Die kinetische Theorie findet für die mittlere Geschwindigkeit

$$19,2 \cdot 10^3 \text{ cm/Sek.}$$

Schliesslich ist es mir ein Bedürfnis, dem Direktor des hiesigen chemischen Universitätslaboratoriums, Herrn Prof. Dr. O. Widman, für das grosse Entgegenkommen, mit dem er die Hilfsmittel des Instituts zu meiner Verfügung stellte, und für das freundliche Interesse, das er stets meinen Arbeiten entgegenbrachte,

meinen ergebensten Dank zu sagen; auch Herrn Privatdozent Dr. C. Benedicks fühle ich mich für vielseitige Unterstützung mit Rat und Tat zu besonderem Danke verpflichtet. Die photographischen Aufnahmen wurden von den Herren phil. cand. A. Odenrants und cand. J. Nordlund ausgeführt, wofür ich auch hier bestens danke.

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium, September-Oktober 1906.

(Eingegangen: 24. Oktober.)

BESTIMMUNG DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT DES JOD-, BROM- UND CHLORKALIUMS IN ÄTHYL- UND METHYLALKOHOL.

Von David Stenquist.

ie Untersuchungen, welche die elektrische Leitfähigkeit der Salze in anderen Lösungsmitteln als Wasser behandeln und die vor dem Jahre 1900 ausgeführt sind, sind von Lincoln in Transactions of the Wisconsin Academy of sciences, arts and letters, Vol. XII,

Fig. 330.

part. II (1900), zusammengestellt worden. Die vorliegende Untersuchung ist in den Jahren 1900 und 1901 im elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule unter der Leitung des Vorstehers, Lektor Dr. Wilhelm Palmaer, ausgeführt. Seit dem Jahre 1900 haben Koppel¹⁾, Carrara und Levi²⁾, Jones und Lindsay³⁾ und Kraus⁴⁾ die elektrische

Leitfähigkeit von Lösungen in Äthyl- und Methylalkohol untersucht.

Das Jodkalium, das Bromkalium, das Chlorkalium und der Methylalkohol waren von Kahlbaum bezogen. Die Salze, deren Reinheit garantiert war, wurden ohne weitere Behandlung benutzt. Der Methylalkohol wurde in der Weise gereinigt, dass er während einer Woche über ungelöschtem Kalke stehen gelassen wurde, wonach er abdestilliert wurde. Der benutzte Äthylalkohol war vom Vorrat des Laboratoriums und enthielt Äthyläther. Nachdem der Äther abdestilliert worden war, wurde der Äthylalkohol ebenso wie der Methylalkohol behandelt. Der höchste Wert der Leitfähigkeit des Äthylalkohols war 0,00000036 bei 0°, der höchste Wert der Leitfähigkeit des Methylalkohols 0,0000028. Zuerst wurde eine 0,002

Normallösung in der Weise zubereitet, dass $39,15 + 126,85$ g Jodkalium abgewogen und in $2 \cdot 500$

einen 500 ccm-Kolben gebracht wurden. Darauf wurde der Kolben bei Zimmertemperatur mit Alkohol gefüllt und in einen Schüttelapparat hineingestellt. Als das Salz vollständig gelöst war, wurde der Kolben in ein grösseres, mit zerhacktem Eise gefülltes Gefäss gesetzt. Der Kolben wurde jetzt allmählich mit mehr Alkohol bis zur Marke gefüllt, bis die Flüssigkeit die Temperatur von 0° angenommen hatte. Darauf wurde eine 0,001 Normallösung in der Weise zubereitet, dass 100 ccm 0,002 Normallösung von 0° auf einen 200 ccm-Kolben gegossen wurde, welcher in Eis gesetzt wurde und zur Marke mit Alkohol in der soeben angegebenen Weise gefüllt.

Dann wurde eine 0,0005 Normallösung von der 0,001 normalen gleicherweise zubereitet. In einigen Fällen wurde auch die Leitfähigkeit der gesättigten Lösung bestimmt. Durch wiederholte Bestimmungen der Leitfähigkeit wurde ermittelt, wann Sättigung eingetreten war. Bei den elektrischen Messungen, die mit Wheatstones Brücke und Telephon ausgeführt sind, habe ich den Vorschriften in Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, gefolgt. Die Fehler in Brücke und Widerstandssatz wurden bestimmt, erreichten aber nicht die Grösse übriger Versuchsfehler. Zwei verschiedene Typen von Widerstandsgefässen wurden benutzt. Ihr Aussehen im Durchschnitt ergibt sich aus den Abbildungen (Fig. 330 u. 331). Bei dem Typus A (Fig. 330) bestanden die Elektroden aus zwei kleinen Platincylindern, welche, der eine über dem anderen, an einem Glasrohr mit einem Diameter von 5 mm befestigt waren. Bei dem Typus B (Fig. 331) bestanden die Elektroden aus zwei konzentrischen Platinblechen, 4 cm hoch. An den Elektroden, die platinirt waren, waren Platindrähte geschweisst, die in kleinen, mit Quecksilber gefüllten Glasröhren endeten. Das erste Gefäss (Typus A, Fig. 330)

