



F. Kohlrausch, H. von Steinwehr

Weitere Untersuchungen über das Leitvermögen von Elektrolyten aus einwerthigen Ionen in wässriger Lösung

In:

Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. – Berlin: Verlag der Königlich Akademie der Wissenschaften (in Commission bei Georg Reimer)

Jahrgang 1902 : Erster Halbband (Januar bis Juni)

S. 581-587

Persistent Identifier: [urn:nbn:de:kobv:b4-opus4-41772](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:b4-opus4-41772)



Weitere Untersuchungen über das Leitvermögen von Elektrolyten aus einwerthigen Ionen in wässriger Lösung.

VON F. KOHLRAUSCH UND H. VON STEINWEHR.

Als Fortsetzung zweier Mittheilungen¹, welche die Ionen K, Na, Li, Cl, NO₃ und JO₃ behandelten, werden hier die Ionen Cs, Ag, Tl, J, Br, SCN, F und ClO₃ untersucht als Bestandtheile der Salze C₂Cl, TlCl, KJ, KBr, KSCN, KF, NaF, TlF, TlNO₃, AgNO₃, KClO₃. Hiermit wird man, wenn auch das Material nicht erschöpft ist, doch, mit Rücksicht auf die ergänzenden orientirenden Untersuchungen u. A. von OSTWALD, WALDEN, BREDIG, FRANKE, das Hauptinteresse an den unorganischen einwerthigen Ionen, mit Ausnahme freilich von H und OH, als berücksichtigt ansehen dürfen.²

Die Messungen wurden nach dem beschriebenen Verfahren³ vorgenommen. In Bezug auf die Herstellung reiner Salze sind wir mehrfach wieder Hrn. MYLIUS zu Dank verpflichtet.

Die früheren Untersuchungen betrafen sämmtlich sehr stabile Salze aus starken Ionen, die ausschliesslich einwerthig auftreten; sie führten überall zu unmittelbar übersichtlichen Ergebnissen. Der Zustand der Lösungen war durch ihre Concentration und die Temperatur eindeutig bestimmt und zeigte die einfachen, auch für die Genauigkeit der Messung günstigen Eigenschaften, durch welche einwerthige starke Ionen im neutralisirenden Mischungsverhältniss charakterisirt sind.

Für die meisten jetzt untersuchten Elektrolyte gilt noch dasselbe; einige von den Salzen treten jedoch aus dem obigen einfachsten Gebiete heraus, und an ihnen zeigen sich auch mehrere charakteristische Abweichungen von dem einfachen Verhalten der früheren Gruppen.

Hierher gehören besonders die Thalliumverbindungen, von denen das Chlorid wie das Fluorid unerwartete Erscheinungen darbieten, die

¹ KOHLRAUSCH UND M. E. MALTBY, diese Berichte 1899, 665; KOHLRAUSCH, ebenda 1900, 1002.

² Vergl. KOHLRAUSCH, WIED. ANN. 66, 794. 1898.

³ KOHLRAUSCH UND MALTBY a. a. O. und Wissensch. Abh. der Physik.-Techn. Reichsanstalt III, 157; 1900.

in älteren Bestimmungen¹ bei dem engeren Intervall und vielleicht wegen der geringeren Genauigkeit nicht hervortreten. Die beiden Fälle sind von einander verschieden.

Chlorthallium. Das von uns untersuchte Chlorid $TlCl$ des einwerthigen Thalliums unterscheidet sich in Lösung offenbar wesentlich von den Chloriden der Alkalimetalle. Es setzt in grosser Verdünnung freilich mit einem Leitvermögen von der Grösse etwa des KCl ein und befolgt im allerersten Anfänge auch mit zunehmender Concentration einen ähnlichen Gang wie die Alkalichloride. Aber schon von 0.001 normaler Concentration an schlägt das Aequivalentleitvermögen Λ einen beschleunigt abnehmenden Gang ein.

