

# Die Leitfähigkeit einiger Elektrolyte in wasserfreier Blausäure.

Von

J. Lange †, J. Bergå<sup>o</sup> und N. Konopik<sup>1</sup>.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. März 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 20. März 1949.)

## Problemstellung.

Die elektrostatische Theorie von *Debye* und *Hückel* führt bekanntlich<sup>2</sup> für den osmotischen Koeffizienten  $f_\pi$  zu einer Reihenentwicklung nach Potenzen von  $\sqrt{c}$ :

$$1 - f_\pi = a_\pi \sqrt{c} + b_\pi c + \dots; \quad (1)$$

für den Leitfähigkeitskoeffizienten<sup>3</sup>  $f_\lambda$  kann entsprechend gesetzt werden:

$$1 - f_\lambda = a_\lambda \sqrt{c} + b_\lambda c + \dots \quad (2)$$

Theoretisch ergeben sich für die Koeffizienten  $a$  und  $b$  für 1—wertige Elektrolyte folgende Werte:

$$(a_\pi)_{\text{th}} = \frac{1,401 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}}; \quad (b_\pi)_{\text{th}} = - \frac{1,056 \cdot r \cdot 10^{16}}{(\varepsilon T)^2}; \quad (1a)$$

$$(a_\lambda)_{\text{th}} = \frac{0,821 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} + \frac{82,37}{(\varepsilon T)^{1/2} \cdot \eta_0 \cdot A_0}. \quad (2a)$$

( $\varepsilon$  Dielektrizitätskonstante,  $\eta_0$  Zähigkeit des Lösungsmittels;  $A_0$  Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit des Elektrolyten für  $c = 0$ ;  $r$  Parameter

<sup>1</sup> Auszug aus der Diplomarbeit *J. Bergå*<sup>o</sup>, Wien 1942, und der Dissertation *N. Konopik*, Wien 1945.

<sup>2</sup> *P. Debye* und *E. Hückel*, *Physik. Z.* **24**, 185, 305 (1923).

<sup>3</sup> *L. Onsager*, *Physik. Z.* **27**, 388 (1926); **28**, 277 (1927). — S. auch *J. Lange*, *Z. physik. Chem., Abt. A* **188**, 284 (1941).

<sup>4</sup> Die Koeffizienten wurden auf neue Naturkonstanten umgerechnet (Formeln s. *H. Falkenhagen*, *Elektrolyte*, Leipzig 1932).

für die mittlere Ionengröße, in erster Näherung gleich dem mittleren Ionenradius.)

Im ersten Glied von  $a_i$  kommt bekanntlich der Relaxationseffekt und im zweiten der elektrophoretische Effekt zum Ausdruck. Der Koeffizient  $b_i$  kann bisher noch nicht theoretisch berechnet werden.

In früheren Arbeiten<sup>5-7</sup> konnte auf Grund von kryoskopischen Präzisionsmessungen zunächst in wäßriger Lösung die Beziehung (1) mit (1a) bestätigt werden. Für eine Reihe von Elektrolyten, insbesondere für die Alkalihalogenide, ergab sich für  $b_\pi$  der Wert  $-0,6 \pm 0,1$  entsprechend einem mittleren Ionenradius von 3 bis 4 Å. Diese Elektrolyte weisen in  $b_\pi$  keine Unterschiede auf, die wesentlich über die Fehlergröße hinausgehen. Es treten also praktisch keine individuellen Eigenschaften hervor und für die Ionengröße kann ein mittlerer Wert 3 bis 4 Å eingesetzt werden. Da demnach das thermodynamische Verhalten dieser Gruppe offenbar allein durch die von den Ionenladungen herrührenden *Coulombschen* Kräfte bestimmt ist und insbesondere keine *van der Waalschen* Kräfte bemerkbar sind, wurden sie als *ideale Elektrolyte*<sup>8</sup> bezeichnet.

Leitfähigkeitsmessungen in *Wasser*<sup>5-7</sup> führten zu einer Bestätigung der Gl. (2) mit (2a) im Bereich bis  $c = 0,1$ , wobei sich für den theoretisch nicht berechenbaren Koeffizienten  $b_i$  die empirische Beziehung:

$$b_i \cong b_\pi \quad (3)$$

ergab. Zu dem gleichen Ergebnis führten kryoskopische und Leitfähigkeitsmessungen in wasserfreier *Ameisensäure*<sup>9</sup> und schließlich ergab die Auswertung der in der Literatur vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen an einer großen Zahl von Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln<sup>10</sup> Werte von  $b_i$ , aus denen eine allgemeine Gültigkeit der Näherungsbeziehung

$$b_i \cong b_\pi = - \frac{1,06 \cdot 10^{16} \cdot r}{(\epsilon T)^2} \quad (4)$$

hervorzugehen schien; das heißt man erhält für  $b_i$  Werte, wie man sie für  $b_\pi$  vorausberechnet. Allerdings ist das in der Literatur vorliegende Material bezüglich der Präzision sehr heterogen und dementsprechend sind die Streuungen der  $b_i$ -Werte teilweise erheblich, so daß nicht gesagt werden kann, wieweit darin wirkliche Abweichungen vom idealen Verhalten zum Ausdruck kommen, was ja durchaus möglich wäre.

