

III.

Zur Dissociationstheorie der Lösungen.

Von **Anton Schlamp.**

(Hierzu 1 Tafel.)

Bezeichnet man das Formelgewicht eines Elektrolyten mit M , das aus Versuchen über osmotischen Druck oder Gefrierpunktserniedrigung oder Dampfdruckverminderung bezw. Siedepunkterhöhung ermittelte Molekulargewicht mit M_0 , so ist $\frac{M}{M_0} = i$, wo i das Verhältniss der in Lösung befindlichen Moleküle zu den nach der Formel voranzusetzenden Molekülen angibt ¹⁾.

Bezeichnet man andererseits den Dissociationsgrad d. h. das Verhältniss zwischen der Anzahl der aktiven und der Summe der aktiven und inaktiven Moleküle mit α , die molekulare Leitfähigkeit bei einer bestimmten Verdünnung mit μ , den Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit mit μ_∞ . so ist $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$ und $i = 1 + \alpha (k - 1)$ oder $1 + \frac{\mu}{\mu_\infty} (k - 1)$ ²⁾.

k bedeutet die Zahl der Teilmoleküle, in die jedes Molekül zerfällt. Für eine wässrige KCl-Lösung ist $k = 2$, indem man annimmt, dass in wässriger Lösung der grösste Teil der Moleküle in die Ionen K und Cl gespalten ist.

i ist eine Zahl, welche in der Regel grösser ist als 1.

Für eine Lösung von KCl in Wasser ist i nahezu 2.

¹⁾ Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, S. 143 u. ff., S. 276 u. ff.

²⁾ Recherches sur la conductibilité Galvanique des Electrolytes Stockholm 1884: Zeitschrift für physikalische Chemie Band I, S. 631.

Nach der Dissociationshypothese muss man für i stets denselben Wert erhalten, gleichgültig nach welcher Methode man dasselbe bestimmt. Für wässrige Lösungen ist diese Behauptung durch zahlreiche Versuche geprüft und es hat sich gezeigt, dass in der That der Wert von i in erster Linie nur abhängt von der Natur des verwendeten Elektrolyten, in geringerem Maasse von der Konzentration und der Temperatur. Dagegen ist die Frage noch wenig bearbeitet [soviel ich weiss nur von Völlmer ¹⁾]: wie stimmen die nach den verschiedenen Methoden speziell aus Gefrierpunkterniedrigungen oder Siedepunktserhöhungen einerseits und aus Bestimmungen über die Leitfähigkeit andererseits gewonnenen Werte von i miteinander überein, wenn man das Wasser durch ein anderes Lösungsmittel ersetzt. Ich theile im folgenden ersten Teile die Resultate einiger Versuche mit, bei welchen Wasser als Lösungsmittel benutzt wurde, im zweiten Teile Versuche, die mit Propylalkohol als Lösungsmittel ausgeführt worden sind.

1. Teil.

Versuche mit wässrigen Lösungen.

Bezeichnet man mit T_0 den Siedepunkt des Lösungsmittels, mit T_1 die Siedetemperatur der Lösung nach absoluter Temperaturskala gemessen, mit W die latente Verdampfungswärme für 1 g Lösungsmittel, mit p den Procentgehalt, so findet man für das Molekulargewicht den Wert

$$M = \frac{0,02 T^2_0}{W} \cdot \frac{p}{T_1 - T_0} \text{ } ^2).$$

¹⁾ Völlmer, Inaugural-Dissertation. Halle a. d. S. 1892.

²⁾ Wiedemann-Ebert, phys. Praktikum S. 176 u. 177.

$\frac{0.02 T^2_0}{W}$ ist für jedes Lösungsmittel eine Konstante.

Dieselbe hat für Wasser den Wert 5,2. Der Siedepunkt des Wassers wird dabei 100° gesetzt, die latente Verdampfungswärme nach Régnault 536,35 cal.¹⁾ Streng genommen ändert sich die Konstante etwas mit dem Barometerstande, aber in Anbetracht der Fehler, die der Methode anhaften, kann man diese Aenderung ganz ausser Acht lassen. Die Versuche wurden ausgeführt mit dem Beckmann'schen Siedeapparat²⁾. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

1. LiCl. Formelgewicht $M = 42,5$.

g Lösungsmittel	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Beobachtete Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht M_w	Procentige Abweichung vom Formelgewicht	$i = \frac{M}{M_w}$
36,74	0,4156	1,132	0,225°	26,14	38,5	1,63
..	0,6609	1,799	0,375°	24,94	41,3	1,70
..	0,9597	2,61	0,549°	24,74	41,8	1,72
..	1,3022	3,54	0,760°	24,25	42,9	1,753
..	1,6074	4,38	0,955°	23,82	43,95	1,784
..	1,9016	5,18	1,146°	23,49	44,7	1,81
..	2,1772	5,93	1,328°	23,20	45,4	1,83
..	2,4655	6,71	1,550°	22,51	47,6	1,89

2. NaJ. Formelgewicht 150.

38,78	1,1560	2,98	0,19	81,58	45,6	1,84
..	2,4759	6,384	0,412	80,57	46,3	1,86
..	4,5017	11,61	0,780	77,39	48,4	1,94
..	6,2746	16,18	1,128	74,56	50,3	2,01
..	7,764	20,02	1,436	72,05	51,97	2,08
..	9,2212	23,8	1,750	70,66	52,89	2,12

¹⁾ Beckmann, Zeitschrift für phys. Chemie. Band VI, S. 459.

²⁾ Beckmann, Zeitschrift für phys. Chemie, Band VIII, S. 223.

3. $C_6H_4OHCOOLi$. Formelgewicht 144.

(1) (2)

g Lösungs- mittel	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungs- mittel	Beob- achtete Er- höhung	Gefunde- nes Mole- kular- gewicht M_0	Procent- ige Ab- weichung vom Formel- gewicht	$i = \frac{M}{M_0}$
36,34	0,6146	1,69	0,129	68,18	52,64	2,11
"	1,2613	3,47	0,232	77,78	45,97	1,85
"	2,2459	6,18	0,389	82,62	42,63	1,74
"	3,4396	9,47	0,589	83,56	41,95	1,72
"	4,7438	13,05	0,799	84,96	40,97	1,695
"	5,5285	15,21	0,923	85,71	40,49	1,68
"	6,6733	18,36	1,104	86,49	39,93	1,67

4. NaBr. Formelgewicht 103.

43,24	0,5823	1,35	0,12	58,36	43,34	1,765
"	1,8578	4,296	0,388	57,58	44,10	1,79
"	3,3243	7,688	0,710	56,31	45,33	1,83
"	4,7815	11,058	1,048	54,87	46,73	1,877
"	5,70	13,19	1,272	53,89	47,68	1,91
"	6,8156	15,76	1,565	52,37	49,16	1,967

5. $C_6H_4OH-COONa$. Formelgewicht 160.

