

Leitfähigkeit des flüssigen Systems Ameisensäure + Essigsäure

R. Haase, H. Jaramillo-Giraldo und K.-H. Dücker

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 30 a, 391–393 [1975];
eingegangen am 20. Dezember 1974)

Conductivity of the Liquid System Formic Acid + Acetic Acid

Results of measurements of the electric conductivity and of the molar volume for the water-free liquid system formic acid + acetic acid are presented. They cover the whole composition range at temperatures between 0 °C and 50 °C. The equivalent conductivity and the activation energy are also given.

Das (wasserfreie) flüssige System Ameisensäure + Essigsäure bildet einen Übergang von einer Salzsäure zu einem System des Typs Wasser + Essigsäure. Daher sollte die (elektrische) Leitfähigkeit des Systems Ameisensäure + Essigsäure, über die sich in der Literatur nur spärliche und widersprüchliche Angaben finden, von Interesse sein.

Wie an anderer Stelle¹ ausführlich dargelegt, haben wir nach sorgfältiger Reinigung der Substanzen sowohl die Leitfähigkeit κ als auch das molare Volumen \bar{V} (aus pyknometrischen Dichtebestimmungen) im gesamten Konzentrationsbereich bei 0 °C, 5 °C, 10 °C, 15 °C, 18 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C, 40 °C und 50 °C ermittelt. Die Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = \kappa \bar{V}$ ist daraus berechnet worden. Die Leitfähigkeitsmessungen sind nicht einfach, weil der Wert von κ für reine Ameisensäure bzw. Essigsäure bei 25 °C nur rund $6 \cdot 10^{-5}$ S/cm bzw. $0,9 \cdot 10^{-8}$ S/cm beträgt.

Wir beschränken uns hier auf die graphische Darstellung des molaren Volumens \bar{V} in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 der Essigsäure bei sechs Temperaturen (Abb. 1), der Leitfähigkeit κ (x_2) bei neun Temperaturen (Abb. 2), der Äquivalentleitfähigkeit Λ (x_2) bei acht Temperaturen (Abb. 3) und der Leitfähigkeit κ in Abhängigkeit vom reziproken Wert der thermodynamischen Temperaturen T bei verschiedenen Zusammensetzungen (Abbildung 4). Umfangreiche Tabellen findet man an anderer Stelle¹.

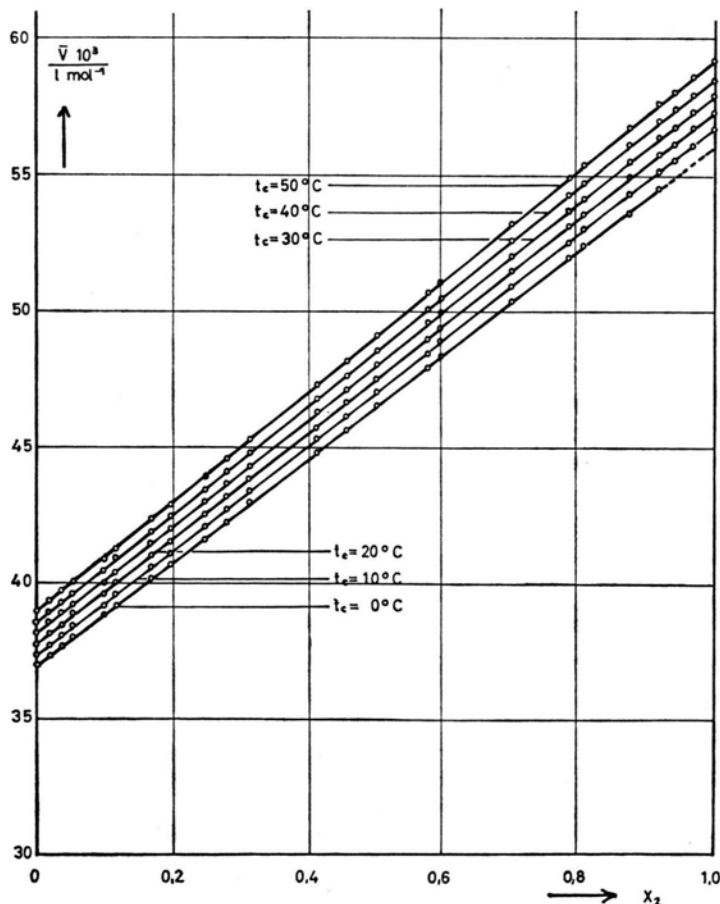


Abb. 1. Molares Volumen \bar{V} in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 der Essigsäure bei verschiedenen Werten der Celsius-Temperatur t_c .