Die Beziehung (3) ist auffallend, weil  $b_i$  eine kinetische und  $b_\pi$  eine

<sup>5</sup> J. Lange, Z. physik. Chem., Abt. A 168, 147 (1934).

<sup>6</sup> J. Lange, Z. physik. Chem., Abt. A 177, 193 (1936).

<sup>7</sup> J. Lange und E. Herre, Z. physik. Chem., Abt. A 181, 329 (1938).

<sup>8</sup> J. Lange, Naturwiss. 31, 353 (1943).

<sup>9</sup> J. Lange, Z. physik. Chem., Abt. A 187, 27 (1940).

<sup>10</sup> J. Lange, Z. physik. Chem., Abt. A 188, 284 (1941).

thermodynamische Größe ist, so daß beide offenbar wenig miteinander zu tun haben. Bildet man zum Vergleich aus (2a) und (1a) den Ausdruck

$$a_\lambda/a_\pi = 0,59 \left( 1 + \frac{\varepsilon T \cdot 10^{-4}}{\eta_0 A_0} \right), \quad (5)$$

so sieht man, daß  $a_\lambda/a_\pi$  wegen des elektrophoretischen Anteils von  $a_\lambda$  vom Lösungsmittel abhängig ist, und zwar nimmt es linear mit  $\varepsilon T$  zu. Die Abhängigkeit von  $\eta_0 \cdot A_0$  fällt weniger ins Gewicht, da dieses Produkt bei Gültigkeit des *Stokes*schen Gesetzes nur von der Ionengröße abhängt (*Waldensche* Regel), die weder durch Variation des Lösungsmittels, noch, wie gesagt, durch Variation des Elektrolyten in einem bestimmten Lösungsmittel erheblich geändert wird.

Aus (5) ergeben sich folgende Werte für Wasser, Ameisensäure und Blausäure:

	H <sub>2</sub> O	HCOOH	HCN
$a_\lambda/a_\pi \dots$	1,6	2,2	4,0

Analog zu dieser Abhängigkeit des  $a_\lambda/a_\pi$  von  $\varepsilon$  könnte man auch für das Verhältnis  $b_\lambda/b_\pi$  eine ähnliche Abhängigkeit von den physikalischen Konstanten des Lösungsmittels, insbesondere von  $\varepsilon$  erwarten. Die bisherigen Befunde  $b_\lambda/b_\pi \sim 1$  sprechen allerdings nicht dafür; doch erschien wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieser Frage eine besondere Prüfung unter möglichst weitgehender Variation von  $\varepsilon$  wünschenswert. Da wasserfreie Blausäure die extrem hohe Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon = 161$  bei 0° C besitzt<sup>11</sup>, müßte hier die vermutete Abhängigkeit am deutlichsten hervortreten. Allerdings ist für  $b_\lambda$  nach (4) mit  $r = 3 \text{ \AA}$  der *sehr kleine* Wert — 0,16 zu erwarten; die nötigen Leitfähigkeitsmessungen mußten also mit besonders hoher Präzision durchgeführt werden, um den relativen Fehler in  $b_\lambda$  genügend klein zu halten. Wir haben mit der schon früher beschriebenen Apparatur<sup>6, 9</sup> entsprechende Messungen an verschiedenen Elektrolyten in Blausäure durchgeführt.

Leitfähigkeitsmessungen in Blausäure sind schon von *Centnerszwer*<sup>12</sup> und in neuerer Zeit an einer großen Anzahl von Salzen von *Coates* und *Taylor*<sup>13</sup> bei 18° C unternommen worden. Die Messungen von *Centnerszwer* sind jedoch für den vorliegenden Zweck zu ungenau und die von *Coates* und *Taylor* können zur Bestimmung von  $b_\lambda$  nicht herangezogen werden, weil sie meist nur bis in Konzentrationen  $< 2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l reichen.

<sup>11</sup> G. Bredig, Z. angew. Chem. **36**, 456 (1923).

<sup>12</sup> M. Centnerszwer, Z. physik. Chem., **39**, 217 (1902).

<sup>13</sup> J. E. Coates und E. G. Taylor, J. chem. Soc. London **1936**, 1245, 1495; s. auch Nature (London) **134**, 141 (1934).