(1) (2)

41,25	0,4867	1,1799	0,065	94,39	41,1	1,695
"	1,1734	2,845	0,167	88,57	44,64	1,81
"	1,9193	4,653	0,26	93,06	41,84	1,72
"	2,8016	6,792	0,38	92,94	41,91	1,722
"	4,4874	10,88	0,61	92,74	42,04	1,73
"	5,3580	12,99	0,74	91,27	42,96	1,753

6. $CaCl_2$. Formelgewicht 111.

43,16	0,2526	0,585	0,091	33,44	69,87	3,32
"	1,038	2,405	0,302	41,41	62,70	2,68
"	2,445	5,67	0,718	41,03	63,04	2,71
"	3,3684	7,80	1,012	40,13	63,85	2,77
"	4,1571	9,63	1,295	38,68	65,15	2,87
"	4,6913	10,87	1,49	37,94	65,82	2,93

7. KJ. Formelgewicht 166.

g Lösungs- mittel	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungs- mittel	Beob- achtete Er- höhung	Gefunde- nes Mole- kular- gewicht M_w	Procen- tige Ab- weichung vom Formel- gewicht	$i = M_w$
41,02	0,5907	1,44	0,101	74,14	55,34	2,24
..	1,7706	4,32	0,256	87,67	47,19	1,894
..	3,2200	7,85	0,466	87,59	47,23	1,895
..	4,6017	11,22	0,656	88,92	46,43	1,87
..	6,3961	15,59	0,911	89,01	46,38	1,87
..	7,4647	18,20	1,076	87,94	47,02	1,89

8. CH_3COONa . Formelgewicht 82.

35,49	1,0311	2,91	0,317	47,66	41,88	1,72
..	1,7382	4,897	0,545	46,72	43,02	1,76
..	2,2658	6,384	0,725	45,79	44,16	1,79
..	3,0466	8,584	1,005	44,42	45,83	1,85
..	3,8749	10,92	1,315	43,17	47,35	1,90
..	4,4055	12,41	1,518	42,52	48,15	1,93

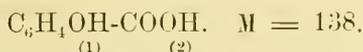
9. CH_3COONa ¹⁾. Formelgewicht 82.

44,72	0,4532	1,01	0,115	45,7	44,3	1,794
..	0,9324	2,08	0,230	47,0	42,7	1,745
..	1,8719	4,19	0,457	47,7	41,8	1,719
..	2,8284	6,32	0,712	46,2	43,7	1,775
..	4,7828	10,69	1,250	44,5	45,7	1,843
..	6,8989	15,43	1,87	42,9	47,7	1,911

Unter Nr. 9 sind zum Vergleiche noch die Werte von Prof. Beckmann mitgeteilt worden. Die Versuche zeigen, dass bei den untersuchten Elektrolyten der grösste Teil der Moleküle in Ionen gespalten ist; denn die Werte für i kommen der Zahl 2 bzw. 3 bei CaCl_2 nahe. Das Molekulargewicht sinkt mit steigender Konzentration. Ausnahmen bilden das salicylsaure Lithium, bei welchem das Molekulargewicht mit steigender Konzentration steigt, und Jodkalium, bei welchem die Werte mit Ausnahme des ersten konstant sind.

¹⁾ Beckmann. Zeitschrift für phys. Chemie Band VI, S. 460.

Ausser den angegebenen Elektrolyten habe ich auch noch Salicylsäure in bezug auf ihr Verhalten in wässriger Lösung untersucht.



Procent- gehalt	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-COOH. } M = 138.$		Procentige Abweichung von M	$i = \frac{M}{M_w}$
	(1) Beobachtete Erhöhung	(2) M_w		
2,991	0,08	194,4	41,82	0,71
2,34	0,065	187,2	35,65	0,74
4,97	0,148	174,5	26,45	0,791
6,53	0,169	200,83	45,53	0,687

Die Werte für M_w liegen beträchtlich über dem normalen Wert 138. Eine Dissociation scheint demnach bei den angegebenen Konzentrationen nicht vorhanden zu sein. Vielleicht ist die Erhöhung des Molekulargewichts darauf zurückzuführen, dass ein Teil der einfachen Moleküle sich zu komplizierteren Molekülen zusammenlagert. Möglich ist aber auch eine Hydratisierung, die ja bei Säuren häufig zu beobachten ist. Lassen wir diese Möglichkeiten ganz beiseite, so ergibt die folgende Rechnung, dass es sich dann nur um eine geringe Dissociation handeln kann.

Für jeden binären Elektrolyten besteht nach Ostwald¹⁾ die Gleichung

$$\frac{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu_\nu)}{\mu_\nu^2} \cdot \nu = c.$$

μ_∞ bedeutet den Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit.

μ_ν die molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung ν .

ν die Verdünnung.

c eine Konstante.

Wird $\frac{\mu_\nu}{\mu_\infty} = m$ gesetzt, so erhält man $\frac{1-m}{m^2} \cdot \nu = c$ oder $= 2\gamma$ einer neuen Konstanten. Die Bedeutung von γ

¹⁾ Zeitschrift für phys. Chemie Band II, Heft 5, S. 277. — Grundriss der allgemeinen Chemie S. 367 von Ostwald.

erkennt man leicht, wenn für $m = \frac{1}{2}$ gesetzt wird, d. h. wenn der Elektrolyt als zur Hälfte dissociiert angenommen wird. $\nu = \gamma \cdot \gamma$ ist also diejenige Verdünnung, bei welcher der Elektrolyt zur Hälfte dissociiert ist. Für Salicylsäure berechnet man nach Ostwalds Bestimmungen ¹⁾

$$\gamma = \frac{1}{0,00204} = 490,2,$$

was einem Procentgehalt von 0,028 ungefähr entspricht. Bei meinen Versuchen betrug der Procentgehalt 2,99; 2,34; 4,97; 6,53; ν war also bedeutend kleiner, demnach auch m . Für den Procentgehalt 2,99 abgerundet auf 3, lautet die Gleichung

$$\frac{1 - m}{m^2} \cdot 5 = \frac{1}{0,00102}.$$

Wird dieselbe nach m aufgelöst, so findet man für $m = 0,069$. Eine Dissociation von 6,9 % wird sich aber schwerlich nach der Siedemethode erkennen lassen.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Werte von i , die nach verschiedenen Methoden gefunden worden sind.

i_1 bedeutet Beobachtungen nach der Gefriermethode von Raoult und Arrhenius ²⁾.

i_2 enthält die Werte aus Dampfspannungserniedrigungen von Tammann ³⁾ beobachtet.

i_3 aus den im Vorhergehenden mitgetheilten Siedepunkterhöhungen von Prof. Beckmann ⁴⁾ und Schlamp.

i_4 aus Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit von Prof. Kohlrausch und Ostwald ⁵⁾.

¹⁾ Zeitschrift für phys. Chemie Band III, S. 247.

²⁾ Zeitschrift für phys. Chemie Band II, S. 496; Band I, S. 634.

³⁾ Académie St. Petersburg Mém. 35, Nr. 9, 1887. — Auch Zeitschrift für phys. Chemie, Band II, S. 42.

⁴⁾ Zeitschrift für phys. Chemie Band VI, S. 460.

