

## 7. Sekundärliteratur

### **Festschrift zur zweihundertjährigen Jubelfeier der Franckeschen Stiftungen am 30. Juni und 1. Juli 1898.**

**Halle (Saale), 1898**

#### Einleitung.

---

##### **Nutzungsbedingungen**

Die Digitalisate des Francke-Portals sind urheberrechtlich geschützt. Sie dürfen für wissenschaftliche und private Zwecke heruntergeladen und ausgedruckt werden. Vorhandene Herkunftsbezeichnungen dürfen dabei nicht entfernt werden.

Eine kommerzielle oder institutionelle Nutzung oder Veröffentlichung dieser Inhalte ist ohne vorheriges schriftliches Einverständnis des Studienzentrums August Hermann Francke der Franckeschen Stiftungen nicht gestattet, das ggf. auf weitere Institutionen als Rechteinhaber verweist. Für die Veröffentlichung der Digitalisate können gemäß der Gebührenordnung der Franckeschen Stiftungen Entgelte erhoben werden.

Zur Erteilung einer Veröffentlichungsgenehmigung wenden Sie sich bitte an die Leiterin des Studienzentrums, Frau Dr. Britta Klosterberg, Franckeplatz 1, Haus 22-24, 06110 Halle ([studienzentrum@francke-halle.de](mailto:studienzentrum@francke-halle.de))

##### **Terms of use**

All digital documents of the Francke-Portal are protected by copyright. They may be downloaded and printed only for non-commercial educational, research and private purposes. Attached provenance marks may not be removed.

Commercial or institutional use or publication of these digital documents in printed or digital form is not allowed without obtaining prior written permission by the Study Center August Hermann Francke of the Francke Foundations which can refer to other institutions as right holders. If digital documents are published, the Study Center is entitled to charge a fee in accordance with the scale of charges of the Francke Foundations.

For reproduction requests and permissions, please contact the head of the Study Center, Frau Dr. Britta Klosterberg, Franckeplatz 1, Haus 22-24, 06110 Halle ([studienzentrum@francke-halle.de](mailto:studienzentrum@francke-halle.de))

## Das elektrolytische Verhalten einiger Lösungen von essigsaurem Kali in Essigsäure.

Von

Bernhard Voellmer.

### Einleitung.

Die Bedeutung, welche der Elektrolyse für die Beurteilung der molekularen Verhältnisse der Lösungen zukommt, hat ihr in der neusten Zeit in umfassender Weise die Aufmerksamkeit weiter Kreise zugewendet; doch ist die Frage, in welcher Art ein flüssiger Leiter die Elektrizität übermittelt, heute noch nicht derart geklärt, daß eine bestimmte Hypothese als die allein berechnigte gelten könnte.

Im Anfange dieses Jahrhunderts gab Grotthius eine Ansicht bekannt, die sich längere Zeit behauptete und mehr oder minder den weiteren Theorien zu Grunde liegt. Nach ihm sind z. B. in einer Lösung von Chlorkalium ( $KCl$ ) die Bestandteile  $K$  und  $Cl$  positiv, bezüglich negativ geladen, die polaren Moleküle sind in der Lösung gewöhnlich beliebig gerichtet, ordnen sich jedoch unter Einwirkung des Stromes so, daß lineare Reihen entstehen, in denen die entgegengesetzten Molekül-Pole sich aneinander schließen. In einer solchen Reihe findet bei genügender Dichtigkeit der Elektrizität eine Trennung der Ionen und damit eine Auslösung von  $K$ , bezüglich  $Cl$  an den Elektroden statt; die übrigen Ionen vereinigen sich wieder in entsprechender Weise zu Molekülen. Dieser Vorgang wiederholt sich fortgesetzt und erklärt den Transport einer bestimmten Menge positiver Elektrizität in der einen und einer gleichen Menge negativer Elektrizität in der anderen Richtung.

Gegen diese Auffassung, welche die Ionen  $K$  und  $Cl$  in der Lösung als fest verbunden voraussetzt, wendete sich Clausius mit der Erwägung, daß zur Aufhebung der Verbindung  $KCl$  eine Kraft von bestimmter Größe notwendig sei und daß, so lange diese nicht wirke, eine Leitung der Elektrizität überhaupt nicht stattfinden könne. Es werde also, falls man eine Lösung von  $KCl$  in die Strombahn schalte, zunächst kein Strom auftreten, so lange die elektrische Kraft zu klein sei, die Trennung der Ionen  $K$  und  $Cl$  zu bewirken; werde dann dieselbe bis zu einer gewissen Grenze gesteigert, so müsse plötzlich ein starker Strom entstehen. Dies widerspricht der Wirklichkeit, da die Versuche gezeigt haben, daß das Ohmsche Gesetz auch für die flüssigen Leiter gültig ist: von den schwächsten Strömen wird eine Lösung durchsetzt, und eine Diskontinuität der Stromintensität tritt nicht auf, selbst wenn man die elektromotorische Kraft mit Hilfe von Thermoströmen auf einen verschwindenden Bruchteil eines Volts herabmindert. Clausius entschloß sich daher — mit im Anschluß an seine Anschauungen über den flüssigen Zustand — zu der Annahme, daß in einer Lösung von  $KCl$  auch ohne Einwirkung eines elektrischen Stromes die Moleküle ihre Ionen austauschen. Nach ihm

