



Doctoral Thesis

Über den Magnetisierungscoeffizienten von Cuprisalzen in sehr verdünnter Lösung

Author(s):

Cherbuliez, Paul Emil

Publication Date:

1917

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000098900> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Über den Magnetisierungs- koeffizienten von Cuprisalzen in sehr verdünnter Lösung



Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Paul Emil Cherbuliez

aus Bern und Genf

Referent: Herr Prof. Dr. P. WEISS

Korreferent: Herr Prof. Dr. A. PICCARD

175



ZÜRICH □ 1917.

Diss.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64.

III. Zusammenstellung der Resultate.

In Tab. I sind die Resultate der pyknometrischen Messungen bei 15° und 17° enthalten, nebst den daraus abgeleiteten Mittelwerten der Dichten bei 16°. Es sind hierbei immer die relativen Dichten der Lösungen gemeint, bezogen auf Lösungsmittel der gleichen Temperatur.

α ist der Temperaturkoeffizient des Dichteunterschiedes von Lösung und Lösungsmittel. In den Lösungen ist der als „Eis“ vorhandene Anteil an Wasser umso kleiner gegenüber dem im reinen Wasser vorhandenen, je größer die Konzentration der Lösung ist, offenbar dadurch, daß ein Teil der Wassermoleküle mit den gelösten Molekülen in Reaktion tritt und dadurch, daß durch die Konzentrationsverminderung des Wassers seine Depolymerisation begünstigt wird. Der Ausdehnungskoeffizient der Lösung ist folglich größer als der des Wassers, also ist α negativ. Bei seiner Konstanz innerhalb Konzentrationsgrenzen von 50% bis 1% scheint die Anwendung des so erhaltenen Mittelwertes auch auf die unter 1% liegenden Konzentrationen gerechtfertigt, da er ja nur zu einer kleinen Korrektur dient.

$$q = \frac{d_L - d_M}{c \cdot d_L}$$

ist der Faktor, der für die Berechnung der magnetischen Steighöhen in Betracht kommt, und dessen Temperaturkoeffizient eben der des Dichteunterschiedes, α , ist.

Tab. II enthält die Dichten der sehr verdünnten Lösungen bei der mittleren Temperatur t des Apparates und ihre auf 16° reduzierten Werte, nebst den dazugehörigen

Tabelle I. Dichten von Cu (NO₃)₂-Lösungen (Pyknometer).

100 c = Cu (NO ₃) ₂ %	d _{15°}	d _{17°}	d _{16°}	- α · 10 ²	$\frac{\Delta d}{c_{16°}}$	$q_{16°} = \frac{\Delta d}{c \cdot d_L}$
52,52	1,64109	1,63986	1,64048	0,10	1,2195	0,7434
37,11	1,40110	1,40023	1,40067	0,11	1,0797	0,7708
17,05	1,15834	1,15789	1,15812	0,14	0,9274	0,8008
10,73	1,09533	1,09501	1,09517	0,17	0,8865	0,8096
6,248	1,05384	1,05367	1,05375	0,16	0,8604	0,8165
2,890	1,02438	1,02432	1,02435	0,14	0,8425	0,8225
0,9773	1,008163	1,008125	1,008144	0,23	0,8333	0,8266

α Mittel = - 0,14 %

Tabelle II. Dichten von Cu (NO₃)₂-Lösungen (Steighöhenmethode).

% Cu (NO ₃) ₂	t ⁰	d _t	d _{16°}	$\frac{\Delta d}{c_{16°}}$	$q_{16°} = \frac{\Delta d}{c \cdot d_L}$
0,29684	16,3	1,002 4633	1,002 4643	0,8302	0,8281
0,11802	15,7	1,000 9727	1,000 9724	0,8239	0,8230
0,012629	16,0	1,000 10369	1,000 10369	0,8210	0,8210
0,006762	15,8	1,000 05532	1,000 05530	0,8178	0,8178

Tabelle III. Magnetische Messungen.

$$\chi_s = \frac{2g}{H^2} \cdot h \cdot q + \chi_{H_2O} (1 - q); \quad \sigma_{a_0} = \sqrt{3RT \cdot \chi_{Cu}^a}, \quad n = \frac{\sigma_{a_0}}{1123,5}$$

% Cu(NO ₃) ₂	t	q ₁₆	q _t	h _{cm}	$\chi_{Cu}^a \cdot 10^6$	n
52,52	16,3	0,7434	2,7431	3,398	1594,9	9,549
37,20	16,1	0,7701	0,7700	3,279	1598,7	9,537
17,05	15,7	0,8008	0,8011	3,163	1608,4	9,580
9,15 (1)	18,1				1608,4	9,619
2,116	15,8	0,8246	0,8248	3,081	1616,3	9,605
0,85	16,0	0,8270	0,8270	3,064	1612,0	9,596
0,171	16,6	0,8245	0,8240	3,047	1596,9	9,560
0,0342	15,4	0,822	0,823	3,114	1629,8	9,638
0,0171	16,2	0,821	0,821	3,12	1628,5	9,648
0,0068	16,0	0,819	0,819	3,20	1665	9,752

¹⁾ mit dem Piccard'schen Steigrohr.