⁵⁾ Zeitschrift für phys. Chemie Band I, S. 80 u. ff. — Annalen der Physik und Chemie Band VI, 1879.

Sämmtliche für i angegebenen Werte beziehen sich auf Lösungen von annähernd gleicher Konzentration.

1. LiCl.

2. NaJ.

p	i_1	i_2	i_3	i_4	p	i_1	i_2	i_3	i_4
1.17	1.95	—	—	1.75	6.38	—	1.76	1.86	1.74
2.00	2.00	1.85	1.72	1.70	16.18	—	1.99	2.01	1.70
4.38	—	1.93	1.78	1.61					

3. NaBr ¹⁾.

4. KJ.

4.30	—	1.84	1.79	—	7.85	—	1.85	1.895	1.79
11.06	—	2.00	1.88	1.61	15.56	—	1.90	1.87	1.78

5. CH₃COONa.6. CaCl₂ ²⁾.

4.9	—	1.74	1.76	1.63	5.67	—	2.52	2.71	2.28
8.6	—	1.97	1.85	—	10.87	—	3.06	2.93	—

Für C₆H₅OHCOOLi ist $i_3 = 2,11$

$$i_4 = 1,77$$

bei einem Procentgehalt von circa 1.

Die Bestimmung der Zahl i nach den verschiedenen Methoden liefert also annähernd übereinstimmende Resultate wie es die Theorie verlangt. Eine grössere Abweichung zeigt nur CaCl₂. Dieselbe ist von derselben Grösse wie sie auch Arrhenius ³⁾ gefunden hat.

II. Teil.

Versuche mit normalem Propylalkohol.

Ueber andere Lösungsmittel liegen, so viel mir bekannt ist, Untersuchungen vor von Völlmer ⁴⁾ über die

¹⁾ Nach Cherustchoff, chemisch-phys. Tabellen von Landolt-Börnstein.

²⁾ Zeitschrift für phys. Chemie Band III, S. 199.

³⁾ Zeitschrift für phys. Chemie Band II, S. 498.

⁴⁾ Völlmer, Inaugural-Dissertation. Halle a. d. S. 1892.

molekulare Leitfähigkeit äthylalkoholischer Lösungen, von Raoult¹⁾ und Beckmann²⁾ über Dampfdruckverminderung und Siedepunktserhöhung. Benutzt man die von Völlmer gefundenen Zahlen der molekularen Leitfähigkeit und macht die Annahme, dass in äusserster Verdünnung alle Moleküle in Ionen gespalten sind, so ergeben sich für i folgende Werte:

		Procentgehalt
LiCl	$i = 1,33$	$\rho = 0,9$
KJ	$i = 1,49$	$\rho = 0,78$
NaJ	$i = 1,47$	$\rho = 2,14$
KCH ₃ COO	$i = 1,26$	$\rho = 0,87$
NaCH ₃ COO	$i = 1,24$	$\rho = 0,972$
NaCl	$i = 1,78$	$\rho = 0,022$
AgNO ₃	$i = 1,383$	$\rho = 0,533$
CaCl ₂	$i = 1,282$	$\rho = 0,982$
Ca(NO ₃) ₂	$i = 1,16$	$\rho = 1,116$.

Für CaCl₂ und Ca(NO₃)₂ wurden die Werte der Leitfähigkeiten der äussersten Verdünnungen als Grenzwerte angenommen. Für LiCl, KCH₃COO, CaCl₂, Ca(NO₃)₂ hat Raoult i in der Nähe von 1 gefunden. Die Uebereinstimmung ist demnach nicht befriedigend. Nach den Versuchen von Völlmer müsste man Dissociation annehmen, nach denjenigen Raoults nicht. Für einige der genannten Salze hat Beckmann Molekulargewichtsbestimmungen in alkoholischer Lösung nach der Siedemethode vorgenommen. Die Resultate lassen unzweifelhaft eine Dissociation erkennen. Man findet für i bei

LiCl	= 1,15
NaJ	= 1,38
CH ₃ COOK	= 1,20.

Der Procentgehalt der Lösungen ist dem der oben angegebenen nahestehend. Diese Werte kommen den-

¹⁾ Annales de Chimie et de Physique T. 20, S. 6, 1890, p. 340 u. ff.

²⁾ Zeitschrift für phys. Chemie Band VI, S. 454.

jenigen, welche mit Hilfe der molekularen Leitfähigkeit berechnet worden sind, schon erheblich näher.

Ich habe ähnliche Untersuchungen mit Propylalkohol vorgenommen. Zur Orientierung wurden einige Löslichkeitsbestimmungen vorgenommen. In ein kleines Kölbchen brachte ich eine grössere Menge des zu prüfenden Salzes (soviel, dass eine vollständige Auflösung nicht eintrat) und 10–15 cem normalen Propylalkohol. Das Kölbchen wurde luftdicht verschlossen, um eine Wasseranziehung durch den Alkohol oder das Salz zu vermeiden. Die Lösung befand sich während einiger Tage in einem Raun von konstanter Temperatur (16–17° C). Von Zeit zu Zeit wurde umgeschüttelt. Darauf wurde ein Teil der Lösung herausgenommen und in einen vorher gewogenen Platintiegel gegossen. Die Lösung verdampfte ich auf dem Wasserbade zur Trocknis und wog den Rückstand. Bei wasseranziehenden Salzen LiCl, CaCl₂ und NaBr glühte ich schwach und liess unter dem Exsiccator erkalten.

Das Resultat der Versuche war folgendes:

1. KCl					unlöslich
2. KBr	In 100 g Propylalkohol lösen sich			0,055 g	
3. KJ	" "	"	"	0,455 "	
4. NaCl					spurenweise
5. NaBr	" "	"	"	2,05 g	
6. NaJ	" "	"	"	28,74 "	
7. LiCl	" "	"	"	15,86 "	
8. CaCl ₂	" "	"	"	10,75 "	
9. KNO ₃					unlöslich
10. C ₆ H ₄ OHCOOLi	" "	"	"	18,07 g	
11. C ₆ H ₄ OHCOONa	" "	"	"	1,16 "	
12. CH ₃ COONa	" "	"	"	0,97 "	

Ferner löst sich Salicylsäure leicht und reichlich in Propylalkohol. Die Lösungen von CaCl₂ und LiCl sind trüb, lassen sich aber durch Filtrieren leicht klar erhalten. Die Lösungen von Natrium- und Lithiumsalicylat fluorescieren dunkelblau. Ich will nicht unterlassen, auf einige

Regelmässigkeiten in der Löslichkeit genannter Salze aufmerksam zu machen. Die Natriumsalze sind leichter löslich wie die Kaliumsalze. Die Jodide sind am löslichsten, dann folgen in absteigender Linie Bromide und Chloride.