sind die Bestandteile von KCl in lebhafter Bewegung, so daß ihr Zusammenhang in den einzelnen Augenblicken mehr oder minder gelockert ist. Nähern sich nun in einem Augenblicke stärkerer Lockerung zwei Moleküle mit den entgegengesetzten Polen, so werden sich diese vereinen, die zugehörigen frei gewordenen Ionen können sich gleichfalls wieder zu einem Ganzen zusammenfinden oder auch auf benachbarte Moleküle einwirken. Der Austausch der Ionen findet nun in einer unbeeinflussten Lösung gleichmäÙig nach allen Richtungen statt, so daß keine bevorzugt erscheint; liegt dagegen die Lösung in einem Stromkreise, so wird entsprechend der Richtung und GröÙe der elektrischen Kraft der Austausch der Ionen eine Einwirkung erfahren, so daß eine Wanderung derselben in einer bestimmten Richtung — der Stromrichtung — und damit eine Übertragung der Elektrizität eintritt.

Die Theorie von Clausius schaffte sich schnellen Eingang und kann auch heute noch nicht als überwunden gelten. Es ist gegen sie eingewendet worden, daß in konzentrierteren Lösungen die molekulare Leitfähigkeit kleiner ist als in den verdünnteren, trotzdem bei diesen die Moleküle weniger häufig auf Nachbarmoleküle treffen. Dieser Einwurf läßt sich durch die Annahme beseitigen, daß bei stärkeren Konzentrationen die Lockerung der Moleküle eine geringere ist, auch die Bildung von Doppelmolekülen berücksichtigt werden muß. Der Austausch der Ionen hängt außer von der Zahl der Annäherungen an entsprechende Ionen von Nachbarmolekülen von der gröÙeren oder geringeren Kraft ab, mit welcher dieselben an einander haften. Der Umstand, daß dasselbe Salz in Wasser und Alkohol verschieden gut leitet, läßt eine zwanglose Erklärung zu, sobald man voraussetzt, daß die einzelnen Lösungsmittel den Verband der Ionen verschieden stark lockern. Auch den Satz von der unabhängigen Wanderung der Ionen schließt die Theorie ein, wenn man für die in Betracht kommenden Salze in den verdünntesten wässrigen Lösungen annimmt, daß die Ionen gleich stark sich gegenseitig fest halten.

In der jüngsten Zeit ist die Theorie von Clausius gegenüber derjenigen von Svante Arrhenius etwas zurückgetreten. Dieser nimmt an, daß in einer Lösung von KCl ein Teil der Moleküle bereits in die elektrisch geladenen Ionen gänzlich zerfallen ist; für die elektrische Leitung kommen nur die letzteren in Betracht, während die nicht dissocierten Moleküle an derselben in keiner Weise beteiligt sind. Mit Abnahme der Konzentration nimmt der Zerfall zu, so daß bei sehr großer Verdünnung sämtliche Moleküle gespalten sind. Arrhenius wurde zu dieser Hypothese durch Anomalieen geführt, die bei wässrigen Lösungen bezüglich des osmotischen Drucks sich zeigten. Van 't Hoff hatte durch thermo-dynamische Untersuchungen inbezug auf die Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunkterhöhung Ergebnisse erhalten, die unter der Annahme, daß die gelöste Substanz in einer verdünnteren Lösung monomolecular vorhanden ist, mit der Erfahrung gut übereinstimmten, wenn man von den Lösungen der Elektrolyte absah. Bei diesen trat die eigentümliche Erscheinung auf, daß die Interpretation der Beobachtungen den Elektrolyten nur die Hälfte des Molekulargewichts zuwies, was schlechterdings nicht angängig war. Hier setzte nun die oben gegebene Hypothese ein, die durch den Zerfall des Salzes in die Ionen eine gröÙere Zahl von Molekeln lieferte und so die Abweichung der Gefrierpunktserniedrigung aufklärte. Arrhenius hatte in einer früheren Arbeit die Zunahme der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung durch das Auftreten von komplexen Molekeln in den konzentrierteren Lösungen erklärt; er setzte jetzt statt der associierten Moleküle einfache und statt der einfachen dissocierte, der Gang der Leitfähigkeit blieb hierbei unverändert. Der Umstand, daß bei sehr großer Verdünnung, wo die molekulare Leitfähigkeit einen Grenzwert  $\lambda_{\infty}$  erreicht, sämtliche Moleküle dissociert sind, und daß in einer konzentrierteren Lösung die molekulare Leitfähigkeit  $\lambda_v$  der Zahl der dissocierten Moleküle proportional ist, ermöglichte es — die Reibung als gleich vorausgesetzt — durch das Verhältnis  $\frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$  die GröÙe der Dissociation und somit die Zahl der für den osmotischen Druck

in Betracht kommenden kleinsten Teilchen zu bestimmen. Arrhenius (Zeitschr. für phys. Chem. I, 631, 1887) hat diese Zahl sowohl aus der elektrischen Leitfähigkeit wie aus der Gefrierpunkterniedrigung für eine große Zahl von in Wasser gelösten Elektrolyten berechnet und eine recht befriedigende Übereinstimmung gefunden; damit hatte er eine beachtenswerte Stütze für seine Hypothese gewonnen, die in den folgenden Jahren für die Theorie der Lösungen sich fruchtbar erwies.

