Über Leitfähigkeit und Viskosität einiger Rubidium- und Ammoniumsalze in ternären Mischungen von Glycerin, Aceton und Wasser bei 15, 25 und 35°.

Von

P. B. Davis, W. S. Putnam und Harry C. Jones.

(Mit an H. C. Jones von der Carnegie Institution of Washington gewährten Unterstützung ausgeführt. Vgl. Carnegie Inst. of Wash. Publ. Nr. 210.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 2. 15.)

Einleitung.

Die ziemlich umfangreichen Untersuchungen über Leitfähigkeit und Viskosität auf dem Gebiete gemischter Lösungsmittel von Jones und seinen Mitarbeitern sind in zwei, von der Carnegie Institution of Washington veröffentlichten, sorgfältig ausgearbeiteten Monographien zusammengestellt und besprochen worden.

Bei weitem die grössere Hälfte dieser früheren Arbeiten hat sich sowohl mit den reinen Lösungsmitteln allein als auch mit binären Mischungen derselben befasst. Nun sind auch Bestimmungen der Leitfähigkeits- und Viskositätskoeffizienten einer grossen Anzahl anorganischer und organischer Verbindungen in Wasser, Aceton, Glycerin und Alkoholen allein, als auch in binären Mischungen dieser Lösungsmittel miteinander und mit Wasser vollständig durchgeführt worden. Sehr selten, wenn überhaupt, ist aber unternommen worden, das Verhalten solcher Verbindungen in ternären Mischungen obiger Flüssigkeiten systematisch zu untersuchen. Wir haben uns nun dieser Aufgabe unterzogen, und die vorliegende Arbeit kann daher als erstes Glied einer Reihe gleicher Untersuchungen betrachtet werden.

Bevor wir auf den Gegenstand eingehen, sei einleitend eine kurze Übersicht über die von anderen Forschern auf dem Gebiete der gemischten Lösungsmittel erbrachten Resultate gegeben. Da wir jedoch die vorliegende, wie auch unsere früheren Untersuchungen auf Glycerin, Aceton und Wasser begrenzt haben, wollen wir uns in der folgenden

Übersicht ebenfalls auf diese drei wichtigen Lösungsmittel beschränken, besonders auch deshalb, weil die Arbeiten über alkoholhaltige Mischungen bereits in einer früheren Veröffentlichung berücksichtigt worden sind.

Die erste wichtige Arbeit über acetonhaltige gemischte Lösungsmittel stammt von Jones und Veazey¹⁾. Vor ihnen haben Bingham und andere²⁾ in unserem Laboratorium vorläufige Leitfähigkeits- und Fluiditätsbestimmungen in diesen Lösungsmitteln gleichzeitig mit ihren Arbeiten über Alkohole gemacht. So hat Bingham die charakteristischen Minima in den Leitfähigkeitskurven gewisser Salze in Aceton-Wassermischungen festgestellt und ihre unzweifelhafte Beziehung zu einer entsprechenden Erscheinung in den Fluiditätskurven nachgewiesen. Nachher hat Mc Master³⁾ gefunden, dass diese Minima bei niedriger Temperatur viel ausgesprochener sind, und Bingham's Beobachtungen betr. der Beziehungen zwischen den Leitfähigkeits- und Fluiditätsminimen in diesen Kurven bestätigt. Ausserdem hat Mc Master eine Erklärung gewisser Maxima in den Kurven der Aceton-Alkoholmischungen zu geben versucht.

Ist die Arbeit von Veazey auch schon in einer früheren Veröffentlichung besprochen worden, so steht sie doch wegen der in ihr enthaltenen, früher gewonnenen Daten in enger Beziehung zur gegenwärtigen Untersuchung. Ausser der Bestätigung der oben erwähnten Ergebnisse Bingham's, Mc Masters und anderer bringt Veazey den Nachweis einer ausgeprägten Steigerung der Viskosität bei Vermengung von Aceton und Alkoholen mit Wasser. Er führt dies auf eine gegenseitige Verminderung der Assoziation der betreffenden Lösungsmittel bei ihrer Vereinigung zurück, wodurch die Zahl der Partikeln in der Mischung vermehrt und infolgedessen der Viskositätskoeffizient höher wird als in einem jeden der Lösungsmittel allein. Veazey war auch der erste, der eine befriedigende Erklärung der in manchen wässerigen Lösungen von einer Anzahl früherer Forscher beobachteten Erscheinung einer negativen Viskosität gab und dieselbe auch auf gemischte Lösungen ausdehnte. Seine Erklärung dieser Erscheinung ist zu gut bekannt, als dass mehr gesagt zu werden brauchte, als dass sie auf dem Verhältnis des Molekularvolumens des gelösten Körpers zu demjenigen des Lösungsmittels beruht. Negative Viskosität tritt nur ein, wenn das erstere viel grösser ist als das letztere. Diese Beziehung wird überdies zum Ausdruck gebracht durch die Lage der Anionen der Viskositäts-

¹⁾ Amer. Chemie Journ. **37**, 405 (1907).

²⁾ Amer. Chemie Journ. **32**, 409 (1904).

³⁾ Amer. Chemie Journ. **36**, 325 (1906).

vermindernden Stoffe auf den Maximalpunkten der Atomvolumkurve von L. Meyer.