Zunächst wurde i ermittelt nach der Gleichung

$$i = \frac{M}{M_1}$$

$$M_1 = \frac{0,02 T^2}{W} \frac{p}{T_1 - T_0}$$

$\frac{0,02 T^2}{W}$ die molekulare Siedepunktserhöhung habe ich auf zwei Wegen ermittelt. Einmal bestimmte ich die latente Verdampfungswärme des Propylalkohols und seine Siedetemperatur; dann löste ich einen Stoff von bekanntem Molekulargewicht (Salicylsäure) in dem Alkohol auf und beobachtete die Siedepunktserhöhungen. Ich versuchte zuerst Naphtalin, einen Nichtelektrolyten, bekam aber wenig befriedigende Resultate. Ich vermute, dass die Flüchtigkeit des Naphtalins die Ursache war. Die günstigen Resultate, welche Prof. Beckmann mit Salicylsäure und Aethylalkohol erhalten hatte, liessen ähnliches für Propylalkohol vermuten. Diese Erwartung bestätigte sich auch. Ich habe zwei Wege eingeschlagen, einmal weil bei der letzten Methode eine Einwirkung der Salicylsäure auf den Alkohol, eine Esterbildung, nicht ausgeschlossen erscheint; dann wollte ich erkennen, ob und bis zu welchem Grade eine Dissociation vorhanden ist.

Bestimmung der latenten Verdampfungswärme des Propylalkohols.

Ich benutzte das Wasserdampfcalorimeter von Bunsen¹⁾. Die Einrichtung war ganz dieselbe, wie sie Wirtz²⁾

¹⁾ Wiedemann, Annalen XXXI, 1. 1887.

²⁾ Wirtz, Inaugural-Dissertation, Darmstadt 1890, „Ueber eine Anwendung des Wasserdampfcalorimeters zur Bestimmung von Verdampfungswärme.“

bei der Bestimmung der latenten Verdampfungswärme von Aethylalkohol und anderen Substanzen angegeben hat. Bezüglich der Einzelheiten verweise ich auf die genannte Arbeit. Nur waren die Dimensionen des Aufnahmegefäßes für den Propylalkohol kleiner gewählt, da geringere Mengen verdampft wurden. Das äussere Röhrchen hatte eine Länge von 3 cm und eine Weite von 1,6 cm. Das innere Röhrchen, das eigentliche Aufnahmegefäß, eine Länge von 4,7 cm und eine Weite von 1,4 cm. Störend war bei den Versuchen die lange Zeit, welche der Propylalkohol brauchte, um zu verdampfen. Der Siedepunkt des Propylalkohols liegt nur $1\frac{1}{2}$ — 2° tiefer als der des Wassers.

Bedeutet M die Menge des Propylalkohols,
 λ die latente Dampfwärme des Wassers,
 m die kondensierte Wassermenge,
 t_1 die Anfangstemperatur des Alkohols,
 t_2 seine Siedetemperatur,

so ist Q die totale Dampfwärme

$$= \frac{m\lambda}{M}$$

Wenn ferner q die latente Dampfwärme des Alkohols ist, c seine spezifische Wärme, dann besteht die Gleichung

$$Q = q + c (t_2 - t_1)$$

$$q = \frac{m\lambda}{M} - c (t_2 - t_1)$$

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

	M	m	t_1	t_2	λ	Q	q
1.	0,7412	0,294	15,4	97,27	537,4	213,2	158,4
2.	1,1214	0,4463	15,7	97,16	537,4	213,9	159,4
3.	1,2538	0,5139	15,6	97,26	537,4	220,3	165,6
4.	0,9069	0,3697	15,6	97,26	537,4	219,1	164,4
5.	1,0793	0,4285	15,5	97,38	537,2	213,3	158,5
6.	0,9805	0,4027	15,6	97,40	537,2	220,6	165,8
7.	1,9827	0,8125	15,6	97,47	537,3	216,7	161,9
				Mittelwerte		216,7	162,6

Es wurde angenommen, dass die Siedetemperatur des Propylalkohols mit wechselndem Barometerstand sich grade so ändert wie die des Wassers.

λ wurde nach der Formel¹⁾

$$606,5 - 0,695 \cdot t \text{ berechnet.}$$

c ist nach Beobachtungen von Reis²⁾ zwischen 20 und 90° 0,6677.

Die Versuchsdauer war bei Versuch 1—6 1 Stunde, bei Versuch 7 1½ Stunde. Da die kondensierten Wassermengen klein ausfielen, so sind die Versuchsfehler verhältnismässig gross geworden.

Die molekulare Siedepunktserhöhung berechnet sich, wenn 97,32° der Siedepunkt des normalen Propylalkohols ist, zu 16,87.

Bestimmung derselben Grösse durch Beobachtung der Siedepunktserhöhungen. Salicylsäure in Propylalkohol gelöst.

g Lösungsmittel	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Beobachtete Erhöhung	Molekulare Erhöhung
21.43	0.3844	1.794	0.23	17.69
"	0.7013	3.27	0.415	17.50
"	0.9652	4.50	0.563	17.23
"	1.1888	5.55	0.690	17.34
"	1.4800	6.91	0.865	17.16
"	1.7692	8.26	1.035	17.28
"	2.1324	9.95	1.25	17.30
"	2.8610	13.35	1.67	17.25
"	3.2980	15.39	1.93	17.31
				17.34 Mittelwert.

Ich benutzte auch hier den Siedeapparat von Prof. Beckmann³⁾. Um eine Wasseranziehung des Propylalkohols zu vermeiden, wurden auf die Kühlschlangen zwei lose gefüllte CaCl₂-Röhren aufgesetzt. Die Werte

¹⁾ Müller-Pfanudler, Lehrbuch der Physik, Band II.

²⁾ Wiedemanns Annalen 10 und 13. 1880 und 1881.

³⁾ Zeitschrift für phys. Chemie, Band VIII, S. 223, Heft 2.

für $\Phi = \frac{0,02 T^2}{W}$ sind in der That konstant. Die Abweichung des grössten Wertes vom kleinsten beträgt ca. 2,6%, vom Mittelwert 2%. Mittels des Wertes $\Phi = 17,34$ findet man $q = 158,15$. Die direkte Bestimmung ergibt

$$q = 162,6$$

$$\Phi = 16,87.$$

Bei den folgenden Rechnungen wurde der durch direkte Bestimmung gefundene Wert der Siedekonstante 16,87 benutzt. Für Salicylsäure findet man dann für M und i folgende Werte:

Procent- gehalt	M_1	$i = M : M_1$
1,794	131,6	1,05
3,27	132,9	1,038
4,50	134,8	1,023
5,55	135,7	1,017
6,91	134,8	1,023
8,26	134,6	1,025
9,95	134,3	1,028
13,35	134,9	1,023
15,39	134,5	1,026

Die Werte von i schliessen Doppelmoleküle sowie Dissociation aus. Die Moleküle existieren entsprechend der chemischen Formel in der Lösung.



g Lösungs- mittel	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungs- mittel	Beob- achtete Erhöhung	Molekular- gewicht	$i = M : M_0$
29,44	0,5808	1,973	0,128	260	0,554
"	0,9257	3,14	0,205	258,8	0,556
"	1,4320	4,86	0,325	252,5	0,570
"	2,0025	6,80	0,465	246,8	0,584
"	2,7386	9,30	0,632	248,3	0,580
27,39	0,8496	3,10	0,202	259,2	0,556
"	1,7079	6,24	0,397	265,0	0,543
"	2,8276	10,32	0,637	273,4	0,527
"	4,2311	15,45	0,902	288,9	0,498
24,97	0,5228	2,16	0,134	273,3	0,527
"	1,3864	5,74	0,340	284,6	0,506

NaJ. Formelgewicht 150.

g Lösungs- mittel	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungs- mittel	Beob- achtete Erhöhung	Molekular- gewicht	$i = M : M_{\omega}$
29.26	0.904	3,09	0,36	144,8	1,04
„	1,4896	5,091	0,588	146,1	1,03
„	2,2842	7,607	0,94	140,1	1,07
„	4,102	14,02	1,562	150,5	1,00

LiCl. Formelgewicht 42,5.