Bald, nachdem Arrhenius seine Ansicht über das Wesen der Elektrolyse kund gethan hatte, veröffentlichte Ostwald eine Arbeit, in welcher er eine Formel, die das Verhalten teilweise dissociierter Gase darstellt, auf die Lösungen binärer Elektrolyte anwendete. Indem er nach der Dissociationstheorie aus der Leitfähigkeit den Umfang des Zerfalls der Moleküle bestimmte, erhielt er für die Zunahme der molekularen Leitfähigkeit bei steigender Verdünnung den Ausdruck:

$$\frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)V} = K,$$

wo  $K$  eine Konstante ist und  $V$  die Anzahl der Liter bedeutet, die auf ein Grammmolekül kommen.

Die vorstehende Formel fand bei wässerigen Lösungen in einem gewissen Umfange durch die Beobachtungen ihre Bestätigung und wurde deshalb für die Wahrheits der Grundlage, aus der sie durch rein theoretische Schlüsse gewonnen war, für die Richtigkeit der Dissociationstheorie als Beweis herangezogen. Immerhin trifft sie auch für sehr verdünnte Lösungen hier keineswegs allgemein zu. Berechne ich beispielsweise für den binären Elektrolyten KCl nach Kohlrausch die „Konstante“  $K$ , so ergibt sich:

|               |              |              |              |
|---------------|--------------|--------------|--------------|
| $m = 0,001$   | $m = 0,006$  | $m = 0,01$   | $m = 0,05$   |
| $K = 0,04327$ | $K = 0,1146$ | $K = 0,1478$ | $K = 0,3508$ |

Jedenfalls fand die Hypothese von Arrhenius, da sie eine gr  ere Reihe von That-sachen zu ihren Gunsten ins Feld führte, Aufnahme, trotzdem die Vorstellung zunächst befremdlich erschien, da s bei größerer Verdünnung nicht mehr das Salz KCl, sondern seine Ionen K und Cl in der Lösung vorhanden sein sollten.

Die Erörterungen für und gegen bewegten sich anfangs fast ausschließlich auf dem gut ausgearbeiteten Gebiet der wässerigen Lösungen, erst in den letzten Jahren ist eine Reihe beachtenswerter Untersuchungen über andere Lösungsmittel entstanden. Diese scheinen mir, wenn sie auch die schwebende Frage nicht endgültig beantworten, doch zu einzelnen Folgerungen zu führen, die wenig zu Gunsten der Dissociationshypothese sprechen.

Es sei zunächst eine Zusammenstellung folgender Arbeiten gegeben:

Vicentini, Aethylalkohol, Mem. R. Accad. Torino XXXVI, 1884 — Cattaneo, Aethylalkohol, Methylalkohol, Glycerin, Aether und Aceton, Atti R. Accad. Scienze Torino XXVIII, 1893; Rend. R. Accad. Lincei Roma, vol. II, 1893; Atti R. Accad. dei Lincei 1885 — Carrara, Methylalkohol, Gaz. chim. ital. 26 — Holland, Methylalkohol, Wied. Ann. 50, 1893 — Schlamp, Propylalkohol, Zs. f. phys. Chem. 14, 1894 — Lancelot N. Andrews und Carl Ende, Amylalkohol, Zs. f. phys. Chem. 17, 1895 — Dutoit und Aston, verschiedene Lösungsmittel, Compt. Rend. 125, 1897 — Der Verfasser, Aethyl- und Methylalkohol, Wied. 52, 1894.

Außer der elektrischen Leitfähigkeit sind in einzelnen der vorgenannten Arbeiten die Siedepunkterh hungen beobachtet worden, so da s eine Doppelbestimmung der Größe  $i$ , welche der Zahl der für den osmotischen Druck in Betracht kommenden Teilchen proportional ist, analog der Rechnung von Arrhenius für wässerige Lösungen möglich war.

Ich führe folgende Zusammenstellungen auf, in denen  $i_\lambda$  aus der Leitfähigkeit,  $i_s$  aus der Siedepunkterhöhung folgt. Die entsprechenden Konzentrationen sind durch die Moleküllzahl, bezüglich durch den Prozentsatz gekennzeichnet.