Jones und Schmidt¹⁾ bearbeiteten das Glycerin als Lösungsmittel und führten Bestimmungen sowohl in dem reinen, als auch gemischten Lösungsmitteln aus. Sie fanden das Glycerin für Viskositäts- als auch für Leitfähigkeitsuntersuchungen gut geeignet, insofern als es neben seinem eigenen hohen Viskositätskoeffizienten auch gutes Dissociationsvermögen besitzt und Bestimmungen von Viskosität und Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen gestattet, als irgendein anderes der bis jetzt angewandten Lösungsmittel.

Guy und Jones²⁾ erweiterten bedeutend die von Schmidt begonnenen Untersuchungen und zeigten in einer grossen Anzahl von Messungen, dass die molekularen Leitungsfähigkeiten in Glycerin sehr klein sind, aber eine regelmässige Zunahme bei Verdünnung und Temperatursteigerung aufwiesen. Es wurde ferner auch festgestellt, dass Salze mit der grössten Hydratierungsfähigkeit in Wasser in Glycerin den höchsten Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit besitzen. An gemischten Lösungsmitteln beobachteten Guy und Jones, dass die Leitfähigkeiten nicht dem Gesetz der Mittelwerte folgen, sondern stets kleiner sind, und dass die ternären Elektrolyten die Viskosität der Lösungsmittel mehr erhöhen als die binären. Isolierte Fälle negativer Viskosität waren sowohl in Glycerin als auch in gewissen Mischungen von Glycerin und Wasser beobachtet worden und veranlassten Davis und Jones, dieser Erscheinung weiter nachzugehen.

Davis und Jones³⁾ führten in Hinsicht auf die negative Viskosität eine sorgfältige Untersuchung von Rubidium- und Ammoniumsalzen in Glycerin und in Glycerin-Wassergemischen aus. Sie fanden eine phänomenale Erniedrigung der Viskosität des Glycerins durch Rubidium, während Ammoniumsalze sich in ihrer Wirkung auf ein Lösungsmittel, wie Glycerin, mehr dem Rubidium als dem Kalium näherten. In manchen Leitfähigkeitskurven der untersuchten konzentrierteren Lösungen fanden sie Minima; die Leitfähigkeit variierte direkt mit der Fluidität. Die prozentuale Zunahme der Fluidität zeigte eine rasche Verminderung bei steigender Temperatur und bei Verdünnung, und die Kurven für Fluidität und Leitfähigkeit in Glycerin-Wassermischungen zeigten eine ausgesprochene Ähnlichkeit. Es wurde kein Anzeichen positiver Viskosität in Lösungen von Rubidiumsalzen in

¹⁾ Amer. Chemie Journ. **42**, 37 (1909).

²⁾ Amer. Chemie Journ. **46**, 131 (1910).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 68 (1912).

Glycerin gefunden; in Fällen gemischter Lösungsmittel, nur bei verhältnismässig hohen Temperaturen.

Die Untersuchung über das Verhalten der Rubidiums Salze in gemischten Lösungsmitteln wurde von Davis, Hughes und Jones¹⁾ auf Aceton-Wassergemische ausgedehnt. Für alle Rubidiums Salze wurde bei einem hohen Gehalt des Lösungsmittels an Aceton ein bedeutendes Anwachsen der Viskosität festgestellt, eine Erscheinung, die dieser Elektrolyt in keinem der früher untersuchten Lösungsmittel hervorgerufen hatte. Die Fluiditätskurve der Lösungen dieser Salze in den verschiedenen Mischungen schnitt die Kurve der Lösungsmittel bei einem Punkte nahe an 50 % Aceton. Wo immer negative Viskositätskoeffizienten beobachtet wurden, waren sie kleiner als die entsprechenden Werte in Glycerin-Wassermischungen. Die Vergleichung des Temperaturkoeffizienten der Fluidität und der Leitfähigkeit zeigte sie sehr ähnlich und von der für ein nicht solvatiertes Salz in einer Mischung von associierten Lösungsmitteln zu erwartenden Grössenordnung. Es wurden ferner auch Minima in den Leitfähigkeitskurven dieser Salze gefunden und festgestellt, dass diese einem höhern Gehalt an Aceton in dem Lösungsmittel entsprechen als die ähnlichen Minima in den Fluiditätskurven.

Die wichtigen, in diesem Laboratorium an Lösungen in binären Lösungsmittelgemengen von den genannten Forschern gemachten Beobachtungen zeigen, dass es wünschenswert ist, einige Aufklärung über das Verhalten gewisser Salze in ternären Mischungen der drei wichtigen Lösungsmittel: Glycerin, Aceton und Wasser, zu schaffen. Die vorliegende Untersuchung befasst sich daher mit dem Verhalten von Rubidium- und Ammoniums Salzen, die in vielen reinen Lösungsmitteln und in deren binären Mischungen in hohem Grade negative Viskosität zeigen, in einer neuen Reihe von Lösungsmitteln, die Glycerin, Aceton und Wasser in wechselnden Verhältnissen enthalten.

Experimenteller Teil.

Apparat.

Thermostat. — Wie in früheren Jahren, so war auch jetzt unser Bestreben stets darauf gerichtet, diesen fundamentalen Bestandteil der Apparatur zur höchstmöglichen Vollkommenheit zu bringen. In dieser Absicht wurde eine neue Konstruktion erdacht, die sowohl für Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen als auch für Bestimmungen von Reaktionsgeschwindigkeiten geeignet ist (Fig. 1, A). Drei solcher Bäder

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 513 (1913).

wurden neu aufgestellt und zur vollen Leistungsfähigkeit gebracht. Sie fassen ungefähr 50 Liter und sind ganz aus Kupfer hergestellt. Die gewünschte Temperatur wird durch Gas erzeugt, womit das ausserhalb des Gefässes angeordnete starke Eisenrohr (Fig. 1, *H*) geheizt wird. Ein Propeller lässt das Wasser durch dieses Rohr ständig zirkulieren. Auf diese Weise kommt nur ein kleiner Teil des im Thermostaten enthaltenen Wassers in unmittelbare Berührung mit der heissen Fläche und wird sofort mit der Hauptmasse gemischt, wodurch eine sehr gleichmässige Verteilung der Wärme gesichert wird.

