

Über die elektrolytische Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen, insbesondere deren Abhängigkeit von der Temperatur

Dr. Gustav Jäger.

Es ist eine einfache Erklärung der Erniedrigung des Gefrierpunktes von Lösungen anzunehmen, dass der Zusatz von sich lösender Substanz eine Energieerhöhung des Lösungsmittels zur Folge hat. Diese Energieerhöhung wird sich genau so äussern, als würde die Temperatur des Lösungsmittels entsprechend gesteigert. Soll daher eine Lösung irgend eine charakteristische Eigenschaft des Lösungsmittels aufweisen, so wird dazu eine Temperaturerniedrigung der Lösung nothwendig sein, welche genau der Energieerhöhung der Molekeln des Lösungsmittels durch die gelöste Substanz entspricht. Es wird also z. B. das Dichtemaximum einer wässerigen Lösung bei einer entsprechend tieferen Temperatur eintreten als im reinen Wasser, und zwar wird die Temperaturerniedrigung parallel laufen mit der Erniedrigung des Gefrierpunktes, natürlich immer nur verdünnte Lösungen vorausgesetzt, bei welchen die Eigenthümlichkeiten des Lösungsmittels allein nicht durch entgegengesetzt wirkende der gelösten Substanz verdeckt werden können. Ich habe diese Ansicht bereits zu wiederholtenmalen ausgesprochen und bewiesen und sie mit verschiedenen Erscheinungen an Lösungen in Zusammenhang gebracht.¹ Im Folgenden will ich zeigen, dass auch bei der elektrolytischen Leitfähigkeit, insbesondere bei deren Abhängigkeit von der

Temperatur die oben geäußerte Ansicht der Energieerhöhung der Molekeln des Lösungsmittels eine augenfällige Rolle spielt.

Es ist eine Ansicht, welche wohl kaum mehr bezweifelt werden dürfte, dass die Leitfähigkeit einer Lösung in erster Linie von zwei Umständen abhängt, erstens von der Zahl der freien Ionen und zweitens vom Widerstand, welchen die Lösung den Ionen auf ihrer Wanderung entgegensetzt. Dieser zweite Umstand hängt aber innig mit der inneren Reibung der Lösung zusammen. Je grösser dieselbe ist, desto grösser ist auch der Widerstand, desto kleiner die Leitfähigkeit. In der Abhandlung: »Über die innere Reibung der Lösungen«¹ habe ich nachgewiesen, dass bei verdünnten Lösungen die innere Reibung wesentlich von den Eigenschaften des Lösungsmittels abhängt. Analoge Abhängigkeit werden wir auch bei der elektrolytischen Leitfähigkeit der Lösungen finden.

Nach Poiseuille können wir die Beziehung zwischen der inneren Reibung η des Wassers und der Temperatur t durch die Formel

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + at + bt^2}$$

darstellen, wenn wir

$$a = 0.03368, \quad b = 0.000221$$

setzen, wobei η_0 demnach die innere Reibung bei der Temperatur des schmelzenden Eises ist. Nun können wir die Leitfähigkeit einer Lösung verkehrt proportional der inneren Reibung setzen. Mithin wäre, falls sich die Reibung einer verdünnten Lösung mit der Temperatur in derselben Weise wie die des reinen Lösungsmittels ändern würde, die Leitfähigkeit

$$l = l_0(1 + at + bt^2)$$

zu setzen, unter l_0 entsprechend dem Früheren die Leitfähigkeit bei 0° verstanden. Dass dem nicht so sein kann, geht unmittelbar aus der Annahme hervor, dass durch den Zusatz von gelöster Substanz die Energie der Molekeln des Lösungs-

mittels erhöht wird, und zwar entspricht dies, wie wir bereits erwähnt haben, einer Temperaturerhöhung, welche gleich ist der Gefrierpunktserniedrigung Δ der Lösung. Daraus folgt für die Leitfähigkeit

$$\begin{aligned} l &= l_0 [1 + a(t + \Delta) + b(t + \Delta)^2] = \\ &= l_0 (1 + a\Delta + b\Delta^2) \left[1 + \frac{a + 2b\Delta}{1 + a\Delta + b\Delta^2} t + \frac{b}{1 + a\Delta + b\Delta^2} t^2 \right] = \\ &= l'_0 (1 + a_1 t + b_1 t^2), \end{aligned}$$

wenn wir

$$\frac{a + 2b\Delta}{1 + a\Delta + b\Delta^2} = a_1, \quad \frac{b}{1 + a\Delta + b\Delta^2} = b_1 \quad (1)$$

setzen.