Man wird dieses, unter den einwerthigen Salzen einzig dastehende Verhalten in Zusammenhang bringen mit der Fähigkeit des Thalliums, mehrwerthig aufzutreten. Wahrscheinlich werden, analog den von HITTORF und von GROTRIAN und WERSHOVEN untersuchten Cadmiumhalogensalzen, mit wachsender Concentration complexe Ionen gebildet, ein Vorgang, der Interesse verdient, insofern er zu beweisen scheint, dass das Auftreten complexer Ionen schon durch die blosse Fähigkeit mehrwerthigen Auftretens veranlasst werden kann, auch wenn die Zusammensetzung des Salzes einwerthige Ionen anzeigt.

Leider ist der Vorgang nicht bis zu stärkeren Lösungsgehalten verfolgbar, weil die Löslichkeit des $TlCl$ bald oberhalb 0.01 normal aufhört. Das Bromid und Jodid sind noch viel weniger löslich.

Thalliumnitrat auf der anderen Seite zeigt nichts Absonderliches im Gange, was nach Analogie mit dem Cadmiumnitrat nicht verwundern kann, da von GROTRIAN und WERSHOVEN an diesem Salze dasselbe nachgewiesen worden ist.

Fluorthallium. Wir erwarteten nun in dem stark löslichen Fluorür einen Körper zu finden, den man bezüglich eines abnormen Ganges bis zu grossen Concentrationen verfolgen könnte (was bei dem schwerlöslichen Fluoreadmium nicht möglich ist). Aber hier zeigte sich in grosser Concentration nichts von einem ungewöhnlichen Gange; dieser unterscheidet sich von anderen 1×1 werthigen Elektrolyten nicht mehr als diese unter einander.

Man würde also schliessen, dass das Fluor die Fähigkeit zu complexer Ionenbildung dem Thallium gegenüber nicht, oder wenigstens in viel geringerem Grade besitzt, als das Chlor.

Das Fluorthallium tritt aber in anderer Richtung aus dem gewöhnlichen Gange heraus: in verdünnter Lösung übersteigt sein Leitvermögen erheblich den Betrag, welcher nach dem gewöhnlichen Ver-

¹ FRANKE, Zeitschrift für physikalische Chemie 16, 467. 1895.

halten der Salze zu erwarten wäre, und von $\frac{1}{800}$ normal abwärts sogar die Zahl, welche der vollständig eingetretenen Dissociation von Tl und F entspricht. Hierdurch ist bewiesen, dass andere Ionen als Tl und F auftreten, sehr wahrscheinlich also ist Hydrolyse vorhanden. An anderen neutral reagirenden Salzen aus einwerthigen Ionen kennt man ein solches Verhalten nicht; dasselbe hängt also vielleicht ebenfalls mit der Fähigkeit des Thalliums, mehrwerthig aufzutreten, zusammen.

Den Farbstoffen gegenüber ist Fluorthallium zu den neutral reagirenden Körpern zu rechnen: weder dem Phenolphthaleïn noch dem Methylorange gegenüber reagirte es, während das Kalium- und das Natriumfluorid, die dem ersteren Reagens gegenüber sich merklich neutral verhielten, gegen Methylorange eine Spur alkalischer Reaction zeigten.

Das Fluorthallium erreichte in etwa $\frac{1}{3000}$ normaler Concentration einen grössten Werth des Aequivalentleitvermögens, von da an abwärts scheinbar dem richtigen, den Ionen Tl und F entsprechenden Werthe bei unendlicher Verdünnung sich nähernd.

Eine zeitliche Änderung wurde nicht bemerkt.