Der von Davis und Hughes beschriebene, verbesserte Quecksilberregulator (Fig. 1, *C*) wirkt auf die, die Mikrobrenner regulierenden Relais ein. Ein neuer Toluolregulator für einen weiten Temperaturbereich ist ebenfalls konstruiert worden (Fig. 1, *B*). Mit diesem Apparate kann die Temperatur für jede beliebige lange Zeit binnen 0.01° konstant erhalten und bei einiger Aufmerksamkeit selbst eine Regulierung bis zu 0.005° erreicht werden. (Vgl. Fig. 1.)

Die früher als Kraftquelle für die Rührer benutzten Heissluftmaschinen wurden durch einen Elektromotor ersetzt, der freier von Erschütterungen ist und Tag und Nacht eine konstante Temperatur aufrecht zu erhalten erlaubt. Riemen und Friktionskuppelung wurden zur Übertragung der Kraft eines 1—12 H. P.-Gleichstrommotors zu allen fünf Thermostaten benutzt.

Leitfähigkeitsapparat. — Der in dieser Untersuchung gebrauchte Apparat ist derselbe, wie er bei der letzten Arbeit über Aceton-Wassermischungen angewandt wurde. Die Methoden für Gewinnung doppelter Ablesungen, die Schaltung und ähnliche Details waren dieselben wie früher. Die Zellen waren die hier für solche Zwecke allgemein gebrauchten und sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben. Alle Instrumente waren sorgfältig kalibriert und wurden in regelmässigen Zwischenräumen mit Normalinstrumenten verglichen.

Viskositätsapparat. — Hierzu diente der hier erprobte und gewöhnlich gebrauchte Apparat. Auf die Kalibrierung aller Instrumente und auf deren Schutz vor Erschütterungen und Stössen wurde sorgfältig geachtet.

Volumetrische Apparate. — Alle Gefässe wurden durch wiederholtes Auswägen auf aliquote Teile des wahren Liters bei 20° geeicht. Lösungsmittel und Lösungen wurden innerhalb 0.1° auf diese Temperatur gebracht, bevor sie bis zur Marke verdünnt wurden.

Alle Pipetten für die Entnahme einer bestimmten Menge eines jeden Komponenten waren bei 20° eingestellt. Als Auslaufkapazität

wurde für jedes Instrument das Mittel aus einer Anzahl von Wägungen genommen.

Das in diesen ternären Mischungen verwendete Glycerin war

Fig. 1.

Thermostat für Untersuchungen von Leitfähigkeit und Viskosität.

A. Sechzig-Literbad aus ca. 800 g Kupfer.

(A) Asbestisolierung; (B) Messingblechdeckel; (C) Drahtgeflecht; (D) halbrundes Diaphragma; (E) Ablenkungsblech für das in das Heizrohr eintretende Wasser; (F) Thermometer; (G) Dreifuss; (H) eisernes verzinktes Heizrohr, an $1\frac{1}{2}$ " messingne Stutzen angesetzt; (I) Messingreifen zur Befestigung der Isolierung; (J) Andeutung der Fenster.

B. Thermostat.

(K) Halter; (L) Toluolreservoirröhren von $\frac{1}{4}$ mm Wandstärke; (M) Ausdehnungskammer, zum Teil mit Quecksilber gefüllt; (N) Kapillare $1\frac{1}{4}$ mm; (O) Seitenrohr mit eingeschmolzenem Platinkontakt; (P) Kontaktnadel mit Platinspitze.

C. Regulator für die Gaszuführung.

„Stahlblockkonstruktion“, nach E. E. Reid, Amer. Chem. Journ. **41**, 151 (1909).

(R) Magnetspulen; (S) Armierung; (T) stählerne Ventilkammer; (U) Kolben mit Gummischeibe und Quecksilberverschluss, gegen die Mündung des Gaszuführungsrohres arbeitend; (V) und mit der Armierung (S) verbunden; (W) Nadelventil für die Regulierung der Flamme des (X) Mikrobrenners mit Nadelventil; (Y) Gashähne für das Relais und die rohe Heizung (Z); (ZZ) Hochspannungslampe parallel zur Regulatorfunkenstrecke.

D. Rührer.

(AA) Schaft; (BB) L-förmiger Arm; (CC) Ölbecher und Tragring; (DD) Seilscheibe mit Ölfang; (EE) Ölfang; (FF) sechsflügliger Propeller.

E. Kühlvorrichtung.

(GG) Standrohr; (HH) Zufluss; (II) Überlauf (JJ) Probierhahn im Deckel; (KK) Regulierventil für die Schlange; (LL) Einlauf zur Schlange; (MM) auswechselbare Verbindungen zur Einschaltung von Eis oder heissem Wasser für niedere oder hohe Temperaturen; (NN) Kühlschlange; (OO) Ablaufrohr.