H = 24150

$\chi_{H_2O} = -0,719 \cdot 10^{-6}$

$\chi_{(NO_3)_2}^m = -36,4 \cdot 10^{-6}$

$\frac{\Delta d}{c}$ - und q-Werten.

Wenn eine gelöste Substanz, unabhängig von der Konzentration, immer in gleichem Zustand in der Lösung sich befindet, so müssen die physikalischen Eigenschaften letzterer additiv sich zusammensetzen aus denen der beiden Komponenten. Es muß dann auch die Dichte eine lineare Funktion der Konzentration sein, wobei natürlich nicht die Dichte der gelösten Substanz in festem Zustand, sondern eine empirisch zu bestimmende Zahl einzusetzen ist. Dann ist auch

$$\frac{d_L - d_M}{c} = \frac{\Delta d}{c} = \text{const.},$$

und es muß der Quotient

$$q = \frac{\Delta d}{c} \cdot \frac{1}{d_L}$$

asymptotisch einer oberen Grenze sich nähern.

Die graphische Darstellung des Zusammenhanges zwischen den $\frac{\Delta d}{c}$ - und q-Werten und der Konzentration findet sich in den Kurven I $\left(\frac{-\Delta d}{c}\right)$ und II (q) der Fig. 7.

Diese Größen sind als Ordinaten in Funktion der log. der Konzentration in Prozenten als Abscissen eingezeichnet. So kann man in einer Figur bequem alle Konzentrationsgebiete darstellen. Es hat dies noch den Vorteil, daß gleiche Strecken auf der Abscissenachse gleichen relativen Konzentrationsänderungen entsprechen.

Es zeigt sich, daß innerhalb des untersuchten Gebietes $\frac{\Delta d}{c}$ mit sinkender Konzentration ständig abnimmt, mit anderen Worten, daß bei wässerigen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen eine Kontraktion eintritt, deren relativer Betrag bis zu einem

Gehalt an 0,007% Salz nicht konstant wird, sondern immer noch mit abnehmender Konzentration kleiner wird. Innerhalb des untersuchten Gebietes ist also noch keine Homogenität der Lösung in Bezug auf die Moleküle des Salzes eingetreten.

q als Quotient zweier im gleichen Sinn variierender Größen, kann einen extremen Wert besitzen. In diesem Fall zeigt sich ein Maximum bei rund 1% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Da aus dem Zahlenmaterial kein einfaches Gesetz für die großen Verdünnungen hervorgeht, ist eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung nicht möglich.

Tab. III enthält die Resultate der magnetischen Messungen. Bei jeder Konzentration sind mehrere Serien gemacht worden, deren Mittelwerte graphisch, wie oben gesagt, bestimmt wurden. Die angegebenen Steighöhen sind die Mittelwerte dieser Serien. Die q -Werte wurden graphisch interpoliert aus Kurve II, Fig. 7, und von 16° auf die mittlere Temperatur t des Interferrikums mit dem Koeffizient $\alpha = -0,14\%$ reduziert. Die ersten fünf Spalten der Tabelle enthalten den Salzgehalt in Prozenten, die mittlere Temperatur, den zugehörigen und auf diese Temperatur reduzierten Wert von q und die Steighöhe. Aus dem daraus berechneten Magnetisierungskoeffizienten des Salzes erhält man durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht $\chi_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}^m$ und daraus vermittelt der Größe $\chi_{(\text{NO}_3)_2}^m$, die von Pascal¹⁾ bestimmt worden ist, den atomaren Magnetisierungskoeffizienten des Kupfers χ_{Cu}^a der Spalte 6.

Die nach Formel (5) zur Berechnung der Resultate nötige Bestimmung der Feldstärke konnte indirekt geschehen, indem man einfach die Beobachtungen bei größeren Konzentrationen (17%) an die dort sicheren Resultate von Cabrera und Moles²⁾ und Frl. Jacobsohn³⁾ anschloß. Es wurde

¹⁾ Ann. chim. Phys. (8) XIX, p. 23 (1910).

²⁾ loc. cit.

³⁾ loc. cit.