Silbernitrat. Hier zeigte sich in den verdünntesten Lösungen zwischen den platinirten Elektroden ein zeitliches Anwachsen der Leitfähigkeit¹, und zwar auch bei Ausschluss von Tageslicht. Diese Zeithydrolyse macht sich auch in den etwas zu hoch beobachteten Λ der verdünntesten Lösungen (Tabelle S. 585) bemerklich, obwohl man, nachdem die Veränderlichkeit sofort bemerkt worden war, die Beobachtung beschleunigte und die kleine Flüssigkeitsmenge zwischen den Elektroden vor jeder Widerstandsmessung durch Rühren der ein halbes Liter betragenden Lösung erneuerte.

Der Vorgang gehört zweifellos zur Gruppe der Hydrolysen, welche durch fein vertheiltes Platin bewirkt oder wenigstens beschleunigt werden.

Dass auf der anderen Seite hundertelnormale Lösungen von Silbernitrat, die wochenlang in Glasflaschen, sei es dunkel oder bei Tageslicht, gestanden hatten, keine merkliche Änderung ihres Leitvermögens zeigten, verdient hiernach ausdrücklich hervorgehoben zu werden.

Man versuchte noch Cyankalium und das Nitrat des einwerthigen Quecksilbers zu beobachten; beide aber waren, wie erwartet werden konnte, hydrolysirt, das Quecksilbernitrat auch unbeständig, so dass die Untersuchung in dem vorliegenden Zusammenhange werthlos war.

¹ Das Leitvermögen einer 0.0001-normalen Lösung, die in einem kleinen Gefäss mit platinirten Elektroden hergestellt wurde, wuchs, ebenfalls im Dunkeln, mit der Zeit um etwa 18 Procent.

Resultate.

Wie früher werde auf das zur Concentration m bei 18° beobachtete Aequivalentleitvermögen Λ die Formel angewandt¹

$$\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda^p} = c \cdot m^{\frac{1}{2}},$$

wo c , p und Λ_0 zu bestimmende Constanten sind. Besonders die Aufstellung des Aequivalentleitvermögens Λ_0 in unendlicher Verdünnung bildet den Zweck der Rechnung. Diese Constanten und ausserdem die für die Übersicht bequemen Grössen²

$$A = c\Lambda_0^p \text{ und } B = c\Lambda_0^{p-1}$$

werden in der folgenden Tabelle gegeben, die ausserdem die bleibenden Fehler von Λ als beob.—ber. enthält.

Diese Fehler bleiben auch hier im Allgemeinen klein. Dass sie, besonders in den starken Verdünnungen, beträchtlicher sind als in den früheren Beispielen, kann damit zusammenhängen, erstens dass allen Zahlen nur eine einzige Beobachtung zu Grunde liegt, ferner damit, dass die Körper grösstentheils weniger starke Salze sind als die früheren, und bei CsCl auch wohl mit der sehr kleinen Menge verfügbarer Substanz.³

Die mit * bezeichneten Zahlen (RbCl und einzelne Werthe zu KJ, KF, NaF und AgNO₃) sind aus früheren Mittheilungen des einen von uns übernommen, unter Änderung ihrer absoluten Werthe um kleine Beträge, die sie dem jetzigen Gange anpassen.

Die Formel zeigt sich, wie früher, überall mindestens bis zum zehntelnormalen Gehalte brauchbar.

Auch TiCl ist nach ihr berechnet worden, um sein Λ_0 in willkürfreier Weise abzuleiten. In diesem einzigen Falle wird der Exponent p negativ. Die Übereinstimmung lässt aber auch hier nichts zu wünschen.

Die Curve für TlF zeigt, wie S. 583 hervorgehoben wurde, in grosser Verdünnung wegen der Hydrolyse einen ganz anderen Charakter. Um so beachtenswerther erscheint, dass die späteren Theile, von $m = 0.02$ an, der Formel sich gut fügen, und zwar mit $\Lambda_0 = 112.4$,

¹ KOHLRAUSCH, diese Berichte 1900, 1005.

² Der Dissociationsgrad α in gebräuchlicher Auffassung wird dann durch $\frac{1-\alpha}{\alpha^p} = Bm^{\frac{1}{2}}$ bestimmt; vergl. a. a. O. S. 1006.