Messungen an I—Iwertigen Elektrolyten.

Untersucht wurden bei 0° C: KJ, K-Pikrat, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>J, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>J, N(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>P und N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Pikrat. Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 6 dargestellt.

Tabelle 1. Äquivalentleitfähigkeit in Blausäure bei 0° C.

KJ.

$c \cdot 10^3$	$\kappa \cdot 10^6$	$\Lambda$	$\Lambda_\lambda \cdot 10^3$
0	0,07		
0,5110	156,1	305,5	1,8
1,189	361,2	303,7	0
3,033	910,8	300,3	— 2,1
3,651	1092	299,0	— 1,3
4,865	1447	297,5	— 2,4
6,936	2046	294,9	— 2,6
0	0,6		
4,288	1280	298,5	— 2,9
8,551	2509	293,3	— 3,3
10,52	3067	291,6	— 3,9
12,66	3667	289,6	— 4,1
15,76	4534	287,7	— 6,2
17,37	4973	286,4	— 6,0
19,36	5523	285,2	— 6,8
24,45	6899	282,1	— 7,7
34,58	9556	276,4	— 8,2
44,88	12190	271,5	— 8,8
0	0,2		
20,17	5750	285,1	— 8,3
33,30	9232	277,3	— 8,8
51,98	13990	269,2	— 11,6
61,48	16320	265,5	— 12,3
77,00	19990	259,6	— 12,1
98,04	24780	252,7	— 12,5

$$\Lambda_0 = 310,5; \quad a_\lambda = \frac{0,821 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} + \frac{82,37}{(\varepsilon T)^{1/2} \cdot \eta_0 \cdot \Lambda_0} \quad [\text{nach (2a)}],$$

$$= \alpha + \beta/\Lambda_0.$$

$$\alpha = 0,089; \quad \beta = 169,2.$$

$$a_\lambda = 0,089 + 169,2/310,5 = 0,089 + 0,5451 = 0,6341,$$

$$b_\lambda = -0,35.$$

Die zur Auswertung notwendigen  $\Lambda_0$ -Werte wurden aus den Meßdaten durch lineare graphische Extrapolation — das heißt ohne Verwendung des theoretischen Wertes von  $a_\lambda$  nach (2a) — erhalten (Abb. 1, Tabelle 7). Aus dem Wert  $\Lambda_0 = 263,3$  für N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Pikrat läßt sich mit dem

Tabelle 2. *K-Pikrat*.

$c \cdot 10^3$	$\kappa \cdot 10^6$	$A$
0	0,08	
0,2613	62,21	238,1
0,7927	187,4	236,3
1,164	273,8	235,2
1,739	406,8	234,0
0	0,6	
2,836	658,5	232,1
6,195	1409	227,4

$$A_0 = 240,9.$$

Tabelle 3.  $N(CH_3)_4J$ .

$c \cdot 10^3$	$\kappa \cdot 10^6$	$A$	$A_\lambda \cdot 10^3$
0	0,08		$\epsilon = 161; \epsilon = 153$
0,6137	199,8	325,7	0,5 — 0
1,467	474,3	323,2	0 — 0,8
1,847	595,2	322,2	0,2 — 0,7
3,554	1134	319,1	— 0,5 — 1,6
5,012	1588	316,8	— 0,2 — 1,6
6,558	2065	314,9	— 0,6 — 2,2
0	0,6		
13,11	4054	309,3	— 3,8 — 6,1
22,72	6872	302,5	— 5,0 — 8,0
32,11	9529	296,7	— 4,5 — 8,2
41,35	12100	292,6	— 6,7 — 10,8
52,55	15130	287,9	— 8,0 — 12,6
68,37	19360	283,1	— 12,8 — 18,2
86,30	23890	276,9	— 13,6 — 19,5

$$A_0 = 330,8; \quad a_\lambda = 0,089 + 169,2/330,8 = 0,089 + 0,5118 = 0,6008.$$

$$b_\lambda = -0,17.$$

$$\text{Für } \epsilon = 153: \quad \alpha = 0,0961; \quad \beta = 173,0.$$

$$a_\lambda = 0,096 + 173/330,8 = 0,096 + 0,525 = 0,621.$$

Waldenschen Produkt  $A_0 \cdot \eta = 0,27$  der Wert  $A_0$  für das Pikration und damit mittlere  $A_0$ -Werte für alle Ionen der gemessenen Salze bei  $0^\circ \text{C}$  berechnen (Tabelle 7). Aus der Tabelle ersieht man, daß — wie in Wasser — auch in HCN mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes die Ionen erheblich langsamer wandern. Die relativ geringe Beweglichkeit des  $K^+$ -Ions läßt wohl auf Solvatation schließen.