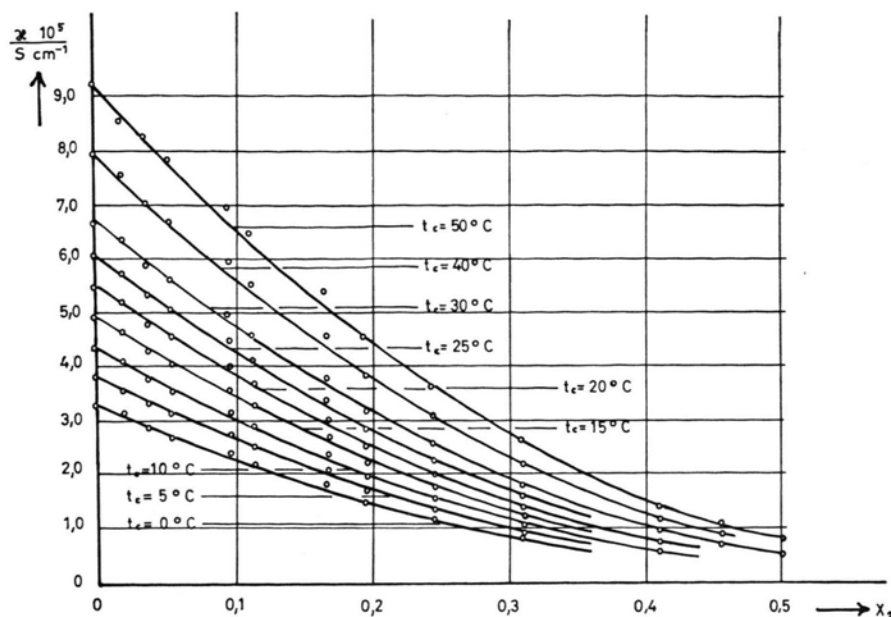


Abb. 2. Leitfähigkeit κ in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 der Essigsäure bei verschiedenen Werten der Celsius-Temperatur t_C .

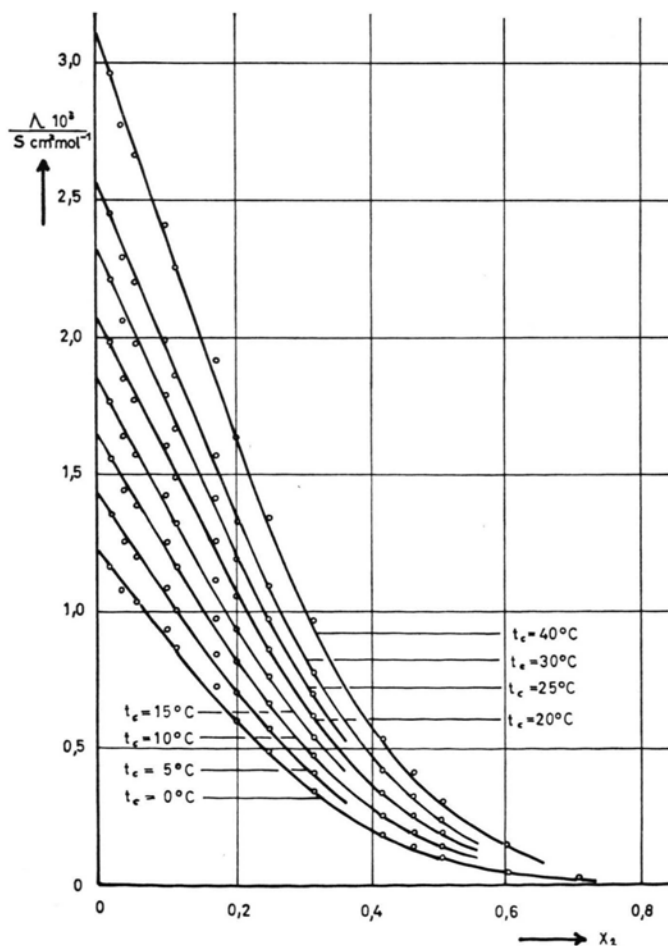


Abb. 3. Äquivalentleitfähigkeit Λ in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 der Essigsäure bei verschiedenen Werten der Celsius-Temperatur t_C .

