

# Über die Hydrodiffusion der Elektrolyte.

Von

L. William Öholm.

(Mit 2 Figuren im Text.)

## Einleitung.

Im Jahre 1888 stellte Nernst<sup>1)</sup> seine Theorie der Diffusion auf Grundlage von Arrhenius' Dissociationstheorie und van't Hoff's Lehre des osmotischen Druckes auf. Laut dieser wäre die Diffusionsgeschwindigkeit für Elektrolyte gleich dem Quotienten zwischen dem osmotischen Druck der Ionen und deren galvanischer Reibung bei unendlicher Verdünnung. Wenn man die laut Nernst's Formel berechneten Werte des Diffusionskoeffizienten für verschiedene Stoffe mit denen, welche die Versuche ergeben, vergleicht, wird die Übereinstimmung allerdings auffallend, aber nicht ganz zufriedenstellend. Die experimentell gefundenen Resultate sind im allgemeinen kleiner als die berechneten. Ausserdem hat es sich in den meisten Fällen gezeigt, dass der Koeffizient für stark konzentrierte Lösungen mit der Verdünnung abnimmt, wodurch die Übereinstimmung noch kleiner wird. Dieses hat Wiedenburg veranlasst, in mehreren Abhandlungen<sup>2)</sup> die Theorie anzugreifen und zu versuchen, deren Unzulänglichkeit für die Erklärung des Diffusionsverlaufs zu beweisen. Andererseits zeigen neuere und genauere Untersuchungen, besonders diejenigen von Scheffer<sup>3)</sup>, Arrhenius<sup>4)</sup> und Kawalki<sup>5)</sup>, dass der Koeffizient für verdünnte Lösungen mit der Verdünnung steigt, und Arrhenius hat aus eigenen und früher gemachten Bestimmungen den Schluss gezogen, dass man Grund hat, anzunehmen, dass der Diffusionskoeffizient für Elektrolyten mit zunehmender Konzentration zuerst von dem Wert für unendliche Verdünnung abnimmt infolge abnehmender Dissociation, um später wieder bei mehr konzentrierten Lösungen infolge der Molekularattraktion zu wachsen.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 2, 613 (1888).

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 9, 143 (1892); 10, 509 (1892); 30, 586 (1899).

<sup>3)</sup> Diese Zeitschr. 2, 390 (1888).

<sup>4)</sup> Diese Zeitschr. 10, 51 (1892).

<sup>5)</sup> Wied. Ann. 52, 166. 300 (1894).

Da diese Hypothese betreffs der wachsenden Diffusionsgeschwindigkeit mit steigender sowohl Konzentration als auch Verdünnung offenbar von grossem Interesse ist und möglicherweise Erklärung geben könnte, worauf der Unterschied zwischen den berechneten und den experimentell gefundenen Werten des Koeffizienten beruht, schien Grund vorhanden zu sein, das Problem von neuem zur Untersuchung vorzunehmen; besonders da systematische Versuchsserien über die Werte des Diffusionskoeffizienten bei ungleichen und weit verschiedenen Konzentrationen bis jetzt nicht vorliegen. Um wieder die durch Experimente gefundenen Resultate mit den berechneten vergleichen zu können, war es nötig, so weit möglich einen genauen Wert des Temperaturkoeffizienten für jeden Stoff für sich zu bestimmen. Diese beiden Einflüsse, der Konzentration und der Temperatur sind auf Grund von Experimentaluntersuchungen in vorliegender Arbeit behandelt.

Der wichtige Platz, welchen die Diffusion in der physikalischen Chemie einnimmt, und die bedeutende Rolle, die sie auf andern Gebieten der Naturwissenschaft spielt, hat dieselbe zum Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Betrachtungen gemacht. Einen Überblick über die Methoden und Untersuchungen, welche früher ausgeführt sind, umfasst meine Abhandlung<sup>1)</sup>. Eine geschichtliche Darstellung der mathematischen Behandlung der Diffusion ist von Dojes<sup>2)</sup> verfasst.

Bei Vergleichung älterer Experimente mit den Resultaten, zu welchen sie leiteten, wählte ich für meine Untersuchungen Grahams zweite Methode und Scheffers Apparat, welchen ich teilweise veränderte (Seite 312).

### Experimente und Berechnungen.

Folgende experimentelle Studie ist an der Hochschule zu Stockholm im Jahre 1901 ausgeführt. Die von mir angewandten Apparate wurden während des Diffusionsverlaufes in zwei, unter dem chemischen Laboratorium der Hochschule befindlichen Kellern aufgestellt, welche eigens zu diesem Versuch eingerichtet wurden. An den Wänden wurden schmale, aus Planken gefertigte Tische mit Eisenschienen befestigt, an welchen die Eisenstative, welche die Apparate trugen, befestigt wurden. Irgend eine Gefahr der Verrückung derselben bei dem Auffüllen und Abzapfen war nicht vorhanden. Der grössere Keller hat eine Ausdehnung von 50·5 ccm und der kleinere von 15·5 ccm. In dem erstern wurde

<sup>1)</sup> Elektrolyters hydrodiffusion. Inaug.-Dissert. Helsingfors 1902.

<sup>2)</sup> Diffusie tusschen Vloeistoffen. Inaug.-Dissert. Leiden 1887.

mit sechs und in dem letztern mit zwei Apparaten gearbeitet. In beiden war die Temperatur äusserst konstant. Die grössten Variationen, welche ich während der Zeit, in welcher die Versuche ausgeführt wurden, beobachtete, machten im Verlaufe von 24 Stunden  $0.18^{\circ}$  aus. Dass sie sich auch in dem kleinern Keller so konstant verhielt, beruht wahrscheinlich zum grossen Teil darauf, dass sich unter demselben ein Brunnen befindet, welcher offenbar als Thermoregulator diente. Die Minimumtemperatur war  $+2.5^{\circ}$  am 15. Februar und die Maximumtemperatur  $+18.8^{\circ}$  am 9. August. Der Temperaturunterschied der beiden Keller machte in der kalten Jahreszeit ungefähr  $1^{\circ}$  aus. Der kleinere, welcher mitten unter dem Gebäude liegt, hatte nämlich etwas höhere Temperatur.

Da die Keller vollständig dunkel waren, hatte ich beim Auffüllen und Abzapfen in beiden eine elektrische Handlampe von fünf Normalkerzen zur Beleuchtung. Diese strahlten äusserst wenig Wärme aus in der kurzen Zeit, während welcher man sie brennen hatte, und wurden ausserdem so weit wie nur möglich von den Apparaten entfernt gehalten. Um dieselben noch mehr vor Wärmestrahlung zu schützen, wurden Zylinder aus Pappe um dieselben gestellt. Die Diffusionsgefässe konnten also einer direkt von aussen zufällig kommenden Wärme nicht ausgesetzt werden, ausser möglicherweise während des Auffüllens und Abzapfens. Die Temperatur wurde mit in Zwanzigstelgraden getheilten Thermometern gemessen.

Eine Menge von mir ausgeführter Versuche mit den von Stefan angewandten Apparaten erwiesen, dass ich mit denselben nicht die Genauigkeit bei Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, welche meine Untersuchungen erforderten, erhalten konnte, und ich nehme an, dass der grösste Fehler bei denselben an der Art und Weise des Abzapfens liegt, welches nicht ganz genau ausgeführt werden kann. Die verhältnismässig grosse Quantität Quecksilbers oder einer andern schweren Flüssigkeit, womit das Diffusionsgefäss zum Austreiben der Lösung gefüllt werden muss, versetzt dieses in ein leichtes Zittern, und oft folgen Luftblasen mit, welche den Diffusionszustand stören. Auch nicht die von Euler<sup>1)</sup> bei seinen Versuchen angewandten Röhren, welche eine Verbesserung von Colemans<sup>2)</sup> bürettgleichem Diffusionsapparat sind, zeigten sich zweckmässig. Bei denselben entstehen nämlich oft Fehler beim Auffüllen, welches von unten geschieht. Ich beschloss daher, diese beiden Systeme zu vereinen und von unten abzuzapfen

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 63, 273 (1897).

<sup>2)</sup> Phil. Mag. (5) 23, 1 (1887).

und von oben aufzufüllen. Hierdurch wurden mehrere Vorteile gewonnen. Erstens konnte das Auffüllen äusserst langsam geschehen, so

dass keine mechanische Mischung zwischen dem Lösungsmittel und der Lösung vor sich gehen konnte, und zweitens wurde das Abzapfen bequem und konnte mit grosser Genauigkeit geschehen, ohne Gefahr, den Apparat zu verrücken. Schliesslich wurden die unsichern Korrekturen vermieden<sup>1)</sup>, welche beim Abzapfen von oben nötig wurden, falls ein Teil der Flüssigkeit während des Diffusionsverlaufes verdunstet war. Der erste Apparat, welcher versuchsweise gemacht wurde, erfüllte auch bei der Probe alle Ansprüche an Genauigkeit. Im ganzen habe ich zehn solche Diffusionsgefässe angewandt, welche von dem Instrumentenmacher Kahl in Stockholm gefertigt wurden, und es wurden zu denselben Glasröhren ausgewählt, welche bei vorhergehender provisioneller Kalibrierung möglichst zylinderartig waren.

Der Apparat besteht im ganzen aus folgenden Teilen (siehe Fig. 1). *A* besteht aus einer weitem Glasröhre (Diffusionsgefäss) ungefähr 3.5 cm im Durchmesser und 25 cm lang. Nach unten ist sie zu einer kapillaren Röhre ausgezogen, in welcher ein Krahn sitzt. *B* ist eine mit einem Krahn versehene Pipette von entweder 10 oder 20 cm Inhalt zwischen den eingesetzten Zeichen *x* und *y*. In der Mitte etwas unter dem Krahn ist die Pipette mit einem glockenförmigen Glaspfropfen versehen, welcher in die Mündung des Gefässes *A* eingeschliffen ist. Im Pfropfen befindet sich bei *z* eine feine Öffnung, damit die Luft beim Abzapfen und Auffüllen frei in das Gefäss ein- und ausströmen kann. *C* ist eine der

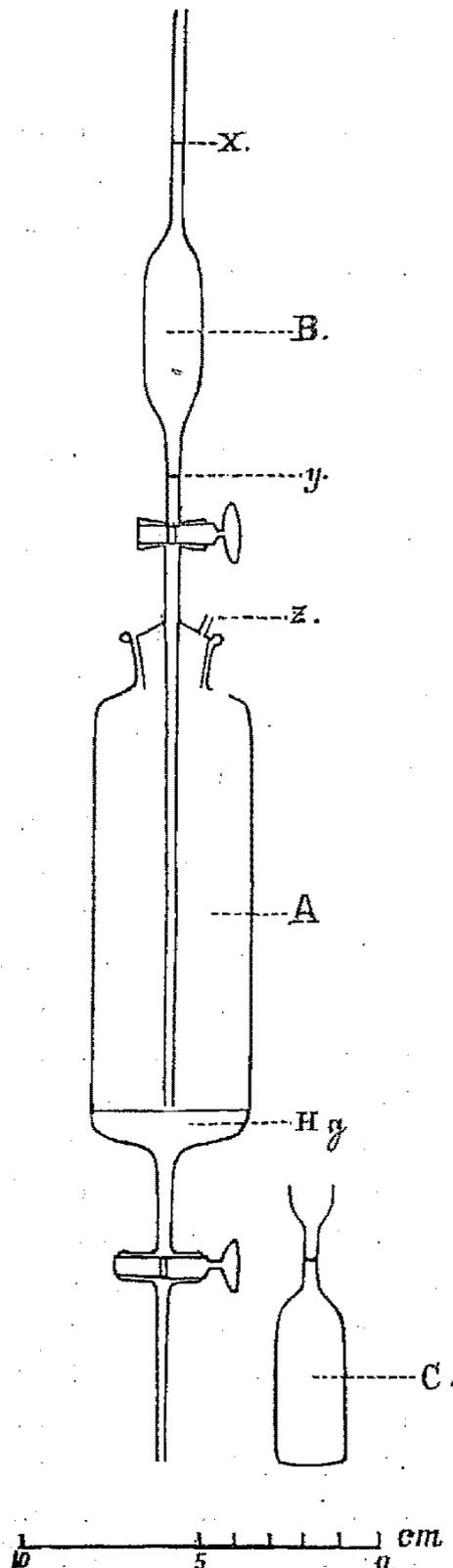


Fig. 1.

<sup>1)</sup> W. Kawalki, Wied. Ann. 52, 187 (1894).

vier kleinen Flaschen, welche zum Aufnehmen der einzelnen Schichten beim Abzapfen bestimmt sind. Diese wurden so graduiert, dass die Pipette durch Aufsaugen bis zum obern Zeichen mit Wasser gefüllt wurde, worauf es langsam in die Flasche einströmte, bis die Wasserfläche das untere Zeichen der Pipette erreicht hatte. Der Inhalt jeder Flasche ist also gleich dem der Pipette minus der Quantität, welche beim Abzapfen an dessen Wänden bleibt.

Die von mir angewandten Apparate will ich im folgenden mit *A*, *B<sub>I</sub>*, *B<sub>II</sub>*, *C*, *D<sub>I</sub>*, *D<sub>II</sub>*, *E*, *F*, *G* und *H* bezeichnen.

Durch Auswägen mit Quecksilber wurden folgende, in Kubikzentimetern ausgedrückte Werte für den Inhalt der zu denselben Gefässen gehörenden Pipetten erhalten.

<i>A</i>	<i>B<sub>I</sub></i>	<i>B<sub>II</sub></i>	<i>C</i>	<i>D<sub>I</sub></i>
10.0154	20.0500	20.0171	20.0075	20.0053
<i>D<sub>II</sub></i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>
20.0120	20.0443	10.0695	10.0000	10.0242

Da die Höhe der vier Schichten im Diffusionsgefäss bei Berechnung von *k* eine so bedeutende Rolle spielt, wurde besonders Gewicht auf die Bestimmung dieser gelegt. Zuerst war es deshalb notwendig, die Gleichförmigkeit des Querschnittes der Gefässe zu untersuchen. Dieselben wurden mit Quecksilber kalibriert, und, wie aus den Resultaten hervorgeht, konnte man den Diameter überall als gleich ansehen.

In der ersten Kolumne links (Tabelle Seite 314) steht zu oberst die Bezeichnung des Gefässes. Die Zahlen in den mit 1 und 2 bezeichneten horizontalen Reihen geben in Hundertstelmmillimetern die Höhe derselben Quantität Quecksilber an verschiedenen Stellen des Gefässes an. Da die Pipette während des Diffusionsverlaufes im Zylinder gelassen wurde, war es auch notwendig, sich davon zu überzeugen, dass die zu derselben gehörende kapillare Röhre überall gleich dick war. In der ersten Reihe ist deshalb die Höhe mit innesitzender Pipette angegeben und in der zweiten ohne dieselbe. Die Zahlen der dritten Reihe bezeichnen die Höhen von vier Flüssigkeitsschichten, jede im Volumen dem Inhalt der Pipette entsprechend. Diese Messungen wurden gemacht, indem die Pipette viermal nacheinander bis zum obern Zeichen mit Wasser gefüllt wurde, wonach es langsam in den Diffusionszylinder ablief. Nachdem die Pipette zum untern Zeichen geleert war, wurde jedesmal der Niveauunterschied im Gefäss abgelesen. Die Durchschnittshöhe der drei obern Schichten habe ich als Höhe bei den Berechnungen genommen, und ist dieselbe in der dritten Kolumne angegeben. Die Höhe der ersten Schicht fiel nämlich stets zu niedrig aus, da dieselbe gegen die

konvexe Quecksilberfläche gemessen werden musste. Die Messungen wurden mit dem Kathetometer ausgeführt.