Zur Gültigkeit der Waldenschen Regel in Blausäure sei bemerkt: Für den Temperaturkoeffizienten der Viskosität der Blausäure stehen eine Meßreihe von *Fredenhagen*<sup>14</sup> einerseits, Meßpunkte von *Coates* und *Taylor* und

<sup>14</sup> *K. Fredenhagen* und *J. Dahmlos*, Z. anorg. allg. Chem. **179**, 77 (1929).

Tabelle 4.  $N(C_2H_5)_4J$ .

$e \cdot 10^3$	$\kappa \cdot 10^6$	$A$	$A_\lambda \cdot 10^3$
0	0,6		
0,7357	219,7	298,6	0,9
1,502	445,0	296,3	0,9
2,280	671,5	294,5	1,1
3,087	906,0	293,4	— 0,4
4,030	1177	292,1	— 1,2
4,943	1437	290,7	— 1,0
5,601	1624	289,9	— 1,3
0	0,8		
4,062	1184	291,6	0,3
6,378	1843	289,0	— 1,6
7,523	2167	288,0	— 2,7
9,441	2702	286,2	— 3,6
11,66	3316	284,3	— 4,3
15,38	4332	281,6	— 5,8
22,02	6105	277,3	— 7,4
26,89	7391	274,9	— 9,6
33,34	9054	271,6	— 10,7
47,04	12500	265,7	— 13,5
61,32	15990	260,8	— 17,2
82,45	20990	254,6	— 22,4

$$A_0 = 304,2; \quad a_\lambda = 0,089 + 169,2/304,2 = 0,089 + 0,5564 = \mathbf{0,6454}.$$

$$b_\lambda = -\mathbf{0,29}.$$

Tabelle 5.  $N(C_5H_{11})_4J$ .

$e \cdot 10^3$	$\kappa \cdot 10^6$	$A$
0	0,23	
0,2061	51,36	249,2
0,3963	98,74	249,2
0,8322	206,0	247,6
1,083	267,7	247,1
1,453	357,8	246,2
2,365	577,4	244,1
3,174	770,1	242,7
6,469	1538	237,8
0	0,19	
0,2121	53,03	250,0
0,5016	125,0	249,2
0,8746	216,6	247,7
1,415	348,1	246,1
2,367	577,0	243,9
3,306	801,7	242,5
4,509	1083	240,2
0	0,8	
2,372	577,8	243,5
3,758	907,4	241,5
5,332	1275	239,1

$$A_0 = 253,0.$$

Tabelle 6.  $N(CH_3)_4$ -Pikrat.

$c \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^6$	$A$	$\Delta_\lambda \cdot 10^3$
0	0,6		
1,759	449,4	255,5	— 1,1
4,340	1090	251,1	— 1,9
8,820	2177	246,8	— 6,1
18,18	4368	240,4	— 11,7
26,81	6318	235,6	— 14,7
35,22	8182	232,4	— 20,1
0	0,4		
7,647	1895	247,8	— 5,1
13,66	3316	242,9	— 8,0
22,61	5378	237,8	— 13,3
39,81	9165	230,2	— 20,3
52,44	11870	226,2	— 26,7
65,36	14490	221,7	— 29,1
0	0,36		
53,91	12140	225,2	— 25,3
67,20	14860	221,1	— 29,8
79,87	17380	217,6	— 33,2
90,93	19530	214,8	— 36,5
100,7	21390	212,5	— 39,2
0	0,2		
2,405	611,8	254,3	— 1,7
5,072	1271	250,5	— 3,5
9,189	2265	246,4	— 6,0
16,20	3911	241,4	— 10,0
29,25	6869	234,8	— 16,9
39,07	9014	230,7	— 20,8
48,43	11010	227,3	— 24,3
57,20	12830	224,4	— 27,3
65,25	14490	222,0	— 30,0
73,62	16150	219,5	— 32,3
82,19	17850	217,3	— 35,1
91,16	19590	214,9	— 37,2
100,8	21410	212,4	— 39,1

$$A_0 = 263,3; \quad \alpha_\lambda = 0,089 + 169,2/263,3 = 0,089 + 0,6428 = 0,7318.$$

$$b_\lambda = -0,57.$$

von uns andererseits zur Verfügung. Die Zahlenwerte des ersteren liegen um etwa 4% höher, doch nimmt die Viskosität in beiden Fällen übereinstimmend um 0,9% pro Grad ab, das heißt der Temperaturkoeffizient beträgt etwa ein Drittel im Vergleich zu Wasser. Bildet man entsprechend aus eigenen  $A_0$ -Werten ( $0^\circ\text{C}$ ) und den Werten von *Coates* und *Taylor* ( $18^\circ\text{C}$ ) den Temperaturkoeffizienten der Äquivalentleitfähigkeit, so erhält man im Mittel eine Zunahme der Leitfähigkeit um ebenfalls 0,9% pro Grad.

