

DIE LEITFÄHIGKEITSSTUDIEN DER ESSIGSÄURE IN AZETON.

Von Naoyasu SATA.

Eingegangen am 15. Oktober 1923. Ausgegeben am 28. November 1923.

Über die Anwendbarkeit in nichtwässriger Lösung des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes, nach welchem in wässrigen Lösungen nur bei schwachen Elektrolyten bestätigt wurde, wurde es in letzter Zeit von mehreren Autoren wie P. Walden, H. Goldschmidt und andern studiert.⁽¹⁾

Wenn man die Ergebnisse der genannten Untersuchungen überblickt, so fällt es einem auf, dass sie als Elektrolyte die sogenannten starken Elektrolyten angewandt wurden, so dass es mir sehr geeignet erscheint die Untersuchung über die Leitfähigkeit unter Anwendung der typischen schwachen Elektrolyt—Essigsäure—in Azeton als Lösungsmittel durchzuführen.

Für Leitfähigkeitsmessungen benutzte ich Widerstandskasten und als Tonquelle, Mitsubishi'sche Wellenumformer. Das Leitfähigkeitsgefäß hat einen gut geschliffenen Glasstöpsel an welchem zwei Glasröhren geschmolzen sind, deren Spitzen senkrechte nicht-platinierte Platinblechelektroden trugen.⁽²⁾

Wegen der Schwierigkeiten der Reinigung und der Aufbewahrung des Lösungsmittels sowie der Lösungen, wurden die Messungen nach folgender zwei Richtungen ausgeführt.

- (A) Nach Ostwaldsche Verdünnungsmethode.
- (B) Zuerst füllt man das Gefäß mit reinem Lösungsmittel. Nach der Messung ihrer Eigenleitfähigkeit, tropft man den Elektrolyt ein und misst die Leitfähigkeit der Lösung. Die Konzentration derselben titriert man nachher mit einer N/100 Barythlösung.

Versuchsergebnisse. I-Versuchsreihe: nach (A) Methode, bei 25° C. Versuch mit frischer molarer Lösung; als Lösungsmittel gebraucht man das nach der Destillation 5 Tage aufbewahrte Azeton.

(1) P. Walden, "Elektrochemie nichtwässriger Lösungen", Leipzig, 1924.
R. Müller, "Elektrochemie der nichtwässrigen Lösungen," Stuttgart, 1923.
Godlewski, *J. chim. phys.*, 3 (1905), 393.
Fischler, *Z. Elektrochem.*, 19 (1913), 126.
Schreiner, *Z. physik. Chem.*, 111 (1924), 419.
Goldschmidt und Aas, *Z. physik. Chem.*, 112 (1924), 423.
Walden, Ulich und Laun, *Z. physik. Chem.*, 114 (1924), 275.
Ulich, *Z. physik. Chem.*, 115 (1925), 377; 117 (1925), 156.
(2) Dutoit et Levier, *J. Chim. phys.*, 3 (1905), 435.

$$\kappa_0 = 2.495 \times 10^{-7}$$

$v=10^{-3}$	$\kappa_1 \times 10^7$	$(\kappa_1 - \kappa_0) \times 10^7 = \kappa \times 10^7$
16.19	20.94	18.45
32.38	12.41	9.92
64.76	8.14	5.65
129.52	5.86	3.37
259.04	4.599	2.10
518.08	3.85	1.35
1036.16	3.399	0.90

in dem: κ_0 = Eigenleitfähigkeit des Azeton,
 κ_1 = Beobachtete Leitfähigkeit der Lösung,
 v = Verdünnung in c.c. gezeichnet.

II-Versuchsreihe: nach (A) Methode, bei 25° C. Versuch mit frischer molarer Lösung, zubereitet mittels frischem Azeton.

$$\kappa_0 = 0.644 \times 10^{-7}$$

$v=10^{-3}$	$\kappa_1 \times 10^7$	$(\kappa_1 - \kappa_0) \times 10^7 = \kappa \times 10^7$
16.5	15.78	15.22
33.0	8.15	7.51
66.0	5.03	4.39
132.0	3.44	2.799
264.0	2.54	1.89
528.0	2.17	1.53
1056.0	1.95	1.31

III-Versuchsreihe: nach (B) Methode, bei 25° C.