F. Grundriss des Deckels.

(B), (D), (F), (H), (J) und (K) wie unter A., (MM) wie unter E.; (PP) bedeckte Apparatur für Leitfähigkeitszellen; (QQ) Hakenhalter für den Deckel; (RR) Griff zum Abheben eines Deckelteils.

Kahlbaums 1.26 mit einem mittleren spezifischen Gewicht von 1.257 bei 25° und einer spezifischen Leitfähigkeit von $0.6 \cdot 10^{-7}$ bei derselben Temperatur.

Das Aceton wurde eine Woche lang über Calciumchlorid getrocknet und dann unmittelbar vor der Bereitung der Mischungen mehrmals umdestilliert. Es hatte ein mittleres spezifisches Gewicht von 0.787 bei 25° und eine spezifische Leitfähigkeit von $4 \cdot 10^{-7}$ bei derselben Temperatur. Das Leitfähigkeitswasser wurde nach der Methode von Jones, Mc. Kay und Schmidt dargestellt und hatte eine mittlere spezifische Leitfähigkeit von $1.5 \cdot 10^{-6}$ bei 25°.

Die Mischungen wurden so hergestellt, dass ein oder zwei Teile eines jeden der genannten Bestandteile mit verschiedenen Anteilen der beiden anderen versetzt wurden. Sieben solcher Kombinationen erwiesen sich als möglich und wurden unmittelbar vor dem Gebrauch in Mengen von je einem Liter bereitet.

Die speziellen Daten für ein jedes dieser Lösungsmittel sind in Tabelle 1 zu finden.

Salze.

Die Rubidium- und Ammoniumsalze wurden sämtlich sorgfältig aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert, mit absolutem Alkohol gewaschen,

dann in einem dampfgeheizten Ofen getrocknet, endlich zerrieben und in einem Luftbad auf die für das betreffende Salz geeignetste Temperatur erhitzt. Nach diesem Verfahren wurden Produkte von ganz ausserordentlicher Reinheit erhalten. Selbst die konzentrierten Lösungen des Ammoniumjodids färbten sich nach längerem Stehen nur ganz wenig.

Lösungen.

Die sämtlichen Lösungen wurden so hergestellt, wie von Davis und Hughes angegeben; die konzentrierten durch direkte Wägung, die anderen durch sukzessive Verdünnung. Alle Operationen wurden bei 20° ausgeführt.

Verfahren.

Die Messungen der Leitfähigkeit sowohl als auch der Viskosität wurden bei 25 und 35° ausgeführt. Die Daten wurden auf gewöhnliche Weise berechnet. Tabellen über die Konstanten und der Gebrauch einer Rechenmaschine erleichterten die Arbeit bedeutend.

Die Viskositätskoeffizienten wurden berechnet nach der Formel:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{st}{s_0 t_0},$$

worin η_0 , s_0 und t_0 die Viskosität, die Dichte und die Ausflusszeit reinen Wassers, η , s , t die entsprechenden Werte für die betreffende Flüssigkeit in einem gegebenen Viskosimeter bedeuten.

Die Fluidität φ ist gleich $\frac{1}{\eta}$.

Die Temperaturkoeffizienten, ausgedrückt in Leitfähigkeitseinheiten, stellen die wahre Steigerung der molekularen Leitfähigkeit per Grad der Temperatursteigerung dar.

Prozentuale Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität wurden berechnet nach der Formel:

Temperaturkoeffizient von (μ oder φ) =

$$= \frac{1}{(\mu \text{ oder } \varphi)} \cdot \frac{(\mu \text{ oder } \varphi) t_2 - (\mu \text{ oder } \varphi) t_1}{t_2 - t_1}.$$

Wie in unserer vorhergehenden Arbeit über Rubidium- und Ammoniumsalze in Glycerin und Aceton und in deren binären Mischungen mit Wasser sind auch jetzt parallele Untersuchungen über Viskosität und Leitfähigkeit ausgeführt worden.

Wir haben Messungen in konzentrierten und mässig verdünnten Lösungen an einer grossen Reihe ternärer Mischungen der drei angewandten Lösungsmittel ausgeführt. Obwohl Glycerin und Aceton für

Viskositätsdaten.

Tabelle 1.

Dichte, spezifische Leitfähigkeit, Viskosität und Fluidität ternärer Mischungen von Glycerin, Aceton und Wasser (G, A, W).

Mischung von			15°				25°				35°			
G	A	W	D	μ	η	φ	D	μ	η	φ	D	μ	η	φ
1	2	2	1.0063	0.00343	0.03539	28.26	0.9984	0.00468	0.02530	39.53	0.9902	0.00613	0.01888	52.87
1	2	1	1.0064	0.00215	0.03842	26.03	0.9959	0.00294	0.02738	36.52	0.9874	0.00390	0.02035	49.14
1	1	2	1.0443	0.00368	0.04107	23.83	1.0377	0.00508	0.02951	33.89	1.0308	0.00676	0.02174	46.00
1	1	1	1.0515	0.00237	0.06379	15.68	1.0439	0.00332	0.04349	23.00	1.0354	0.00453	0.04116	32.09
2	1	2	1.0905	0.00233	0.08090	12.36	1.0819	0.00333	0.0414	18.47	1.0768	0.00458	0.03826	26.14
2	2	1	1.0534	0.00139	0.08901	11.24	1.0453	0.00202	0.05954	16.80	1.0363	0.00283	0.05954	23.94
2	1	1	1.1072	0.00132	0.15296	6.54	1.0998	0.00202	0.09706	10.31	1.0923	0.00293	0.06474	15.45

Tabelle 2.