K-Pikrat, das nur bis etwa  $c = 6 \cdot 10^{-3}$  löslich ist, wurde für die weitere Berechnung ausgeschieden, ebenso  $N(C_5H_{11})_4J$ , das sich zwar

Tabelle 7.

		J <sup>-</sup>	Pi <sup>-</sup>
		185	116
K <sup>+</sup> . . . . . A <sub>0</sub>	126	310,5	240,9
	a <sub>λ</sub>	0,63	
	b <sub>λ</sub>	— 0,35	
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> . . . . .	146	330,8	263,3
		0,60	0,73
		— 0,17	— 0,57
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> . . . . .	119	304,2	
		0,65	
		— 0,29	
N(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> . . . . .	68	253,0	

in Blausäure leicht löst, aber in unzureichender Menge vorhanden war. Wie in früheren Arbeiten, ist in Abb. 2 und 3 die Größe

$$\Delta_\lambda \equiv (1 - f_\lambda) - a_\lambda \sqrt{c} = b_\lambda c \dots \quad (6)$$

gegen die Konzentration *c* aufgetragen, so daß nach (2) die Neigung der Grenztangenten von  $\Delta_\lambda$  gleich  $b_\lambda$  ist. Verwendet man zur Berechnung von  $\Delta_\lambda$  die aus dem experimentellen  $\Lambda/\sqrt{c}$ -Diagramm (Abb. 1) sich ergebenden empirischen  $a_\lambda$ -Werte, so haben — von N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Pikrat vorläufig abgesehen — alle drei Salze genau die nach (4) mit  $r = 3 \text{ \AA}$  erwartete Neigung  $b_\lambda = -0,16^{15}$ . Berechnet man jedoch — wie in früheren Arbeiten — mit Hilfe von (2a) aus den graphisch ermittelten  $\Lambda_0$ -Werten die theoretische Größe  $(a_\lambda)_{th}$  und hiermit  $\Delta_\lambda$ , so zeigt nur N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>J mit  $b_\lambda = -0,17$  nach wie vor die zu erwartende Neigung,

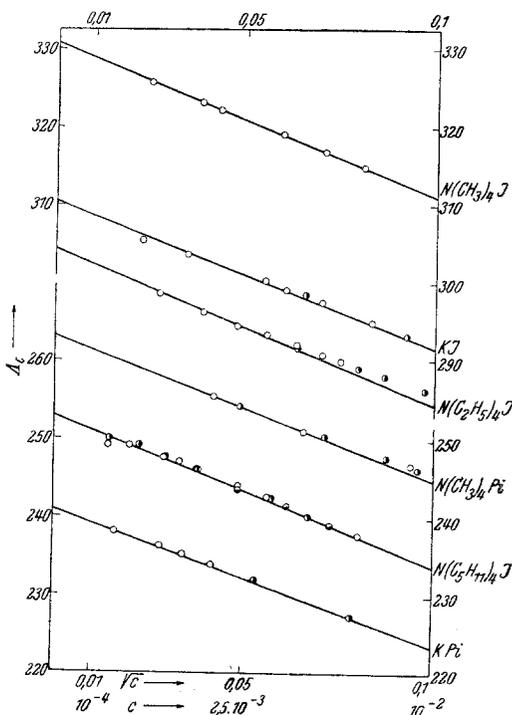


Abb. 1. Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_c$  in Abhängigkeit von  $\sqrt{c}$ .

<sup>15</sup> Diese Berechnung liegt der Abb. 9, J. Lange, Naturwiss. 31, 361 (1943), zugrunde.

während  $N(C_2H_5)_4J$  mit  $b_\lambda = -0,29$  und  $KJ$  mit  $b_\lambda = -0,35$  merklich negativer liegen. Bei letzterem biegt zudem die exp. Kurve bei  $c = 3 \cdot 10^{-2}$  ab, die  $\Delta_\lambda$ -Werte bleiben bis  $c = 0,1$  konstant; das heißt die Leitfähigkeit wird zu klein gefunden.

Diese Befunde besagen kaum, daß (2) in  $HCN$  nicht gilt, sondern eher, daß die Ansprüche an die Meßhennuigkeit hier ungewöhnlich hoch sind. Die Unsicherheit liegt vor allem in der Ermittlung von  $\Lambda_0$ , da sich ein sehr kleiner Fehler in  $\Lambda_0$  schon außerordentlich stark in  $b_\lambda$  auswirkt.