Ändert sich die Zahl der freien Ionen einer Lösung mit der Temperatur nicht oder nur wenig, so werden die Temperaturcoefficienten a_1 und b_1 nahezu den wirklichen Verhältnissen entsprechen. Aus den numerischen Werthen von a und b ist ohneweiters ersichtlich, dass immer

$$a_1 < a, \quad b_1 < b$$

sein muss. Wir haben also bereits ein Resultat, welches sich an den meisten, insbesondere an verdünnten Lösungen bestätigt: Die Temperaturcoefficienten a_1 und b_1 einer verdünnten Lösung nehmen mit wachsender Concentration ab, da ja die Gefrierpunktserniedrigung Δ mit der Concentration zunimmt. Allerdings setzen wir da voraus, dass die Energieerhöhung Δ des Lösungsmittels von der Temperatur unabhängig ist. Das wird nicht der Fall sein, jedoch wird diese Abhängigkeit von der Art sein, wie die Änderung des osmotischen Druckes oder des Gasdruckes mit der Temperatur, da ja die Gefrierpunktserniedrigung in innigem Zusammenhang mit dem osmotischen Druck steht. Es wird also die Grösse Δ einen Temperaturcoefficienten von der Grössenordnung des Ausdehnungscoefficienten der Gase haben. Eine derartige Änderung mit der Temperatur kann aber bei unseren Untersuchungen vernachlässigt werden.

Von der Richtigkeit unserer Folgerung überzeugen wir uns am besten durch folgende, den Beobachtungen F. Kohlrausch's¹ entnommene Tabelle.

Lösung		a_1	b_1
NaCl	24·92%	0·0304	0·000133
NaCl	25·90	307	142
LiCl	30·0	254	216
NH ₄ NO ₃	49·3	233	24
BaN ₂ O ₆	4·18	317	121
NaOH	2·61	295	16
KHSO ₄	5·0	181	149

Also selbst an Lösungen von mitunter beträchtlicher Concentration können wir noch deutlich den Einfluss der Energieerhöhung sehen, welche das Lösungsmittel durch die gelöste Substanz erfährt. Selbstverständlich stimmen die Werthe von a_1 und b_1 nur für wenig Lösungen mit jenen überein, welche man aus den Gleichungen (1) erhält, da sich auch bei verdünnten Lösungen zeigt, dass die innere Reibung nicht nur dadurch eine Änderung erleidet, dass die Energie des Lösungsmittels eine andere wird, sondern dass auch das Vorhandensein der gelösten Substanz selbst in dem Sinne wirkt, dass eine Erhöhung der inneren Reibung eintritt.²

Sind für zwei verschiedene Lösungen ein und desselben Elektrolyten die Leitungsfähigkeiten durch die Gleichungen

$$l_1 = l'_0(1 + a_1 t + b_1 t^2), \quad l_2 = l''_0(1 + a_2 t + b_2 t^2)$$

gegeben, so folgt für den Fall, als l_1 die Leitfähigkeit der Lösung kleinerer Concentration und t positiv ist, dass

$$\frac{1 + a_1 t + b_1 t^2}{1 + a_2 t + b_2 t^2} > 1,$$

und zwar gilt dies umso mehr, je grösser t ist, d. h. mit wachsender Temperatur wird auch das Verhältniss der Leitfähigkeiten $\frac{l_1}{l_2}$ wachsen. Es ist hier ganz gleichgiltig, ob wir

¹ Wied. Ann., VI, 23 (1879).

² Siehe diese Sitzungsber., CIII, 256.

unter l_1 und l_2 die wirklichen oder die sogenannten spezifischen Leitfähigkeiten verstehen, da ja für alle die Änderung mit der Temperatur in derselben Art und Weise vor sich geht. Auch diese Folgerung bestätigt sich bei den meisten Lösungen, so dass wir daraus ersehen können, dass der Einfluss der Temperatur auf die Dissociation¹ des Elektrolyten nicht sehr erheblich ist.