	Höhe in $\frac{\text{mm}}{100}$ von demselben Volumen an verschiedenen Stellen des Zylinders.								$h$ in cm
<i>A</i>									
1	462	464	462	461	462	460	462	463	0.920
2	458	459	457	457	459	458	457	458	
3		902		921		914		920	
<i>B<sub>I</sub></i>									
1	944	942	942	943	941	940	943	941	1.882
2	933	934	930	932	930	930	934	932	
3		1832		1882		1881		1883	
<i>B<sub>II</sub></i>									
1	770	764	771	769	773	770	770	771	1.540
2	762	759	758	757	759	757	758	760	
3		1509		1531		1538		1551	
<i>C</i>									
1	880	884	886	879	884	880	880	884	1.768
2	872	876	876	874	875	872	874	876	
3		1757		1770		1770		1764	
<i>D<sub>I</sub></i>									
1	784	785	783	780	784	784	780	785	1.570
2	770	772	772	768	770	782	771	772	
3		1556		1566		1578		1566	
<i>D<sub>II</sub></i>									
1	708	709	709	710	711	707	706	710	1.418
2	700	702	701	700	703	702	700	701	
3		1390		1419		1417		1418	
<i>E</i>									
1	760	766	765	760	762	764	766	764	1.560
2	759	755	754	752	755	751	753	752	
3		1544		1560		1555		1565	
<i>F</i>									
1	523	519	518	520	518	523	519	518	1.052
2	516	514	514	515	514	516	515	515	
3		998		1047		1056		1053	
<i>G</i>									
1	520	518	514	502	509	514	508	510	1.032
2	511	510	508	500	500	500	502	503	
3		976		1030		1040		1026	
<i>H</i>									
1	521	513	512	510	510	511	510	509	1.040
2	506	508	507	505	505	505	507	506	
3		964		1036		1040		1044	

Laut dieser Höhemessungen wird der Wert  $\left(\frac{h}{2}\right)$  der einzelnen Apparate folgender:

<i>A</i>	0.211600	<i>B<sub>I</sub></i>	0.885481	<i>B<sub>II</sub></i>	0.592900	<i>C</i>	0.781456
<i>D<sub>I</sub></i>	0.616225	<i>D<sub>II</sub></i>	0.502681	<i>E</i>	0.608400	<i>F</i>	0.276676
		<i>G</i>	0.266256	<i>H</i>	0.270400.		

Die bei meinen Experimenten angewandten Salze und Säuren waren von Kahlbaum in Berlin und die Basen von Merck in Darmstadt bezogen und konnten als vollkommen rein angesehen werden. Der Gehalt wurde in Normalität ausgedrückt, für deren Bestimmung die Messungen mit einer Normalpipette von 10 ccm bei 16° gemacht wurden<sup>1)</sup>. Sowohl die Lösungen als auch das für die Diffusion angewandte Wasser wurden eine längere Zeit vor den Versuchen in den Kellern gehalten, um deren Temperaturen anzunehmen. Nachdem die Apparate in ihren Stativen in einer vollkommen vertikalen Lage aufgestellt waren, und das Quecksilber aufgefüllt war, was von unten geschah bis ungefähr 1 mm von der Spitze der Pipette (Seite 312), wurde das Auffüllen des Wassers vorgenommen. Die Pipette wurde durch Aufsaugen dreimal nacheinander mit Wasser gefüllt, und der Inhalt zwischen den beiden eingesetzten Zeichen wurde abgezapft. Darauf wurde die Pipette getrocknet, die Diffusionsgefäße wurden zugedreht, und das Ganze stand eine Zeitlang, damit etwaige Temperaturstörungen ausgeglichen würden. Die Pipetten wurden darauf mit den für die Diffusion bestimmten Lösungen gefüllt, die kapillaren Röhren wurden sorgfältig abgetrocknet, worauf sie in die Diffusionsgefäße eingesetzt wurden. Mit der grössten Vorsicht geschah dann das Auffüllen. Da dieses ziemlich lange Zeit in Anspruch nahm, ungefähr 20 Minuten für die kleinern und 40 Minuten für die grössern Gefäße, war ich gezwungen, um Temperaturveränderungen zu vermeiden, mich soviel wie möglich ausser dem Keller aufzuhalten, und mich den Apparaten nur beim Öffnen und Schliessen der Hähne zu nähern. Nach dem Füllen wurden die früher erwähnten Pappzylinder um die Diffusionsgefäße gestellt. Nachdem die Diffusion während einer gebührenden Zeit vor sich gegangen war, geschah das Abzapfen, zuerst vom Quecksilber und dann von den vier Flüssigkeitsschichten in die dazu bestimmten Flaschen. Das Abzapfen ging tropfenweise vor sich und mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 2 ccm per Minute. Bisweilen nahm es längere Zeit in Anspruch, wenn die kapillare Röhre von dem Quecksilber, welches an den Wänden geblieben war, verengert wurde. Der Anfang der Diffusion wurde von dem Augenblick an gerechnet, in welchem der Hahn der Pipette geöffnet

<sup>1)</sup> Über die Herstellung der Lösungen und die Titrierung derselben siehe Öholm, loc. cit. S. 26—28.

wurde, um die Lösung unter das Lösungsmittel herabdrängen zu lassen, und die Diffusionszeit bestimmte ich wie Kawalki<sup>1)</sup> für jede Schicht einzeln.

Da die Luft in den Kellern ziemlich viel Kohlensäure enthielt, und Gefahr vorhanden war, dass die Neutralisation des Hydroxyds, besonders von den am meisten verdünnten Lösungen, während der vergleichungsweise langen Zeit, welche die Diffusion in Anspruch nimmt, vor sich gehen würde, wurden die Untersuchungen derselben in einem Zimmer des physikalischen Instituts im Herbst 1901 gemacht. Damit die Temperatur sich hier einigermaßen konstant halten sollte, wurden Läden vor die Fenster gesetzt und die Wärmezuführung durch die Thür zu einem andern Zimmer reguliert, in welchem ein Kamin Tag und Nacht geheizt wurde. Durch diese Anordnung überstieg die Variation während 24 Stunden nicht 0.5°. Um die Lösung beim Abzapfen vor Einwirkung der Kohlensäure zu schützen, geschah dieses unter Äther. Die Verhältnisse bei diesen Messungen waren also bedeutend unvorteilhafter als bei den frühern, welches auch zur Folge hatte, dass eine Menge von Versuchen misslang. Es möge noch hinzugefügt werden, dass die Apparate vor jedem Experiment mit grösster Genauigkeit gereinigt wurden. Beim Abzapfen wurden sie auch so vollständig geleert, dass nachfolgende Spülung keine nennenswerte Menge zurückgebliebener Substanzen zeigte. Als Hahnschmiere wurde chemisch gereinigte Vaseline gebraucht. Von jeder Lösung wurden in den meisten Fällen drei Messungen gemacht. Der Diffusionskoeffizient wurde laut den von Kawalki<sup>2)</sup> für vier Flüssigkeitsschichten umgerechneten Tabellen Stefans berechnet, von welchen hier diejenigen folgen, welche sich am nächsten auf meine Versuche beziehen.

$x$  ist gleich mit  $\frac{h'^2}{k \cdot d}$ , wo  $h'$  die halbe Höhe der Schicht ist, und  $d$  die Diffusionszeit per 24 Stunden für die einzelnen Schichten bezeichnet. Kawalki hat genannte Diffusionszeit mit  $t$  bezeichnet. Unter I. werden die Substanzmengen in den Bodenschichten angegeben und unter II. die in der darauffolgenden usw.

Die Versuche sind im folgenden in der Reihe geordnet, in welcher sie ausgeführt sind. In der Serie der mit derselben Substanz angestellten Experimente sind zuerst die am meisten konzentrierten und darauf die übrigen Lösungen nach abnehmendem Konzentrationsgrad angegeben. In der Aufstellung der einzelnen Experimente sind zunächst der angewandte Apparat, sowie die Normalitäten der Lösung und der

<sup>1)</sup> Loc. cit. S. 190.

<sup>2)</sup> Loc. cit. S. 185.

Titrierflüssigkeit für jedes angegeben. Um eine bessere Kontrolle über die Analysenresultate zu erhalten, habe ich nach jedem Versuch teils den Inhalt der Pipette der für die Untersuchung angewandten Lösung analysiert, teils die Menge Titrierflüssigkeit, welche laut der Normalität der Lösung und dem Volumen der Pipette für die Analyse hätte erforderlich sein müssen, berechnet. Beide sind in Kubikzentimetern Titrierflüssigkeit ausgedrückt und sind die erste unter  $V$  und die letzte unter  $V'$  aufgenommen.

I.	II.	III.	IV.	$\alpha$
3068	2735	2265	1935	0.0784
3233	2799	2194	1772	0.0900
3404	2866	2121	1607	0.1024
3576	2934	2048	1440	0.1156
3751	2994	1972	1284	0.1296
3921	3049	1896	1135	0.1444
4088	3097	1816	996	0.1600
4411	3172	1660	755	0.1936
4716	3217	1504	563	0.2304
5001	3236	1350	412	0.2704
5267	3230	1203	300	0.3136
5516	3201	1063	214	0.3600
5746	3166	935	156	0.4096
5960	3114	817	108	0.4624
6157	3054	710	76	0.5184
6341	2990	616	52	0.5776
6510	2920	533	36	0.6400
6666	2849	459	24	0.7056

Weiter bezeichnen:

- $t$  in Celsiusgraden die Durchschnittstemperatur, und  $\pm \Delta t$  deren Variation während des Versuchs.  
 $+$  bedeutet, dass dies unter steigender und  $-$  unter fallender Temperatur fortgedauert hat.  
 $v$  die Anzahl ccm Titrierflüssigkeit, welche erforderlich waren zur Analyse jeder Schicht beim Schluss des Versuchs, und  $\Sigma.v$  deren Summe.  
 $v'$  die Zahlen der vorhergehenden Kolumne, unter Voraussetzung, dass die Schlusssumme 10000 wäre, umgerechnet.  
 $x$  die aus der Tabelle durch Interpolation berechneten Werte auf  $\frac{h'^2}{k.d}$  für entsprechende Werte auf  $v$ .  
 $d$  die Diffusionszeit in 24 Stunden für die einzelnen Schichten.  
 $k$  die aus  $h'^2$ ,  $d$  und  $\frac{h'^2}{k.d}$  berechneten Diffusionskoeffizienten der einzelnen Schichten.

$p$  den diesem Koeffizienten zuerteilten Grad der Wahrscheinlichkeit. Diese Wahrscheinlichkeitswerte sind proportional den Differenzen zwischen den Salzmengen für die  $x$ -Werte, welche die interpolierte Zahl  $x$  einschliessen.

$kp$  die Produkte dieser Grössen.

$k'$  das arithmetische Mittel der verschiedenen  $k$ -Werte und

$\frac{\sum kp}{\sum p}$  den schliesslichen Wert des Diffusionskoeffizienten in  $\frac{\text{qcm}}{24 \text{ Stunden}}$  für jeden Versuch.

$v$	$v'$	$x$	$d$	$k$	$p$	$kp$
-----	------	-----	-----	-----	-----	------

### I. 5.43-norm. $\text{NaCl}$ .

1. Apparat *A*. Titriert mit  $\frac{1}{2}$ - und  $\frac{1}{5}$ -norm.  $\text{AgNO}_3$ .  $\sum v = 108.96$ .

$V = 108.70$	$V' = 108.77$	$t = 4.45^\circ$	$\Delta t = + 0.20^\circ$			
44.34	4069	0.1582	1.889	0.708	167	118.236
33.52	3076	0.1532	1.900	0.727	48	34.896
19.97	1833	0.1567	1.908	0.707	80	56.560
11.13	1022	0.1571	1.908	0.706	139	98.134

$$k' = 0.712. \quad \frac{\sum kp}{\sum p} = 0.709.$$

2. Apparat *A*. Titriert mit  $\frac{1}{2}$ - und  $\frac{1}{5}$ -norm.  $\text{AgNO}_3$ .  $\sum v = 108.82$ .

$V = 108.82$	$V' = 108.77$	$t = 4.48^\circ$	$\Delta t = - 0.10^\circ$			
53.91	4955	0.2639	1.127	0.713	285	203.205
35.17	3232	0.2620	1.131	0.714	19	13.566
14.96	1375	0.2639	1.136	0.706	154	108.724
4.77	438	0.2635	1.136	0.707	151	106.757

$$k' = 0.710. \quad \frac{\sum kp}{\sum p} = 0.710.$$

3. Apparat *D<sub>I</sub>*. Titriert mit  $\frac{1}{2}$ - und  $\frac{1}{5}$ -norm.  $\text{AgNO}_3$ .  $\sum v = 217.91$ .

$V = 217.60$	$V' = 217.26$	$t = 4.70^\circ$	$\Delta t = + 0.20^\circ$			
100.60	4617	0.2185	3.940	0.716	305	218.380
69.69	3198	0.2149	3.970	0.722	45	32.490
34.10	1565	0.2160	3.988	0.715	156	111.540
13.52	620	0.2195	3.988	0.704	192	135.168

$$k' = 0.714. \quad \frac{\sum kp}{\sum p} = 0.713.$$

### II. 2.75-norm. $\text{NaCl}$ .

1. Apparat *B<sub>I</sub>*. Titriert mit  $\frac{1}{2}$ - und  $\frac{1}{5}$ -norm.  $\text{AgNO}_3$ .  $\sum v = 110.52$ .