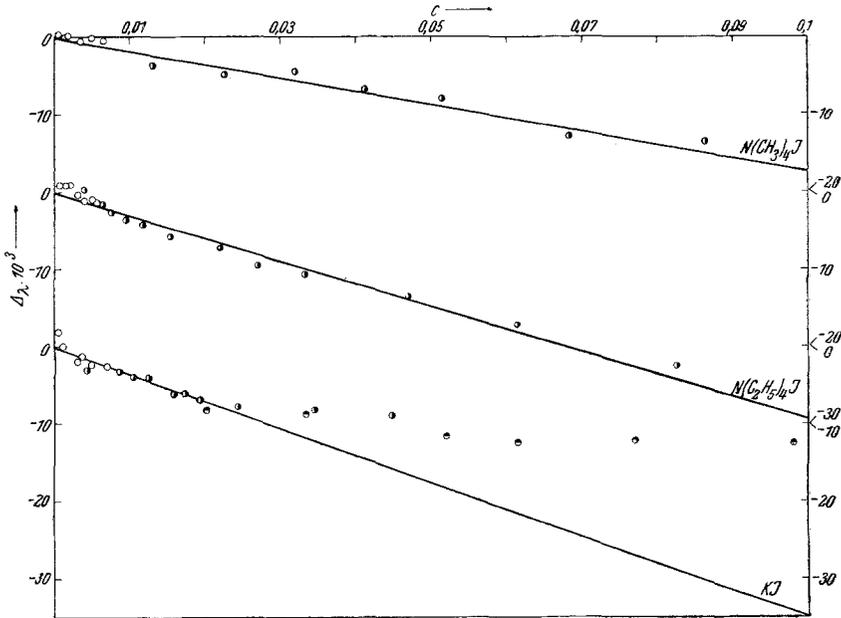


Abb. 2.  $\Delta_\lambda \cdot 10^3$  in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$ .

Wählt man z. B. für  $KJ$  den Wert  $\Lambda_0 = 311,1$  (also nur um  $2^0/_{00}$  höher als 310,5), so erhält man eine bessere Linearität von  $\Delta_\lambda$  gegen  $c$  und außerdem einen erheblich niedrigeren  $b_\lambda$ -Wert, nämlich  $-0,23$ , der dem theoretischen schon viel näher liegt.

Messungen des Gefrierpunktes an  $KJ$  in  $HCN$ <sup>16</sup>, die — aus äußeren Gründen unterbrochen — keine endgültigen sind, ergaben für  $b_\pi$  den Wert  $-0,2$ , während der theoretisch für einen idealen Elektrolyten in  $HCN$  bei  $-13^\circ$  zu erwartende Wert  $(b_\pi)_{th} = -0,09$  beträgt. Von einer Übereinstimmung kann man auch hier nicht sprechen, immerhin sieht man, z. B. im Vergleich zu Wasser  $[(b_\pi)_{th} = -0,6]$ , daß die erwartete Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten größenordnungsmäßig

<sup>16</sup> J. Bergå Dissertation, Wien 1944.

herauskommt. Daß  $b_\pi$  negativ ist, schließt für KJ Ionenassoziation bzw. -polymerisation aus, die man — obwohl unwahrscheinlich — nach dem Leitfähigkeitsdiagramm hätte vermuten können.

Wenn auch zu einer endgültigen Beurteilung noch weitere Gefrierpunktmessungen notwendig wären, so kann doch schon jetzt gesagt werden, daß mit Rücksicht auf den kleinen Wert, den man für  $b_\pi$  in HCN erwartet, die Gesamtheit unserer Befunde der Beziehung (3) nicht widerspricht, daß aber die Messungen in diesem durch seine hohe Fluidität

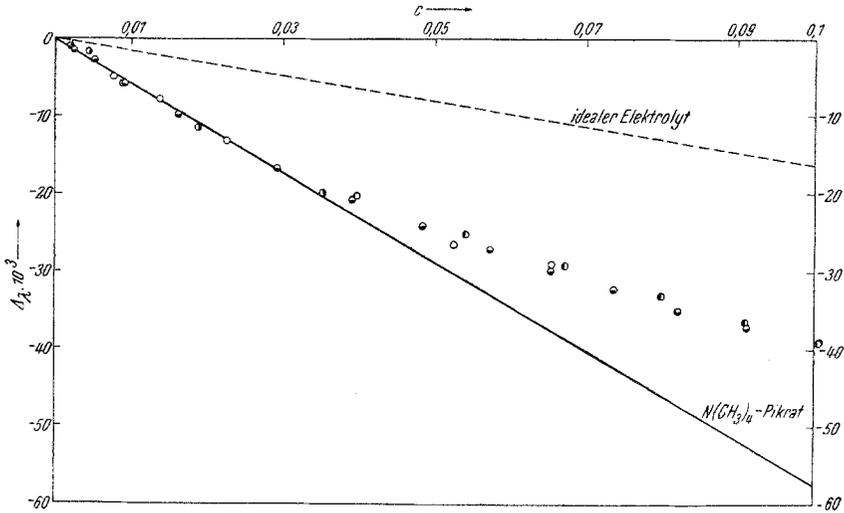


Abb. 3.  $\Delta\lambda \cdot 10^3$  in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$ .