Zur Bestätigung unseres Resultates sei in den folgenden Tabellen für mehrere Salze die spezifische Leitfähigkeit für Lösungen von 1 und 0·5 bezüglich 0·5 und 0·25 Grammolekeln Gehalt auf den Liter nebst deren Quotienten $\frac{l_1}{l_2}$ bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt, wie sie von Krannhals¹ beobachtet wurden. Dabei ist zu beachten, dass l_1 die Leitfähigkeit der Lösung kleinerer Concentration ist.

KCl	}	<i>m</i>	18·0°	50·3°	82·0°	99·4°
		1	916	1505	2101	2400
		0·5	949	1602	2250	2606
		$\frac{l_1}{l_2} =$	1·036	1·064	1·071	1·086
NaCl	}	<i>m</i>	18·0°	50·3°	82·0°	99·4°
		1	694	1210	1745	2044
		0·5	752	1322	1908	2252
		$\frac{l_1}{l_2} =$	1·084	1·093	1·093	1·102
$\frac{1}{2}$ Ba(NO ₃) ₂	}	<i>m</i>	18·0°	50·3°	99·4°	
		0·5	626	1130	1900	
		0·25	704	1271	2155	
		$\frac{l_1}{l_2} =$	1·125	1·125	1·134	
KClO ₃	}	<i>m</i>	18·0°	50·8°	82·0°	99·4°
		0·5	857	1464	2070	2395
		0·25	910	1559	2214	2614
		$\frac{l_1}{l_2} =$	1·050	1·065	1·070	1·091

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, V, 254 (1890).

KNO_3	}	m	18·0°	50·3°	82·0°	99·4°
		1	751	1263	1753	2058
		0·5	831	1413	1971	2322
		$\frac{l_1}{l_2} =$	1·107	1·119	1·124	1·128
NaNO_3	}	m	18·0°	50·8°	82·0°	99·4°
		1	611	1056	1524	1737
		0·5	698	1199	1724	1995
		$\frac{l_1}{l_2} =$	1·142	1 135	1 131	1 149
$\frac{1}{2} \text{NaSO}_4$	}	m	18·0°	50·3°	82·0°	99·4°
		1	474	857	1260	1432
		0·5	553	1008	1480	1707
		$\frac{l_1}{l_2} =$	1·167	1 176	1 175	1 192
$\frac{1}{2} \text{BaCl}_2$	}	m	18·0°	50·3°	82·0°	
		1	655	1110	1540	
		0·5	720	1230	1730	
		$\frac{l_1}{l_2} =$	1·099	1 108	1 123	
KBr	}	m	18·0°	50·3°	82·0°	99·4°
		1	961	1556	2080	2467
		0·5	982	1639	2218	2631
		$\frac{l_1}{l_2} =$	1·022	1·053	1·066	1·066

Diese Tabellen, welche noch bedeutend weiter geführt werden könnten, zeigen zur Genüge die Berechtigung unserer Ansicht. Immer ist der Quotient $\frac{l_1}{l_2} > 1$, immer ist er für 18·0° kleiner als für 99·4°, und er zeigt in den meisten Fällen für die Zwischentemperatur ein regelmässiges Anwachsen. Krannhals pflegt dies so auszudrücken: »Je höher die Temperatur ist, umso rascher wächst die moleculare Leitfähigkeit mit der Verdünnung. Bei den meisten der untersuchten Lösungen nimmt das moleculare Leitvermögen fast geradlinig mit zunehmendem Gehalt ab«.

Ziehen wir ein nicht allzu grosses Temperaturintervall in Betracht, so lässt sich die Gleichung für die innere Reibung einer Flüssigkeit mit genügender Annäherung durch