Viskosität und Fluidität von Salzen in dem 1-2-2 Lösungsmittel (Glycerin 1, Aceton 2, Wasser 2) bei 15, 25 und 35°.

Mol.-Konz.	Viskositäten			Fluiditäten			Temp.-Koeff.	
	η 15°	η 25°	η 35°	φ 15°	φ 25°	φ 35°	15—25°	25—35°
Rubidiumbromid in dem 1-2-2 Lösungsmittel.								
0.50	0.03571	0.02603	0.01950	28.00	38.42	51.28	0.0372	0.0371
0.25	0.03603	0.02555	0.01959	27.72	39.14	51.05	0.0412	0.0304
0.10	0.03506	0.02529	0.01887	28.52	39.54	52.99	0.0386	0.0340
Lös.	0.03539	0.02530	0.01888	28.26	39.53	52.87	0.0399	0.0337
Rubidiumjodid in dem 1-2-2 Lösungsmittel.								
0.50	0.03477	0.02532	0.01921	28.76	39.49	52.06	0.0373	0.0318
0.25	0.03471	0.02494	0.01850	28.81	40.10	54.05	0.0390	0.0348
0.10	0.03551	0.02550	0.01888	28.16	39.22	52.97	0.0392	0.0350
Lös.	0.03539	0.02530	0.01888	28.26	39.53	52.87	0.0399	0.0337
Ammoniumjodid in dem 1-2-2 Lösungsmittel.								
0.50	0.03486	0.02552	0.01954	28.69	39.19	51.98	0.0366	0.0326
0.25	0.03483	0.02503	0.01860	28.71	39.95	53.74	0.0389	0.0345
0.10	0.03540	0.02548	0.01913	28.25	39.25	52.27	0.0389	0.0331
Lös.	0.03539	0.02530	0.01888	28.26	39.53	52.87	0.0399	0.0337

sich allein nicht miteinander mischbar sind, so erhält man doch durch Zusatz von etwa 20 % Wasser eine vollkommen homogene Flüssigkeit, die unserem 2-2-1 Lösungsmittel entspricht. Indessen muss hervorgehoben werden, dass es nicht möglich war, mit dieser wasserärmsten

Tabelle 3.

Viskosität und Fluidität von Salzen in dem 1-2-1 Lösungsmittel (Glycerin 1, Aceton 2, Wasser 1) bei 15, 25 und 35°.

Mol.- Konz.	Viskositäten			Fluiditäten			Temp.-Koeff.	
	η 15°	η 25°	η 35°	φ 15°	φ 25°	φ 35°	15—25°	25—35°
Rubidiumbromid in dem 1-2-1 Lösungsmittel.								
0.50	0.04089	0.02950	0.02228	24.45	33.90	44.88	0.0387	0.0324
0.25	0.04004	0.02895	0.02180	24.98	34.54	45.87	0.0383	0.0325
0.10	0.03950	0.02837	0.02134	25.32	35.25	46.86	0.0392	0.0329
Lös.	0.03842	0.02738	0.02035	26.03	36.52	49.14	0.0403	0.0345
Rubidiumjodid in dem 1-2-1 Lösungsmittel.								
0.50	0.03998	0.02878	0.02163	25.01	34.74	46.23	0.0389	0.0331
0.25	0.03960	0.02873	0.02162	25.25	34.81	46.25	0.0377	0.0300
0.10	0.03930	0.02819	0.02127	25.45	35.47	47.01	0.0394	0.0328
Lös.	0.03842	0.02738	0.02035	26.03	36.52	49.14	0.0403	0.0345
Ammoniumbromid in dem 1-2-1 Lösungsmittel.								
0.50	0.04090	0.02941	0.02214	24.45	34.00	45.17	0.0391	0.0328
0.25	0.04064	0.02917	0.02196	24.61	34.28	45.54	0.0394	0.0328
0.10	0.03830	0.02843	0.02132	26.11	35.17	46.90	0.0347	0.0333
Lös.	0.03842	0.02738	0.02035	26.03	36.52	49.14	0.0403	0.0345
Ammoniumjodid in dem 1-2-1 Lösungsmittel.								
0.50	0.04032	0.02880	0.02166	24.80	34.72	46.17	0.0400	0.0330
0.25	0.03976	0.02864	0.02154	25.15	34.92	46.43	0.0388	0.0330
0.10	0.03928	0.02818	0.02112	25.46	35.49	47.35	0.0394	0.0334
Lös.	0.03842	0.02738	0.02035	26.03	36.52	49.14	0.0403	0.0345

Mischung konzentrierte Lösungen von Ammoniumsalzen zu erhalten, während die Rubidiums Salze bei Konzentrationen von über $\frac{1}{200}$ -norm. nicht in Lösung zu bringen waren, da sich das Aceton sofort ausschied und die Flüssigkeit ihre Homogenität verlor.

Wie schon bemerkt, enthält Tabelle 1 die spezifischen Daten für die verschiedenen Mischungen, nämlich Dichte, spezifische Leitfähigkeit, Viskosität und Fluidität bei den drei angewandten Temperaturen. Bei ihrer Betrachtung wird man z. B. sehen, dass bei 25°, der zugrunde gelegten Vergleichstemperatur, die Dichten der Lösungen zwischen 0.9984 für die 1-2-2 Mischung und 1.0998 für die 2-1-1 Mischung liegen, während die Viskositäten derselben von 0.02530 bis zu 0.09706 variieren. Die Viskositäten der beiden Extreme in der Serie liegen zwischen denen von 25 und 58 v. H. Glycerin und Wasser (0.02017

Tabelle 4.