³ Etwa 2^{sr} eines besonders reinen, von der Firma Merck freundlichst zur Verfügung gestellten Präparates.

während 112.6 der als Tl + F abgeleitete Werth ist (vergl. folgende Seite). Man leitet also aus den späteren Theilen der Curve nahe das richtige Λ_0 ab.

$\frac{m}{\text{gr-Aequ. Liter}}$	KBr	KJ	KSCN	KClO ₃	KF	NaF
0.0001	131.15 -16	129.76 -32	120.22 -18	118.63 -15	110.47 -07	89.35 -05
0.0002	130.86 -08	129.50 -22	120.02 -04	118.35 -07	110.22 +01	89.06 -03
0.0005	130.15 -05	128.97 -05	119.38 ±	117.68 -03	109.57 ±	88.49 -01
0.001	129.38 -01	128.25 +01	118.64 ±	116.92 +01	108.89 +01	87.86 +01
0.002	128.32 +01	127.21 +01	117.65 +01	115.84 +01	107.91 -02	86.99 +04
0.005	126.40 +06	125.33 +02	115.81 ±	113.84 +06	106.16 +02	85.27 +02
0.01	124.40 +04	123.44 +01	113.95 -01	111.64 +02	104.28 -01	83.48 +02
0.02	121.87 -02	121.10 -01	111.59 -03	108.81 ±	101.87 -03	81.1* ±
0.05	117.78 -02	117.26 -06	107.74 +02	103.74 -16	97.73 -08	77.03 -01
0.1	114.22 +11	113.98 +05	104.28 +12	99.19 -01	94.02 +10	73.14 +01
0.2	110.40 +45			93.73 +07		68.0* -3
0.5	105.37	106.2*	95.69	85.28 +11	82.6*	60.0*
1		103.60	91.61		76.00	51.9*

$\Lambda_0 =$	132.30	131.1	121.30	119.70	111.35	90.15
$p =$	3.725	4.30	3.38	1.86	2.36	1.64
$1000 \cdot c =$	0.001250	0.0000779	0.008207	12.54	1.219	47.19
$A =$	99.97	99.07	90.72	91.93	82.41	75.85
$B =$	0.7556	0.7558	0.7479	0.7682	0.7402	0.8415

$\frac{m}{\text{gr-Aequ. Liter}}$	TlF	TlCl	TlNO ₃	AgNO ₃	CsCl	RbCl
0.0001	114.38	130.33 -11	126.63 -15	115.01 +07	132.3 -3	132.3* +2
0.0002	114.64	130.00 -03	126.30 -08	114.56 -03	132.0 -2	
0.0005	114.45	129.18 -01	125.61 +02	113.88 -01	131.38 -09	
0.001	113.25	128.23 +03	124.70 -01	113.14 +01	130.68 +03	130.3* ±
0.002	111.29	126.81 +03	123.48 ±	112.07 +01	129.52 +01	
0.005	108.18	123.73 -07	121.11 +03	110.03 +01	127.47 +05	
0.01	105.44 +35	120.21 +05	118.38 -06	107.80 -01	125.20 -05	125.3* ±
0.02	102.22 +03					
0.05	97.38 -02		107.93 -15	99.50 -03		
0.1	92.61 -15		101.19 +13	94.33 +11	113.55 +14	113.9* ±
0.2						
0.5	78.78 +17			77.5*		
1	71.54			67.6*		101.9*

$\Lambda_0 =$	112.5	131.47	127.75	115.80	133.6	133.0
$p =$	1.60	-1.42	0.616	1.17	2.70	2.60
$1000 \cdot c =$	44.44	101600000	4916	334.4	0.1810	0.2705
$A =$	85.04	99.57	97.53	86.86	99.4	90.0
$B =$	0.7735	0.7572	0.9611	0.7501	0.744	0.677

Die Ionenbeweglichkeiten im Wasser bei 18°.