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + at},$$

mithin die elektrolytische Leitfähigkeit analog dem Früheren durch

$$l = l_0 [1 + a(\Delta + t)] \quad (2)$$

darstellen. Wir wollen diese Gleichung noch dahin abändern, dass wir auch die Zahl der freien Ionen, also den Dissoziationsgrad in Betracht ziehen. Dividiren wir die Leitfähigkeit einer Lösung durch die Zahl m der im Liter gelösten Grammolekeln, so erhalten wir die sogenannte spezifische Leitfähigkeit μ . Diese strebt bei zunehmender Verdünnung einem Grenzwert zu, der sogenannten molecularen Leitfähigkeit μ_∞ . Es ist demnach

$$\mu_\infty = \frac{l}{m} = \frac{l_0}{m} (1 + at),$$

da für eine unendlich verdünnte Lösung die Gefrierpunktniedrigung

$$\Delta = 0$$

wird. In diesem Falle nehmen wir auch an, dass sämtliche Molekeln dissociirt seien. Es ist dann auch

$$\frac{l_0}{m} = \mu'_\infty$$

die moleculare Leitfähigkeit bei 0°

Ist die Dissociation des Elektrolyten, wie es gewöhnlich der Fall ist, nur eine theilweise, und sei die Zahl der im Liter enthaltenen dissociirten Grammolekeln m_1 , so nehmen natürlich nur diese an der elektrolytischen Leitung theil. Es ist demnach

$$\frac{l_0}{m} = \mu'_\infty \frac{m_1}{m}$$

oder

$$l_0 = \mu'_\infty m_1$$

zu setzen. Darnach erhalten wir für die Leitfähigkeit

$$l = \mu'_{\infty} m_1 [1 + a(\Delta + t)] = \mu'_{\infty} m_1 (1 + a\Delta) \left(1 + \frac{a}{1 + a\Delta} t \right) = \\ = \mu' m \left(1 + \frac{a}{1 + a\Delta} t \right). \quad (3)$$

Dabei ist also μ' nichts Anderes als die spezifische Leitfähigkeit der Lösung bei 0° , folglich

$$\mu' m = \mu'_{\infty} m_1 (1 + a\Delta)$$

und analog

$$\mu m = \mu_{\infty} m_1 (1 + a\Delta), \quad (4)$$

indem jetzt μ und μ_{∞} die entsprechenden Leitfähigkeiten bei der Temperatur t bedeuten.

Nehmen wir an, es zerlege sich bei der Dissociation eine jede Molekel in n neue, so ist die Zahl der im Liter enthaltenen freien Grammmolekeln $m + (n-1)m_1$, und da die Gefrierpunktserniedrigung Δ proportional der Zahl der freien Molekeln ist, so muss sie auch proportional $m + (n-1)m_1$ sein, also

$$\Delta = \delta [m + (n-1)m_1],$$

wenn wir unter δ jene Gefrierpunktserniedrigung verstehen, welche eine Grammmolekel einer nichtdissociierten Substanz hervorbringt. Nach van't Hoff können wir auch so schreiben:

$$\Delta = \delta m i,$$

wobei i den sogenannten Dissociationscoefficienten darstellt. Es ist also

$$i = \frac{m + (n-1)m_1}{m} = 1 + (n-1) \frac{m_1}{m}. \quad (5)$$

Aus Gleichung (4) finden wir nun, dass

$$\frac{m_1}{m} = \frac{\mu}{\mu_{\infty} (1 + a\Delta)},$$

folglich

$$i = 1 + (n-1) \frac{\mu}{\mu_{\infty} (1 + a\Delta)} = 1 + (n-1) \frac{\mu}{\mu_{\infty} (1 + a m \delta i)}$$

ist. Wir erhalten demnach für i eine quadratische Gleichung, in welcher alle Grössen der Messung zugänglich sind, so dass man i daraus berechnen kann.

Da diese Gleichung natürlich nur auf verdünnte Lösungen mit Berechtigung angewendet werden kann, so ist m eine kleine Zahl. Dasselbe wissen wir auch von a , so dass das ganze Glied $am\delta i$ vernachlässigt werden kann, ohne dass wir durch die neue Gleichung die Beobachtungsfehler überschreiten. Wir erhalten dann

$$i = 1 + (n-1) \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$$

eine Formel, die schon Arrhenius¹ zur Berechnung des i mit Erfolg benützt hat. Bekanntlich ergibt sich ja diese Gleichung ohneweiters, wenn man von vornherein die Erhöhung der Energie des Lösungsmittels durch die gelöste Substanz nicht in Betracht zieht.

