.469 \frac{4q}{1 + \sqrt{q}} \lambda_0 + 92.8, \quad q = \frac{2(u + v)}{3(2u + v)}$$

Mit den Werten $u = 68$ und $v = 43$ ²⁰ berechnet man $a_{ber.} = 145$. Die auftretende Differenz von zirka 12% ist von derselben Größe wie die Differenz, die ONSAGER im allgemeinen beim Vergleich der Theorie mit den besten vorliegenden Werten in diesem Konzentrationsbereich gefunden hat. Das KOHLRAUSCH^{SCH}E Quadratwurzelgesetz ist in dem untersuchten Konzentrationsbereich bis auf etwa 0.05% bestätigt.

9. Messungen an der *o*-Nitrobenzoesäure.

Das Ergebnis der Messung an *o*-Nitrobenzoesäure ist in Tabelle VII angegeben.

Tabelle VII.

Äquivalentleitfähigkeiten von *o*-Nitrobenzoesäure bei 18° C.

C_r = runde Konzentration in Mol/Liter; C = Konzentration in Millimol/Liter; κ = spezifische Leitfähigkeit rez. Ohm; κ_0 = Eigenleitfähigkeit des Wassers; λ = Äquivalentleitfähigkeit; Z = Nummer der Zelle, in der die Messung vorgenommen wurde.

C_r	C	$\kappa \cdot 10^4$	$\kappa_0 \cdot 10^7$	λ	Z
0.02	198.87	30.910	1.76	155.43	IV
0.01	97.580	18.974	1.44	194.45	III
0.005	49.095	11.406 ₆	2.64	232.34	III
0.002	19.389 ₇	5.3647	1.44	276.68	III
0.001	9.800 ₈	2.9461	1.44	300.59	II

Die Kapazitäten der Zellen waren $c_{II} = 0.17725$, $c_{III} = 1.2409$, $c_{IV} = 5.9045$. Für das Äquivalentgewicht wurde 166.94 angenommen; für das Gewicht von einem Liter $1/100$ *n*-Lösung ergab sich 997.75. Die übrigen Dichten wurden nach einem linearen Ansatz errechnet.

Auf die Wiedergabe der Resultate an Lösungen, die verdünnter sind als 0.001 normal, verzichten wir, weil man ihnen, obwohl sie noch genügend reproduzierbar sind, keinen Wert beizumessen kann, da wie von KRAUS und PARKER²¹, von RANDALL und

²⁰ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal. Chem. Tabellen, Berlin 1923, II, S. 1104; E. 620.

²¹ Ch. A. KRAUS und H. C. PARKER, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 1922, S. 2422.

SCOTT³ und neuerdings von MAC INNES und SHEDLOVSKY²² betont wurde, die Messung der Leitfähigkeit von Säuren in hoher Verdünnung nur in Gefäßen aus Quarz fehlerfrei möglich ist²³.

Ein Vergleich mit anderen Experimentaldaten kommt nicht in Betracht, da genügend genaue Messungen bei 18° C im untersuchten Verdünnungsgebiet nicht vorliegen. Zum Vergleich der Messungen mit der Theorie wurde die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung nach dem KOHLRAUSCHSCHEN Additivitätsgesetz der Ionenbeweglichkeiten berechnet. Für die Beweglichkeit von Natriumchlorid und Salzsäure wurde das arithmetische Mittel der von NOYES²⁴ und von WALDEN¹⁹ berechneten Werte eingesetzt. Zur Ermittlung der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung von Natriumnitrobenzoat bei 18° C sind die Messungen von KENDALL²⁵ über die Leitfähigkeit bei 25° C nach dem Quadratwurzelgesetz, welchem sie recht gut gehorchen, extrapoliert worden. Mit Hilfe des von KOHLRAUSCH²⁶ ermittelten Temperaturkoeffizienten für die Leitfähigkeit von Natriumisovaleriat, die der von Natriumbenzoat sehr nahekommt und sich im Temperaturkoeffizienten nach den hierfür gültigen Regeln nur unwesentlich unterscheiden dürfte, wurden die Werte für Natriumbenzoat auf 18° C reduziert. Man erhält so für die Leitfähigkeit von *o*-Nitrobenzoesäure für unendliche Verdünnung 339.8. Zur Berechnung des Dissoziationsgrades α verwendeten wir:

$$\lambda = \lambda_0 f_\lambda a \quad (2)$$

wobei für f_λ gilt

$$f_\lambda = 1 - \frac{a}{\lambda_0} \sqrt{\alpha c} \quad (3)$$

Für $\frac{a}{\lambda_0}$ verwendeten wir den nach ONSAGER berechneten Wert 0.355. Da f_λ sehr wenig von 1 verschieden ist und die Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Neigungen bei

²² D. A. MAC INNES und TH. SHEDLOVSKY, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 1932, S. 1429.

²³ Wir bemerkten auch eine Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit bei der Messung von verdünnten, alkoholischen Lösungen starker Säuren in Jenaer Glasgefäßen.

²⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal. Chem. Tabellen, Berlin, E. I, S. 601, 602, 620.

²⁵ J. KENDALL, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1916, S. 2460.