$V = 110.51$	$V' = 110.27$	$t = 4.56^\circ$	$\Delta t = + 0.30^\circ$			
62.58	5662	0.3914	3.160	0.716	230	164.680
35.17	3182	0.3870	3.175	0.720	35	25.200
10.83	980	0.3922	3.193	0.707	128	90.496
1.94	176	0.3925	3.193	0.707	58	41.006

$$k' = 0.712. \quad \frac{\sum kp}{\sum p} = 0.712.$$

$v$	$v'$	$x$	$d$	$k$	$p$	$kp$
2. Apparat <i>G</i> . Titriert mit $\frac{1}{2}$ - und $\frac{1}{5}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 55.10$						
$V = 55.10$		$V' = 55.00$	$t = 4.45^\circ$	$\Delta t = -0.05^\circ$		
30.24	5488	0.3548	1.057	0.710	249	176.790
17.66	3205	0.3536	1.063	0.708	29	20.532
5.95	1080	0.3544	1.069	0.703	140	98.420
1.25	227	0.3530	1.069	0.706	86	60.716
$k' = 0.707. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.707.$						

3. Apparat <i>B<sub>I</sub></i> . Titriert mit $\frac{1}{2}$ - und $\frac{1}{5}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 109.29$						
$V = 110.14$		$V' = 110.27$	$t = 4.25^\circ$	$\Delta t = +0.30^\circ$		
56.78	5196	0.3021	4.153	0.706	266	187.796
35.31	3232	0.2992	4.161	0.711	6	4.266
13.54	1238	0.3033	4.168	0.700	147	102.900
3.66	334	0.3005	4.168	0.707	112	79.184
$k' = 0.706. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.705.$						

III. 0.925-norm.  $NaCl$ .

1. Apparat <i>A</i> . Titriert mit $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{20}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 92.77$						
$V = 92.68$		$V' = 92.64$	$t = 5.00^\circ$	$\Delta t = +0.20^\circ$		
37.15	4004	0.1522	1.917	0.725	167	121.075
28.50	3072	0.1519	1.925	0.724	48	34.752
17.20	1855	0.1524	1.933	0.718	80	57.440
9.92	1069	0.1518	1.933	0.721	139	100.219
$k' = 0.722. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.722.$						

2. Apparat <i>B<sub>I</sub></i> . Titriert mit $\frac{1}{5}$ - und $\frac{1}{10}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 92.80$						
$V = 92.72$		$V' = 92.73$	$t = 4.60^\circ$	$\Delta t = -0.52^\circ$		
38.70	4170	0.1685	7.360	0.714	323	230.622
28.80	3104	0.1631	7.372	0.736	75	55.200
16.50	1778	0.1682	7.382	0.713	156	111.228
8.80	948	0.1667	7.382	0.719	241	173.279
$k' = 0.720. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.717.$						

3. Apparat <i>A</i> . Titriert mit $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{20}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 92.56$						
$V = 92.65$		$V' = 92.64$	$t = 4.89^\circ$	$\Delta t = +0.18^\circ$		
40.43	4368	0.1891	1.548	0.723	323	233.529
29.20	3155	0.1860	1.569	0.725	75	54.375
15.51	1676	0.1901	1.577	0.706	156	110.136
7.42	802	0.1870	1.577	0.717	241	172.797
$k' = 0.718. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.718.$						

$v$	$v'$	$\alpha$	$d$	$k$	$p$	$kp$
IV. 0.486-norm. $NaCl$ .						
1. Apparat $G$ . Titriert mit $1/20$ - und $1/50$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 97.35$						
$V = 97.17$		$V' = 97.20$		$t = 4.95^\circ$	$\Delta t = + 0.20^\circ$	
53.49	5495	0.3561	1.024	0.730	249	181.770
31.20	3205	0.3536	1.027	0.733	29	21.257
10.46	1074	0.3564	1.030	0.725	140	101.500
2.20	226	0.3535	1.030	0.731	86	62.866
$k' = 0.730. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.729.$						

2. Apparat $H$ . Titriert mit $1/20$ - und $1/50$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 97.50$						
$V = 97.40$		$V' = 97.43$		$t = 5.45^\circ$	$\Delta t = + 0.25^\circ$	
46.38	4757	0.2361	1.558	0.735	285	209.475
31.39	3220	0.2367	1.560	0.733	19	13.927
14.45	1482	0.2361	1.563	0.733	154	112.882
5.28	541	0.2362	1.563	0.732	151	110.532
$k' = 0.733. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.734.$						

3. Apparat $G$ . Titriert mit $1/20$ - und $1/50$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 97.32$						
$V = 97.28$		$V' = 97.20$		$t = 5.44^\circ$	$\Delta t = + 0.26^\circ$	
45.58	4684	0.2266	1.603	0.733	305	223.565
31.24	3210	0.2247	1.606	0.738	45	33.210
14.77	1518	0.2271	1.609	0.729	156	113.724
5.73	588	0.2256	1.609	0.733	192	140.736
$k' = 0.733. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.733.$						

#### V. 0.228-norm. $NaCl$ .

1. Apparat $DI$ . Titriert mit $1/50$ - und $1/100$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 226.70$						
$V = 228.00$		$V' = 228.06$		$t = 3.26^\circ$	$\Delta t = + 0.50^\circ$	
98.60	4849	0.1871	4.700	0.701	323	226.423
71.30	3145	0.1815	4.710	0.721	75	54.075
38.30	1690	0.1871	4.718	0.698	156	108.888
18.50	816	0.1851	4.718	0.705	241	169.905
$k' = 0.706. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.703.$						

2. Apparat $H$ . Titriert mit $1/50$ - und $1/100$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 114.30$						
$V = 114.00$		$V' = 114.27$		$t = 4.90^\circ$	$\Delta t = - 0.20^\circ$	
49.20	4304	0.1825	1.990	0.744	323	240.312
35.75	3128	0.1739	2.000	0.777	75	58.275
19.65	1719	0.1809	2.008	0.744	156	116.064
9.70	849	0.1805	2.008	0.746	241	179.786
$k' = 0.753. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.748.$						

$v$	$v'$	$x$	$d$	$k$	$p$	$kp$
3. Apparat <i>E</i> . Titriert mit $\frac{1}{50}$ - und $\frac{1}{100}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 230.50$						
$V = 229.80$		$V' = 228.51$	$t = 4.60$	$\Delta t = -0.20^\circ$		
97.21	4220	0.1737	4.805	0.729	323	235.467
71.76	3115	0.1681	4.816	0.751	75	56.325
40.31	1750	0.1742	4.825	0.724	156	112.944
21.12	915	0.1713	4.825	0.736	241	177.376
$k' = 0.735. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.732.$						

VI. 0.1104-norm.  $NaCl$ .

1. Apparat <i>C</i> . Titriert mit $\frac{1}{100}$ - und $\frac{1}{200}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 221.17$						
$V = 221.00$		$V' = 220.88$	$t = 5.50^\circ$	$\Delta t = +0.50^\circ$		
107.73	4872	0.2523	4.034	0.768	285	218.880
71.32	3224	0.2451	4.059	0.785	19	14.915
31.21	1411	0.2546	4.073	0.754	154	116.116
10.91	493	0.2490	4.073	0.770	151	116.270
$k' = 0.769. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.765.$						

2. Apparat <i>D<sub>I</sub></i> . Titriert mit $\frac{1}{100}$ - und $\frac{1}{200}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 221.82$						
$V = 221.20$		$V' = 220.86$	$t = 4.82^\circ$	$\Delta t = +0.20^\circ$		
99.36	4480	0.2019	4.093	0.746	305	227.530
70.42	3175	0.1961	4.101	0.766	45	34.470
35.86	1616	0.2040	4.107	0.735	156	114.660
16.18	729	0.1985	4.107	0.756	192	145.152
$k' = 0.751. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.748.$						

3. Apparat <i>A</i> . Titriert mit $\frac{1}{100}$ - und $\frac{1}{200}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 111.07$						
$V = 110.90$		$V' = 110.57$	$t = 5.20^\circ$	$\Delta t = +0.26^\circ$		
44.53	4009	0.1526	1.829	0.758	167	126.586
33.97	3059	0.1477	1.839	0.779	48	37.392
20.73	1866	0.1502	1.844	0.764	80	61.120
11.84	1066	0.1521	1.844	0.755	139	104.945
$k' = 0.764. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.760.$						

VII. 0.0546-norm.  $NaCl$ .

1. Apparat <i>G</i> . Titriert mit $\frac{1}{100}$ - und $\frac{1}{200}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 54.79$						
$V = 54.72$		$V' = 54.60$	$t = 6.74^\circ$	$\Delta t = +0.10^\circ$		
22.70	4143	0.1657	2.007	0.801	323	258.723
16.95	3094	0.1591	2.015	0.830	48	39.840
9.84	1796	0.1643	2.020	0.802	156	125.112
5.30	967	0.1640	2.020	0.804	241	193.764
$k' = 0.809. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.804.$						

$v$	$v'$	$x$	$d$	$k$	$p$	$kp$
2. Apparat A. Titriert mit $\frac{1}{100}$ - und $\frac{1}{200}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 54.82$						
$V = 54.72$ $V' = 54.68$ $t = 7.10^\circ$ $\Delta t = +0.38^\circ$						
20.89	3811	0.1348	1.932	0.812	170	138.040
16.48	3006	0.1328	1.940	0.821	55	45.155
10.58	1930	0.1378	1.946	0.789	76	59.964
6.87	1253	0.1327	1.946	0.819	149	122.031
$k' = 0.810. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.811.$						

3. Apparat F. Titriert mit $\frac{1}{100}$ - und $\frac{1}{200}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 54.90$						
$V = 54.81$ $V' = 54.98$ $t = 7.40^\circ$ $\Delta t = +0.40^\circ$						
22.91	4173	0.1688	1.988	0.824	323	266.152
17.20	3133	0.1761	1.992	0.789	75	59.175
9.69	1765	0.1710	1.996	0.811	156	126.516
5.10	929	0.1693	1.996	0.819	241	197.379
$k' = 0.811. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.816.$						

VIII. 0.0222-norm.  $NaCl$ .

1. Apparat C. Titriert mit $\frac{1}{200}$ - und $\frac{1}{400}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 88.90$						
$V = 88.75$ $V' = 88.83$ $t = 3.63^\circ$ $\Delta t = -0.40^\circ$						
43.00	4837	0.2474	4.161	0.759	285	216.315
28.70	3228	0.2536	4.169	0.739	19	14.041
12.91	1452	0.2439	4.180	0.766	154	117.964
4.29	483	0.2516	4.180	0.743	151	112.193
$k' = 0.752. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.756.$						

2. Apparat A. Titriert mit $\frac{1}{200}$ - und $\frac{1}{400}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 44.78$						
$V = 44.62$ $V' = 44.47$ $t = 4.60^\circ$ $\Delta t = +0.20^\circ$						
17.90	3998	0.1516	1.820	0.767	167	128.089
13.69	3058	0.1473	1.830	0.785	48	37.680
8.33	1860	0.1514	1.836	0.761	80	60.880
4.86	1034	0.1501	1.836	0.768	139	106.752
$k' = 0.770. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.768.$						

3. Apparat B <sub>I</sub> . Titriert mit $\frac{1}{200}$ - und $\frac{1}{400}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 88.82$						
$V = 89.00$ $V' = 89.02$ $t = 5.00^\circ$ $\Delta t = +0.20^\circ$						
42.68	4805	0.2429	4.707	0.774	285	220.590
28.52	3211	0.2255	4.716	0.833	45	37.485
12.98	1462	0.2413	4.725	0.776	154	119.504
4.64	522	0.2412	4.725	0.777	151	117.327
$k' = 0.790. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.779.$						

$v$	$v'$	$x$	$d$	$k$	$p$	$kp$
IX. 0.011-norm. $NaCl$ .						
1. Apparat $D_I$ . Titriert mit $1/200$ - und $1/400$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 44.42$						
$V = 44.52$		$V' = 44.01$	$t = 5.10^\circ$	$\Delta t = -0.45^\circ$		
17.78	4003	0.1521	5.128	0.790	167	131.930
13.63	3068	0.1506	5.138	0.796	48	38.208
8.23	1853	0.1528	5.147	0.784	80	62.720
4.78	1076	0.1510	5.147	0.793	139	110.227
$k' = 0.791. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.791.$						
2. Apparat $B_I$ . Titriert mit $1/200$ - und $1/400$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 45.10$ .						
$V = 44.84$		$V' = 44.11$	$t = 5.51^\circ$	$\Delta t = -0.40^\circ$		
21.44	4775	0.2387	4.600	0.806	285	229.710
14.42	3212	0.2263	4.700	0.832	45	37.440
6.57	1433	0.2411	4.707	0.780	154	120.120
2.47	550	0.2338	4.707	0.804	151	121.404
$k' = 0.805. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.801.$						
3. Apparat $C$ . Titriert mit $1/400$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 90.00$ .						
$V = 89.65$		$V' = 88.03$	$t = 5.46^\circ$	$\Delta t = +0.48^\circ$		
40.22	4469	0.2006	4.845	0.804	305	245.220
28.58	3176	0.1999	4.854	0.805	45	36.225
14.71	1634	0.1997	4.869	0.804	156	125.424
6.49	721	0.2006	4.869	0.800	192	153.600
$k' = 0.803. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0.803.$						

Um nicht so viel Raum in Anspruch zu nehmen, werden hier die Tabellen der übrigen Substanzen in etwas verkürzter Form dargelegt. Übrigens wird auf meine schon genannte Inauguraldissertation, Seite 73—81, verwiesen.

			$t$	$\Delta t$	$k'$	$\frac{\Sigma kp}{\Sigma p}$
$KCl$	3.582	$A$	$4.92^\circ$	+ 0.35	0.943	0.939
"	"	$A$	$5.15^\circ$	+ 0.20	0.942	0.942
"	"	$H$	$5.20^\circ$	+ 0.20	0.941	0.943
"	1.790	$F$	$6.05^\circ$	+ 0.30	0.949	0.949
"	"	$F$	$6.00^\circ$	+ 0.00	0.943	0.945
"	"	$G$	$5.68^\circ$	+ 0.12	0.935	0.942
"	1.015	$B_I$	$5.10^\circ$	+ 0.15	0.935	0.934
"	"	$B_I$	$5.33^\circ$	- 0.24	0.940	0.938
"	"	$E$	$5.12^\circ$	+ 0.15	0.939	0.938
"	0.511	$H$	$5.05^\circ$	+ 0.05	0.948	0.946
"	"	$H$	$5.10^\circ$	+ 0.10	0.949	0.949

			$t$	$\Delta t$	$k'$	$\frac{\Sigma k_p}{\Sigma p}$
<i>KCl</i>	0.511	<i>A</i>	5.20°	+ 0.18	0.951	0.943
"	0.2559	<i>C</i>	5.68°	+ 0.26	0.977	0.977
"	"	<i>D<sub>I</sub></i>	6.20°	+ 0.40	0.988	0.985
"	"	<i>C</i>	5.25°	+ 0.20	0.961	0.964
"	0.10224	<i>G</i>	6.68°	+ 0.12	1.014	1.012
"	"	<i>F</i>	6.60°	+ 0.20	1.018	1.013
"	"	<i>G</i>	6.75°	+ 0.25	1.019	1.013
"	0.0526	<i>G</i>	6.70°	+ 0.22	1.036	1.033
"	"	<i>A</i>	5.33°	- 0.25	1.003	0.994
"	0.0514	<i>G</i>	7.25°	+ 0.05	1.038	1.041
"	0.0210	<i>G</i>	9.23°	+ 0.21	1.113	1.109
"	"	<i>H</i>	9.01°	- 0.11	1.105	1.105
"	"	<i>G</i>	9.35°	+ 0.18	1.124	1.120
"	0.0108	<i>E</i>	8.66°	+ 0.21	1.107	1.112
"	"	<i>E</i>	9.43°	+ 0.14	1.155	1.141
"	"	<i>B<sub>I</sub></i>	9.87°	+ 0.40	1.160	1.157
<i>LiCl</i>	4.19	<i>F</i>	9.78°	- 0.05	0.740	0.739
"	"	<i>A</i>	9.75°	+ 0.10	0.739	0.738
"	"	<i>F</i>	9.85°	- 0.10	0.743	0.743
"	2.055	<i>A</i>	9.25°	+ 0.10	0.710	0.710
"	"	<i>A</i>	9.19°	+ 0.11	0.702	0.702
"	"	<i>F</i>	9.19°	+ 0.11	0.710	0.709
"	1.027	<i>D<sub>II</sub></i>	9.20°	+ 0.20	0.698	0.698
"	"	<i>G</i>	9.20°	+ 0.11	0.704	0.703
"	"	<i>H</i>	9.20°	+ 0.08	0.701	0.702
"	0.515	<i>H</i>	8.75°	- 0.25	0.691	0.695
"	"	<i>H</i>	9.00°	+ 0.40	0.694	0.695
"	"	<i>G</i>	8.97°	+ 0.20	0.695	0.695
"	0.2572	<i>F</i>	8.85°	+ 0.30	0.698	0.698
"	"	<i>B<sub>I</sub></i>	8.95°	+ 0.50	0.709	0.706
"	"	<i>F</i>	9.00°	± 0.00	0.703	0.702
"	0.1031	<i>C</i>	9.12°	+ 0.25	0.726	0.726
"	"	<i>E</i>	8.90°	+ 0.50	0.718	0.716
"	"	<i>A</i>	9.10°	- 0.20	0.722	0.722
"	0.0514	<i>C</i>	9.50°	+ 0.20	0.750	0.750
"	"	<i>G</i>	9.75°	- 0.10	0.747	0.745
"	"	<i>H</i>	9.40°	+ 0.10	0.743	0.744
"	0.021	<i>C</i>	10.10°	+ 0.32	0.765	0.762
"	"	<i>E</i>	10.10°	+ 0.20	0.760	0.760
"	"	<i>B<sub>I</sub></i>	10.30°	+ 0.50	0.772	0.775
"	0.011	<i>B<sub>I</sub></i>	11.51°	+ 0.60	0.824	0.812
"	"	<i>E</i>	11.42°	- 0.28	0.810	0.810
"	"	<i>B<sub>I</sub></i>	11.50°	- 0.28	0.817	0.813
<i>KJ</i>	5.33	<i>G</i>	6.00°	+ 0.10	1.126	1.127
"	"	<i>F</i>	6.22°	+ 0.04	1.131	1.134