Die Zerlegung der für die Salze geltenden Λ_0 in die Ionenbeweglichkeiten l' und l'' geschieht, da in jedem Salz ein Ion von schon früher aufgestellter Beweglichkeit vorkommt, einfach aus der Beziehung $l' + l'' = \Lambda_0$.

Nur an zweien von den neuen Ionen, Tl und F, lässt sich die Unabhängigkeit der Beweglichkeiten prüfen, da die übrigen Ionen je nur einmal vorkommen. Man findet

TlCl	$\Lambda_0 = 131.47$	TlNO ₃	$\Lambda_0 = 127.75$
hiervon ab für Cl	$l' = 65.44$	NO ₃	$l' = 61.78$
bleibt für Tl	$l'' = 66.03$	Tl	$l'' = 65.97$

Also für Tl im Mittel 66.00 ± 0.03 .

KF	$\Lambda_0 = 111.35$	NaF	$\Lambda_0 = 90.15$
ab für K	$l' = 64.67$	Na	$l' = 43.55$
bleibt für F	$l'' = 46.68$	F	$l'' = 46.60$

Also für F im Mittel 46.64 ± 0.04 .

Die Abweichung innerhalb der Beobachtungspaare bleibt so gering, dass es unnöthig ist, die obigen für Cl, NO₃, K und Na früher aufgestellten Werthe nach den neuen Ergebnissen auszugleichen, da man diesen obendrein ein geringeres Gewicht beilegen müsste, als den früheren Bestimmungen aus den stärkeren Salzen.

Die übrigen Werthe erhält man einfach aus den neuen Λ_0 durch Abziehen der früher aufgestellten Beweglichkeiten für Cl oder NO₃ oder K. Indem die früheren Zahlen eingereiht werden, entstehen so die Beweglichkeiten im Wasser bei 18° für die je acht positiven und negativen einwerthigen Ionen:

Li	Na	K	Rb	Cs	NH ₄	Tl	Ag
33.44	43.55	64.67	67.6	68.2	64.4	66.00	54.02
F	Cl	Br	J	SCN	NO ₃	ClO ₃	JO ₃
46.64	65.44	67.63	66.40	56.63	61.78	55.03	33.87

In den beiden Triaden K, Rb, Cs und Cl, Br, J treten bekanntlich nur kleine Unterschiede auf. Um deren Vorzeichen sicherzustellen, wurde auf Reinheit der Salze hier besonderes Gewicht gelegt. Innerhalb der drei Metall-Ionen steigt die Beweglichkeit ein wenig mit dem Atomgewicht: Cs hat überhaupt unter allen einwerthigen Ionen (ausser H und OH) die grösste Beweglichkeit. Unter den Halogenen aber zeigt das Brom, also das in der Mitte stehende Element, den grössten Werth. Beide Thatsachen stimmen mit den von OSTWALD sowie von BREDIG und BOLTWOOD bei 25° erhaltenen Resultaten überein.

Als Näherungswerthe mögen zur Vervollständigung noch aus den älteren Bestimmungen bei 25° hauptsächlich von OSTWALD und von WALDEN, BREDIG und FRANKE die Beweglichkeiten anderer negativer einwerthiger Ionen im Wasser bei 18° abgeleitet werden, was jetzt, wo man über die Temperaturcoefficienten nach Analogie einigermaßen urtheilen kann¹, etwas sicherer geschieht als bei dem früheren Versuch.²

	BrO_3	ClO_4	JO_4	MnO_4		
	46.2	64.7	47.7	53.4		
CHO_2	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$	$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$	
46.7	35.0	31.0	27.6	25.7	24.3	

¹ Diese Berichte 1901, S. 1026 und 1902, S. 572.

² KOHLRAUSCH, WIED. ANN. 66, 797. 1898.