1. Aethylalkohol (der Verfasser l. c. p. 253).

| Salz                                                     | Prozentgehalt | $i_s$ | $i_\lambda$ für 18° C. |
|----------------------------------------------------------|---------------|-------|------------------------|
| LiCl . . . . .                                           | 0,90          | 1,35  | 1,32                   |
| KJ . . . . .                                             | 0,78          | 1,29  | 1,49                   |
| KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> . . . . .  | 1,07          | 1,18  | 1,27                   |
| AgNO <sub>3</sub> . . . . .                              | 0,533         | 1,65  | 1,38                   |
| NaJ . . . . .                                            | 2,14          | 1,27  | 1,45                   |
| NaJ . . . . .                                            | 0,68          | 1,51  | 1,56                   |
| NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> . . . . . | 0,97          | 1,01  | 1,24                   |

2. Methylalkohol (Woelfer, Wied. Ann. 57, p. 106, 1896).

| Salz                                                     | Prozentgehalt | $i_s$ | $i_\lambda$ für 18° C. |
|----------------------------------------------------------|---------------|-------|------------------------|
| LiCl . . . . .                                           | 0,45          | 1,63  | 1,57                   |
| KJ . . . . .                                             | 0,36          | 1,61  | 1,79                   |
| NaJ . . . . .                                            | 0,44          | 1,87  | 1,74                   |
| KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> . . . . .  | 0,48          | 1,48  | 1,63                   |
| NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> . . . . . | 0,40          | 1,49  | 1,63                   |

3. Propylalkohol (Schlamp, l. c., p. 284).

| Salz                                                      | Grammmolekül<br>in 1 Liter | $i_s$ | $i_\lambda$ für 15° C. |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------|-------|------------------------|
| LiCl . . . . .                                            | $\frac{1}{36}$             | 1,18  | 1,44                   |
| NaJ . . . . .                                             | $\frac{1}{6}$              | 1,04  | 1,34                   |
| C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Li . . . . . | $\frac{1}{8}$              | 0,55  | 1,17                   |

4. Amylalkohol (vom Verfasser berechnet nach Lanncelot . . l. c., p. 141).

| Salz           | Grammmolekül<br>in 1 Liter | $i_s$ | $i_\lambda$ für 25° C. |
|----------------|----------------------------|-------|------------------------|
| LiCl . . . . . | 1                          | 0,61  | 1,06                   |
| „ . . . . .    | 0,5                        | 0,75  | 1,11                   |
| „ . . . . .    | 0,25                       | 1,06  | 1,12                   |
| „ . . . . .    | 0,125                      | 1,06  | 1,13                   |

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die Übereinstimmung zwischen den Werten von  $i$ , auf Grund deren die Dissociationstheorie sich für die wässerigen Lösungen Eingang verschaffte, bei den vorliegenden Lösungsmitteln nicht besteht.

Wenn auch zuzugeben ist, daß der Aktivitätskoeffizient  $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$  sich mit der Temperatur ändert, da der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit für konzentrierte und verdünnte Lösungen verschieden ist, so liegen doch eine Reihe von Abweichungen vor, die sich hieraus nicht erklären lassen.

Betrachten wir die propylalkoholischen Lösungen, bei denen ich die Salicylsäure, die sich fast als Nichtleiter erweist, fortgelassen habe, so kann ich dem Urteile von Schlamp, welcher bei LiCl die Übereinstimmung für genügend hält, nicht zustimmen. Der Aktivitätskoeffizient 0,44 müßte auf 0,18 fallen, d. h. die elektrische Leitfähigkeit müßte, falls  $\lambda_\infty$  festgehalten wird, auf die Hälfte ihres Werts für die betreffende Konzentration herabgehen. Bei Jodnatrium ist  $i_s = 1,04$ , also normal, d. h. die Dissociation gleich 0; sonach müßte auch die

elektrische Leitfähigkeit gleich 0 sein, dieselbe weist jedoch einen beträchtlichen Wert auf, der sich sicher wesentlich steigern wird, wenn die Temperatur der Lösung auf die des Siedens gebracht wird: an dieser Thatsache ändert die Erörterung der Frage, ob der Aktivitätskoeffizient etwas kleiner wird, nichts. Ganz ebenso liegt die Sache bei essigsaurem Natron in Äthylalkohol. Eine eigentümliche Erscheinung tritt bei Chlorlithium in Amylalkohol und salicylsaurem Lithium in Propylalkohol auf; bei beiden liegt  $i_s$  unter 1, während die Leitfähigkeit durchaus meßbare Werte aufweist. Da hier nicht einmal der normale Wert (1) erreicht wird, so sieht man sich zu der Annahme genötigt, daß Associationen von Molekülen in den Lösungen vorhanden sind. Eine solche Voraussetzung würde in irgend einer Modification zum Teil auch die übrigen Differenzen zwischen  $i_s$  und  $i_\lambda$  erklären, allerdings nicht alle. Bei vier Lösungen in Äthyl- und Methylalkohol ist das sich aus der Siedepunktserhöhung ergebende  $i$  größer als das aus der Leitfähigkeit folgende, Doppel-moleküle würden aber nur das umgekehrte Verhältnis erklären. Für  $\text{AgNO}_3$  in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  ist  $i_s = 1,65$ ,  $i_\lambda = 1,38$ ; die letzte Zahl ist auf Grund der Anschauung berechnet, daß einfache und dissocierte Moleküle sich in der Lösung befinden, die Zahl der für den osmotischen Druck in Betracht kommenden kleinsten Teilchen könnte also nur durch einen weiteren Zerfall der einfachen Moleküle vermehrt werden, was ohne Änderung der Leitfähigkeit nicht möglich ist: sonach liegt, falls man die Beobachtung als richtig anerkennt, eine nicht zu erklärende Erscheinung vor.