			$t$	$\Delta t$	$k'$	$\frac{\Sigma k p}{\Sigma p}$
<i>KJ</i>	"	<i>G</i>	5.90°	— 0.20	1.130	1.129
"	2.705	<i>F</i>	7.60°	+ 0.10	1.088	1.089
"	"	<i>H</i>	7.68°	+ 0.04	1.088	1.088
"	"	<i>A</i>	7.32°	— 0.12	1.080	1.088
"	0.901	<i>F</i>	8.50°	+ 0.08	1.058	1.060
"	"	<i>D<sub>I</sub></i>	8.20°	+ 0.20	1.051	1.050
"	"	<i>A</i>	8.58°	+ 0.15	1.069	1.059
"	0.461	<i>H</i>	7.48°	+ 0.15	1.040	1.040
"	"	<i>G</i>	7.80°	— 0.10	1.044	1.045
"	"	<i>H</i>	7.62°	+ 0.15	1.040	1.039
"	0.182	<i>E</i>	7.50°	+ 0.18	1.030	1.044
"	"	<i>B<sub>I</sub></i>	7.72°	+ 0.05	1.047	1.048
"	"	<i>E</i>	7.40°	— 0.08	1.041	1.042
"	0.089	<i>A</i>	8.02°	+ 0.08	1.062	1.064
"	"	<i>F</i>	7.56°	— 0.10	1.060	1.058
"	"	<i>C</i>	7.84°	— 0.19	1.059	1.061
"	0.0453	<i>H</i>	7.52°	— 0.15	1.071	1.069
"	"	<i>H</i>	7.36°	— 0.22	1.068	1.067
"	"	<i>B<sub>I</sub></i>	7.99°	— 0.20	1.072	1.075
"	0.0181	<i>C</i>	8.10°	+ 0.10	1.089	1.094
"	"	<i>C</i>	7.95°	— 0.12	1.088	1.089
"	"	<i>E</i>	8.00°	+ 0.38	1.097	1.096
"	0.0100	<i>H</i>	8.05°	+ 0.10	1.127	1.123
"	"	<i>H</i>	8.45°	+ 0.08	1.129	1.131
"	"	<i>G</i>	8.30°	+ 0.20	1.114	1.118
<i>HCl</i>	1.024	<i>A</i>	10.32°	+ 0.10	1.892	1.893
"	"	<i>G</i>	10.28°	+ 0.16	1.901	1.903
"	"	<i>H</i>	10.00°	+ 0.12	1.897	1.897
"	0.511	<i>C</i>	10.59°	+ 0.09	1.893	1.894
"	"	<i>A</i>	10.91°	+ 0.06	1.896	1.895
"	"	<i>F</i>	10.60°	+ 0.05	1.879	1.883
"	0.254	<i>H</i>	11.65°	+ 0.07	1.935	1.936
"	"	<i>D<sub>II</sub></i>	11.35°	+ 0.20	1.931	1.930
"	"	<i>F</i>	10.90°	— 0.12	1.917	1.910
"	0.102	<i>G</i>	11.72°	+ 0.10	1.967	1.967
"	"	<i>H</i>	11.60°	+ 0.16	1.957	1.960
"	"	<i>E</i>	11.87°	+ 0.25	1.976	1.970
"	0.0518	<i>G</i>	11.51°	+ 0.11	1.976	1.975
"	"	<i>H</i>	12.00°	+ 0.12	1.998	1.999
"	"	<i>D<sub>II</sub></i>	11.90°	+ 0.09	1.980	1.984
"	0.021	<i>C</i>	13.02°	+ 0.29	2.088	2.077
"	"	<i>E</i>	13.00°	+ 0.29	2.054	2.051
"	"	<i>F</i>	13.12°	+ 0.15	2.064	2.069
"	0.011	<i>F</i>	12.58°	+ 0.10	2.063	2.060
"	"	<i>C</i>	13.50°	+ 0.28	2.148	2.142

			$t$	$\Delta t$	$k'$	$\frac{\Sigma kp}{\Sigma p}$
$CH_3COOH$	1.010	$D_{II}$	12.50°	- 0.22	0.708	0.709
"	"	$G$	12.30°	- 0.15	0.695	0.698
"	"	$G$	12.40°	+ 0.18	0.700	0.700
"	0.510	$A$	12.55°	+ 0.10	0.726	0.725
"	"	$E$	12.60°	+ 0.20	0.724	0.725
"	"	$H$	12.70°	+ 0.15	0.729	0.730
"	0.256	$D_{II}$	12.40°	- 0.10	0.736	0.736
"	"	$F$	12.45°	$\pm$ 0.00	0.733	0.734
"	"	$C$	12.50°	+ 0.20	0.737	0.738
"	0.103	$H$	12.40°	- 0.10	0.743	0.743
"	"	$F$	12.56°	+ 0.14	0.749	0.749
"	"	$A$	12.50°	+ 0.12	0.750	0.750
"	0.0513	$D_{II}$	12.47°	- 0.32	0.763	0.759
"	"	$D_{II}$	12.50°	+ 0.10	0.763	0.762
"	"	$A$	12.50°	+ 0.00	0.757	0.757
"	0.0208	$H$	12.55°	$\pm$ 0.00	0.771	0.772
"	"	$G$	12.50°	$\pm$ 0.00	0.772	0.766
"	"	$E$	12.50°	+ 0.10	0.777	0.774
"	0.0105	$C$	12.50°	+ 0.05	0.787	0.783
"	"	$F$	12.49°	- 0.08	0.778	0.780
"	"	$C$	12.70°	+ 0.20	0.799	0.803
$KOH$	1.80	$A$	19.00°	+ 0.36	1.940	1.939
"	"	$D$	19.27°	+ 0.46	1.949	1.947
"	"	$A$	19.50°	+ 0.40	1.941	1.942
"	0.900	$G$	18.90°	- 0.20	1.889	1.888
"	"	$B_{II}$	19.30°	+ 0.42	1.904	1.906
"	"	$G$	19.44°	+ 0.14	1.915	1.914
"	0.450	$H$	19.45°	+ 0.40	1.889	1.888
"	"	$E$	18.80°	- 0.65	1.873	1.874
"	"	$H$	18.84°	- 0.30	1.882	1.882
"	0.180	$F$	19.16°	+ 0.40	1.900	1.894
"	"	$C$	19.22°	+ 0.80	1.885	1.884
"	"	$C$	18.90°	- 0.65	1.873	1.877
"	0.090	$B_{II}$	19.02°	- 0.30	1.900	1.897
"	"	$G$	18.10°	- 0.60	1.859	1.858
"	"	$G$	18.00°	- 0.40	1.849	1.852
"	0.045	$E$	17.72°	- 0.60	1.851	1.853
"	"	$H$	17.70°	- 0.30	1.884	1.880
"	"	$E$	17.36°	- 0.80	1.845	1.838
"	0.018	$A$	18.28°	+ 0.35	1.898	1.895
"	"	$D_{II}$	17.90°	- 0.42	1.909	1.906
"	"	$D_{II}$	18.00°	+ 0.16	1.870	1.874
"	0.009	$C$	18.00°	+ 0.16	1.891	1.885
"	"	$F$	19.02°	+ 0.78	1.967	1.973
"	"	$C$	17.80°	- 0.60	1.884	1.882

	$t$		$t$	$\Delta t$	$k'$	$\frac{\Sigma k p}{\Sigma p}$
NaOH	2.0	G	14.08°	+ 0.32	1.146	1.145
"	"	G	14.28°	+ 0.12	1.159	1.160
"	"	B <sub>II</sub>	14.68°	+ 0.49	1.161	1.160
"	1.0	E	14.33°	- 0.16	1.173	1.175
"	"	H	14.28°	- 0.32	1.186	1.186
"	"	H	14.02°	- 0.22	1.178	1.176
"	0.50	A	15.15°	- 0.22	1.227	1.226
"	"	D <sub>II</sub>	15.46°	+ 0.87	1.231	1.231
"	"	A	15.40°	+ 0.41	1.233	1.233
"	0.20	F	15.05°	+ 0.28	1.254	1.253
"	"	F	15.25°	+ 0.10	1.255	1.256
"	"	C	15.30°	+ 0.15	1.251	1.260
"	0.10	G	15.62°	- 0.20	1.285	1.286
"	"	B <sub>II</sub>	15.70°	+ 0.90	1.285	1.284
"	"	G	15.70°	+ 0.27	1.302	1.300
"	0.05	H	15.56°	- 0.40	1.317	1.317
"	"	E	16.00°	+ 0.50	1.318	1.317
"	"	H	16.23°	+ 0.42	1.327	1.323
"	0.02	D <sub>II</sub>	16.17°	+ 0.82	1.339	1.338
"	"	A	16.00°	+ 0.58	1.338	1.336
"	"	D <sub>II</sub>	15.58°	- 0.95	1.333	1.333
"	0.01	F	15.84°	- 0.22	1.339	1.356
"	"	C	16.04°	+ 0.85	1.359	1.355
"	"	C	15.71°	- 0.28	1.369	1.369

Schon ein flüchtiger Blick auf die erhaltenen Resultate zeigt, dass der Diffusionskoeffizient in einer gewissen Richtung mit dem Stoffgehalt der diffundierenden Lösung wechselt. Was die Werte der einzelnen Schichten anbetrifft, unterscheiden diese sich wohl voneinander, aber gewöhnlich so unregelmässig, dass man keine sichern Schlüsse aus ihnen ziehen kann. Die zweite Schicht hat in den meisten Fällen Resultate gegeben, welche am meisten von dem Durchschnittswerte abweichen. Dieses beruht darauf, dass die Stoffvariation in dieser Schicht äusserst klein ist, weshalb schon kleine Fehler bei dem Abzapfen und dem Analysieren in hohem Grade schädlich auf das Resultat einwirken. Ich habe doch auch diese Schicht mitgenommen, weil ich, ebenso wie Kawalki<sup>1)</sup>, bei der schliesslichen Wertbestimmung des Diffusionskoeffizienten für jedes einzelne Experiment auch die Konzentrationsänderungen in den verschiedenen Schichten mit in Berechnung genommen habe. Der Koeffizient für die dritte Schicht ist gewöhnlich unter dem Durchschnittswert ausgefallen. Die erste und vierte Schicht haben un-

<sup>1)</sup> Loc. cit. S. 301.

gefähr gleich grosse und mit dem Durchschnittswert nahe übereinstimmende Resultate gegeben.

Bei Umrechnung des Diffusionskoeffizienten von einer Temperatur zu einer andern hat man gewöhnlich, nach de Heens<sup>1)</sup> und Nernsts<sup>2)</sup> Untersuchungen, angenommen, dass der Temperaturkoeffizient bei der Diffusion von der Beschaffenheit des Stoffes insofern unabhängig sei, dass er gleich sei für alle Salze, nämlich 0.026 und etwas weniger 0.024 für Säuren und Basen. Da diese Koeffizienten mittlerweile die Durchschnittszahl der Werte ausmachen, welche bedeutend voneinander abweichen, und aus den Bestimmungen Schuhmeisters<sup>3)</sup>, Voigtländers<sup>4)</sup> und Kawalkis<sup>5)</sup> hervorgeht, dass die Temperaturkoeffizienten der verschiedenen Stoffe in vielen Fällen so grossen Unterschied zeigen, dass sie nicht ganz und gar auf Versuchsfehlern beruhen können, mussten neue Messungen vorgenommen werden. Diese wurden, um die Temperaturkoeffizienten der Salze und Säuren zu erhalten, an zwei Normalitäten für jeden Stoff im Spätsommer ausgeführt, als die Temperatur des Kellers ziemlich hoch geworden war, 18°. Mit den Hydraten wurden gleiche Bestimmungen in dem physikalischen Institut angestellt. Hier unten folgen die Messungen.

$v$	$v'$	$\alpha$	$d$	$k$	$p$	$dp$
I. 0.922-norm. $NaCl$ .						
1. Apparat $G$ .		Titriert mit $\frac{1}{5}$ - und $\frac{1}{10}$ -norm. $AgNO_3$ .			$\Sigma v = 46.00$	
	$V = 45.95$	$V' = 46.10$	$t = 17.89^\circ$	$\Delta t = -0.13^\circ$		
18.51	4024	0.1540	1.635	1.057	167	176.519
14.16	3078	0.1538	1.638	1.057	48	50.736
8.50	1848	0.1538	1.642	1.054	80	84.320
4.83	1050	0.1539	1.642	1.054	139	146.506
$k' = 1.055. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1.055.$						
2. Apparat $B_{II}$ .		Titriert mit $\frac{1}{2}$ - und $\frac{1}{5}$ -norm. $AgNO_3$ .			$\Sigma v = 37.05$	
	$V = 37.00$	$V' = 36.91$	$t = 17.40^\circ$	$\Delta t = -0.40^\circ$		
16.95	4575	0.2134	2.626	1.058	305	322.690
11.84	3196	0.2132	2.634	1.056	45	47.520
5.84	1576	0.2134	2.640	1.053	156	164.268
2.42	653	0.2132	2.640	1.053	192	202.176
$k' = 1.055. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1.055.$						

<sup>1)</sup> Bull. de l'Acad. de Belgique (3) 8, 219 (1884).

<sup>2)</sup> Loc. cit.

<sup>3)</sup> Wiener Sitzungsberichte 79, II, 603 (1879).

<sup>4)</sup> Diese Zeitschr. 3, 316 (1889).

<sup>5)</sup> Loc. cit.