$v=10^{-3}$	$(\kappa_1 - \kappa_0) \times 10^7 = \kappa \times 10^7$	$v=10^{-3}$	$(\kappa_1 - \kappa_0) \times 10^7 = \kappa \times 10^7$
10.25	13.81	224.1	1.55
17.48	18.19	284.8	1.899
11.07	12.29	299.5	1.76
18.00	9.94	334.1	1.22
29.55	8.32	415.9	1.25
30.85	7.36	448.1	1.12
44.19	6.34	462.4	0.91
63.45	4.56	494.1	0.97
88.25	3.04	516.1	0.97
99.21	3.18	608.5	0.66
129.9	1.88	614.9	0.73
144.5	2.52	722.6	0.43
155.4	2.74	802.9	0.90
175.9	2.08	825.1	0.63
200.2	1.32		

Erörterung. Das ganze Ergebnis der genannten Untersuchung wird graphisch in Fig. 1 dargestellt. Die Kurve in der Figur wird mit der Gleichung

$$K = \frac{x^2 v}{(I - xv) I}$$

gezeichnet, in welcher K und I zwei Konstanten sind und in diesem Falle die Werte,

$$K = 5.066 \times 10^{-6}$$

$$I = 0.06538$$

haben.

Es sei bemerkt, dass diese Gleichung dieselbe Form wie das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz hat, wenn man

$xv = \mu_v$: Molekulare Leitvermögen betreffender Verdünnung v ,

$I = \mu_\infty$: Molekulare Leitvermögen unendlicher Verdünnung setzt, worin das Verhältnis

$$\frac{xv}{I} = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$$

gewöhnlich als Dissoziationsgrad genannt ist. Also in diesem Versuchen hat dieses Verhältnis so grosser Wert wie z.B. bei $v = 500,000$, $xv/I = 0.77$. Da es nicht denkbar ist, dass das Dissoziationsgrad in der Wirklichkeit solche grossen Wert nehmen kann, so muss man annehmen, dass die undissoziierte Moleküle auch die Elektrizität leiten, und deswegen kann das Verhältnis xv/I nicht das sogenannte Dissoziationsgrad bezeichnen.

In dieser Studien übrigens stiess man an grossen Schwierigkeiten in der Reinigung des Lösungsmittels, sowie der Aufbewahrung der Lösungen und der Messung des grossen Widerstandes. Für weitere Studien der anderen schwachen Elektrolyten müssen wir mit besseren Einrichtungen uns vorsehen.

Zum Schluss erlaube ich mir meinen hochverehrter Lehrer Herrn Prof. J. Sameshima meinen aufrichtigsten Dank für seine stets liebenswürdige Leitung und Unterstützung.

Chemisches Institut, Kaiserliche Universität zu Tokyo.

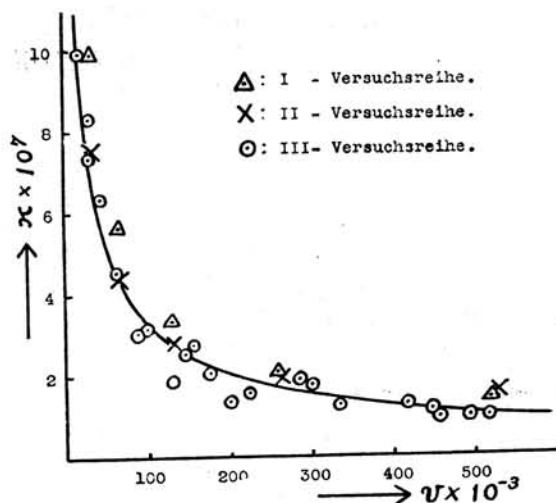


Fig. 1.