Die Siedepunktserhöhungen fordern teilweise — ein genügend weit reichender Meßfehler ist hier ausgeschlossen — unbedingt Molekülkomplexe, die Elektrizitätsleitung verlangt nach der Dissociationshypothese freie Ionen, dazwischen liegen die einfachen Moleküle. Daher müßte dieselbe Lösung ein Salz in drei verschiedenen molekularen Modifikationen enthalten, eine Auffassung, die mir nicht allzu glücklich erscheint.

Bezüglich des „Verdünnungsgesetzes“ von Ostwald habe ich an anderer Stelle (l. c. p. 350) gezeigt, daß dasselbe für die Lösungen in Äthyl-, Methyl- und Propylalkohol bei keinem der dort untersuchten Salze auch nur annähernd den Beobachtungen entspricht. Ähnliches gilt für Lösungen von  $\text{LiCl}$  in Amylalkohol, für welche ich die folgende Zusammenstellung gebe:

$\text{LiCl}$  in Amylalkohol (berechnet nach Lancelot . . . l. c. p. 141).

| Zahl der Liter<br>auf ein Grammolekül | $\lambda \cdot 10^8$ bei $25^\circ \text{C}$ . | $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ | $K$     |
|---------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------|
| 16                                    | 6,9                                            | 0,144                                       | 0,00151 |
| 1 024                                 | 28,7                                           | 0,599                                       | 0,00087 |
| 2 048                                 | 35,0                                           | 0,731                                       | 0,00097 |
| 4 096                                 | 40,4                                           | 0,844                                       | 0,00111 |

Die Dissociationstheorie führt also bei den genannten Lösungsmitteln in dieser Anwendung zu einer Forderung, die den Ergebnissen des Versuchs widerspricht.

Fassen wir ferner im allgemeinen das Verhalten der Elektrolyte ins Auge, so setzt die molekulare Leitfähigkeit mit kleinen Werten ein, um mit wachsender Verdünnung meist anzusteigen und sich schließlich einem Endwerte zu nähern; diese Annäherung an den Endwert ist in der Mehrzahl der genügend weit verfolgten Lösungen scharf gezeichnet, so daß er selbst ebenso genau wie bei den wässrigen Lösungen ermittelt werden kann. Doch liegt derselbe bei den letzteren meist erheblich höher, er ist 3, 6, 12 mal, ja — gegenüber den ätherischen Lösungen — 100 mal so groß.

Wo ist nun die Ursache für diesen Unterschied zu suchen? Folgen wir der Dissociationshypothese, so haben wir für die sehr große Verdünnung, in welcher der Grenzwert erreicht wird, anzunehmen, daß sämtliche Moleküle dissociert sind; die wässrige Lösung bietet hierin dasselbe Bild wie eine solche in Äthyl- oder Propylalkohol. Der Unterschied in

der Leitfähigkeit kann demnach nur seinen Grund in der Beweglichkeit der Ionen auf ihrer Bahn durch das Lösungsmittel, also in der größeren oder geringeren Reibung, die sie an dem letzteren zu überwinden haben, zu suchen sein.

Nun ist die innere Reibung des Wassers bei 18° ungefähr doppelt so groß als diejenige des Methylalkohols, während die Endleitfähigkeit der fünf von mir in dem letzteren untersuchten Elektrolyte nur 0,7 beträgt, wenn man diejenige in Wasser gleich 1 setzt: es müßten also die Ionen im Methylalkohol trotz der weit geringeren inneren Reibung desselben auf eine wesentlich größere Hinderung ihrer Fortbewegung stoßen. — Die Reibung des Äthylalkohols ist von derjenigen des Wassers nicht erheblich verschieden, dagegen übertrifft die Leitfähigkeit in dem letzteren ungefähr dreimal diejenige in Äthylalkohol bei den sieben von mir untersuchten einwertigen Salzen. Die beiden zweiwertigen Verbindungen  $\frac{1}{2}$  (CaCl<sub>2</sub>) und  $\frac{1}{2}$  (CaN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) zeigen ein ganz besonderes Verhalten, auf das ich bereits früher hingewiesen habe. Stellt man die molekularen Leitfähigkeiten der genannten Salze graphisch dar, indem man z. B.  $\log m$  als Abscisse und  $2\lambda \cdot 10^6$  als Ordinate abträgt, so nähern sich die beiden Kurven nicht einem Endwerte und zeigen einen ausgeprägten, gleichliegenden Wendepunkt. Ermittelt man für diesen die molekulare Leitfähigkeit, so ist dieselbe halb so groß als der Wert, welcher sich ergeben würde, wenn die beiden Verbindungen in entsprechender Weise wie die einwertigen Salze einen Endwert erreichten.