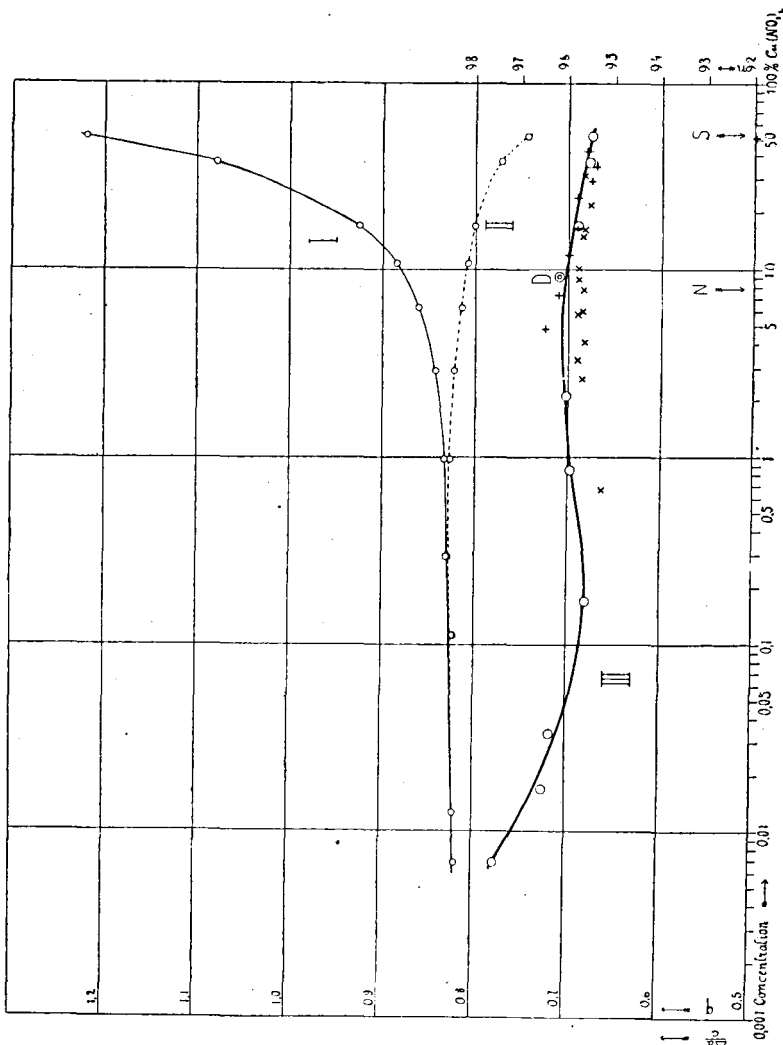


Fig. 7. Resultate der Dichte- und der magnetischen Messungen.

Kurve I: $\frac{dL - dM}{c}$ für $t = 16^\circ$ + Cabrera und Moles

II: $\frac{dL - dM}{c \cdot dL} = q$ für $t = 16^\circ$ × Jacobsohn

III: $n = \frac{\sigma_{a_0}}{1123,5}$ ○ Cherbuliez

D: nach der alten Steighöhenmethode bestimmt

N: neutrale Lösung ($t = 16^\circ$)

S: gesättigte Lösung ($t = 16^\circ$)

außerdem noch eine direkte Bestimmung des Magnetisierungs-
koeffizienten des $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ im gewöhnlichen Steigrohr durch
Vergleichung der Steighöhen von Lösung und reinem Wasser
unter Wasserstoffatmosphäre nach der Methode von Piccard ⁴⁾
gemacht. Um von den Korrekturen für Luftauftrieb und
Inhomogenität der Flüssigkeit infolge von Temperaturunter-
schieden der einzelnen Teile des Steigrohres unabhängig zu
sein, wurde eine ungefähr neutrale Lösung von 9,15%
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (neutrale Lösung 8%) untersucht. Dieser Wert
fiel zwischen die Werte von Cabrera und Moles und Frl.
Jacobsohn.

Aus dem atomaren Magnetisierungs-koeffizienten χ_a er-
gibt sich nach der Langevin'schen Theorie das atomare
Moment im Zustand der Sättigung:

$$\sigma_{a_0} = \sqrt{\chi_a \cdot 3 RT}$$

Nach der Magnetontheorie von Weiss ⁵⁾ sind die mole-
kularen resp. atomaren Momente im Zustand der Sättigung
ganze Vielfache einer universellen Konstanten, des Mo-
mentes des Grammmagnetons σ , d. h. dividiert man σ_{a_0} durch
 $\sigma = 1123,5$, so erwartet man eine ganze Zahl n .

Die letzte Spalte der Tab. III enthält die Magnetonzahl
 n , durch die das atomare magnetische Moment $\sigma_{a_0} =$
 $n \cdot 1123,5$ gegeben ist.

In Fig. 7 stellt Kurve III den Verlauf von n in Funk-
tion der Konzentration dar, wobei die von mir gefundenen
Punkte durch Kreise (○) bezeichnet sind. Zum Vergleich
sind noch die Resultate von Cabrera und Moles (+) und
von Frl. Jacobsohn (×) eingezeichnet.