27.54	0.05007	0,1824	0,085	36,19	1,17
„	1,1117	4,047	1,395	48,95	0,868
„	1,2563	4,57	1,70	45,4	0,936
„	1,3767	5,01	2,00	42,3	1,000

Für salicylsaures Lithium erreichen die Werte von M fast den doppelten Wert des Formelgewichts. Das heisst: In Propylalkohol findet eine Zusammenlagerung zu Doppelmolekülen statt, also das direkte Gegenteil einer Dissociation. NaJ und LiCl haben Werte geliefert, die den normalen nahe liegen. Die Dissociation ist demnach eine geringe. Für die übrigen Substanzen konnte ich keine Versuche vornehmen, weil dieselben im siedenden Propylalkohol sich zu langsam auflösten. Dadurch wäre das Resultat zu fehlerhaft geworden.

Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit einiger propylalkoholischer Lösungen.

Die Widerstandsgefässe.

Da die Leitfähigkeit der propylalkoholischen Lösungen recht gering ist, so musste die Kapazität der Widerstandsgefässe möglichst klein gemacht werden.

Die benutzten Gefässe hatten als Elektroden je zwei Platinplatten von ca. 12 qcm Oberfläche. Die Abstände der Platten von einander betragen je 5 mm und 7 mm. Die Elektroden waren an ein Gestell von Glas festgeschmolzen, so dass eine Aenderung in der gegenseitigen

Lage der Elektroden ausgeschlossen war. Die Kapazität konnte nicht wie gewöhnlich mit einer konzentrierten NaCl-Lösung bestimmt werden, da sonst der Widerstand zu gering ausgefallen wäre. Ich stellte mir deshalb zwei verdünnte KCl-Lösungen her; die eine mit einem Molekulargehalt von 0,02, die andere von 0,01. Für diese Lösungen hat Kohlrausch¹⁾ das Leitungsvermögen festgestellt. Bezeichnet man das Leitungsvermögen der Lösung vom Gehalte 0,02 mit λ_{50} , vom Gehalte 0,01 mit λ_{100} , die entsprechenden Widerstände mit ω_1 und ω_2 , mit z den Widerstand der Zuleitung, mit K_1 die Kapazität, so ergeben sich die Gleichungen

$$\omega_1 - z = \frac{1}{\lambda_{50}} \cdot K_1$$

$$\omega_2 - z = \frac{1}{\lambda_{100}} \cdot K_1$$

Für das zweite Gefäß entsprechend

$$\omega'_1 - z' = \frac{1}{\lambda_{50}} \cdot K_2$$

$$\omega'_2 - z' = \frac{1}{\lambda_{100}} \cdot K_2$$

Die Füllung der Gefäße war bei allen Versuchen dieselbe.

Die Kapazität des Gefäßes I wurde zu $376,43 \cdot 10^{-8}$ gefunden.

Eine zweite Bestimmung, zu einer späteren Zeit vorgenommen, ergab $375,74 \cdot 10^{-8}$. Der Mittelwert beträgt $376,1 \cdot 10^{-8}$.

Dieser Wert wurde bei allen Versuchen in Rechnung gesetzt. Zur Kontrolle bestimmte ich noch die normale Leitfähigkeit einer $\frac{1}{500}$ normalen KCl-Lösung. Dieselbe fand ich zu $1184 \cdot 10^{-9}$ bei 18° ; bei einer zweiten Bestimmung zu $1189 \cdot 10^{-9}$ bei 18° . Kohlrausch¹⁾ gibt den Wert $1185 \cdot 10^{-9}$ bei 18° .

¹⁾ Wiedemanns Annalen. Band XXVI. 195. 1885.

Für die Kapazität des Gefäßes II wurde gefunden

$$K = 277,13 \cdot 10^{-8}$$

$$K = 276,85 \cdot 10^{-8}$$

Für die $\frac{1}{500}$ -Normal-KCl-Lösung $1175 \cdot 10^{-9}$ bei 18° .

Um eine konstante Temperatur zu erzielen, wurden die Gefäße in ein Petroleumbad gesetzt, das seinerseits in einem sehr grossen Wasserbehälter stand. Die Temperatur schwankte während der Dauer der Versuche wenig, so dass dieselben ganz gut vergleichbar mit einander sind.

Herstellung der Lösungen und Verdünnungen.

Die Lösungen wurden in der Weise hergestellt, dass eine gewogene Menge des Salzes in Propylalkohol aufgelöst wurde. Diese Lösung wurde dann in ein Kölbchen von 50 ccm gegossen und bis zu diesem Volumen aufgefüllt. Bei LiCl und CaCl₂ waren besondere Analysen nötig, da die Lösungen trüb waren.

Weil der Propylalkohol bei weitem nicht so hygroskopisch ist wie Aethylalkohol, so konnte die Verdünnung der Ausgangslösungen auf einfache und rasche Weise vorgenommen werden. Es wurden zwei Kölbchen benutzt, das eine von ca. 50 ccm Inhalt, das andere von ca. 150 ccm Inhalt. Das kleinere Kölbchen war der Genauigkeit wegen noch mit einem Ablesestreifen nach Angabe Schellbachs¹⁾ versehen und dann noch ein Stück Spiegelglas dahinter geklebt worden. Wie weit die Genauigkeit dann reicht, zeigen folgende Messungen. Das Kölbchen wurde bei den drei Versuchen bis zu Teilstrich 50 mit Wasser gefüllt und dann das Gewicht des Wassers bestimmt.

$$\left. \begin{array}{l} 49,913 \\ 49,917 \\ 49,915 \end{array} \right\} t = 16,6^\circ$$

¹⁾ Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung phys.-chemischer Messungen. 1893. S. 104.

Die Messung der Widerstände erfolgte mit der Wheatstone'schen Brücke. Benutzt wurde Kohlrauschs Brückenwalze mit Telephon in der Brücke. Der Brückendraht war auf sein Kaliber geprüft worden nach der Methode von Strouhal und Barus. Die Kaliberfehler betragen im höchsten Falle 4 auf 1000.

Der Propylalkohol.