$v$	$v'$	$\alpha$	$d$	$k$	$p$	$dp$
3. Apparat <i>H</i> . Titriert mit $\frac{1}{5}$ - und $\frac{1}{10}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 46.30$						
$V = 46.14$		$V' = 46.21$	$t = 17.97^\circ$	$\Delta t = + 0.13^\circ$		
18.77	4054	0.1568	1.630	1.058	167	176.686
14.27	3082	0.1551	1.634	1.067	48	51.216
8.48	1832	0.1569	1.637	1.053	80	84.240
4.78	1032	0.1560	1.637	1.059	139	147.201
$k' = 1.059. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1.058.$						

II. 0.1095-norm.  $NaCl$ .

1. Apparat <i>F</i> . Titriert mit $\frac{1}{50}$ - und $\frac{1}{100}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 55.10$						
$V = 55.00$		$V' = 55.13$	$t = 17.60^\circ$	$\Delta t = + 0.10^\circ$		
22.20	4029	0.1545	1.622	1.104	167	184.868
16.97	3080	0.1545	1.625	1.102	48	52.896
10.13	1838	0.1557	1.629	1.091	80	87.280
5.80	1053	0.1536	1.629	1.106	139	153.734
$k' = 1.101. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1.102.$						

2. Apparat <i>C</i> . Titriert mit $\frac{1}{20}$ - und $\frac{1}{50}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 44.00$						
$V = 43.90$		$V' = 43.82$	$t = 17.76^\circ$	$\Delta t = - 0.25^\circ$		
21.79	4952	0.2635	2.652	1.118	285	318.630
14.21	3230	0.2578	2.660	1.139	19	21.641
6.05	1375	0.2639	2.667	1.110	154	170.940
1.95	443	0.2622	2.667	1.118	151	168.818
$k' = 1.121. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1.117.$						

3. Apparat <i>E</i> . Titriert mit $\frac{1}{20}$ - und $\frac{1}{50}$ -norm. $AgNO_3$ . $\Sigma v = 43.98$						
$V = 43.88$		$V' = 43.90$	$t = 17.88^\circ$	$\Delta t = - 0.15^\circ$		
20.11	4573	0.2131	2.570	1.111	305	338.855
13.85	3149?	—	2.579	—	—	—
7.02	1596	0.2087	2.588	1.126	156	175.656
3.00	682	0.2076	2.588	1.132	192	217.344
$k' = 1.123. \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1.121.$						

	$t$	$\Delta t$	$k'$	$\frac{\Sigma kp}{\Sigma p}$		
<i>KCl</i>	1.020	<i>A</i>	18.36°	- 0.10	1.348	1.349
"	"	<i>DII</i>	18.06°	- 0.20	1.344	1.348
"	"	<i>A</i>	18.42°	+ 0.14	1.349	1.350
"	0.10224	<i>G</i>	17.95°	- 0.10	1.388	1.387
"	"	<i>H</i>	17.95°	- 0.10	1.372	1.372
"	"	<i>F</i>	17.81°	- 0.02	1.378	1.377

			$t$	$\Delta t$	$k'$	$\frac{\Sigma k p}{\Sigma p}$
<i>LiCl</i>	0.512	<i>G</i>	17.00°	— 0.10	0.886	0.886
"	"	<i>B<sub>II</sub></i>	17.09°	— 0.08	0.896	0.894
"	"	<i>B<sub>II</sub></i>	16.75°	— 0.30	0.891	0.889
"	0.0516	<i>H</i>	17.34°	+ 0.37	0.950	0.950
"	"	<i>E</i>	17.20°	+ 0.40	0.939	0.939
"	"	<i>E</i>	17.17°	— 0.35	0.932	0.934
<i>KJ</i>	0.459	<i>G</i>	14.82°	+ 0.10	1.258	1.256
"	"	<i>G</i>	14.65°	— 0.24	1.250	1.250
"	"	<i>B<sub>II</sub></i>	15.10°	+ 0.12	1.261	1.264
"	0.0458	<i>E</i>	14.78°	— 0.20	1.280	1.282
"	"	<i>H</i>	14.65°	± 0.00	1.282	1.281
"	"	<i>E</i>	14.90°	+ 0.10	1.285	1.285
<i>HCl</i>	0.512	<i>A</i>	15.90°	— 0.18	2.107	2.107
"	"	<i>H</i>	16.00°	+ 0.20	2.113	2.114
"	0.102	<i>G</i>	15.71°	— 0.11	2.115	2.113
"	"	<i>E</i>	15.66°	— 0.18	2.123	2.122
<i>CH<sub>3</sub>COOH</i>	1.028	<i>F</i>	17.43°	+ 0.10	0.811	0.812
"	"	<i>G</i>	17.60°	+ 0.12	0.824	0.822
"	"	<i>C</i>	17.40°	+ 0.08	0.813	0.814
"	0.107	<i>A</i>	18.08°	+ 0.30	0.900	0.903
"	"	<i>D<sub>II</sub></i>	17.40°	— 0.20	0.871	0.869
"	"	<i>A</i>	17.50°	— 0.25	0.870	0.870
<i>KOH</i>	0.45	<i>A</i>	9.59°	— 0.48	1.529	1.527
"	"	<i>A</i>	10.00°	+ 0.27	1.525	1.530
"	"	<i>G</i>	11.00°	+ 0.50	1.541	1.533
"	0.045	<i>F</i>	10.40°	— 0.18	1.583	1.581
"	"	<i>H</i>	10.40°	— 0.18	1.591	1.582
<i>NaOH</i>	0.5	<i>A</i>	8.90°	+ 0.27	1.047	1.049
"	"	<i>D<sub>II</sub></i>	8.82°	— 0.48	1.058	1.055
"	"	<i>H</i>	8.95°	— 0.27	1.053	1.052
"	0.1	<i>G</i>	8.30°	— 0.30	1.075	1.064
"	"	<i>B<sub>II</sub></i>	8.30°	— 0.50	1.062	1.063
"	"	<i>F</i>	8.30°	— 0.52	1.060	1.056

Von den auf solche Weise gefundenen Werten von  $k$  für verschiedene Temperaturen und Konzentrationen wurde der Temperaturkoeffizient  $\alpha$  laut der Formel<sup>1)</sup>:

$$k_{t_1} = \frac{k_{t_2}}{1 + \alpha(t_2 - t_1)}$$

gerechnet, wo  $k_{t_1}$  und  $k_{t_2}$  die Diffusionskoeffizienten bei den Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$  sind. Folgende Tabelle enthält die von drei Messungen erhaltenen Durchschnittswerte von  $\alpha$  für zwei Normalitäten.

<sup>1)</sup> W. Nernst, loc. cit. S. 625.

Substanz	$\alpha$	Mittelwert	Substanz	$\alpha$	Mittelwert
0.92-norm. $NaCl$	0.0248	0.025	0.5-norm. $HCl$	0.0202	0.019
0.1 " "	0.0252		0.1 " "	0.0180	
1.0 " $KCl$	0.0233	0.0235	1.0 " $CH_3COOH$	0.027	0.028
0.1 " "	0.0237		0.1 " "	0.029	
0.51 " $LiCl$	0.0272	0.027	0.5 " $NaOH$	0.0222	0.023
0.05 " "	0.0269		0.1 " "	0.024	
0.46 " $KJ$	0.0237	0.0235	0.45 " $KOH$	0.0213	0.021
0.045 " "	0.0232		0.045 " "	0.021	

Wie aus diesen Werten hervorgeht, sind die Koeffizienten ungleich für die verschiedenen Substanzen ausgefallen. Dagegen scheint die Konzentration keinen nennenswerten Einfluss ausgeübt zu haben. Je kleiner der Diffusionskoeffizient bei einer Substanz ist, desto grösser fällt der Wert des entsprechenden Temperaturkoeffizienten aus und umgekehrt<sup>1)</sup>. Ganz dasselbe Verhältnis besteht zwischen dem elektrolytischen Leitvermögen und dessen Temperaturkoeffizient. Wenn man diese beiden Koeffizienten miteinander vergleicht, findet man, dass der Diffusionstemperaturkoeffizient den des Leitvermögens um ungefähr 0.003 übersteigt. Da die Zahl 0.0034<sup>2)</sup> Temperaturkoeffizient für den osmotischen Druck ist, welcher gerade die treibende Kraft bei der Diffusionserscheinung ausmacht, und die Temperaturvariation des elektrolytischen Leitvermögens gleich ist der Summe der Temperaturvariationen für das Leitvermögen der Ionen, glaube ich hieraus folgenden allgemeinen Schluss ziehen zu können, geltend für alle Elektrolyte: Der Diffusionstemperaturkoeffizient für einen Elektrolyten ist gleich der Summe der Temperaturkoeffizienten für den osmotischen Druck und das elektrolytische Leitvermögen desselben.

Um eine bessere Übersicht über die durch die Experimente erhaltenen Werte von  $k$  zu gewinnen, habe ich mit den erhaltenen Temperaturkoeffizienten die Resultate zu der Durchschnittstemperatur, unter welcher die Versuche für alle Stoffe ausgeführt sind, umgerechnet. Die Durchschnittszahlen dieser Werte sind in Tabelle A angegeben. Tabelle B enthält die Diffusionskoeffizienten umgerechnet zu 18°, und nach dieser sind die Kurven auf Seite 335 mit den Normalitäten als Abszissen und den entsprechenden Diffusionskoeffizienten als Ordinaten aufgezeichnet.

<sup>1)</sup> Siehe auch Th. Graham, Lieb. Ann. 121, 1 (1862.) — Phil. Trans. 1850, 805; 1861, 138.

<sup>2)</sup> Sv. Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie, Kap. 9, S. 148.

## A.

	$t = 5^\circ$	$t = 6^\circ$	$t = 9^\circ$	$t = 8^\circ$	$t = 12^\circ$	$t = 12.50^\circ$	$t = 15^\circ$	$t = 18^\circ$
norm.	<i>NaCl</i>	<i>KCl</i>	<i>LiCl</i>	<i>KJ</i>	<i>HCl</i>	<i>CH<sub>3</sub>COOH</i>	<i>NaOH</i>	<i>KOH</i>
0.01	0.790	1.048	0.757	1.117	2.059	0.787	1.333	1.903
0.02	0.778	1.028	0.742	1.092	2.025	0.770	1.308	1.889
0.05	0.769	1.012	0.735	1.080	1.994	0.760	1.291	1.872
0.10	0.754	0.997	0.720	1.064	1.975	0.748	1.270	1.854
0.20	0.741	0.982	0.703	1.056	1.951	0.737	1.250	1.843
0.50	0.727	0.966	0.696	1.050	1.939	0.724	1.220	1.841
1.00	0.522	0.955	0.697	1.045	1.965	0.704	1.201	1.855
2.00		0.948	0.703				1.172	1.892
2.8	0.718			1.097				
3.6		0.961						
4.2			0.724					
5.5	0.719			1.185				

## B.

norm.	<i>NaCl</i>	<i>KCl</i>	<i>LiCl</i>	<i>KJ</i>	<i>HCl</i>	<i>CH<sub>3</sub>COOH</i>	<i>NaOH</i>	<i>KOH</i>
0.01	1.170	1.460	1.000	1.460	2.324	0.930	1.432	1.903
0.02	1.152	1.431	0.980	1.428	2.285	0.910	1.404	1.889
0.05	1.139	1.409	0.971	1.412	2.251	0.895	1.386	1.872
0.10	1.117	1.389	0.951	1.391	2.229	0.884	1.364	1.854
0.20	1.098	1.367	0.929	1.380	2.202	0.871	1.342	1.843
0.50	1.077	1.345	0.919	1.372	2.188	0.856	1.310	1.841
1.00	1.070	1.330	0.920	1.366	2.217	0.833	1.290	1.855
2.00		1.320	0.928				1.259	1.892
2.8	1.064			1.434				
3.6		1.338						
4.2			0.956					
5.5	1.065			1.549				

In Tabelle C sind die Werte der Diffusionskoeffizienten in  $\frac{\text{ccm}}{24 \text{ Stunden}}$  angegeben, die meisten mit den von mir erhaltenen Temperaturkoeffizienten umgerechnet zu  $18^\circ$ , die Arrhenius (A), Scheffer (S), Kawalki (K) und Wiedeburg (W) für Lösungen erhalten haben, gleichartig mit denen, die ich angewandt.  $n$  bezeichnet Normalitäten und  $k$  Diffusionskoeffizienten für die Temperatur, welche die dabei geschriebene Zahl angibt.

Bei Vergleichung der Tabellen B und C findet man, dass entsprechende Werte beinahe miteinander übereinstimmen. Für *NaCl*, *KJ* und 0.5-norm. *LiCl* ist die Übereinstimmung beinahe vollständig. Kawalki hat doch einen bedeutend grössern Koeffizient für 0.277-norm. *LiCl* gefunden, als den, welchen meine Messungen ausweisen. Dagegen stimmt Kawalkis Wert für 0.086-norm. *NaJ* mit dem entsprechenden



Scheffers für dieselbe Konzentration übersteigt. Besser ist die Übereinstimmung für Natriumhydrat, die 2-norm. Lösung jedoch ausgenommen, denn hier ist ein Unterschied über 5% zwischen dem von Arrhenius und dem von mir gefundenen Werte. Die Abweichungen sind doch der Art, dass sie ganz und gar als Versuchsfehler gerechnet werden müssen, welche für Hydrate und Säuren mehr bemerkbar werden als für Salze. In diesem Zusammenhange muss auch erwähnt werden, dass die konzentrierteren Lösungen der Salzsäure das Quecksilber im Diffusionsgefäss etwas angriffen, welches daraus hervorging, dass das Äussere des Metalls beim Schluss des Versuchs nicht mehr ganz blank war. Aus allen drei Tabellen, besonders aus A und B geht hervor, dass die Diffusionskoeffizienten für die untersuchten Substanzen —  $NaOH$  und  $CH_3COOH$  ausgenommen — von einem gewissen Minimum mit zunehmender, sowohl Konzentration als auch Verdünnung steigen. Dass dieses nicht so typisch in Tabelle C hervortritt, beruht darauf, dass die darin aufgenommenen Versuche sich nicht in so sehr verschiedenen Konzentrationsgraden bewegen, als es der Fall gewesen bei den von mir angestellten Untersuchungen. Es erweist sich nämlich, dass der Minimumwert für die Diffusionskoeffizienten äusserst verschieden für ungleiche Substanzen auftritt. Bei  $NaCl$  z. B. ist der Wert von  $k$  beinahe konstant zwischen den Normalitäten 2 und 5. Bei 5·5-norm. Lösung zeigt sich eine schwache Steigung mit zunehmender Konzentration, und eine derartige Zunahme des Diffusionskoeffizienten finden wir bei 1-norm.  $NaCl$ , wonach derselbe regelmässig mit Verdünnung zunimmt. Ganz anders ist das Verhältnis mit  $HCl$ . Hier tritt der Minimumwert bei einer viel niedrigeren Konzentration auf, ungefähr bei 0·5-norm. Lösung, und das Steigen des Koeffizienten nach beiden Seiten ist sehr deutlich. Ähnliche Unterschiede in betreff der Lage des Minimumpunktes finden wir bei den übrigen untersuchten Substanzen, und dieses geht am besten aus den Kurven auf Seite 335 hervor. Dass der Wert des Koeffizienten bei  $NaOH$  auch ein Minimum erreichen wird, wenn man nur genügend konzentrierte Lösungen untersucht, ist höchst wahrscheinlich.