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 461 (1901).

2) Gazz. chim. **32** [II], 36 (1902).

3) Americ. chem. Journ. **28**, 329 (1902).

4) Phys. Rev. **18**, 40 (1904).

wurde bei der Benutzung in dem Elektrolyten so tief eingesetzt, dass das Widerstandsgefäß selbst völlig und das schmale Seitenrohr zum Teil gefüllt wurden. Durch das Seitenrohr wurde der Vorteil gewonnen, dass die Kapazität des Gefäßes von der Einsenkungstiefe unabhängig war, wie dies durch besondere Messungen konstatiert wurde. Für gewöhnlich wird statt eines Rohres nur ein seitliches Loch angebracht, wodurch aber, wie ich mich überzeugt habe, die Kapazität je nach der Tiefe des Eintauchens etwas schwankt. Das zweite Gefäß (Typus B, Fig. 331) wurde mit dem Elektrolyten bis zum Pfropfen gefüllt. Für den Leitungswiderstand der Platindrähte wurde Korrektur angebracht. Das Gefäß von Typus A (Fig. 330) hatte die Kapazität 0,3140. Von Typus B (Fig. 331) wurden zwei Gefäße benutzt. Das eine hatte die Kapazität 0,02489, das andere 0,01781. Die Resultate der Messungen sind in den folgenden Tabellen 1 bis 6 enthalten. Die Buchstaben haben folgende Bedeutung: η ist die Anzahl der Grammäquivalente per Kubikcentimeter Lösung, κ ist die spezifische Leitfähigkeit, in einer Einheit ausgedrückt, die aus einem Centimeterwürfel mit dem Widerstande eines Ohms besteht, und t ist die Temperatur.

Tabelle 1.
Jodkalium in Aethylalkohol.

1000 η	t	$\kappa \cdot 10^7$	1000 η	t	$\kappa \cdot 10^7$
0,000 5	0	128,1	0,002	0	492,1
0,000 5	0	130,1	0,002	0	490,1
0,000 5	0	129,2	0,002	0	491,2
0,000 5	0	129,1	0,002	0	493,3
0,000 492	16,82	186,0	0,002	0	492,8
0,000 490	19,80	198,1	0,001 97	15,30	687,0
0,000 5	18,00	190,0	0,001 97	15,70	691,2
0,001	0	253,9	0,001 97	15,72	691,2
0,001	0	253,9	0,001 96	16,20	697,4
0,001	0	252,2	0,001 96	17,70	717,2
0,001	0	253,3	0,001 96	17,72	717,2
0,000 984	16,20	362,1	0,001 96	18,50	731,1
0,000 983	17,40	372,9	0,001 96	18,70	731,0
0,000 980	18,90	383,7	0,001 96	19,10	743,0
0,001	18,00	385,0	0,002	18,00	736,0
0,002	0	494,4	*0,125	0	17 900,0

Tabelle 2.
Bromkalium in Aethylalkohol.

1000 η	t	$\kappa \cdot 10^7$	1000 η	t	$\kappa \cdot 10^7$
0,000 5	0	124,5	0,000 982	18,0	354,8
0,000 5	0	124,7	0,000 982	18,0	353,2
0,000 5	0	125,8	0,001	18,0	360,0
0,000 5	0	125,0	0,002	0	460,6
0,000 491	18,0	180,1	0,002	0	465,3
0,000 491	18,0	181,2	0,002	0	460,2
0,000 491	18,0	183,0	0,002	0	462,0
0,000 5	18,0	186,0	0,001 96	18,0	662,7
0,001	0	243,3	0,001 96	18,0	662,5
0,001	0	145,6	0,001 96	18,0	668,2
0,001	0	244,4	0,002	18,0	676,0
0,000 982	18,0	353,8	*0,014	0	2407,0

Tabelle 3.
Chlorkalium in Aethylalkohol.