Der zur Verwendung kommende Propylalkohol hatte bei 20° C. das spezifische Gewicht 0,8044 und seinen Siedepunkt bei 97,53°, wenn der Barometerstand 752,3 mm war. Um dem Alkohol etwa vorhandenes Wasser zu entziehen, wurde er zwei bis drei Tage über ausgeglühtem K_2CO_3 stehen gelassen und dann destilliert. Das Leitungsvermögen des so erhaltenen Alkohols schwankte von $0,26 \cdot 10^{-10}$ bis $0,079 \cdot 10^{-10}$. Nur einmal entfernte sich das Leitungsvermögen von diesen Grenzen. Bei der endgültigen Berechnung des molekularen Leitvermögens wurde dasjenige des Propylalkohols zuvor abgezogen.

Es wurden der Reihe nach Salicylsäure, salicylsaures Lithium, Chlorlithium, Jodnatrium, Chloralcium auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Der Gehalt der Salicylsäurelösung war 1 g — Molekül in 5,943 Litern. Die erste Bestimmung ergab für die Leitfähigkeit den Wert $0,65 \cdot 10^{-10}$, die zweite Bestimmung $0,651 \cdot 10^{-10}$. Da der benutzte Propylalkohol die Leitfähigkeit $\lambda = 0,089 \cdot 10^{-10}$ hatte, so bleibt für die Salicylsäure $0,562 \cdot 10^{-10}$ ($t = 15,6^\circ$) übrig. Dies ist eine so geringe Leitung, dass man sagen kann, Salicylsäure in Propylalkohol gelöst, leitet nicht. Salicylsäure in Wasser gelöst, ist ein Elektrolyt. Dieser Fall steht nicht vereinzelt da. Schon Lenz¹⁾ gibt an, dass Pikrinsäure in Wasser gelöst, elektrolysierbar sei, dagegen Pikrinsäure in Aether gelöst, nicht. Das Verhalten der Salicylsäure

¹⁾ Lehrbuch der allgemeinen Chemie von Ostwald, I. S. 547.

würde auch mit den Resultaten, welche die Siederversuche ergeben haben, vollständig übereinstimmen.

Wir fanden dort für i Werte, die der Zahl 1 nahe liegen, was soviel heisst wie Salicylsäure verhält sich in Propylalkohol wie ein Nichtleiter. — Bei den anderen Substanzen ergab sich keine so einfache Beziehung. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. Die erste Kolumne enthält die Verdünnungen, d. h. die Anzahl Liter, in denen 1 g Molekül gelöst ist: die zweite Kolumne die Molekülzahl im Liter, die dritte das Leitungsvermögen mit 10^{10} multipliziert, die vierte das Leitungsvermögen vermindert um das des Propylalkohols, die fünfte das molekulare Leitungsvermögen.

1. Salicylsaures Lithium.

Verdünnung	Molekülzahl im Liter	$\lambda \cdot 10^{10}$	$(\lambda_1 - \lambda_2) \cdot 10^{10}$	$\mu \cdot 10^8$	Temperatur
7.996	0,1251	227,83 I 225,08 II	226,46	18,107	$t = 15,3^0$
7.996 · 3,004	0,0417	116,54 I 117,15 II	116,85	28,067	
7.996 · 3,004 ²	0,0139	58,697 I 58,53 II	58,26	42,032	
7.996 · 3,004 ³	0,00463	28,68 I 28,56 II	28,43	61,623	
7.996 · 3,004 ⁴	0,001543	13,01 I 12,93 II	12,78	83,211	
7.996 · 3,004 ⁵	0,0005143	5,273 I 5,273 II	5,08	99,362	
7.996 · 3,004 ⁶	0,0001714	1,936 I 1,958 II	1,757	103,24	

2. LiCl. Gehalt der Ausgangslösung durch Titrierung mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung ermittelt.

4.196	0,2383	690,57 I 686,5 II	686,46	28,89	$t = 15,24$
4.196 · 3,004	0,07943	342,34 I 344,05 II	343,10	43,25	
4.196 · 3,004 ²	0,02648	157,40 I 157,04 II	157,13	59,498	

Verdünnung	Molekülzahl im Liter	$\lambda \cdot 10^{10}$	$(\lambda_1 - \lambda_2) \cdot 10^{10}$	$\mu \cdot 10^5$	Temperatur
4,196 · 3,004 ³	0,008827	70,97 I 70,59 II	70,69	80,41	t = 15,21°
4,196 · 3,004 ⁴	0,002942	29,57 I 29,28 II	29,34	100,25	
4,196 · 3,004 ⁵	0,000981	11,73 I 11,59 II	11,57	118,76	
4,196 · 3,004 ⁶	0,000327	4,25 I 4,16 II	4,18	128,89	

3. NaJ.

6,446	0,1551	988,48 I	—	63,74	15,3°
18,496	0,05406	419,11 II 411,73 I	415,42	76,84	
18,496 · 3,004	0,01802	176,13 I 173,47 II	174,8	97,12	
18,496 · 3,004 ²	0,00601	71,38 I 70,89 II	71,14	118,74	
18,496 · 3,004 ³	0,002003	27,74 I 27,43 II	27,59	138,34	
18,496 · 3,004 ⁴	0,000668	10,39 I 10,22 II	10,31	155,29	
18,496 · 3,004 ⁵	0,000223	4,00 I 3,88 II	3,86	174,65	

4. CaCl₂. Gehalt durch Analyse mit AgNO₃ ermittelt.

51,214	0,01952	53,21 I 53,39 II	53,1	27,195	15,1°
51,214 · 3,008	0,00651	28,06 I 28,12 II	28,01	43,15	
51,214 · 3,008 ²	0,00217	14,22 I 14,198 II	13,955	64,67	
51,214 · 3,008 ³	0,00071	6,60 I 6,65 II	6,38	88,93	
51,214 · 3,008 ⁴	0,000237	3,01 I 2,964 II	2,74	114,77	
51,214 · 3,008 ⁵	0,000079	1,345 I 1,345 II	1,09	137,20	
51,214 · 3,008 ⁶	0,0000263	0,677 I	0,407	153,94	

Die Grenzwerte suchte ich durch eine Extrapolation zu erhalten. Einmal wurde eine graphische Darstellung zu Hilfe genommen. Als Abscissen wurden die mole-

kularen Leitfähigkeiten der vier letzten Verdünnungen aufgetragen, als Ordinaten die Molekülzahlen pro Liter. Die Molekülzahl für die äusserste Verdünnung wurde gleich eins gesetzt, die Molekülzahl der vorhergehenden Lösung gleich drei u. s. f. Die Kurven zeigen bei LiCl, NaJ, CaCl₂ einen fast gleichen Verlauf. Die Kurve für salicylsaures Lithium verläuft steil. Die auf solche Weise ermittelten Grenzwerte sind:

$$\begin{array}{ll} \text{LiCl} & \mu_{\infty} \cdot 10^8 = 135 \\ \text{CaCl}_2 & \mu_{\infty} \cdot 10^8 = 166 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \} & \mu_{\infty} \cdot 10^8 = 105 \\ \text{COOLi} \} & \\ \text{NaJ} & \mu_{\infty} \cdot 10^8 = 193 \end{array}$$

Dann berechnete ich mit Hülfe der beiden letzten Werte der molekularen Leitfähigkeit den Grenzwert nach der Formel

$$\mu = \mu_{\infty} - bm^1).$$

μ bedeutet molekulare Leitfähigkeit,
 μ_{∞} den Grenzwert,
 b eine Konstante,
 m die Molekülzahl.