Nehmen wir an, unsere Lösung sei so verdünnt, dass bereits sämtliche Molekeln dissociirt sind, so würde aus Gleichung (3) für die Leitfähigkeit folgen

$$l = \mu'_{\infty} m (1 + a\delta im) \left(1 + \frac{a}{1 + a\delta im} t \right).$$

Daraus würde sich ergeben, dass die Leitfähigkeit bei sehr grosser Verdünnung nicht linear mit m zunimmt, sondern etwas rascher, da ja noch ein positives Glied mit m^2 hinzukommt. Dies zeigt sich bei vielen sehr stark verdünnten Lösungen in der That.² Doch wird diese Erscheinung durch unsere Gleichung durchaus nicht erklärt, da für derartige Verdünnungen das Glied mit m^2 so klein ausfallen würde, dass es sich der Beobachtung vollständig entzieht, so dass die hier erwähnte Erscheinung, wie es auch F. Kohlrausch gethan hat, auf andere Ursachen zurückzuführen ist.

Es zeigt sich also, dass die Dissociation des Elektrolyten sehr von der Concentration abhängig ist, so dass dadurch

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, I, 633 (1887).

Siehe F. Kohlrausch, Wied. Ann., XXVI, 195—197 (1885).

die Wirkung, welche durch die Erhöhung der Energie des Lösungsmittels hervorgebracht wird, vollständig verdeckt wird.

Weniger abhängig ist, wie wir bereits an einem Beispiel gesehen haben, die Dissociation von der Temperatur. Schreiben wir demnach Gleichung (2)

$$l = l_0[1 + a(\Delta + t)] = l'_0 \left(1 + \frac{a}{1 + a\Delta} t \right) = l'_0(1 + a_1 t).$$

Diese Formel ist natürlich nur insofern giltig, als wir es mit einem constanten Dissociationsgrad zu thun haben und die innere Reibung von der Anwesenheit der gelösten Substanz unabhängig erklären können. Beides ist nicht der Fall, doch vernachlässigen wir vorläufig diesen Umstand, so ergibt sich auch aus folgender Gleichung

$$a_1 = \frac{a}{1 + a\Delta} = \frac{a}{1 + ai\delta m},$$

dass der Temperaturcoefficient der elektrolytischen Leitfähigkeit einer Lösung mit wachsender Concentration abnehmen muss, wobei natürlich unsere jetzigen Formeln nur für kleinere Temperaturintervalle anzuwenden sind. Dieses Resultat wird durch die Beobachtung sehr gut bestätigt. So folgert F. Kohlrausch aus seinen zahlreichen Messungen:¹ »Mit steigendem Salzgehalt nehmen anfangs die Temperaturcoefficienten aller Salze mit einbasischen Säuren ab.« »Es bleiben die Temperaturcoefficienten abnehmend bis zu den stärksten untersuchten Lösungen bei sämmtlichen Kali- und Ammoniaksalzen.« Diese Sätze werden schliesslich² dahin erweitert, »dass der Temperaturcoefficient von äusserster Verdünnung an bei allen Elektrolyten zunächst abnimmt«.

Aus bereits angeführten Gründen ist der Temperaturcoefficient in den wenigsten Fällen genau $\frac{a}{1 + ai\delta m}$, doch genügt in der Regel eine geringe Änderung der Werthe von a

¹ Wied. Ann., VI, 194, 195 (1879).

² Wied. Ann., XXVI, 223 (1885).

und $a_1\delta$, um Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung herzustellen. Wir wollen deshalb

$$a_1 = \frac{a'}{1 + bm}$$

setzen, wobei a' und b Constanten sind, die wenig von a bezüglich $a_1\delta$ abweichen. Nach dieser Formel sind die Werthe von a_1 für verschiedene Substanzen und Concentrationen berechnet und in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Diejenigen Concentrationen, aus welchen a' und b bestimmt wurden, sind immer in Klammern bei der betreffenden Substanz angegeben. Die beobachteten Werthe entstammen den Tabellen von F. Kohlrausch.¹

		a_1 beob	a_1 ber.
KCl (0.5, 3.5) $a'_1 = 0.0215$ $b = 0.0892$	0.5	0.0206	0.0206
	1	199	197
	1.5	188	189
	2	182	182
	2.5	176	176
	3	170	170
	3.5	164	164
NH ₄ Cl (0.5, 5) $a' = 0.02114$ $b = 0.0728$	0.5	0.0204	0.0205
	1	198	197
	1.5	192	192
	2	186	185
	2.5	179	179
	3	172	173
	3.5	166	168
	4	162	164
	4.5	158	159
5	155	155	
NaCl (0.5, 2) $a' = 0.02221$ $b = 0.0189$	0.5	0.0220	0.0220
	1	218	218
	1.5	216	216
	2	214	214