Ausser den jetzt genannten Stoffen habe ich in Tabelle C zur Vergleichung, Wiedeburgs Werte von  $k$  für  $CuSO_4$  und  $K_2Cr_2O_7$ , nebst Scheffers für  $HNO_3$ ,  $NaNO_3$  und  $CaCl_2$  aufgenommen. Auch diese bestätigen meine Resultate. Das Anwachsen des Diffusionskoeffizienten mit der Verdünnung kommt bei allen vor, und auch ein Minimum tritt auf, z. B. bei  $HNO_3$  und  $CaCl_2$ , wenn nur die Versuche in den passenden Konzentrationsintervallen vor sich gegangen sind. Für nochmalige

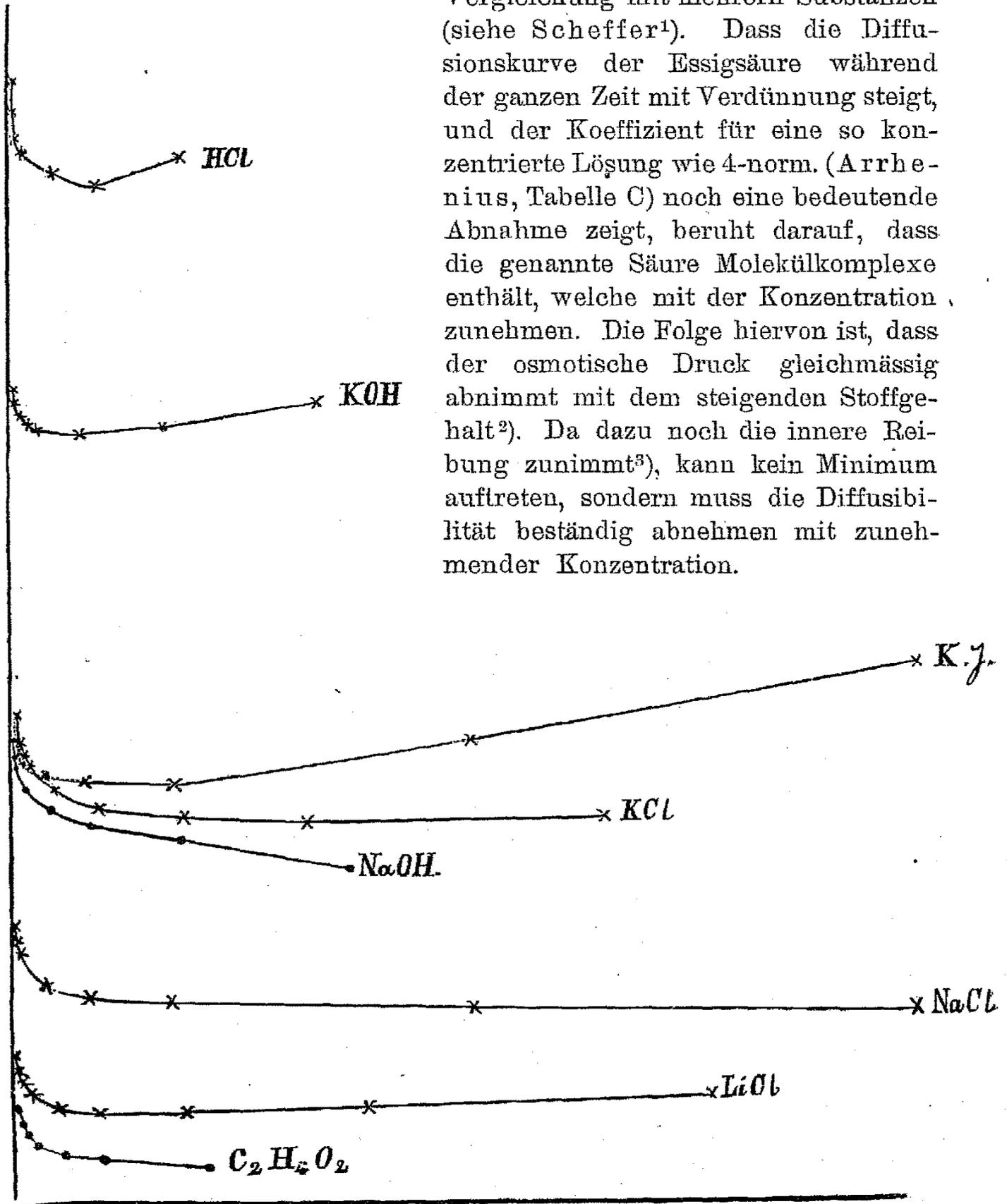


Fig. 2.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 2, 399—400 (1888).

<sup>2)</sup> Sv. Arrhenius, Diese Zeitschr. 2, 491 (1888). — M. Roloff, Diese Zeitschrift 18, 572 (1895).

<sup>3)</sup> K. Reyher, Diese Zeitschr. 2, 744 (1888).

Vergleichung mit mehreren Substanzen (siehe Scheffer<sup>1)</sup>). Dass die Diffusionskurve der Essigsäure während der ganzen Zeit mit Verdünnung steigt, und der Koeffizient für eine so konzentrierte Lösung wie 4-norm. (Arrhenius, Tabelle C) noch eine bedeutende Abnahme zeigt, beruht darauf, dass die genannte Säure Molekülkomplexe enthält, welche mit der Konzentration zunehmen. Die Folge hiervon ist, dass der osmotische Druck gleichmässig abnimmt mit dem steigenden Stoffgehalt<sup>2)</sup>. Da dazu noch die innere Reibung zunimmt<sup>3)</sup>, kann kein Minimum auftreten, sondern muss die Diffusibilität beständig abnehmen mit zunehmender Konzentration.

Aus dem Angegebenen müsste man den Schluss ziehen können, dass der Diffusionskoeffizient für jeden Elektrolyt, der nicht Molekülkomplexe bildet, einen Minimumwert durchläuft, welcher bei einigen derselben bei mehr konzentrierten Lösungen auftritt, bei andern wieder bei grössern Verdünnungen. Der Schluss, welchen Scheffer gezogen hat<sup>1)</sup>, dass der Koeffizient nur bei einigen Stoffen mit abnehmender Konzentration zunehmen sollte, beruht darauf, dass er bei seinen Experimenten erstens nicht genügend schwache Lösungen angewandt, und zweitens nicht entsprechende Verdünnung für gleichartige Substanzen wahrgenommen hat.

In dem Folgenden habe ich zunächst die von mir durch Experimente gefundenen Werte der Diffusionskoeffizienten für die am meisten verdünnten Lösungen verglichen, dessen Durchschnittsnormalität nur 0.003 ausmachte, mit den laut Nernsts Theorie für unendliche Verdünnung berechneten.

Berechnete Werte der Diffusionskoeffizienten für die von mir angewandten Substanzen bei 18° und unendlicher Verdünnung.

<i>NaCl</i>	1.173	ccm
<i>KCl</i>	1.460	24 Stdn.
<i>LiCl</i>	0.994	„
<i>KJ</i>	1.467	„
<i>HCl</i>	2.431	„
<i>CH<sub>3</sub>COOH</i>	1.368	„
<i>KOH</i>	2.109	„
<i>NaOH</i>	1.558	„

Die laut den Experimenten für 0.01-norm. zugefüllte Lösung = 0.003 Durchschnittsnormalität (siehe S. 332, Tabelle B) gefundenen Diffusionskoeffizienten waren folgende:

<i>NaCl</i>	1.170	ccm
<i>KCl</i>	1.460	24 Stdn.
<i>LiCl</i>	1.000	„
<i>KJ</i>	1.460	„
<i>HCl</i>	2.324	„
<i>CH<sub>3</sub>COOH</i>	0.930	„
<i>KOH</i>	1.903	„
<i>NaOH</i>	1.432	„

Werden diese Werte miteinander verglichen, so findet man, dass die Übereinstimmung für die Salze beinahe vollständig ist. Für *LiCl* ist der aus den Versuchen erhaltene Wert etwas grösser, als der laut der Formel berechnete, und wahrscheinlich sind alle die Werte der Dif-

<sup>1)</sup> Scheffer, loc. cit. S. 401 ff.

fusionskoeffizienten, die ich für die niedrigsten Konzentrationen gefunden habe, etwas zu gross, da die Diffusion hier natürlich auch durch die kleinsten Störungen beschleunigt wird. Wie das elektrolytische Leitvermögen dieser Salze müsste auch deren Diffusionskoeffizient für 0.003-norm. Lösung etwas unter dem Wert für unendliche Verdünnung liegen. Der Wert  $k = 1.368 \frac{\text{ccm}}{24 \text{ Stunden}}$  für Essigsäure ist berechnet unter der Voraussetzung, dass dieselbe vollständig dissociert ist. Dass die Versuche auch für die am wenigsten konzentrierten Lösungen bedeutend niedrigere Werte des Diffusionskoeffizienten gegeben haben, ist ganz natürlich, da der Dissociationsgrad der Essigsäure bei 0.005-norm. Lösung nur 0.08 ist. Das elektrolytische Leitvermögen dagegen nimmt stark zu bei grossen Verdünnungen<sup>1)</sup>, weshalb man auch bei dieser einen bedeutenden Zuwachs von  $k$  erwarten kann.

Für die Salzsäure und die beiden Hydroxyde ist die Übereinstimmung dagegen kleiner. Die durch Experimente erhaltenen Werte liegen bedeutend unter den berechneten, ungefähr 4% für die Salzsäure und 9% für das Kali- und Natronhydrat. Früher hat Scheffer<sup>2)</sup> die Diffusionskoeffizienten von den genannten Hydroxyden bei ziemlich verdünnten Lösungen bestimmt und ist dabei zu ähnlichen Resultaten gekommen. Für 0.034-norm  $KOH$  erhielt er bei 13.5° den Wert  $k = 1.66$ , welcher umgerechnet zu 18° 1.84 wird. Für 0.17-norm.  $NaOH$  bei 8° wurde  $k = 1.06$ , wonach man  $k_{18^\circ} = 1.38$  erhält, alle in  $\frac{\text{ccm}}{24 \text{ Stunden}}$  ausgedrückt. Worauf dies beruht, ist schwer zu erklären. Dass die Kohlensäure aller Vorsichtsmassregeln ungeachtet bei der Untersuchung der Hydroxyde etwas beeinflusst hat, wodurch ein Sinken des Wertes von  $k$  erfolgt, ist wohl möglich.

Auf diesem Umstande beruhen wohl auch die eigentümlichen Werte, die Loomis für die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen für Kali- und Natronhydrat in 0.01-norm. Lösung<sup>3)</sup> erhalten hat. Dass Neutralisation auch bei meinen Untersuchungen der am meisten verdünnten Lösungen vorgekommen ist, geht aus den Analysresultaten hervor. Dagegen ist sie so gering bei grössern Konzentrationen, dass eine Herabsetzung des Diffusionskoeffizienten im höhern Grade daraus nicht hat erfolgen können.

Ich wäre im Gegenteil für die Annahme geneigt, dass die Werte, welche ich für die Diffusionskoeffizienten der Hydroxyde erhalten habe,

<sup>1)</sup> Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie, S. 128.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 2, 390 (1888).

<sup>3)</sup> Wied. Ann. 60, 532 (1897).

etwas zu gross sind, was auf systematischen Fehlern der Temperaturstörungen unter den weniger günstigen Verhältnissen, in denen die Versuche vorgenommen sind, beruht. Ebenso schwer erklärlich stellen sich die Werte der Salzsäure. Wenn auch Fehler den Temperaturkoeffizienten anhaften, sind sie auf jeden Fall nicht so gross, dass der Unterschied zwischen den berechneten und den gefundenen Werten sich dadurch ausgleichen würde. Es bleibt noch die Möglichkeit übrig, dass die berechneten Werte für die Diffusionskoeffizienten der Salzsäure und der Hydroxyde zu gross sind infolge zu hoher Werte der Beweglichkeit der Wasserstoff- und Hydroxylionen. Doch kann man hierüber kein bestimmtes Urteil fällen, bevor neue und genau ausgeführte Bestimmungen über die elektrolytischen Leitungsvermögen dieser Stoffe in stark verdünnten Lösungen gemacht sind. Solche bestehen, soviel ich weiss, noch nicht, sondern sind die Zahlen für grössere Verdünnungen extrapoliert aus den Werten, die man für höhere Konzentrationen gefunden<sup>1)</sup>.

Es wäre deshalb ganz unerlaubt, aus den Werten für die Diffusionskoeffizienten der Salzsäure und Hydrate den Schluss zu ziehen, dass Nernsts Formel für Berechnung von  $k$  bei unendlicher Verdünnung nicht für alle Elektrolyte gültig wäre.

Die für Salze gefundenen Koeffizienten geben den besten Beweis, den man sich für die Richtigkeit der Formel denken kann. Aus den Experimenten geht ausserdem hervor, dass der Diffusionskoeffizient für einen jeden der untersuchten Stoffe von einer gewissen Konzentration gleichmässig mit der Verdünnung der Lösung steigt und sich immer mehr seinem Grenzwerte nähert. Dass die Übereinstimmung nicht in jedem Falle vollständig wird, beruht, wie schon gesagt, auf experimentellen Fehlern, begangen bei den verschiedenen Untersuchungen.

Im Jahre 1892 veröffentlichte Wiedeburg zwei Abhandlungen<sup>2)</sup> zur Prüfung von Nernsts Diffusionstheorie. Doch gründet er seine Behauptungen nicht auf eigene experimentelle Untersuchungen, sondern er stützt sie hauptsächlich auf die Resultate von Schuhmeisters Experimenten<sup>3)</sup>. In der ersten derselben entwickelt er eine Formel für Berechnung von  $k$  bei beliebigem Konzentrationsgrad. Dass diese Formel bei vollständiger Dissociation nicht identisch mit Nernsts wird, beruht darauf, worauf schon Planck hingewiesen hat<sup>4)</sup>, dass Wiedeburg bei seinen Berechnungen nicht von der Voraussetzung ausgegangen ist, wie

<sup>1)</sup> Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 9, 143 und 10, 509 (1892).

<sup>3)</sup> Wiener Sitzungsberichte 79, II, 603 (1879).

<sup>4)</sup> Diese Zeitschr. 9, 347 (1892).

Nernst, nämlich, dass die Zustandsgleichung für den osmotischen Druck bei wachsender Verdünnung in die für Gase geltende übergehen würde. An Stelle dessen wandte er van der Waals Gleichung an:

$$P = \frac{NRT}{1 - B} - A,$$

d.h. führte das Volumen und die Attraktionskräfte der Moleküle in die Formel für den osmotischen Druck ein.

Seine Gleichung für den Diffusionskoeffizienten unterscheidet sich infolge hiervon von Nernsts durch einen Faktor, welcher = 1 nur in dem Falle wird, dass man die Kräfte übersieht, welche sich zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff und zwischen den Bestandteilen des letztern geltend machen. Diese Kräfte können jedoch bei unendlicher Verdünnung keine grössere Rolle spielen.  $B$  muss nämlich mit der Verdünnung im Verhältnis zu 1 verschwindend klein werden, ebenso  $A$  im Verhältnis zu  $NRT$ , und damit geht auch die van der Waalssche Gleichung in Boyle-Gay-Lussacs über.

Dass Wiedeburg keine Übereinstimmung zwischen den durch Experimente gefundenen Werten und den laut Nernsts Formel berechneten findet, ist eine Folge von seiner eigentümlichen Rechnungsart. Um die Diffusionskoeffizienten für grössere Verdünnungen zu erhalten, nimmt er nämlich eine lineare Extrapolation von Schuhmeisters Werten vor, welche zu konzentrierteren Lösungen hinführen, und welche ausserdem, das gibt Wiedeburg selbst zu, mit bedeutenden Fehlern behaftet sind, welche bis zu 18% gehen. Zu welchen irreleitenden Resultaten eine solche Extrapolation führen kann, geht hervor bei Vergleichung der von mir auf experimentellem Weg erhaltenen Kurven mit den von Wiedeburg gegebenen<sup>1)</sup>. Die letztern verlaufen übrigens in ganz entgegengesetzter Richtung als die, welche man aus seinen eigenen Messungen über Kupfersulfat und Kaliumbichromat herleiten kann<sup>2)</sup>. Folgende Anmerkung von ihm ist darum ziemlich unbefugt<sup>1)</sup>: „Wie man sieht, verlaufen die Kurven für diese verwandten Salze nahe parallel, übrigens anscheinend gegen die Abszissenachse eher konkav als konvex, wie Herr Arrhenius es zeichnet.“

Wiedeburg bezweifelt weiter die Richtigkeit der Tabellen Stefans. Er meint nämlich, dass sie möglicherweise nicht für Berechnung geeignet sind von laut Grahams zweiter Methode ausgeführten Versuchen, weil aus sowohl Arrhenius' als auch Scheffers Messungen hervor-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 10, 512 (1892).