sowie extrem hohe Dielektrizitätskonstante ausgezeichneten Lösungsmittel zu einer Bestätigung von (3) nicht ausreichen. —

Für  $N(CH_3)_4$ -Pikrat ergibt sich nach Abb. 3  $b_\lambda = -0,57$ ; also wesentlich stärker negativ als der ideale Wert  $-0,16$ . Eine ähnliche Abweichung [ $(b_\lambda)_{\text{exp.}} = -1,67$ ,  $(b_\lambda)_{\text{theor.}} = -0,6$ ] ist für Na-Pikrat schon in Wasser<sup>7</sup> beobachtet worden, und zwar in Zusammenhang mit einer sehr starken positiven Abweichung des  $b_\pi$  von seinem Idealwert. Aus dem Vergleich von  $b_\lambda$  und  $b_\pi$  konnte damals auf eine erhebliche Dimerisation der Pikrationen geschlossen werden. Gefrierpunktmessungen an  $N(CH_3)_4$ -Pikrat in HCN haben inzwischen gezeigt<sup>16</sup>, daß hier  $b_\pi$  ebenfalls eine erhebliche positive Abweichung aufweist, und zwar  $+0,62$  statt  $-0,09$  beträgt. Aus den beiden Werten läßt sich zwar infolge der Verschiedenheit der Temperaturen, bei denen sie ermittelt wurden, ein Dimerisationsgrad des Pikrations nicht berechnen; sie zeigen aber zur Genüge, daß die starken *van der Waalsschen* Anziehungskräfte zwischen gelösten Pikrationen in beiden chemisch so verschiedenen Lösungs-

mitteln hervortreten — wenn auch in HCN schwächer —, also nur wenig vom Lösungsmittel abhängen.

Zum Abschluß sei noch erwähnt, daß die Dielektrizitätskonstante der Blausäure zuerst von *Bredig*<sup>11</sup> und später noch einmal von *Fredenhagen*<sup>14</sup> bestimmt worden ist. Die für 0° interpolierten Werte differieren um etwa 5% ( $\epsilon = 161$  bzw. 153). Die Messung einer so extrem hohen Dielektrizitätskonstante ist infolge Fehlens einer passenden Eichflüssigkeit schwierig. Es wurde deshalb willkürlich der *Bredigsche* Wert zur Berechnung herangezogen und nur probeweise  $N(CH_3)_4J$  auch mit  $\epsilon = 153$  berechnet. Abb. 4 zeigt die  $\Delta\lambda/c$ -Kurven des  $N(CH_3)_4J$  für beide  $\epsilon$ -Werte. Die erwartete Neigung, nach (4) mit  $\epsilon = 153$  berechnet, wird ihrem Absolutbetrage nach natürlich ebenfalls größer ( $b_\lambda = -0,18$ ).

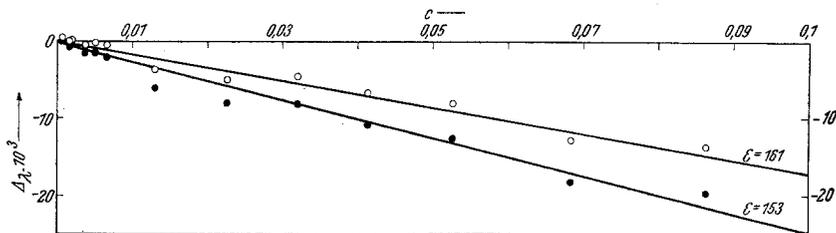


Abb. 4.  $N(CH_3)_4J$ :  $\Delta\lambda \cdot 10^3$  in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$ .  
Obere Kurve: berechnet mit  $\epsilon = 161$ , untere Kurve: berechnet mit  $\epsilon = 153$ .

### Darstellung und Reinigung der Blausäure.

Die Darstellung der Blausäure geschah nach zwei Methoden.