Die Rechnung ergibt für

$$\begin{array}{ll} \text{LiCl} & \mu_{\infty} \cdot 10^8 = 132,96 \\ \text{CaCl}_2 & \mu_{\infty} \cdot 10^8 = 162,3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \} & \mu_{\infty} \cdot 10^8 = 105,2 \\ \text{COOLi} \} & \\ \text{NaJ} & \mu_{\infty} \cdot 10^8 = 184,33. \end{array}$$

Die Mittelwerte beider Reihen sind

$$134, \quad 164, \quad 105,1 \quad 188,7$$

Die Uebereinstimmung ist eine befriedigende zu nennen. Für einige andere Salze wurde die Leitfähigkeit auch bestimmt, jedoch der Gang mit wachsender Verdünnung nicht weiter verfolgt.

¹⁾ Wiedemann-Ebert, physikalisches Praktikum S. 388.

Natriumsalicylat	$10^{10} \lambda = 32,82$	I	$t = 15,2^{\circ}$
	$10^{10} \lambda = 32,96$	II	
Verdünnung	187		
Natriumacetat	$10^{10} \lambda = 34,98$		$t = 15,2^{\circ}$
Verdünnung	140		
NaBr	$10^{10} \lambda = 45,14$		$t = 15,2^{\circ}$
KJ	$10^{10} \lambda = 49,80$		$t = 15,4^{\circ}$

Bei NaBr und KJ lag die Verdünnung bei ungefähr 200. Genau liess sich dieselbe nicht ermitteln.

Vergleicht man die gefundenen molekularen Leitfähigkeiten propylalkoholischer Lösungen mit denjenigen der alkoholischen und wässrigen Lösungen, so findet man sie durchgehends erheblich geringer.

Für LiCl	$\mu_{\infty} = 911$	} In H_2O gelöst $t = 15,2^{\circ}$
NaJ	$\mu_{\infty} = 966$	
CaCl ₂	$\mu_{\infty} = 1030$	
C ₆ H ₄	} $\mu_{\infty} = 568$	
OHCOOLi		
Für LiCl	$\mu'_{\infty} = 293$	} In Aethylalkohol gelöst $t = 15,2^{\circ}$
NaJ	$\mu'_{\infty} = 360$	
CaCl ₂	$\mu'_{\infty} = 157,5$	
Für LiCl	$\mu''_{\infty} = 134$	} In Propylalkohol gelöst $t = 15,2^{\circ}$
NaJ	$\mu''_{\infty} = 189$	
$\frac{1}{2}$ CaCl ₂	$\mu''_{\infty} = 82$	
C ₆ H ₄ OH	} $\mu''_{\infty} = 105$	
COOLi		

Werden die Verhältnisse gebildet einmal für wässrige und propylalkoholische, dann für äthyl- und propylalkoholische Lösungen, so ergibt sich folgendes Resultat:

LiCl	$\frac{\mu_{\infty}}{\mu''_{\infty}} = 6,8$
NaJ	$\frac{\mu_{\infty}}{\mu''_{\infty}} = 5,11$
CaCl ₂	$\frac{\mu_{\infty}}{\mu''_{\infty}} = 12,6$
C ₆ H ₄ OH	} $\frac{\mu_{\infty}}{\mu''_{\infty}} = 5,4$
COOLi	

$$\text{LiCl} \quad \frac{\mu'_{\infty}}{\mu''_{\infty}} = 2,2$$

$$\text{NaJ} \quad \frac{\mu'_{\infty}}{\mu''_{\infty}} = 1,9$$

$$\text{CaCl}_2 \quad \frac{\mu'_{\infty}}{\mu''_{\infty}} = 1,92$$

Der Quotient aus den molekularen Leitfähigkeiten für Wasser und Propylalkohol liegt zwischen 6 und 7, bei CaCl_2 erreicht er fast den doppelten Wert 12,6.

Der Quotient aus den molekularen Leitfähigkeiten für äthyl- und propylalkoholische Lösungen ist ungefähr 2. Nimmt man an, dass bei äusserster Verdünnung alle Moleküle in die Ionen gespalten sind, so würde die Verminderung der Leitfähigkeit bei den verschiedenen Lösungsmitteln auf Rechnung der inneren Reibung zu setzen sein. Dass die Ionen in Aethyl- und Propylalkohol eine grössere Reibung erfahren müssen, ist ohne weiteres klar, da die Fluidität beider Substanzen geringer ist wie die des Wassers. Die Reibung der Ionen¹⁾ mit der inneren Flüssigkeitsreibung gleich zu setzen, wie es Völlmer gethan hat, scheint mir nicht zulässig zu sein, da ja bei der inneren Reibung der Flüssigkeit Flüssigkeitsteilchen sich an Flüssigkeitsteilchen reiben, während bei der elektrischen Leitung die Ionen, also Teilchen von ganz anderer materieller Beschaffenheit, vielleicht auch ganz andrer Gestalt, sich an der Flüssigkeit reiben.

Bei dieser Sachlage halte ich die Annahme einer vollständigen Dissociation in äusserster Verdünnung für mindestens ebenso berechtigt wie die Annahme bezüglich der Ionenreibung.

Der Quotient $\frac{\mu'_{\infty}}{\mu''_{\infty}} = 2$ stimmt mit dem umgekehrten Verhältnis der inneren Reibung von Aethyl- und Propyl-

¹⁾ G. Wiedemann, die Lehre von der Elektrizität. 2. S. 955.

alkohol ¹⁾ überein. In diesem Falle wäre also die Jonenreibung der inneren Reibung proportional zu setzen, was ja denkbar ist, da Aethyl- und Propylalkohol Verbindungen sind, die sich recht nahe stehen bezüglich ihrer Konstitution.