¹ Wied. Ann., VI, 148—150 (1879).

		a_1 beob.	a_1 ber.
LiCl $(0.5, 3)$ $a' = 0.02313$ $b = 0.0204$	0.5	0.0229	0.0229
	1	225	226
	2	220	222
	3	218	218
$\frac{1}{2} \text{BaCl}_2$ $(0.5, 2)$ $a' = 0.02195$ $b = 0.0515$	0.5	0.0214	0.0214
	1	207	209
	1.5	202	204
	2	199	199
	3	193	190
$\frac{1}{2} \text{SrCl}_2$ $(0.5, 2)$ $a' = 0.02216$ $b = 0.0434$	0.5	0.0217	0.0217
	1	212	212
	1.5	208	208
	2	204	204
$\frac{1}{2} \text{CaCl}_2$ $(0.5, 2)$ $a' = 0.02219$ $b = 0.0361$	0.5	0.0218	0.0218
	1	213	214
	2	207	207
	3	203	200
KBr $(0.5, 2.5)$ $a' = 0.02160$ $b = 0.107$	0.5	0.0205	0.0205
	1	193	195
	1.5	184	186
	2	177	178
	3	166	164
KJ $(0.5, 3)$ $a' = 0.02155$ $b = 0.123$	0.5	0.0203	0.0203
	1	194	192
	2	172	173
	3	156	157
NH_4J $(0.5, 3)$ $a' = 0.02120$ $b = 0.0672$	0.5	0.0205	0.0205
	1	199	199
	2	188	187
	3	176	176

		a_1 beob.	a_1 ber.	
NaJ	$\left\{ \begin{array}{l} 0.5 \\ 1 \\ 2 \end{array} \right.$	0.0219	0.0219	
(0.5, 2)		212	213	
$a' = 0.02257$		201	201	
$b = 0.0615$				
LiJ	$\left\{ \begin{array}{l} 0.5 \\ 1 \\ 1.5 \\ 2 \\ 2.5 \end{array} \right.$	0.0218	0.0218	
(0.5, 2)		214	214	
$a' = 0.02227$		209	209	
$b = 0.0432$		2	205	205
		2.5	202	201
KNO ₃	$\left\{ \begin{array}{l} 0.5 \\ 1 \\ 1.5 \\ 2 \end{array} \right.$	0.0209	0.0209	
(0.5, 2)		206	206	
$a' = 0.02118$		204	204	
$b = 0.0269$		201	201	
NH ₄ NO ₃	$\left\{ \begin{array}{l} 0.5 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{array} \right.$	0.0206	0.0206	
(0.5, 3)		199	200	
$a' = 0.02127$		187	188	
$b = 0.0650$		3	178	178
		4	170	169
$\frac{1}{2}$ MgN ₂ O ₆	$\left\{ \begin{array}{l} 0.5 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \end{array} \right.$	0.0218	0.0218	
(0.5, 3)		215	216	
$a' = 0.02203$		211	211	
$b = 0.0215$		207	207	
AgNO ₃	$\left\{ \begin{array}{l} 0.5 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \end{array} \right.$	0.0218	0.0218	
(0.5, 3)		216	216	
$a' = 0.02203$		211	211	
$b = 0.0215$		207	207	
$\frac{1}{2}$ (NH ₄) ₂ SO ₄	$\left\{ \begin{array}{l} 0.5 \\ 1 \\ 2 \end{array} \right.$	0.0221	0.0221	
(0.5, 2)		212	214	
$a' = 0.02286$		201	201	
$b = 0.0686$				

Wir sehen in dem Vorhergehenden also thatsächlich unsere Aussage bestätigt, ja es zeigt sich, dass in den meisten Fällen unsere Formel für a_1 sogar bis zu ziemlich beträchtlichen Concentrationen giltig ist.