Anfangs wurde eine 40%ige wäßrige Lösung von technischem  $NaCN$ <sup>17</sup> in heiße 50%ige  $H_2SO_4$  (60 bis 70°) getropft. Das HCN-Gas wurde bei 28° in einem Rückflußkühler von der Hauptmenge des mitgeführten Wasserdampfes, sodann durch Waschen mit 30%iger  $H_2SO_4$  von  $NH_3$  befreit, schließlich über frisch entwässertem  $CaCl_2$  getrocknet und bei  $-3^\circ$  kondensiert. Dieses Rohprodukt ( $\kappa = 10^{-4}$  bis  $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) wurde in einer 6-m-Spiralkolonne<sup>18</sup> unter schwach vermindertem Druck solange bei praktisch vollem Rückfluß erhitzt, bis die im Kolonnenkopf bei Zimmertemperatur gemessene spezifische Leitfähigkeit auf  $\kappa = 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  gesunken war. Dann wurde laufend abdestilliert und aus der Vorlage die für eine Messung benötigte Menge, deren Gewicht anschließend genau bestimmt wurde, in die Meßzelle unter vermindertem Druck kondensiert.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde das Rohprodukt auf viel bequemere Weise aus „Cyklon“ gewonnen. In Cyklon (Präparat für Schädlingsbekämpfung) ist HCN an ein poröses Trägermaterial adsorbiert und kann durch einfaches Erwärmen auf 40 bis 50° (am besten in einem Thermostaten) freigemacht werden. Das so erhaltene Rohprodukt wurde dann — wie

<sup>17</sup> Von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt, freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

<sup>18</sup> *E. Jantzen*, Das fraktionierte Destillieren usw. Dechema-Monographie Nr. 48/5. Berlin. 1932.

beschrieben — durch fraktionierte Destillation weiter gereinigt. Das Destillat wies folgende physikalische Konstanten auf:

Spezifische Leitfähigkeit $\kappa$ ..	$0,8 \cdot 10^{-8}$	27°
Dichte $\rho$ .....	0,716	0°
Zähigkeit $\eta$ (in $P$ ).....	$0,232 \cdot 10^{-2}$	0°

Die Eigenleitfähigkeit in der Meßzelle betrug bei 0° etwa  $2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (zeitlich konstant), war also eine Zehnerpotenz höher als unmittelbar nach der Kondensation in der Kolonne. Dieser Leitfähigkeitsanstieg konnte auch durch wiederholte sorgfältige Reinigung der Gefäße nach verschiedenen Verfahren nicht beseitigt werden und beruht vielleicht auf einer Zersetzung der Blausäure, die schon nach den ersten Anfängen zum Stillstand kommt. Die Messungen wurden dadurch nicht gestört, denn die spezifische Leitfähigkeit der verdünntesten Salzlösungen betrug  $5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , so daß die Korrektur für die Eigenleitfähigkeit der Blausäure höchstens 0,04% ausmachte.

Im übrigen wurden an reiner Blausäure und an den gemessenen Salzlösungen keine Zersetzungserscheinungen beobachtet. Nur die Iodide zeigen bei höherer Konzentration schwache Gelbfärbung, die bei längerem Stehen wieder verschwindet. Unbeständig dagegen sind Lösungen von Cyaniden aller Art, also basische Lösungen (dem  $\text{OH}^-$  in wäßriger Lösung entspricht ja das  $\text{CN}^-$  in Blausäure). Auch bei sorgfältigem Wasserausschluß färben sie sich alsbald dunkelbraun; sodann tritt ein schwarzbrauner Niederschlag auf und mitunter erstarrt das ganze System zu einer dunkelbraunen asphaltartigen Masse. Explosive Zersetzung wurde nicht beobachtet, immerhin ist die Reaktion deutlich autokatalytisch, wie in einem orientierenden Versuch durch photoelektrische Messung der Lichtabsorption beobachtet werden konnte.

Hinkel und Mitarbeiter<sup>19</sup> haben sich eingehend mit den Polymerisationsprodukten der Blausäure beschäftigt und in sorgfältigen Arbeiten die Konstitution vom Mono- bis zum Tetrameren festgelegt. Eine höhere Polymerisationsstufe wurde bis jetzt nicht beobachtet. Die braunen Produkte sollen durch Zersetzung des Tetrameren entstehen. Über den Polymerisationsmechanismus ist nichts bekannt.

### Auswahl und Reinigung der Salze.

Für die Messungen waren zunächst genügend lösliche Salze auszuwählen. Nach orientierenden Vorversuchen scheinen alle Tetraalkylammoniumsalze und alle Jodide leicht löslich zu sein, außerdem  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . Letzteres ist auffallend, da diese Substanz von Coates und Taylor als Trockenmittel für Blausäure empfohlen wird.

Die benützten 1—1wertigen Salze wurden den Beständen des Laboratoriums entnommen und nach mehrmaliger Umkristallisation bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet.

### Zusammenfassung.

Von den untersuchten 1—1wertigen Elektrolyten verhalten sich  $\text{KJ}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$  im Rahmen der Meßgenauigkeit ideal ( $b_1 = -0,16$ ), während  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -Pikrat ähnlich wie in Wasser Dimerisation der Pikrationen zeigt.

<sup>19</sup> L. E. Hinkel und T. I. Watkins, J. chem. Soc. London 1940, 1206.