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 41, 701 (1890).

geht, dass die Schicht, welche der ursprünglich zugefüllten Lösung am nächsten kommt, beim Schluss des Versuchs grössere Fehler in den Substanzmengen zeigt bei Vergleichung mit den Tabellen, als die übrigen Schichten. Dieses beruht auf der geringen Stoffvariation in dieser Schicht, weshalb bei der Analyse und dem Zufüllen begangene Fehler sich stark geltend machen. Es ist schon Kawalki gelungen, diese herunterzudrücken, und aus meinen Messungen geht hervor, dass diese Schicht in manchen Fällen Resultate gegeben hat, vollständig vergleichbar mit denen, welche die übrigen Schichten liefern.

Schliesslich hebt Wiedeburg hervor, dass die Theorie, auf welche Arrhenius seine Hypothese über den Gang der Diffusionskurve stützt, wohl nicht für streng bewiesen angesehen werden kann<sup>1)</sup>. „Wir wissen über die Abhängigkeit der einzelnen in die Diffusionsfunktion eintretenden Faktoren — osmotischer Druck und Reibung — von der Konzentration doch wohl noch nicht genug, um den Erfolg ihres Zusammenwirkens sicher beurteilen zu können.“

Es war folglich nötig zu untersuchen, inwiefern die von mir erhaltenen Diffusionskoeffizienten und die laut diesen aufgezeichneten Kurven in irgend einem Zusammenhange mit dem osmotischen Druck und der innern Reibung stehen, und ich habe deshalb folgende Berechnungen angestellt, deren Resultate in Tabelle *D* aufgenommen sind (S. 343).

Zuerst muss die ungefähre Durchschnittsnormalität für jeden Versuch gefunden werden<sup>2)</sup>. Diese wurde so erhalten, dass von der Anzahl Kubikzentimetern Titrierflüssigkeit, welche für die Analyse eines Versuchs verbraucht ist, die Normalität bei jeder Schicht beim Schluss des Versuchs berechnet wird.

Da die drei obersten Schichten am Anfang der Diffusion nur Wasser enthielten, wurde als Durchschnittswert für deren Stoffgehalt unter dem ganzen Diffusionsverlauf die Hälfte des Normalitätswertes für jede Schicht bei Abbrechung des Versuchs genommen. Für die erste Schicht wurde der Durchschnittswert zwischen der Normalität der ursprünglich zugefüllten Lösung und der Substanzmenge dieser Schicht beim Abzapfen genommen. Der schliessliche Durchschnittswert für die ganze diffundierende Lösung wurde auf dieselbe Art, wie der Wert des Diffusions-

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 10, 513 (1892).

<sup>2)</sup> Die in den vorhergehenden Tabellen unter *n* aufgenommenen Normalitäten beziehen sich nämlich auf die ursprünglich aufgefüllten Lösungen. Eine andere Berechnungsart für den Stoffgehalt bei Diffusionsversuchen haben frühere Verfasser nicht angewandt.

koeffizienten von  $\frac{\sum k p}{\sum p}$  berechnet, indem ich auch hier bei der Berechnung die Werte von  $p$  mitnahm, da diese ebenso variieren als der Stoffgehalt.

Die auf diese Weise erhaltenen Durchschnittsnormalitäten sind unter  $n'$  in Tabelle D. aufgenommen. Für diese Lösungen wurden der Dissociationsgrad, der osmotische Druck und die innere Reibung bestimmt.

Der Dissociationsgrad  $\alpha$  wurde laut der Formel  $\alpha = \frac{\lambda n}{\lambda_{\infty}}$  bestimmt,

wo  $\lambda n$  das Leitvermögen für eine Lösung von der Normalität  $n$  und  $\lambda_{\infty}$  derselbe Ausdruck für unendliche Verdünnung ist. Die  $\lambda$ -Werte für  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $HCl$  und  $CH_3COOH$  sind aus Arrhenius Lehrbuch der Elektrochemie genommen, für  $KJ$ ,  $NaOH$  und  $KOH$  aus Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, und für  $LiCl$  aus Kohlrausch-Maltbys Messungen, veröffentlicht in Sitzungsber. d. k. preuss. Akad. d. Wiss. **36**, 665 (1899). Unter  $1 + \alpha$  sind die Werte von  $1 +$  Dissociationsgrad angegeben. Der osmotische Druck  $P$  (Proportionszahl dafür) der Lösungen wurde laut Loomis Messungen der Gefrierpunktserniedrigung berechnet<sup>1)</sup>. Zur Einheit ist dabei der theoretische Wert für den osmotischen Druck der ebenso konzentrierten (normal) nicht dissociierten Lösung bei derselben Temperatur genommen. Diese Proportionszahlen entsprechen eigentlich  $1 + \alpha$ , obgleich die Resultate hier auf den Gefrierpunkt gegründet sind. Da Angaben über  $KJ$  ganz und gar vermisst werden, und Loomis nicht mit konzentrierten Lösungen experimentiert hat, wurden hierfür einige Bestimmungen gemacht. Ebenso wurden fünf Messungen von der Gefrierpunktserniedrigung bei der Essigsäure ausgeführt, weil die von Roloff<sup>2)</sup> und Arrhenius<sup>3)</sup> angestellten Experimente konzentrierten Lösungen gelten. Ich war jedoch gezwungen, meine Gefrierpunktuntersuchungen bei Zimmertemperatur auszuführen, weshalb den Resultaten derselben nicht diejenige Genauigkeit zugemessen werden kann, als Loomis' Zahlen.

In der folgenden Tabelle bezeichnet  $n$  die Normalität der Lösung,  $\Delta$  die Gefrierpunktserniedrigung in Celsiusgraden,  $\frac{\Delta}{m}$  die molekulare Gefrierpunktserniedrigung und  $P$  den osmotischen Druck. Jeder Wert von  $\Delta$  macht die Durchschnittszahl von drei Experimenten aus.

<sup>1)</sup> Wied. Ann. **51**, 500 (1894); **57**, 495 (1896); **60**, 523 (1897).

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. **18**, 572 (1895).

<sup>3)</sup> Diese Zeitschr. **2**, 491 (1888).

Substanz	$n$	$\Delta$	$\frac{\Delta}{m}$	$P$
<i>NaCl</i>	0.92	3.157	3.432	1.845
	1.30	4.540	3.492	1.877
<i>KCl</i>	0.51	1.700	3.333	1.792
	1.165	3.870	3.322	1.786
<i>LiCl</i>	0.51	1.865	3.657	1.966
	1.04	4.008	3.854	2.072
	1.375	5.540	4.029	2.166
<i>KJ</i>	0.018	0.0637	3.538	1.902
	0.090	0.308	3.422	1.840
	0.185	0.626	3.384	1.819
	0.470	1.570	3.340	1.796
	1.37	4.674?	3.412?	1.834?
<i>NaOH</i>	0.57	1.949	3.419	1.838
	1.28	4.429	3.460	1.860
<i>KOH</i>	0.50	1.720	3.440	1.849
	0.96	3.467	3.612	1.942
<i>CH<sub>3</sub>COOH</i>	0.0093	0.020?	2.15?	1.156?
	0.018	0.037	2.05	1.102
	0.094	0.188	2.00	1.075
	0.186	0.364	1.96	1.054
	0.506	0.973	1.92	1.032

Von den für die verschiedenen Normalitäten erhaltenen Werten des osmotischen Druckes wurde derselbe durch lineare Interpolation für die diffundierenden Lösungen berechnet. Die Resultate sind unter  $P$  in Tabelle D angegeben. Da die Werte der molekularen Gefrierpunkts-erniedrigung für so verdünnte Lösungen wie 0.01-norm. ziemlich un-sicher werden, habe ich nur eine Extrapolation zur Berechnung des osmotischen Druckes bei ungefähr 0.007-norm. Lösung vorgenommen.

Die Werte der innern Reibung der Lösungen sind unter  $H$  in derselben Tabelle angegeben und sind laut der Formel  $H(x) = Ax^{21}$  berechnet aus den Angaben über die Reibung der Normallösungen, die Abegg für die Salze liefert<sup>2)</sup>, Euler für die Hydroxyde und die Salzsäure<sup>3)</sup>, und Reyher<sup>4)</sup> für die Essigsäure ausgedrückt in der innern Reibung des Wassers als Einheit bei derselben Temperatur. In der ebengenannten Formel bezeichnet  $x$  die Normalität und  $A$  die innere Reibung für eine 1-norm. Lösung.

<sup>1)</sup> Sv. Arrhenius, Diese Zeitschr. 1, 285 (1887).

<sup>2)</sup> R. Abegg, Diese Zeitschr. 11, 248 (1893).

<sup>3)</sup> Diese Zeitschr. 25, 536 (1898).

<sup>4)</sup> Diese Zeitschr. 2, 744 (1888).

Laut Nernst<sup>1)</sup> ist der allgemeine Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten gleich dem Quotient zwischen dem osmotischen Druck der Lösung und der innern Reibung des gelösten Stoffs. Der Koeffizient müsste folglich wie dieses Verhältnis variieren, oder mit andern Worten, der osmotische Druck dividiert mit dem Diffusionskoeffizienten mal der innern Reibung konstant sein für ungleich konzentrierte Lösungen derselben Substanz. Um zu finden, in welchem Masse die erhaltenen Resultate mit der Theorie übereinstimmen, habe ich in Tabelle D. diese Quotienten berechnet  $\left(\frac{P}{k.H}\right)$ , und da die innere Reibung bei stark verdünnten Lösungen keine besondere Rolle spielt, habe ich auch das Verhältnis zwischen dem osmotischen Druck und dem Diffusionskoeffizienten  $\left(\frac{P}{k}\right)$  bestimmt.

<i>n</i>	<i>n'</i>	$1 + \alpha$	$100 . \Delta(1 + \alpha)$	$100 . \Delta k$	<i>k</i>	<i>P</i>	$\frac{P}{k}$	<i>H</i>	$\frac{P}{k.H}$
D.									
<i>NaCl.</i>									
0.011	0.003	1.968	1.9	0.3	1.170	—	—	1.0002	—
0.0222	0.007	1.946	2.7	1.8	1.152	1.975	1.71	1.0005	1.71
0.0546	0.014	1.927	3.7	2.9	1.139	1.944	1.71	1.0008	1.70
0.1104	0.030	1.902	4.9	4.8	1.117	1.913	1.71	1.002	1.71
0.228	0.066	1.867	6.7	6.4	1.098	1.887	1.72	1.005	1.71
0.486	0.17	1.817	9.1	8.2	1.077	1.848	1.72	1.013	1.69
0.925	0.32	1.780	11.0	8.8	1.070	1.847	1.72	1.024	1.69
2.75	1.07	1.682	15.9	—	1.064	1.857	1.75	1.084	1.61
5.43	2.06	1.594	20.8	—	1.065	1.941	1.82	1.167	1.56
<i>KCl.</i>									
0.0108	0.003	1.966	1.7	—	1.460	—	—	0.9999	—
0.021	0.006	1.953	2.3	2.0	1.431	1.946	1.36	0.9999	1.36
0.0526	0.015	1.931	3.5	3.4	1.409	1.922	1.36	0.9997	1.37
0.10224	0.032	1.909	4.6	4.8	1.389	1.899	1.37	0.9993	1.37
0.2559	0.086	1.869	6.7	6.4	1.367	1.860	1.36	0.9980	1.36
0.511	0.18	1.836	8.2	7.8	1.345	1.835	1.36	0.9957	1.37
1.015	0.37	1.805	9.7	8.9	1.330	1.807	1.36	0.9913	1.37
1.79	0.6	1.787	10.6	9.6	1.320	1.791	1.36	0.9859	1.37
3.582	1.0	1.755	12.3	—	1.338	1.787	1.34	0.9766	1.37
<i>LiCl.</i>									
0.011	0.003	1.966	1.7	—	1.000	—	—	1.0004	—
0.021	0.007	1.947	2.6	1.4	0.980	1.980	2.02	1.0010	2.02
0.0514	0.016	1.922	3.9	2.5	0.971	1.950	2.01	1.0023	2.00

<sup>1)</sup> Loc. cit. S. 615.

$n$	$n'$	$1 + \alpha$	$100 \cdot \Delta(1 + \alpha)$	$100 \cdot \Delta k$	$k$	$P$	$\frac{P}{k}$	$H$	$\frac{P}{k \cdot H}$
0.1031	0.031	1.899	5.0	4.4	0.951	1.926	2.03	1.0044	2.02
0.2572	0.085	1.848	7.6	6.6	0.929	1.912	2.06	1.0122	2.03
0.515	0.15	1.815	9.2	7.5	0.919	1.906	2.07	1.025	2.02
1.027	0.28	1.772	11.4	7.5	0.920	1.920	2.09	1.041	2.01
2.055	0.50	1.719	14.0	—	0.928	1.962	2.11	1.084	1.95
4.19	1.39	1.600	20.0	—	0.956	2.169	2.27	1.221	1.86

*KJ.*

0.01	0.003	1.973	1.4	0.5	1.460	—	—	0.9997	—
0.0181	0.007	1.954	2.3	2.7	1.428	1.911	1.34	0.9993	1.34
0.0453	0.017	1.936	3.2	3.7	1.412	1.903	1.35	0.9985	1.35
0.089	0.033	1.920	4.0	5.2	1.391	1.889	1.36	0.9970	1.36
0.182	0.08	1.883	5.9	5.9	1.380	1.842	1.34	0.9928	1.34
0.461	0.17	1.860	7.0	6.5	1.372	1.822	1.33	0.9848	1.35
0.901	0.34	1.835	8.2	6.9	1.366	1.806	1.32	0.9698	1.36
2.705	1.0	1.796	10.2	—	1.434	1.824	1.27	0.9139	1.39
5.33	2.0	1.764	11.8	—	1.549	1.852	1.20	0.8676	1.37

*NaOH.*

0.01	0.003	1.955	2.3	8.0	1.432	—	—	1.0006	—
0.02	0.006	1.941	3.0	9.2	1.404	1.866	1.33	1.0013	1.33
0.05	0.014	1.926	3.7	11.0	1.386	1.862	1.34	1.0030	1.34
0.10	0.030	1.907	4.7	12.4	1.364	1.856	1.36	1.0065	1.35
0.20	0.070	1.871	6.5	13.8	1.342	1.846	1.37	1.015	1.36
0.50	0.138	1.846	7.7	15.9	1.310	1.834	1.40	1.030	1.36
1.0	0.32	1.823	8.9	17.2	1.290	1.834	1.42	1.070	1.33
2.0	0.70	—	—	—	1.259	1.842	1.46	1.160	1.26

*KOH.*

0.009	0.003	1.980	1.0	9.8	1.903	—	—	1.0004	—
0.018	0.006	1.970	1.5	10.4	1.889	1.862	0.99	1.0007	0.99
0.045	0.016	1.957	2.2	11.2	1.872	1.857	0.99	1.0020	0.99
0.090	0.03	1.938	3.1	12.1	1.854	1.853	1.00	1.0037	1.00
0.180	0.07	1.915	4.3	12.6	1.843	1.847	1.00	1.0085	0.99
0.45	0.15	1.885	5.8	12.7	1.841	1.844	1.00	1.0184	0.98
0.90	0.30	—	—	—	1.855	1.846	0.99	1.0372	0.96
1.80	0.56	—	—	—	1.892	1.861	0.98	1.0705	0.92