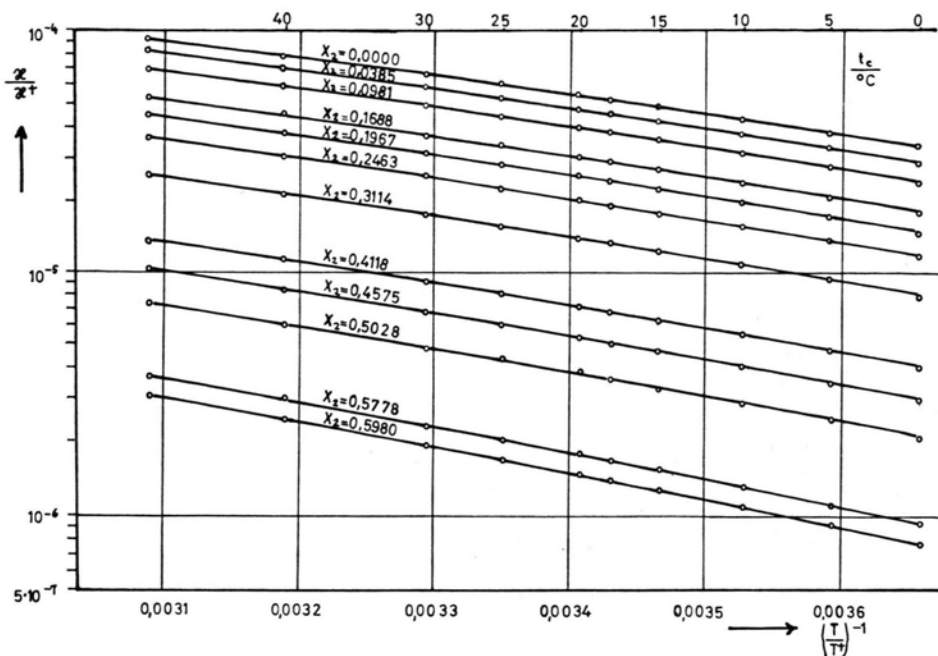


Abb. 4. Leitfähigkeit κ (in logarithmischer Darstellung) in Abhängigkeit vom reziproken Wert der thermodynamischen Temperatur T bei verschiedenen Werten des Molenbruches x_2 der Essigsäure ($\kappa^\dagger = 1 \text{ S/cm}$, $T^\dagger = 1 \text{ K}$).

x_2	$E_a \cdot 10^{-4}$ J mol^{-1}
0	1,50
0,0203	1,52
0,0547	1,55
0,0981	1,56
0,1155	1,58
0,1688	1,60
0,1767	1,65
0,2463	1,67
0,3114	1,73
0,4118	1,77
0,4575	1,82
0,5028	1,85
0,5980	1,89
0,7048	2,09
0,8731	2,30
0,9423	2,33
0,9691	2,36
1	3,09

Tab. 1. Aktivierungsenergie E_a für die Leitfähigkeit beim flüssigen System Ameisensäure + Essigsäure in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 der Essigsäure ($x_2 = 0$: reine Ameisensäure, $x_2 = 1$: reine Essigsäure).

Im Bereich kleiner Werte von x_2 (hoher Ameisensäurekonzentrationen) hängt Λ bei gegebener Temperatur praktisch linear von x_2 ab (Abbildung 3). Bei Salzschnmelzen wird dieser lineare Verlauf für den gesamten Konzentrationsbereich gefunden.

Tab. 2. Aktivierungsenergie E_a für die Leitfähigkeit bei Salzschnmelzen².

Salz	$E_a \cdot 10^{-4}$ J mol^{-1}	Temperaturbereich (K)
NaCl	1,251	1080 bis 1290
KCl	1,429	1060 bis 1200
RbCl	1,841	990 bis 1220
CsCl	2,138	940 bis 1170
MgCl ₂	1,825	1000 bis 1240
CaCl ₂	2,211	1060 bis 1230
SrCl ₂	2,362	1170 bis 1300
BaCl ₂	2,512	1240 bis 1360

Wie aus Abb. 4 hervorgeht, ergibt die Auftragung von $\ln(\kappa/\kappa^\dagger)$ gegen $1/T$ bei konstantem Wert von x_2 in guter Näherung ebenfalls eine Gerade. Nach der Definition der Aktivierungsenergie E_a ist die Steigung dieser Geraden gleich $-E_a/R$, worin R die Gaskonstante bedeutet. Man kann also jeder Zusammensetzung der Mischung eine Aktivierungsenergie E_a zuordnen (Tabelle 1). In Tab. 2 sind zum Vergleich Aktivierungsenergien für (reine) Salzschnmelzen angegeben².

¹ H. Jaramillo-Giraldo, Leitfähigkeitsmessungen am System Ameisensäure + Essigsäure, Dissertation RWTH Aachen 1974.

² G. J. Janz und Mitarbeiter, Molten Salts (Volume 1): Electrical Conductance, Density, and Viscosity Data, U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards 15, Washington 1968.