Viskosität und Fluidität von Salzen in dem 1-1-2 Lösungsmittel (Glycerin 1, Aceton 1, Wasser 2) bei 15, 25 und 35°.

Mol.- Konz.	Viskositäten			Fluiditäten			Temp.-Koeff.	
	η 15°	η 25°	η 35°	φ 15°	φ 25°	φ 35°	15—25°	25—35°
Rubidiumbromid in dem 1-1-2 Lösungsmittel.								
0.50	0.04041	0.02857	0.02122	24.75	35.00	47.13	0.0414	0.0346
0.25	0.04131	0.02926	0.02175	24.21	34.18	45.98	0.0412	0.0345
0.10	0.04162	0.02940	0.02170	24.08	34.01	46.08	0.0412	0.0354
Lös.	0.04107	0.02951	0.02174	23.83	33.89	46.00	0.0423	0.0358
Rubidiumjodid in dem 1-1-2 Lösungsmittel.								
0.50	0.03923	0.02781	0.02062	25.49	35.96	48.50	0.0416	0.0349
0.25	0.04068	0.02894	0.02152	24.58	34.55	46.47	0.0406	0.0345
0.10	0.04140	0.02905	0.02166	24.15	34.42	46.17	0.0425	0.0340
Lös.	0.04107	0.02951	0.02174	23.83	33.89	46.00	0.0423	0.0358
Ammoniumjodid in dem 1-1-2 Lösungsmittel.								
0.50	0.03926	0.02792	0.02060	25.47	35.82	48.54	0.0406	0.0355
0.25	0.04075	0.02885	0.02149	24.44	34.66	46.53	0.0418	0.0342
0.10	0.04148	0.02915	0.02153	24.11	34.31	46.23	0.0423	0.0348
Lös.	0.04107	0.02951	0.02174	23.83	33.89	46.00	0.0423	0.0358
Ammoniumbromid in dem 1-1-2 Lösungsmittel.								
0.50	0.04050	0.02881	0.02126	24.69	34.71	47.04	0.0406	0.0355
0.25	0.04130	0.02933	0.02173	24.21	34.09	46.02	0.0408	0.0350
0.10	0.04170	0.02933	0.02176	23.98	34.09	45.96	0.0422	0.0348
Lös.	0.04107	0.02951	0.02174	23.83	33.89	46.00	0.0423	0.0358

bis 0.06021) für das erstere und zwischen denen von 75 und 50 v. H. (0.0135 bis 0.06021) für das letztere Extrem.

Indessen liegen die Werte in beiden Fällen der am wenigsten viskosen Glycerinmischung am nächsten.

Die spezifische Leitfähigkeit der 1-1-1 Mischung ist ungefähr 3000mal so gross als das aus den spezifischen Leitfähigkeiten ihrer drei Bestandteile berechnete Mittel. Jones und Davis¹⁾ haben gefunden, dass 50 und 25 v. H. Glycerin enthaltende Mischungen eine höhere spezifische Leitfähigkeit haben als reines Wasser. Sie erklären dies durch die Annahme einer Dissociation des Glycerins und die dadurch bewirkte Gegenwart von $\overline{OH}$ -Ionen. Jones und Bingham²⁾

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 68 (1912).

²⁾ Amer. Chem. Journ. 32, 409 (1904).

Tabelle 5.

Viskosität und Fluidität von Salzen in dem 1-1-1 Lösungsmittel (Glycerin 1, Aceton 1, Wasser 1) bei 15, 25 und 35°.

Mol.- Konz.	Viskositäten			Fluiditäten			Temp.-Koeff.	
	η 15°	η 25°	η 35°	φ 15°	φ 25°	φ 35°	15—25°	25—35°
Rubidiumbromid in dem 1-1-1 Lösungsmittel.								
0.50	0.06371	0.04404	0.03196	15.70	22.71	31.29	0.0447	0.0378
0.25	0.06358	0.04380	0.03158	15.73	22.83	31.67	0.0452	0.0387
0.10	0.06335	0.04309	0.03084	15.79	23.21	32.43	0.0470	0.0397
Lös.	0.06379	0.04349	0.03116	15.68	23.00	32.09	0.0467	0.0395
Rubidiumjodid in dem 1-1-1 Lösungsmittel.								
0.50	0.06239	0.04402	0.03209	16.03	22.72	31.16	0.0417	0.0372
0.25	0.06234	0.04307	0.03085	16.04	23.22	32.42	0.0447	0.0396
0.10	0.06282	0.04340	0.03128	15.92	23.04	31.97	0.0447	0.0387
Lös.	0.06379	0.04349	0.03116	15.68	23.00	32.09	0.0467	0.0395
Ammoniumbromid in dem 1-1-1 Lösungsmittel.								
0.50	0.06353	0.04397	0.03190	15.74	22.74	31.35	0.0445	0.0378
0.25	0.06338	0.04358	0.03143	15.78	22.05	31.82	0.0454	0.0385
0.10	0.06317	0.04304	0.03088	15.83	23.23	32.38	0.0468	0.0394
Lös.	0.06379	0.04349	0.03116	15.68	23.00	32.09	0.0467	0.0395
Ammoniumjodid in dem 1-1-1 Lösungsmittel.								
0.50	0.06119	0.04247	0.03054	16.34	23.55	32.74	0.0435	0.0391
0.25	0.06288	0.04333	0.03137	15.90	23.08	31.88	0.0451	0.0381
0.10	0.06338	0.04449	0.03153	15.78	22.48	31.72	0.0425	0.0411
Lös.	0.06379	0.04349	0.03116	15.68	23.00	32.09	0.0467	0.0395