Für manche Lösungen genügt nun schon eine geringe Änderung des a allein, um Beobachtung und Theorie zur Übereinstimmung zu bringen. Natürlich muss für diese Lösungen der jeweilige Dissociationscoefficient i bekannt sein. Wir werden also dann

$$a_1 = \frac{a'}{1 + a'i\delta m}$$

setzen. Nach Arrhenius¹ ist z. B.

CaCl_2	}	0·199	5·01
		0·331	5·16
SrCl_2	0·356		5·03

Wir sehen, dass sich die Dissociationsconstante mit der Concentration bei CaCl_2 nicht erheblich ändert. Wir wollen sie daher für die Concentrationen 0·25, 0·5 und 1 des CaCl_2 gleich 5·16, ferner für die Concentrationen 0·25—1 des SrCl_2 gleich 5·03 setzen. Es ergeben sich dann für a_1 die Werthe der folgenden Tabellen. Dazu wollen wir noch die Ergebnisse für KCl und BaCl_2 fügen, wobei zur Berechnung von $i\delta$ vollständige Dissociation angenommen wurde.

		a_1 beob.	a_1 ber.
CaCl_2	{	0·25	0·0218
		0·5	213
		1	207
SrCl_2	{	0·25	0·0217
		0·5	212
		0·75	208
		1	204
KCl	{	0·5	0·0206
		1	199
		1·5	188
		2	182
		2·5	176
		3	170
		3·5	164

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, II, 496 (1888).

	a_1 beob.	a_1 ber.
$BaCl_2$	0·25	0·0214
$a' = 0·0223$	0·5	207
	0·75	202
	1	199
		0·0216
		209
		203
		197

Wie die Tabellen zeigen, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung nicht schlecht.

Damit ist erwiesen, dass die Abhängigkeit des Temperaturcoefficienten der elektrolytischen Leitfähigkeit einer Lösung von der Concentration in erster Linie durch die Energieerhöhung des Lösungsmittels sich erklärt. Damit ist aber auch ein directer Zusammenhang zwischen dieser Änderung des Temperaturcoefficienten und der Gefrierpunktserniedrigung der Lösung, somit auch mit dem osmotischen Druck, der Dampfspannungserniedrigung, Siedepunktserhöhung, Änderung der Capillaritätsconstanten und anderer Eigenschaften der Lösungen gegeben.

Wir wollen jetzt noch einen Blick auf den Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und deren Temperaturcoefficienten werfen. Wiederum sollen uns nur verdünnte Lösungen beschäftigen. Dann können wir, um den Gang der Leitfähigkeit mit der Concentration m zu constatiren, in erster Annäherung $a\Delta$ gegen Eins vernachlässigen, wodurch wir

$$l = \mu'_{\infty} m_1 (1 + at)$$

erhalten. Beachten wir ferner, dass wir nach Gleichung (5)

$$m_1 = \frac{i-1}{n-1} m$$

setzen können, so wird

$$l = \frac{\mu'_{\infty}}{n-1} (i-1) m (1 + at) = C(i-1) m,$$

wenn wir

$$\frac{\mu'_{\infty}(1+at)}{n-1} = C,$$

d. i. einer neuen Constanten setzen, was erlaubt ist, wenn wir den Gang der Leitungsfähigkeit mit der Concentration bei constanter Temperatur in Betracht ziehen. Darnach wird

$$\frac{dl}{dm} = C \left(i - 1 + m \frac{di}{dm} \right), \quad (6)$$

indem wir den Dissociationscoefficienten i als eine Function der Concentration m annehmen müssen.

Als Temperaturcoefficient der Leitungsfähigkeit ergibt sich aus Gleichung (3)

$$a_1 = \frac{a}{1+a\Delta} = \frac{a}{1+a\delta im},$$

mithin

$$\frac{da_1}{dm} = - \frac{a^2 \delta}{(1+a\delta im)^2} \left(i + m \frac{di}{dm} \right) = -C' \left(i + m \frac{di}{dm} \right). \quad (7)$$