²⁶ KOHLRAUSCH-HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig, 1916, S. 128 und 209.

den besten vorliegenden Messungen an ein-einwertigen Elektrolyten höchstens wenige Prozente von α beträgt, ist der durch diese Berechnung entstandene Fehler sicher geringfügig. Aus (2) und (3) wurde durch sukzessive Approximation der Dissoziationsgrad berechnet. Zur Bestimmung der thermodynamischen Dissoziationskonstanten nach dem allgemeinen Verdünnungsgesetz ²⁷

$$K_0 = \frac{\alpha^2 c \gamma^2}{(1-\alpha)} = K_c \gamma^2$$

verwendeten wir den DEBYE^{SCHEN} Ausdruck für den Aktivitätskoeffizienten:

$$\ln \gamma_i = - \frac{\varepsilon^2 z_i^2 \kappa}{2 D k T}$$

für Wasser bei 18° C $\log \gamma = -0.50 \sqrt{\alpha c}$.

In der folgenden Tabelle VIII ist eine Zusammenstellung der berechneten Werte von K_0 und der Berechnungsgrundlagen angegeben. Bei der Beurteilung der Übereinstimmung ist die bekannte Empfindlichkeit des Ausdruckes von K_0 zu berücksichtigen und zu beachten, daß zur Berechnung keine der Messung selbst entnommene individuelle Konstante verwendet worden ist ²⁸.

Tabelle VIII.

Dissoziation von *o*-Nitrobenzoesäure in wässriger Lösung.

C = Konzentration Mol/Liter; α = wahrer Dissoziationsgrad; γ = wahrer Aktivitätskoeffizient; f_λ = Leitfähigkeitskoeffizient; K_c = scheinbare, K_0 = nach dem DEBYE^{SCHEN} Grenzwertgesetz berechnete thermodynamische Dissoziationskonstante.

C	α	f_λ	γ^2	$K_c \cdot 10^3$	$K_0 \cdot 10^3$
0.01989	0.4737	0.9655	0.7997	8.480	6.782
0.009758	0.5880	0.9731	0.8401	8.190	6.879
0.004910	0.6983	0.9792	0.8739	7.935	6.934
0.001939	0.8259	0.9858	0.9120	7.598	6.929
0.0009801	0.8939	0.9895	0.9342	7.382	6.896

²⁷ Vgl. PHILIPP GROSS und OTTO HALPERN, Physikal. Ztschr. 25, 1924 S. 393.

²⁸ Bei der Beurteilung ist außerdem zu berücksichtigen, daß die zur Berechnung verwendeten Beweglichkeiten anderen, verschiedenen Messungen entnommen wurden und daß der in der Tabelle aufgenommene Punkt für die verdünnteste Lösung einen etwas größeren Fehler aufweisen kann, da die Messung an der Säure in Leitfähigkeitsgefäßen aus Glas ausgeführt wurde. *Will man eine individuelle Konstante (Ionenradius) einführen, so findet man durch eine ungezwungene, geradlinige Extrapolation aus den Werten der konzentrierteren als 0.001 n-Lösungen den Grenzwert $K_0 = 6.95_7$.*

Es sei noch bemerkt, daß man in der Theorie der starken Elektrolyte im Gegensatz zur klassischen Theorie²⁹, die zur Berechnung der Dissoziationskonstanten eines Elektrolyten ermittelte Grenzleitfähigkeit widerspruchsfrei aus nach dem Quadratwurzelgesetz extrapolierten Leitfähigkeiten nach dem KOHLRAUSCHSCHEN Additivitätsgesetz berechnen darf, wenn die thermodynamische Dissoziationskonstante der Elektrolyte, deren Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung nach dem Quadratwurzelgesetz berechnet wurde, nur so groß ist, daß man bei der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit von Veränderungen des Dissoziationsgrades praktisch absehen kann.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine verhältnismäßig einfache Methodik großer Genauigkeit zur Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit nach KOHLRAUSCH und die bequeme Herstellung und Handhabung von Wasser sehr kleiner Eigenleitfähigkeit beschrieben.

2. Es wird bestätigt, daß die Kapazität von Leitfähigkeitsgefäßen bei Füllung mit Lösungen gleicher spezifischer Leitfähigkeit von der Natur des aufgelösten Elektrolyten unabhängig ist und bei zweckentsprechendem Bau der Zelle auch von der spezifischen Leitfähigkeit der eingefüllten Lösung nicht abhängt.

3. Es werden Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit an Natriumsulfat im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$ angegeben und mit der Theorie verglichen.

4. Es werden Messungen an *o*-Nitrobenzoesäure im Gebiet von $2 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ angegeben und zur Berechnung der thermodynamischen Dissoziationskonstanten dieses Elektrolyten verwendet.

Die Anschaffung eines Teiles der bei dieser Untersuchung angewendeten Apparate wurde durch eine Subvention der Akademie der Wissenschaften in Wien ermöglicht. Wir möchten nicht verfehlen, hiefür der Akademie auch an dieser Stelle unseren ergebene Dank auszusprechen.

²⁹ R. WEGSCHEIDER, Z. physikal. Chem. 69, 1909, S. 621.