zeigten, dass die molekulare Leitfähigkeit einer $1/200$ -norm. Lösung von Jodkalium in Aceton ungefähr dieselbe ist wie in reinem Wasser. Da die Fluidität des Acetons ungefähr $2\frac{1}{2}$ mal so gross ist wie die des Wassers, so würde demnach die dissociierende Wirkung des Acetons von der Grössenordnung von 40 v. H. des reinen Wassers sein. Aus den relativen Associationsfaktoren von Wasser und Aceton liesse sich derselbe Schluss ableiten. Ist auch diese Ableitung nicht quantitativ genau, so darf doch mit Sicherheit gesagt werden, dass das Aceton eine stark dissociierende Substanz ist. Darum ist es wohl möglich, dass $\overline{OH}$ -Ionen durch die vereinigte Wirkung von Aceton und Wasser vom Glycerin und möglicherweise auch einige vom Wasser abgespalten werden. Aus einer solchen Dissociation würden sich die hohen Leitfähigkeiten der in dieser Untersuchung angewandten Lösungsmittel im

Tabelle 6.

Viskosität und Fluidität von Salzen in dem 2-1-2 Lösungsmittel (Glycerin 2, Aceton 1, Wasser 2) bei 15, 25 und 35°.

Mol.- Konz.	Viskositäten			Fluiditäten			Temp.-Koeff.	
	η 15°	η 25°	η 35°	φ 15°	φ 25°	φ 35°	15—25°	25—35°
Rubidiumbromid in dem 2-1-2 Lösungsmittel.								
0.50	0.07739	0.05334	0.03804	12.92	18.75	26.29	0.0450	0.0402
0.25	0.08014	0.05355	0.03782	12.48	18.67	26.44	0.0497	0.0416
0.10	0.08107	0.05432	0.03829	12.34	18.42	26.12	0.0493	0.0418
Lös.	0.08090	0.05414	0.03826	12.36	18.47	26.14	0.0494	0.0415
Rubidiumjodid in dem 2-1-2 Lösungsmittel.								
0.50	0.07575	0.05165	0.03693	13.20	19.36	27.08	0.0467	0.0398
0.25	0.07730	0.05218	0.03654	12.94	19.16	27.37	0.0482	0.0427
0.10	0.07967	0.05370	0.03782	12.55	18.62	26.44	0.0484	0.0419
Lös.	0.08090	0.05414	0.03826	12.36	18.47	26.14	0.0494	0.0415
Ammoniumbromid in dem 2-1-2 Lösungsmittel.								
0.50	0.07739	0.05202	0.03702	12.92	19.22	27.01	0.0488	0.0405
0.25	0.07934	0.05366	0.03821	12.60	18.64	26.17	0.0479	0.0404
0.10	0.08054	0.05320	0.03763	12.42	18.80	26.57	0.0514	0.0418
Lös.	0.08090	0.05414	0.03826	12.36	18.47	26.14	0.0494	0.0415
Ammoniumjodid in dem 2-1-2 Lösungsmittel.								
0.50	0.07545	0.05175	0.03683	13.25	19.32	27.15	0.0458	0.0405
0.25	0.07729	0.05206	0.03660	12.94	19.21	27.32	0.0484	0.0423
0.10	0.07854	0.05417	0.03855	12.73	18.46	25.94	0.0450	0.0405
Lös.	0.08090	0.05414	0.03826	12.36	18.47	26.14	0.0494	0.0415

Tabelle 7.

Viskosität und Fluidität von Salzen in dem 2-2-1 Lösungsmittel (Glycerin 2, Aceton 2, Wasser 1) bei 15, 25 und 35°.

Mol.- Konz.	Viskositäten			Fluiditäten			Temp.-Koeff.	
	η 15°	η 25°	η 35°	φ 15°	φ 25°	φ 35°	15—25°	25—35°
Ammoniumbromid in dem 2-2-1 Lösungsmittel.								
0.50	Gab eine ungleichartige Lösung. Aceton ausgesalzen.						—	—
0.25	0.08989	0.06071	0.04359	11.12	16.47	22.94	0.0481	0.0392
0.10	0.08938	0.05906	0.04178	11.19	16.94	23.83	0.0514	0.0407
Lös.	0.08901	0.05954	0.04177	11.24	16.80	23.94	0.0495	0.0426
Ammoniumjodid in dem 2-2-1 Lösungsmittel.								
0.50	0.08985	0.06493	0.04867	11.13	15.40	20.55	0.0384	0.0396
0.25	0.08939	0.06282	0.04437	11.19	15.92	22.54	0.0423	0.0416
0.10	0.08915	0.06290	0.04371	11.22	15.90	22.88	0.0418	0.0502
Lös.	0.08901	0.05954	0.04177	11.24	16.80	23.94	0.0495	0.0426

Tabelle 8.

Viskosität und Fluidität von Salzen in dem 2-1-1 Lösungsmittel (Glycerin 2, Wasser 1, Aceton 1) bei 15, 25 und 35°.