*HCl.*

0.011	0.003	1.987	0.7	3.7	2.324	—	—	1.0002	—
0.021	0.007	1.979	1.1	6.0	2.285	1.943	0.85	1.0005	0.85
0.0518	0.016	1.970	1.5	7.4	2.251	1.938	0.86	1.0010	0.86
0.102	0.031	1.960	2.0	8.3	2.229	1.933	0.87	1.0020	0.86
0.254	0.080	1.934	3.3	9.4	2.202	1.916	0.87	1.0052	0.87
0.511	0.161	1.911	4.5	10.0	2.188	1.913	0.87	1.0104	0.87
1.024	0.320	1.886	5.7	8.8	2.217	1.947	0.88	1.0210	0.86

$CH_3COOH.$ 

$n$	$n'$	$1 + \alpha$	$100 \cdot \Delta(1 + \alpha)$	$100 \cdot \Delta k$	$k$	$P$	$\frac{P}{k}$	$H$	$\frac{P}{k \cdot H}$
0.0105	0.003	1.077	46.1	32.1	0.930	—	—	1.0003	—
0.0208	0.007	1.051	47.5	33.5	0.910	1.169?	1.29?	1.0007	1.28?
0.0513	0.018	1.031	48.5	34.5	0.895	1.102	1.23	1.0019	1.23
0.103	0.036	1.023	48.9	35.3	0.884	1.095	1.24	1.0039	1.23
0.256	0.110	1.013	49.3	36.3	0.871	1.071	1.23	1.0119	1.22
0.51	0.196	1.009	49.5	37.4	0.856	1.053	1.23	1.0212	1.21
1.01	0.407	1.007	49.6	39.1	0.833	1.039	1.25	1.0446	1.20

Aus den Quotienten  $\frac{P}{k}$  geht hervor, dass sie bei jedem Stoff für verdünnte Lösungen bis zu ungefähr 0.3 Durchschnittsnormalität einigermassen konstant sind. Ein schwaches Abnehmen wird allerdings bei den niedrigsten Konzentrationen bemerkt, und dies beruht wohl darauf, dass die hier gefundenen  $k$ -Werte infolge von Störungen etwas zu gross sind. Dagegen findet man besonders bei den Salzen, von welchen stark konzentrierte Lösungen untersucht worden sind, dass genannter Quotient teils zu-, teils abnimmt mit dem Salzgehalte bei höhern Konzentrationsgraden. Worauf dieses beruht, geht aus einem Vergleich zwischen den verschiedenen  $k$ - und  $P$ -Werten hervor. Bei Natriumchlorid z. B. steigt der osmotische Druck bedeutend von 0.32- bis 2.06-norm. Lösung, wogegen der Diffusionskoeffizient sich beinahe konstant hält. Bei Lithiumchlorid hat  $k$  freilich etwas zugenommen mit der Konzentration, aber nicht in ebenso hohem Grade wie der Wert von  $P$ . Die Verhältnisse bei Kaliumchlorid und Kaliumjodid machen den geraden Gegensatz zu diesen aus. Durch ähnlichen Vergleich findet man, dass der Diffusionskoeffizient auch nicht bei den Basen und den Säuren in konzentrierteren Lösungen ebenso variiert wie der osmotische Druck. Er kann also nicht ausschliesslich von diesem Druck abhängig sein. Bei gleichzeitigem Vergleich mit der Kolumne für die innere Reibung geht hervor, dass die Abweichung bei konzentrierten Lösungen desto grösser wird, je mehr die Reibung variiert. Wir betrachten deshalb die Kolumne  $\frac{P}{k \cdot H}$ , wo auch die innere Reibung mit in die Rechnung genommen ist. Für Kaliumchlorid ist die Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Werten beinahe vollständig. Dasselbe gilt auch für alle übrigen Stoffe bei verdünnten Lösungen. Aber bei den stärksten Konzentrationen finden wir ein Abnehmen der Quotienten, welches desto deutlicher hervortritt, je konzentrierter die Lösung ist, Kaliumjodid je-

doch ausgenommen, wo eine Zunahme des Wertes  $\frac{P}{k \cdot H}$  bei 1-norm. und wiederum ein Abnehmen bei 2-norm. Lösung eintritt.

Hier liegen deutlich Fehler bei Bestimmung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung vor. Wenn wir nun die einzelnen  $k$ -,  $P$ - und  $H$ -Werte miteinander und mit dem Quotient vergleichen, finden wir, dass, von den kleinern Fehlern, welche allen anhaften können, abgesehen, die Abweichung des Durchschnittswertes  $\frac{P}{k \cdot H}$  desto grösser wird, je mehr  $P$  mit steigendem Stoffgehalt zunimmt.

Die Ursache dieser Abweichung dürfte wohl darin liegen, dass die Diffusion zuerst ganz und darauf eine Zeit hauptsächlich in den niedrigsten Schichten und nach dem in den zunächst darüberliegenden geschieht, weshalb die Durchschnittskonzentration in der wirklich diffundierenden Schicht zu niedrig gerechnet worden ist, da auch die obersten Schichten beim Nehmen des Durchschnittswertes  $n'$  so betrachtet sind, als ob sie die ganze Zeit an der Diffusion teilgenommen hätten. Wenn wir zur Berechnung der Werte von  $n'$  zurückgehen, geht hervor, dass die Durchschnittsnormalität der Bodenschicht bedeutend die Durchschnittsnormalität der ganzen Flüssigkeitsmasse übersteigt. Da für stark konzentrierte Lösungen der osmotische Druck bei einigen Stoffen stark zunimmt mit steigendem Stoffgehalt, und die Bodenschicht nicht nur beim Anfang des Versuches, sondern auch während der ganzen Diffusionszeit einen bedeutenden Einfluss auf den Gang der Diffusion ausübt, wird die Folge die sein, dass der Diffusionskoeffizient hier höhere Werte annimmt, als man von der zunehmenden innern Reibung erwarten könnte. Auf Grund des Dargestellten dürften also die Werte des osmotischen Druckes, welche ich laut der Normalität  $n'$  bestimmt habe, nicht mehr bei stark konzentrierten Lösungen den Durchschnittsdruck in der Flüssigkeitssäule darstellen, sondern unter diesem liegen, woraus folgt, dass der Quotient  $\frac{P}{k \cdot H}$  zu kleine Werte annimmt. Um dieses einzusehen, brauchen wir nur das Verhältnis bei  $LiCl$  anzusehen, wo der Druck am stärksten steigt, und die Abweichung am grössten wird. Im Experiment I. 1. z. B.<sup>1)</sup> ist die Anfangskonzentration der Bodenschicht 4.19-n. und die Schlusskonzentration 1.82-n. Die Durchschnittszahl hiervon ist 3.01-n. Die so berechneten Zahlen übersteigen alle die berechneten Durchschnittsnormalität 1.38. Wenn man durch Extrapolation den entsprechenden osmotischen Druck bestimmt, erhält man für 4.19-norm.

<sup>1)</sup> Siehe diese Abhandlung S. 324.

$P = 2.820$ , für 3.01-norm.  $P = 2.546$  und für 1.82-norm.  $LiCl$   $P = 2.269$ , welche alle bedeutend grösser sind als der berechnete Durchschnittsdruck 2.169. Dass diese hohen Drucke in der Bodenschicht besonders im Anfang den Gang der Diffusion beschleunigen, ist ganz natürlich. Die Unsicherheit bei grossen Konzentrationen ist also deutlich eine Folge von der Schwierigkeit,  $n'$  auf eine von Gutdünken freie Weise zu berechnen.

In der Tabelle D. sind ausser den eben genannten Daten noch folgende angegeben.  $1 + \alpha$ ,  $100 \cdot \Delta(1 + \alpha)$  und  $100 \cdot \Delta k$ , wo  $\Delta(1 + \alpha) = \frac{2 - (1 + \alpha)}{2}$  und  $\Delta k = \frac{k_\infty - k}{k_\infty}$ . Bei Vergleichung der Werte von  $100 \cdot \Delta(1 + \alpha)$  und  $100 \cdot \Delta k$  findet man, dass die letztern im allgemeinen etwas kleiner sind als die erstern bei entsprechender Konzentration. Dieses tritt besonders deutlich bei der Essigsäure hervor. Bei Basen und bei der Salzsäure ist das Verhältnis freilich umgekehrt, was darauf beruht, dass die berechneten  $k$ -Werte für diese Stoffe, wie schon gesagt, nicht mit den experimentell gefundenen übereinstimmen. Da der osmotische Druck in verdünnten Lösungen proportional mit  $1 + \alpha$  ist, geht daraus hervor, dass der Diffusionskoeffizient im Anfang stärker gestiegen ist als dieser Druck, oder mit andern Worten, dass  $k$  bei verdünnten Lösungen nicht mehr im Verhältnis zu  $k_\infty$  in gleich hohem Grade variiert wie der entsprechende osmotische Druck zu diesem Druck bei vollständiger Dissociation. Dieser Umstand muss darauf beruhen, dass die innere Reibung des Moleküls etwas kleiner ist als die Summe der Reibungswerte der Ionen.

In seiner letzten Arbeit über die Diffusion leitet Wiedeburg<sup>1)</sup> wieder, zunächst durch Boses<sup>2)</sup> Berechnungen dazu veranlasst, eine Gleichung für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten bei willkürlicher Konzentration ab, welche bei unendlicher Verdünnung identisch mit Nernsts Formel wird. Ebenso gibt er einen Ausdruck für den Konzentrationskoeffizienten, welcher bei Berechnung von  $k$  hinsichtlich der Konzentration dieselbe Rolle spielen würde, wie der Temperaturkoeffizient hinsichtlich der Temperatur. Da in seine Formel auch die Beweglichkeit des Moleküls eingeht, versucht er, diese zu berechnen, und kommt für  $NaCl$  zu dem Resultate, dass die Bewegung des Moleküls gleich wäre der arithmetischen Durchschnittszahl der Beweglichkeiten der Ionen. Wäre dies der Fall, so würde die Folge sein, dass der Diffusionskoeffizient nicht merklich mit der Verdünnung bei nied-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 30, 586 (1899).

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 29, 658 (1899).

rigern Konzentrationen variierte, sondern sich konstant hielte. Falls wir nämlich annehmen, dass in einem gewissen Raum ein Molekül eingeschlossen ist, auf welchen der osmotische Druck 1 einwirkt, und dieses dissociiert wird, so wird der Druck verdoppelt, und wird aus zwei Komponenten der Grösse 1 bestehen. Jedes der Ionen wird dann von derselben Kraft getrieben wie das nichtdissociierte Molekül, und ist die Beweglichkeit des Moleküls gleich der des einen Ions — wenn beide Ionen, wie z. B. *K* und *Cl*, dieselbe Beweglichkeit haben —, so kann die Diffusibilität nicht mit der zunehmenden Dissociation gesteigert werden. Jedoch deuten auch Wiedeburgs eigene Experimente auf ein entgegengesetztes Verhältnis.

Die innere Reibung des Moleküls muss folglich grösser als die des einen Ions sein und wahrscheinlich etwas kleiner als die Summe der innern Reibung beider. Ist  $k$  der Diffusionskoeffizient für eine äusserst verdünnte Lösung,  $p$  der osmotische Druck für eine nichtdissociierte Lösung und  $f$  die Summe der Reibungen der beiden Ionen, so ist:

$$k = \frac{2p}{f}. \quad (1)$$

Haben wir nun eine Lösung, deren Dissociationsgrad  $\alpha$  ist, und Diffusionskoeffizient  $k(1 - \Delta)$ , wo  $\Delta$  gleich  $\Delta k$  ist, so gilt für diese:

$$k(1 - \Delta) = \frac{2\alpha p}{f} + \frac{(1 - \alpha)p}{f'}, \quad (2)$$

falls  $f'$  die Reibung des Moleküls bezeichnet. Hieraus erhält man:

$$f' = \frac{(1 - \alpha)p}{k(1 - \Delta - \alpha)} \quad (3)$$

und aus den Gleichungen (1) und (3):

$$\frac{f'}{f} = \frac{1 - \alpha}{2(1 - \Delta - \alpha)}. \quad (4)$$

Wird dieses Verhältnis für die von mir untersuchten Salze und für die Essigsäure berechnet, z. B. für die Normalitäten 1, 0.5, 0.25 und 0.05, so erhält man folgende Zahlen:

	1-norm.	0.5-norm.	0.25-norm.	0.05-norm.	Mittelwert
<i>NaCl</i>	0.83	0.90	0.96	0.83	0.88
<i>KCl</i>	0.92	0.95	0.98	0.98	0.96
<i>LiCl</i>	0.74	0.84	0.88	0.74	0.80
<i>KJ</i>	0.86	0.93	1.01	1.18	0.99
<i>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></i>	0.82	0.80	0.79	0.77	0.79

welche nicht nur frühere Behauptungen bestätigen, sondern ausserdem darauf hindeuten, dass das Verhältnis zwischen der Reibung des Mole-

küls und der Summe der Ionen desto grösser ist, je höher das Leitvermögen des Salzes ist, d. h. je kleiner  $f$  ist.

Ungeachtet, dass den Zahlenwerten, aus welchen ich diesen Schluss gezogen habe, nicht allzu grosse Genauigkeit zugemessen werden kann, haben sie doch zu einem Resultat geführt, welches bei weiterer Forschung zu beachten ist, und welches wohl grössere Wahrscheinlichkeit hat als das, welches Wiedeburg gefunden.

#### Zusammenfassung.

Aus den angestellten Untersuchungen dürften folgende allgemeine Schlüsse gezogen werden können:

Der Hydrodiffusionskoeffizient steigt bei allen untersuchten Elektrolyten mit der Verdünnung von einer gewissen Normalität an, ungleich für ungleiche Substanzen. Er steigt auch mit zunehmender Konzentration und wird daher ein Minimum durchlaufen, falls Bildungen von Molekülkomplexen bei höhern Konzentrationsgraden nicht den Diffusionsverlauf stören.

Der Diffusionstemperaturkoeffizient hat ungleiche Werte für verschiedene Substanzen und ist gleich der Summe der Temperaturkoeffizienten des osmotischen Druckes und des elektrolytischen Leitvermögens.

Nernsts Theorie und Formel für Berechnung der Koeffizienten bei unendlicher Verdünnung und Arrhenius' Hypothese über den Gang der Diffusionskurve bei Elektrolyten sind durch die Versuche bestätigt worden.

Die innere Reibung  $f'$  des Moleküls ist etwas kleiner als die Summe der Reibungen von dessen Ionen  $f$ , und das Verhältnis  $\frac{f'}{f}$  wird desto grösser, je höher das elektrolytische Leitvermögen des Salzes ist.

Zum Schlusse möchte ich es nicht unterlassen, Herrn Prof. Svante Arrhenius, auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternommen habe, meinen aufrichtigsten Dank auszudrücken für das unermüdliche Interesse und die wertvollen Hinweise, mit denen er meinen Untersuchungen von Anfang bis Ende entgegengekommen ist. Gleichfalls bin ich Herrn Dozenten Hans v. Euler für die vielfältigen Unterstützungen und Anregungen zu grossem Dank verpflichtet.