Es setzen also die beiden Verbindungen des Ca vorübergehend zu einer Annäherung an einen Grenzwert an — und zwar da, wo die molekulare Leitfähigkeit die Hälfte des zu erwartenden Endwertes ausmacht. Im Sinne der Dissociationstheorie würde also der Zerfall der Moleküle zunächst mit der Verdünnung stark fortschreiten, um beim Wendepunkte mehr oder minder einzuhalten und dann jenseits desselben von neuem wieder lebhafter zu beginnen. Lassen wir dagegen Molekülkomplexe in diesen Lösungen zu — zu solchen Zusammenlagerungen ist, wie wir oben sahen, auch die Dissociationstheorie in einer Reihe von Fällen genötigt, — so wäre es möglich, in den konzentrierten Lösungen größere Associationen anzunehmen; bis zum Wendepunkt würde der Zerfall in Doppelmoleküle beendet sein und von diesem ab die Auflösung in einfache Moleküle beginnen. Ich setze hierbei voraus, daß auch assoziierte Moleküle einen Austausch von Ionen gestatten, wobei ich auf die Erklärung Hittorfs betreffend die Wanderung des Cadmiumsalzes CdJ<sub>2</sub> verweise. Zu der Annahme von Salzteilchen in äthylalkoholischer Lösung, die mehr als zwei Moleküle enthalten, sind wir genötigt, wenn wir für die wässrigen Lösungen CaCl<sub>2</sub> nur einfache Moleküle und keinen Zerfall in Ionen zulassen. Nach Raoult und Woelfer ist für CaCl<sub>2</sub>:

$$m = 1, \text{ Wasser, Gefrierpunkt} \qquad m = 0,1, \text{ Äthylalkohol, Siedepunkt}$$

$$\frac{M}{M^1} = 2,7$$

$$\frac{M}{M^1} = 1,1.$$

Für  $m = 0,1$  erhöht sich der Wert 2,7 noch, wir müssen also in einer äthylalkoholischen Lösung gleicher Konzentration weniger als die Hälfte der Moleküle annehmen, um den Wert des osmotischen Drucks zu erklären.

Die molekulare Leitfähigkeit von Chlorlithium, Jodnatrium, salicylsaurem Lithium und Chlorcalcium erreicht in Propylalkohol (Schlamp l. c. p. 282) einen Grenzwert; dieser ist bei den einwertigen Salzen ungefähr 6 mal, bei CaCl<sub>2</sub> dagegen 12 mal so klein als der entsprechende Wert in wässriger Lösung. Nach der Auffassung der Dissociationstheorie würden daher die Ionen der drei zuerst genannten Elektrolyte eine 6 mal so große, dagegen die Ionen des CaCl<sub>2</sub> eine 12 mal so große Reibung als in Wasser zu überwinden haben. Setzen wir dagegen voraus, daß Chlorcalcium in propylalkoholischer Lösung überhaupt nicht mehr in einfache Moleküle zerfällt, sondern mit Doppelmolekülen dem Grenzwert sich nähert, so wird es hierdurch erklärlich, weshalb dieser ungefähr halb so groß ist als derjenige, der entsprechend dem Verhalten der einwertigen Verbindungen zu erwarten wäre.

Betrachten wir weiterhin  $\text{PtCl}_4$  in äthylalkoholischer und wässriger Lösung. Cattaneo giebt — Atti della Accad. dei Lincei, sem. 2, 1895 p. 76 — folgende Beobachtungsreihe:

| in Äthylalkohol         |           | in Wasser |           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
| $m$                     | $\lambda$ | $m$       | $\lambda$ |
| Garmmolekül<br>im Liter |           |           |           |
| 0,01003                 | 80,6      |           |           |
| 0,00740                 | 87,0      | 0,001     | 1550      |
| 0,00279                 | 108,0     |           |           |
| 0,00109                 | 119,0     |           |           |

Leitfähigkeit des Alkohols  $0,00362 \cdot 10^{-8}$ .

Das vorstehende Ergebnis erscheint einwandfrei, da die Leitfähigkeit des verwendeten Alkohols genügend klein ist — einzelne der früheren Arbeiten leiden daran, daß das Lösungsmittel nicht ausreichend von Wasser befreit ist. Die molekulare Leitfähigkeit des Platinchlorids — ähnlich liegt die Sache bei  $\text{AuCl}_3$  — nähert sich also deutlich einem Grenzwerte, der von Cattaneo gleich 130,6 berechnet wird. Vergleichen wir damit die in wässriger Lösung für  $m = 0,001$  erhaltene Zahl 1550, so zeigt sich, daß die in Äthylalkohol erhaltene Endleitfähigkeit mindestens 12mal so klein ist als die für Wasser gültige. Im Sinne der Dissociationstheorie würde, da ja die Annäherung an den Grenzwert in sehr großer Verdünnung den Zerfall sämtlicher Moleküle bedingt, zu folgern sein, daß die Bewegungshindernisse für die Ionen  $\text{PtCl}_4$  in Äthylalkohol 12mal so groß seien als in Wasser. Wir hatten für die einwertigen Salze beim Vergleich der Ionenreibung in den beiden Lösungsmitteln das Verhältnis 1:3 setzen müssen und wären somit zu der Annahme genötigt, daß die Ionen von  $\text{PtCl}_4$  in Äthylalkohol eine 4mal so große Reibung zu überwinden haben als die Ionen z. B. von  $\text{AgNO}_3$ , wenn wir die Werte für die Reibung der Ionen beider Salze in Wasser einander gleichsetzen.

Noch weniger faßlich liegt die Sache bei den ätherischen Lösungen, welche sich teilweise auch erkennbar einem Endwerte nähern. Derselbe ist mehrere hundert Male so klein als der entsprechende Wert in Wasser, während die innere Reibung des letzteren ungefähr 4mal so groß als die des Äthyläthers ist.