1000 η	t	$\kappa \cdot 10^7$	1000 η	t	$\kappa \cdot 10^7$
0,000 5	0	116,5	0,000 984	15,90	318,5
0,000 5	0	113,8	0,000 982	18,25	334,8
0,000 5	0	113,3	0,001	18,00	345,0
0,000 5	0	114,5	0,002	0	429,8
0,000 492	16,43	165,1	0,002	0	429,2
0,000 491	18,10	172,6	0,002	0	423,9
0,000 5	18,00	183,0	0,002	0	425,5
0,001	0	225,2	0,002	0	418,2
0,001	0	225,9	0,002	0	425,2
0,001	0	219,9	0,001 96	17,82	632,3
0,001	0	229,1	0,001 96	18,90	645,5
0,001	0	229,7	0,002	18,00	648,0
0,001	0	225,9			

Tabelle 4.
Jodkalium in Methylalkohol.

1000 η	t	$\kappa \cdot 10^7$	1000 η	t	$\kappa \cdot 10^7$
0,000 5	0	351,5	0,000 979 0	17,65	884,0
0,000 5	0	355,6	0,000 978 5	18,10	887,9
0,000 5	0	353,5	0,000 978 5	18,11	888,5
0,000 490	16,58	455,6	0,001	18,00	887,0
0,000 490	16,60	443,6	0,002	0	1303
0,000 489	17,30	450,5	0,002	0	1339
0,000 489	18,10	443,7	0,002	0	1292
0,000 489	18,52	477,4	0,002	0	1310
0,000 5	18,00	460,0	0,001 959	17,20	1659
0,001	0	673,6	0,001 957	17,98	1691
0,001	0	660,4	0,001 957	18,10	1684
0,001	0	660,0	0,001 957	18,30	1697
0,001	0	665,0	0,001 956	19,20	1712
0,000 980 8	16,32	860,0	0,002	18,00	1686

Tabelle 5.
Bromkalium in Methylalkohol.

1000 η	t	$\kappa \cdot 10^7$	1000 η	t	$\kappa \cdot 10^7$
0,000 5	0	323	0,000 98	16,92	803
0,000 5	0	338	0,000 98	18,32	807
0,000 5	0	341	0,001	18,00	830
0,000 5	0	336	0,002	0	1 287
0,000 5	0	363	0,002	0	1 209
0,000 5	0	340	0,002	0	1 206
0,000 489 3	17,98	435	0,002	0	1 289
0,000 489 3	18,00	415	0,002	0	1 248
0,000 489 0	13,53	465	0,001 959	17,12	1 522
0,000 5	18,00	430	0,001 957	17,80	1 661
0,001	0	648	0,001 957	18,18	1 665
0,001	0	634	0,001 955	19,31	1 557
0,001	0	656	0,002	18,00	1 640
0,001	0	642	0,1	0	403 600
0,001	0	645	*0,115	0	441 000

Tabelle 6.
Chlorkalium in Methylalkohol.

1000 η	t	$\kappa \cdot 10^7$	1000 η	t	$\kappa \cdot 10^7$
0,000 5	0	318	0,000 979	18,20	805
0,000 490	17,20	414	0,001	18,00	818
0,000 489	18,00	418	0,002	0	1 159
0,000 5	18,00	420	0,002	0	1 138
0,001	0	620	0,002	0	1 148
0,000 979	17,60	799	*0,052 5	0	20 550
0,000 979	17,70	802	*0,052 5	0	20 590

* bezeichnet gesättigte Lösung. Durchschnittszahlen und berechnete Werte sind fett gedruckt.