Bei der Serie von Cabrera und Moles ist die Überein-
stimmung in ihrem mittleren Teil gut. Ihr Punkt $n = 9,19$
bei 50,9% fällt ganz aus dieser Serie heraus. Bei den Mes-

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ loc. cit.

sungen dieser Autoren mit dem Chlorid ergibt sich eine im gleichen Sinn schwach geneigte Kurve, die auch bei der konzentriertesten Lösung, deren Cu-Gehalt bei 37% Salzgehalt ebenso groß wie der der erwähnten $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ist, keinen Abfall zeigt. Da diese Lösung mit 50,9% verdünnter war als mein äußerster Punkt bei 52,5% und Cabrera und Moles bei höherer Temperatur (21°) gearbeitet haben, kann diese Abweichung nicht durch Annäherung an die Sättigung erklärt werden. Es scheint mir wahrscheinlich, daß hier ein Fehler mitgespielt hat.

Die Resultate von Frl. Jacobsohn, die für alle von Cabrera und ihr untersuchten Kupfersalze im Vergleich mit ersteren Autoren im allgemeinen etwas niedriger sind, sind auch um 3—4‰ niedriger als die neuen Werte. Ihre Bestimmungen fallen hauptsächlich in das Gebiet des flachen Maximums, während Cabrera und Moles hauptsächlich oberhalb desselben gearbeitet haben. Daher kommt es, daß der allgemeine Gang von n bei beiden Autoren verschieden ist. In beiden Fällen sind die Abweichungen jeweils bei den verdünntesten Lösungen größer, offenbar weil der benutzte Apparat an der Grenze seiner Leistungsfähigkeit angeht war.

Nach einem schwach ausgeprägten Maximum bei rund 6% folgt bei den neuen Werten von 0,2% an ein fortwährendes Ansteigen von n mit zunehmender Verdünnung.

Die Veränderlichkeit der Magnetisierbarkeit in Funktion der Konzentration ist auch diesmal wieder nachgewiesen worden. Der Verlauf der Kurve läßt auf ein Gleichgewicht zwischen mindestens drei Formen mit verschiedenem Atommoment schließen. Die starke Änderung bei großen Konzentrationen beruht wahrscheinlich auf dem Rückgang einer bei 50% sehr starken Assoziation. Im weiteren Verlauf superponieren sich noch die Wirkungen der elektrolitischen Dissoziation und der Hydratbildung. Die auf den ersten Blick auffallende Tatsache der starken Änderung

von n zwischen 0,05% und 0,005%, also in einem Gebiet unterhalb der für eine vollständige Dissoziation angegebenen Konzentration von $0,005 n = 0,1\%$, findet ihre Erklärung und Bestätigung in dem Ergebnis der Dichtemessungen. Danach treten bei diesen Konzentrationen noch Änderungen im Zustand des gelösten Stoffes auf, die nachgewiesen sind durch die Variation der relativen Kontraktion, und die nicht auf Vorgängen der elektrolytischen Dissoziation zu beruhen brauchen.

Auch hier läßt sich nicht auf unendliche Verdünnung extrapolieren. Aber die Zahlen lassen erkennen, daß die bisherigen Meßergebnisse bei Cuprisalzen mit der Magnetontheorie nicht unvereinbar sind, da eindeutige Resultate erst bei Konzentrationen zu erwarten sind, die der Messung noch nicht zugänglich gemacht worden sind.

Die Genauigkeit dieser Messungen ist bei den verdünnten Lösungen begrenzt durch die der Bestimmung der magnetischen Steighöhe. Bei der verdünntesten Lösung waren die Abweichungen der einzelnen Serien von dem Mittelwert im Maximum 1,5%. Das Atommoment, das der Quadratwurzel aus dem Magnetisierungs-koeffizienten proportional ist, ist also jedenfalls noch mit einer Genauigkeit von 0,75% bestimmt. Der Fehler der magnetischen Messungen nimmt nicht proportional mit der Konzentration ab, wie der Vergleich der Mittelwerte der einzelnen Serien für gleiche Konzentration zeigt; einer Konzentrationserhöhung auf das 10fache entspricht ungefähr eine Reduktion der relativen Unterschiede verschiedener Serien auf die Hälfte.

Bei Lösungen mit mehreren Prozenten Salzgehalt kommt für die Abschätzung der Fehlergröße auch noch die kleinere Unsicherheit der Analyse ($0,5\%$) und der Dichtebestimmung ($0,5\%$ des Dichteunterschiedes) in Betracht. Bei einer Unsicherheit in der magnetischen Messung von 1% beträgt dann die Genauigkeit des Resultates für den Magnetisierungs-koeffizienten 2% und für die Magnetonzahl 1% .