Auch hier können wir nämlich wie früher für verdünnte Lösungen $a\delta im$ gegen Eins vernachlässigen und

$$a^2 \delta = C'$$

einer neuen Constanten setzen. Durch Elimination von $m \frac{di}{dm}$ aus den Gleichungen (6) und (7) erhält man leicht die neue Beziehung

$$\frac{dl}{dm} + C = -k \frac{da_1}{dm}, \quad (8)$$

wenn wir

$$\frac{C}{C'} = k$$

setzen. Aus dieser Gleichung ergibt sich unmittelbar, dass die Änderung der Leitfähigkeit mit der Concentration eine ganz bestimmte Änderung des Temperaturcoefficienten zur Folge hat. Da sowohl C , als k wesentlich positive Grössen sind, da ferner von der Concentration Null angefangen die Leitfähigkeit ebenfalls von Null ausgehend für verdünnte Lösungen beständig zunimmt, so folgt aus Gleichung (8), dass $\frac{da_1}{dm}$ negativ sein muss, oder, was wir ja bereits auch auf andere Weise festgestellt haben, dass von der Concentration Null ausgehend der Temperaturcoefficient für alle Lösungen zunächst mit wachsender Temperatur abnehmen muss. Für jene Lösungen, welche ein Maximum der Leitfähigkeit haben, wird ein Mini-

mum des Temperaturcoefficienten eintreten können. Thatsächlich erreichen, wie aus F. Kohlrausch's Beobachtungen¹ hervorgeht, für sämtliche Elektrolyte, deren Leitfähigkeit bei wachsender Concentration ein Maximum erreicht, die Temperaturcoefficienten einen kleinsten Werth, um sodann wieder zu wachsen. Dass eine zahlenmässige Übereinstimmung hier zwischen unserer Theorie und der Beobachtung nicht erwartet werden kann, wird durch die von uns gemachten Einschränkungen hinlänglich gerechtfertigt. Beachten wir, dass C' für alle Elektrolyte dieselbe Grösse ist, ferner, dass auch C für die meisten nicht erheblich von einander abweichende Werthe annimmt, so ergibt sich, dass bei grossen Werthen von $\frac{dl}{dm}$ auch der absolute Betrag von $\frac{da_1}{dm}$ gross ausfallen muss und umgekehrt. Tragen wir also in ein rechtwinkeliges Coordinatensystem die Concentrationen m als Abscissen, die Leitfähigkeit als Ordinaten, in ein zweites entsprechend die Temperaturcoefficienten als Ordinaten auf, so müssen die beiden Curvensysteme entgegengesetzt gerichtet sein. Wir lassen zur Bestätigung dessen am besten F. Kohlrausch² selbst reden: »Bei der Betrachtung von irgend einer der Zeichnungen« — nämlich der Leitungscurven und der darunter befindlichen Temperaturcurven — »wird man leicht bemerken, dass die Reihenfolge der Elektrolyte, wenn auch nicht ausnahmslos, aber doch fast durchgängig oben und unten vertauscht ist. Die Temperaturcurven bilden sozusagen eine Art von verzerrem Spiegelbild der Leitungscurven«. »Also je besser ein Körper leitet, desto langsamer wächst im Allgemeinen sein Leitungsvermögen mit der Temperatur; mit anderen Worten: die Unterschiede des Leitungsvermögens verschiedener Körper vermindern sich im Allgemeinen in höherer Temperatur«.

Differenziren wir die Gleichung (8) noch einmal nach m , so ergibt sich

$$\frac{d^2l}{dm^2} = -k \frac{d^2a_1}{dm^2}.$$

¹ Wied. Ann., VI, 195.

² Ebenda 196.

Daraus erhellt ohneweiters, dass die Leitungscurven immer die entgegengesetzte Krümmung der Temperaturcurven haben müssen. In der That erfahren wir darüber aus F. Kohlrausch's Messungen Folgendes:¹ »Sämmtliche (Leitungs-) Curven krümmen sich, vom Nullpunkt des reinen Wassers anfangend, zunächst der Abscisse zu.« »So gut wie alle Temperaturcurven sind nach oben gekrümmt.«

Mannigfache Schlüsse lassen sich also aus unserer einfachen Erklärung für die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung auf das Verhalten der elektrolytischen Leitfähigkeit derselben ziehen, und in allen Fällen steht Theorie und Beobachtung in guter Übereinstimmung.

¹ Ebenda 184, 195.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1895

Band/Volume: [104_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Jäger Gustav

Artikel/Article: [Über die elektrolytische Leitfähigkeit von wässrigen Lösungen, insbesondere deren Abhängigkeit von der Temperatur. 408-425](#)