Sonach bietet die elektrische Leitung der Elektrolyte in den verschiedenen Lösungsmitteln eine Reihe von Erscheinungen dar, die mir nicht zu Gunsten der Dissociationshypothese zu sprechen scheinen; gerade der Stützpunkt, der ihr erstes Auftreten rechtfertigte, die Übereinstimmung der  $i$ -Werte, kommt für die einzelnen Alkohole in Wegfall, auch sonstige Folgerungen führen zu Widersprüchen oder unwahrscheinlichen Annahmen.

Im letzten Jahre hat Holland Crompton (Journ. of the Chem. Soc. 71/72 p. 925, 1897) eine Arbeit veröffentlicht, in welcher er die Association der Moleküle des Lösungsmittels berücksichtigt. Er kommt abweichend von Van't Hoff zu dem Schlufs, daß der osmotische Druck durch den Ausdruck wiederzugeben sei:

$$P = \text{Const.} \frac{x}{x_1 \cdot a}$$

wo  $x$  der Associationsfaktor des Lösungsmittels,  $x_1$  der der gelösten Substanz und  $a$  der des Dampfes ist. „Normalen“ osmotischen Druck würden hiernach solche Stoffe zeigen, deren Moleküle ebenso stark polymerisiert sind wie z. B. die des Wassers, wenn  $a$  bei diesem vernachlässigt wird. Für die Elektrolyte würde in wässriger Lösung ein monomolekularer Zustand, kein Zerfall in Ionen zu fordern sein. Holland Crompton sagt: Exceptions to van 't Hoff's formula, for the molecular reduction of the freezing point, appear therefore whenever association of either dissolved substance or solvent takes place, and the hypothesis of electrolytic dissociation

is not only unnecessary in explanation of these exceptions, but inconsistent with what is now known of the nature of liquids.

In engem Zusammenhange mit der Erörterung, in welcher Weise eine Lösung die Elektrizität übermitteln, ob im Sinne von Clausius oder von Arrhenius, steht die Frage nach dem Einfluß des Lösungsmittels auf die Leitfähigkeit eines Salzes. Die Versuche, denselben durch sonstige physikalische Konstanten zu ergründen, haben bisher noch keinen rechten Erfolg gehabt.

Gegen einen Satz, den ich an anderer Stelle ausgesprochen habe, daß nämlich mit wachsendem Molekulargewicht des Lösungsmittels die ionisierende Kraft desselben abnimmt, wendet sich Cattaneo in der zuletzt citierten Abhandlung mit folgender Zusammenstellung von Endleitfähigkeiten, die zum Teil auf Versuchen von Carrara beruht — „per convincerci che l'ipotesi del Voellmer non è del tutto giustificata —“:

| Lösungsmittel           | Molekulargewicht | KJ   | NaCl | NH <sub>4</sub> Cl | ZnCl <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> | AuCl <sub>3</sub> | PtCl <sub>4</sub> | HgJ <sub>2</sub> |
|-------------------------|------------------|------|------|--------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Glycerin . . . . .      | 92               | 4,4  | 4,7  | 5,3                | 2,9               | 11,5                            |                   |                   |                  |
| Amylalkohol . . . . .   | 88               |      |      |                    |                   |                                 |                   |                   | 1,6              |
| Äthyläther . . . . .    | 74               |      |      |                    |                   |                                 | 9,6               | 0,31              | 0,08             |
| Essigsäure . . . . .    | 60               |      |      |                    |                   |                                 |                   |                   | 0,17             |
| Aceton . . . . .        | 58               |      |      |                    |                   |                                 |                   |                   | 3,3              |
| Äthylalkohol . . . . .  | 46               | 410  | 315  | 170                | 6,4               | 190                             | 294               | 119               | 1,0              |
| Mythylalkohol . . . . . | 32               |      |      |                    |                   |                                 |                   |                   | 3,0              |
| Wasser . . . . .        | 18               | 1200 | 1010 | 1190               | 990               | 3400                            | 3430              | 1550              |                  |

In der Reihe von HgJ<sub>2</sub> springt der Wert für Amylalkohol und der für Aceton heraus. Der erstere ist durch Lösung in einem Alkohol gewonnen, dessen Leitfähigkeit gleich  $0,0333 \cdot 10^{-8}$  angegeben ist. Lancelot N. Andrews (l. c. p. 137) giebt für besonders gut gereinigten Amylalkohol als Widerstand für 1 cmm bei 25°  $4,524 \cdot 10^7$  Ohm an. Quecksilber besitzt für 1 cmm bei 0° den Widerstand von  $\frac{1}{10^3 \cdot 1,063}$  Ohm. Demnach würde die spezi-

fische Leitfähigkeit sein  $\frac{1}{10^3 \cdot 1,06} : (4,524 \cdot 10^7) = 0,2 \cdot 10^{-10}$ , also wesentlich kleiner als die oben angegebene Zahl. Hat also der von Cattaneo benutzte Alkohol noch recht merkbare Mengen Wasser enthalten, was der Leitfähigkeit nach wahrscheinlich ist, so ist der für die Leitfähigkeit von HgJ<sub>2</sub> gegebene Wert zu groß. Bei der Zahl für Aceton ist zu berücksichtigen, daß die innere Reibung sehr klein ist, ungefähr nur den dritten Teil von derjenigen des Wassers ausmacht.