Als Beispiel der Berechnungsmethode wird die Berechnung der Leitfähigkeit des Jodkaliums in Aethylalkohol vollständig wiedergegeben. Alle Lösungen wurden, wie vorher genannt ist, bei 0° dargestellt. Die Messungen aber wurden auch bei einer Temperatur von etwa 18° ausgeführt. Eine Lösung, die z. B. 0,001 normal bei 0° ist, besitzt natürlich bei höherer Temperatur nicht mehr genau dieselbe Normalität. Bei Wasserlösungen spielt dies Verhältnis gar keine Rolle wegen des geringen Ausdehnungskoeffizienten des Wassers. Ganz anders wird das Verhältnis bei Alkohollösungen, weil der Aethylalkohol einen Ausdehnungskoeffizient $= 0,0010$ und der Methylalkohol einen $= 0,0012$ aufweisen. Mit Benutzung dieser Ziffern ist die Normalität in jedem besonderen Falle berechnet worden. Die Werte der Leitfähigkeiten wurden in folgender Weise behandelt: Die Durchschnittszahlen wurden bei jeder besonderen Verdünnung und Temperatur genommen und wurden in einem Koordinatensystem mit der spezifischen Leitfähigkeit als Ordinate und Temperatur als Abscisse eingetragen. Aus der so aufgezeichneten Kurve bekommt man $\kappa = 0,0000191$ bei 18° für $1000 \eta = \frac{0,0005}{1 + 18 \cdot 0,001} = 0,000491$. Des weiteren bekommt man $\kappa = 0,0000377$ bei 18° für $1000 \eta = \frac{0,001}{1 + 18 \cdot 0,001} = 0,000982$ und $\kappa = 0,0000721$ bei 18° für $1000 \eta = \frac{0,002}{1 + 18 \cdot 0,001} = 0,00796$. Mit Benutzung der drei so gewonnenen Werte wird eine Kurve mit der spezifischen Leitfähigkeit bei 18° als Ordinate und die Konzentration als Abscisse gezeichnet. Aus dieser neuen Kurve bekommt man folgende Werte:

$$\begin{aligned} 1000 \eta &= 0,0005, & \kappa &= 0,0000190, \\ &= 0,001, & &= 0,0000385, \\ &= 0,002. & &= 0,000736. \end{aligned}$$

Die folgende Tabelle 7 enthält die Resultate für die ungesättigten Lösungen. In dieser ist die äquivalente Leitfähigkeit Λ angegeben.

C ist der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit auf den Wert von Λ bei 0° bezogen.

Tabelle 7.

	1000η	Aethylalkohol			Methylalkohol		
		Λ		C	Λ		C
		Temp. $= 0^{\circ}$	Temp. $= 18^{\circ}$		Temp. $= 0^{\circ}$	Temp. $= 18^{\circ}$	
KJ	0,0005 0,001 0,002	25,82 25,33 24,64	39,0 38,5 36,8	0,0273 0,0271 0,0257	70,7 66,5 65,5	92,0 88,7 84,3	0,0168 0,0188 0,0159
KBr	0,0005 0,001 0,002	25,00 24,44 23,10	37,2 36,0 33,8	0,0271 0,0264 0,0256	68,0 64,5 62,4	86,0 83,0 82,0	0,0147 0,0159 0,0175
KCl	0,0005 0,001 0,002	22,90 22,59 21,26	36,6 34,5 32,4	0,0332 0,0292 0,0293	63,6 62,0 57,4	84,0 81,0 —	0,0135 0,0130 —

In folgender Tabelle 8 bedeutet 1000η die Löslichkeit des Salzes, Λ die äquivalente Leitfähigkeit der gesättigten Lösung, Λ_{∞} die äquivalente Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und $\left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}\right) \cdot 1000 \eta$ die Konzentration des undissociierten Salzes in gesättigter Lösung. Λ_{∞} bekommt man in der Weise, dass man eine Kurve mit 1000η als Abscisse und Λ als Ordinate aufzeichnet. Die Ordinate für $1000 \eta = 0$ ist Λ_{∞} . Alle Werte beziehen sich auf die Temperatur 0° .

Tabelle 8.

	1000η	Λ	Λ_{∞}	$\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$	$\left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}\right) 1000 \eta$
KJ in Aethylalkohol . .	0,125	14,3	25,5	0,56	0,035
KBr in Aethylalkohol . .	0,014	17,2	26,4	0,65	0,005

Für KBr und KCl in Methylalkohol habe ich eine ähnliche Rechnung deswegen nicht ausgeführt, weil die gewonnenen Werte der Leitfähigkeit für diese Lösungen für eine sichere Bestimmung von Λ_{∞} nicht ausreichen.

(Eingegangen: 23. Oktober.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZUM VERBOT DES GELBEN PHOSPHORS.

Untersuchungen über roten Phosphor.

Von Dr. A. Siemens.

(Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, Bd. 24, Heft 2¹.)

Als Brand im Jahre 1669 die ersten winzigen Mengen Phosphor gewann und bald der Ruhm

des wunderbaren neuen Elementes, aus dem Kunkel „leuchtende Wunderpilulen“ herzustellen verstand, durch alle Lande scholl, konnte niemand ahnen, dass diesem viel verheissenden Sprössling der Chemie nur ein Achilles-Dasein

1) Auch separat bei Julius Springer, Berlin 1905. Preis 2 Mk.