Berechnet man jetzt i nach der Formel $1 + \alpha (k - 1)$, so findet man folgende Werte:

LiCl	$i = 1,44$	Lösung	$\frac{1}{36}$	normal
NaJ	$i = 1,34$	"	$\frac{1}{6}$	"
CaCl ₂	$i = 1,33$	"	$\frac{1}{51}$	"
C ₆ H ₄ OHCOOLi	} $i = 1,17$	"	$\frac{1}{8}$	"
C ₆ H ₄ OHCOOH		} $i = 1,00$	"	$\frac{1}{6}$

Die Siedeversuche ergeben für

LiCl	$i = 1,18$
NaJ	$i = 1,04$
C ₆ H ₄ OHCOOLi	} $i = 0,55$
C ₆ H ₄ OHCOOH	

Die Lösungen hatten ungefähr denselben Gehalt wie die bei der Leitfähigkeit benutzten. Der Theorie entsprechend verhalten sich nur C₆H₄OHCOOH und LiCl. Bei NaJ und besonders C₆H₄OHCOOLi ist der Unterschied bedeutend. Ich dachte zunächst bei C₆H₄OHCOOLi an eine chemische Einwirkung nach der Gleichung



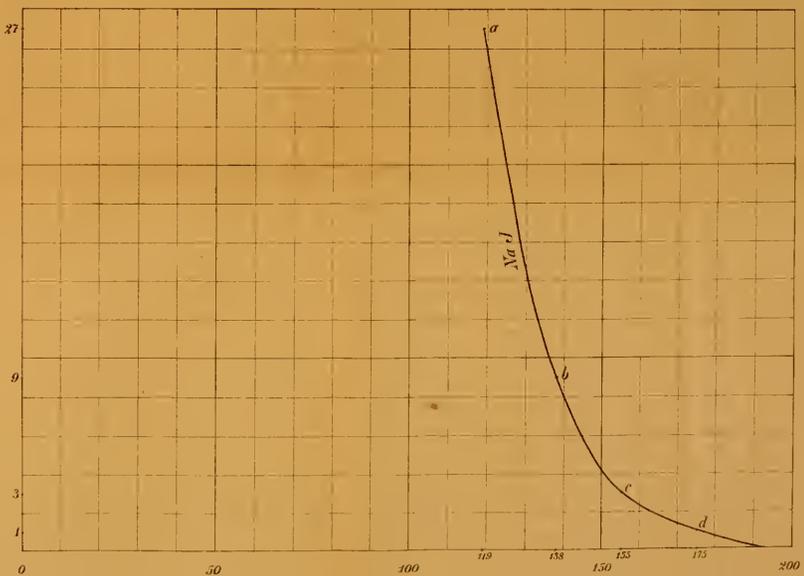
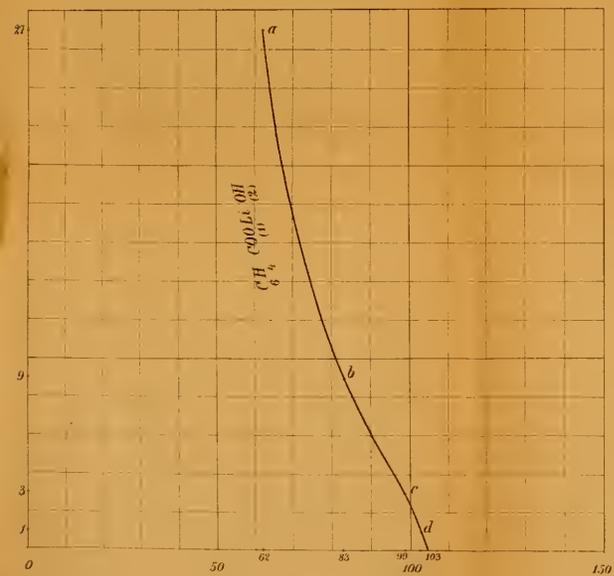
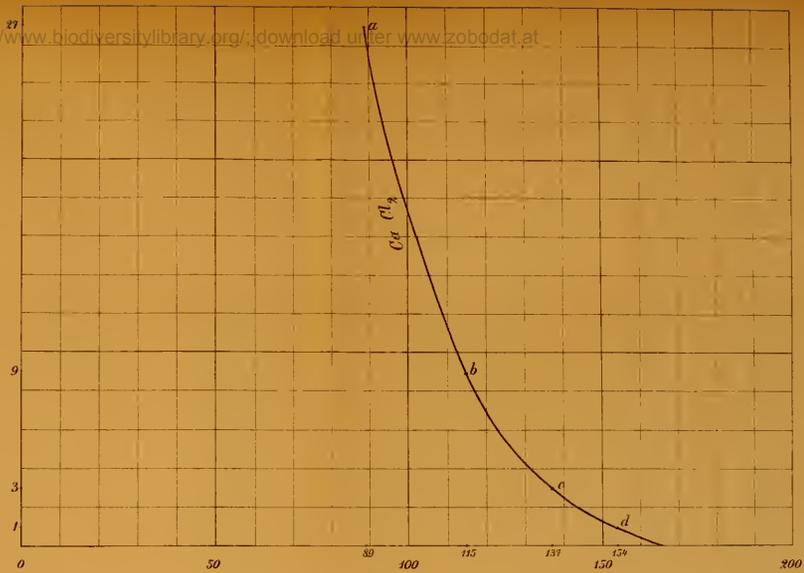
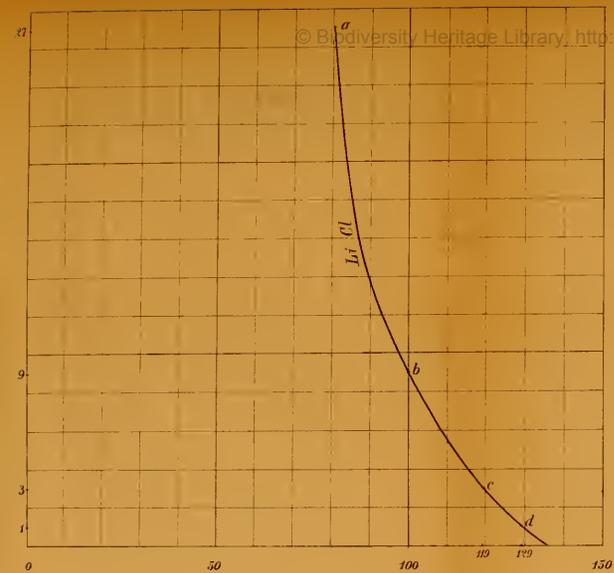
Das entstehende Wasser müsste den Siedepunkt erhöhen, wodurch M ja kleiner würde. Aus diesem Grunde scheint eine chemische Reaktion in dieser Form ausgeschlossen. Das salicylsaure Lithium zeigt ein ähn-

¹⁾ Physikalisch-Chemische Tabellen von Landolt-Börnstein S. 111 und 112, 1894.

liches Verhalten wie Jodkadmium und Kadmiumsulfat¹⁾. Arrhenius ist der Ansicht, dass in diesem Falle die inaktiven Moleküle sich teilweise untereinander verbinden und zwar auf Grund der von Hittorf²⁾ gefundenen Wanderungszahlen der Ionen. Wie die Siedeversuche zeigen, findet bei $C_6H_4OHCOOLi$ eine Zusammenlagerung der inaktiven Moleküle statt. Da nun die Berechnung von i unter der Voraussetzung gilt, dass keine Zusammenlagerung stattfindet, so ist somit auch kein Widerspruch gegen die Theorie vorhanden.

¹⁾ Zeitschrift für phys. Chemie Band I, Seite 638 und 639.

²⁾ Hittorf, Pogg. Annalen 106. 1859.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Bericht der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde](#)

Jahr/Year: 1895

Band/Volume: [30](#)

Autor(en)/Author(s): Schlamp Anton

Artikel/Article: [Zur Dissociationstheorie der Lösungen. 24-48](#)