Von verschiedenen Seiten ist auf den Parallelismus hingewiesen, der an einzelnen Stellen zwischen der ionisierenden Kraft des Lösungsmittels und der Dielektritätskonstante desselben auftritt. Ein gewisser Zusammenhang liegt vor, wie besonders ein Vergleich der einzelnen Alkohole mit dem Wasser lehrt, doch ist die Abhängigkeit der beiden Größen von einander nicht derart, daß sie ein quantitativ sicheres Gepräge erhalten könnte.

Schließlich sei noch eine Ansicht vermerkt, welche die Wirkung eines Lösungsmittels in elektrolytischem Sinne davon abhängig macht, daß die Moleküle desselben sich in einem polymeren Zustande befinden. Dutoit et Aston (l. c.) haben die Leitfähigkeit einzelner Salze in Propionitril, Aceton, Methyläthylketon und Methylpropylketon untersucht und ziemlich hohe Werte für dieselbe gefunden. Sie kommen zu dem Schluss: „qu'il existe bien une relation générale entre la polymérisation du dissolvant et son pouvoir dissociant“.

Das zur Zeit vorhandene Material, welches zur Beurteilung der Elektrizitätsübermittlung in Lösungen herangezogen werden kann, ist besonders gut ausgearbeitet auf dem Gebiete der wässerigen Lösungen; zur Klärung der schwebenden Fragen erscheint es wünschenswert, die Untersuchungen bezüglich der Leitfähigkeit in den übrigen Lösungsmitteln noch weiter auszudehnen. Einen kleinen Beitrag hierzu soll die folgende Arbeit geben, die angestellten Versuche sollen einen Einblick gewähren, wie Essigsäure als Lösungsmittel auf einen Elektrolyten wirkt. Als Elektrolyt wurde essigsaures Kali gewählt; ein essigsaures Salz erschien geboten, da sonst eine zersetzende chemische Einwirkung der Essigsäure auf das betreffende Salz nicht ausgeschlossen war. Den Ermittlungen der elektrischen Leitfähigkeit des essigsauren Kalis in möglichst konzentrierter Essigsäure schloßen sich einige Bestimmungen über Lösungen des Salzes in einer Essigsäure von etwas mehr Wassergehalt an; ferner sind einzelne Versuche beigelegt über den Einfluß geringer Mengen Wassers auf die Leitfähigkeit der reinen Essigsäure.

### Lösungsmittel.

Die Essigsäure wurde als Eisessig in möglichst konzentriertem Zustande von Kahlbaum in Berlin bezogen, zeigte jedoch eine zu hohe Leitfähigkeit; ich liefs sie deshalb nochmals ausfrieren, ihre Leitfähigkeit wurde hierdurch wesentlich kleiner, sie betrug:

$$\lambda = 0,00217 \text{ für die Temperatur } T = 19,4^{\circ} \text{ C.}$$

$$\lambda = 0,00308 \text{ „ „ „ } T = 32,0^{\circ} \text{ C.}$$

$$\lambda = 0,00235 \text{ „ „ „ } T = 22,0^{\circ} \text{ C.}$$

Für  $T = 20^{\circ}$  berechnet sich hieraus  $\lambda = 0,00221$ .

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß sämtliche Zahlen, soweit sie Leitfähigkeiten und Widerstandskapazitäten betreffen, mit  $10^{-8}$  zu multiplizieren sind, wenn sie auf Quecksilber von  $0^{\circ}$  bezogen werden sollen.

Beim Stehen in dem Aufbewahrungsgefäße nahm die Leitfähigkeit der Säure etwas ab, nach ungefähr 8 Tagen wurde festgestellt:

$$T = 20^{\circ} \quad \lambda = 0,00213.$$

Es liegt also hier eine ähnliche Erscheinung vor, wie sie von Kohlrausch — Wied. Ann. Bd. 26, p. 170, 1885 — für Wasser, von mir selbst für Äthyl- und Methylalkohol beobachtet worden ist.

Eine vergleichende Zusammenstellung der Leitfähigkeiten der Lösungsmittel unmittelbar nach ihrer Herstellung und einige Zeit später giebt Folgendes:

Wasser, Beobachtungstemperatur ( $18^{\circ}$ ).

|         |        |        |        |
|---------|--------|--------|--------|
| anfangs | 0,0144 | 0,0121 | 0,0101 |
| später  | 0,0117 | 0,0092 | 0,0099 |

Äthylalkohol, Beobachtungstemperatur  $18^{\circ}$ .

|         |         |         |
|---------|---------|---------|
| anfangs | 0,00127 | 0,00151 |
| später  | 0,00091 | 0,00115 |

Methylalkohol, Beobachtungstemperatur  $18^{\circ}$ .

|         |        |        |
|---------|--------|--------|
| anfangs | 0,0157 | 0,0108 |
| später  | 0,0093 | 0,0088 |