Mol.- Konz.	Viskositäten			Fluiditäten			Temp.-Koeff.	
	η 15°	η 25°	η 35°	φ 15°	φ 25°	φ 35°	15—25°	25—35°
Rubidiumbromid in dem 2-1-1 Lösungsmittel.								
0.50	0.15066	0.09583	0.06512	6.64	10.44	15.36	0.0572	0.0491
0.25	0.15388	0.09781	0.06633	6.50	10.22	15.03	0.0573	0.0475
0.10	0.15462	0.09812	0.06623	6.47	10.19	15.10	0.0576	0.0481
Lös.	0.15296	0.09706	0.06474	6.54	10.31	15.45	0.0576	0.0499
Rubidiumjodid in dem 2-1-1 Lösungsmittel.								
0.50	0.14625	0.09322	0.06316	6.84	10.73	15.83	0.0569	0.0476
0.25	0.15194	0.09682	0.06557	6.68	10.33	15.25	0.0546	0.0476
0.10	0.15408	0.09779	0.06589	6.49	10.23	15.18	0.0576	0.0482
Lös.	0.15296	0.09706	0.06474	6.54	10.31	15.45	0.0576	0.0499
Ammoniumbromid in dem 2-1-1 Lösungsmittel.								
0.50	0.15177	0.09650	0.06575	6.63	10.36	15.21	0.0562	0.0468
0.25	0.15417	0.09816	0.06652	6.49	10.19	15.03	0.0571	0.0476
0.10	0.15550	0.09814	0.06624	6.45	10.19	15.10	0.0579	0.0482
Lös.	0.15296	0.09706	0.06474	6.54	10.31	15.45	0.0576	0.0499
Ammoniumjodid in dem 2-1-1 Lösungsmittel.								
0.50	0.14709	0.09366	0.06352	6.80	10.68	15.74	0.0570	0.0475
0.25	0.15211	0.09703	0.06559	6.57	10.31	15.25	0.0568	0.0479
0.10	0.15410	0.09757	0.06588	6.49	10.25	15.08	0.0579	0.0471
Lös.	0.15296	0.09706	0.06474	6.54	10.31	15.45	0.0576	0.0499

Vergleich zu den aus den spezifischen Leitfähigkeiten ihrer Bestandteile berechneten mittleren Werten erklären.

Jones und Lindsay haben bei ihren weiteren Untersuchungen über die von Zelinsky und Kapriwin und von Cohen beobachteten Erscheinung der Minima in den Leitfähigkeitskurven, gestützt auf die Hypothese von Dutoit und Aston, die Theorie aufgestellt, dass die Abnahme der Leitfähigkeit und Fluidität in aus Mischungen von associierten Flüssigkeiten bestehenden Lösungsmitteln dadurch hervorgerufen wird, dass eine jede Flüssigkeit die Association der andern herabsetzt, so die Grösse der schliesslich das Lösungsmittel bildenden Partikeln verringert und damit die gesamte Reibungsfläche zwischen ihnen vermehrt. Hält man diese beiden Vorstellungen fest, einerseits die Verminderung der Association einer associierten Flüssigkeit durch eine andere, und andererseits die dadurch verursachte Veränderung in dem

Tabelle 9.

Molekulare Leitfähigkeiten und Temperaturkoeffizienten von Salzen in dem 1-2-2 Lösungsmittel (Glycerin 1, Aceton 2, Wasser 2) bei 15, 25 und 35°.

V	Molekulare Leitfähigkeiten			Temperaturkoeffizienten			
				Prozentual		Leitfähigkeits-einheiten	
	μ_r 15°	μ_r 25°	μ_r 35°	15—25°	25—35°	15—25°	25—35°
Rubidiumbromid in dem 1-2-2 Lösungsmittel.							
2	23.50	39.93	39.20	0.0316	0.0267	0.743	0.827
4	23.14	29.33	35.92	0.0267	0.0225	0.619	0.659
10	25.87	32.06	39.39	0.0239	0.0242	0.619	0.659
50	29.10	37.09	47.57	0.0275	0.0283	0.799	1.048
200	30.60	39.84	50.55	0.0302	0.0269	0.924	1.071
Rubidiumjodid in dem 1-2-2 Lösungsmittel.							
2	25.90	33.99	42.76	0.0312	0.0258	0.809	0.877
4	25.74	33.58	43.85	0.0305	0.0306	0.784	1.027
10	27.03	36.75	—	0.0360	—	0.972	—
50	30.08	40.08	51.10	0.0332	0.0275	1.000	1.102
200	30.61	41.00	52.49	0.0339	0.0280	1.039	1.149
Ammoniumjodid in dem 1-2-2 Lösungsmittel.							
2	25.81	33.87	42.86	0.0312	0.0265	0.806	0.899
4	26.60	34.99	44.44	0.0315	0.0270	0.839	0.945
10	28.72	38.00	48.70	0.0323	0.0282	0.928	1.070
50	29.94	39.78	50.73	0.0329	0.0275	0.984	1.095
200	31.14	41.69	53.60	0.0339	0.0286	1.055	1.101

Umfange der Partikeln, so kann man verstehen, dass der Zusatz einer dritten associierten Flüssigkeit zu einer derartigen binären Mischung eine weitergehende Verminderung der Association und somit eine Vergrößerung der Reibungsfläche und eine Verminderung der Fluidität bewirken kann. Waren die Partikel des Acetons viel grösser als die in der binären Mischung bereits vorhandenen, so müsste die Fluidität der resultierenden ternären Mischung gesteigert werden. Da aber das Aceton eine assoziierte Flüssigkeit ist, deren Association durch die beiden andern herabgemindert wird, und die in gleicher Weise auf diese letzteren einwirkt, so ist der Schluss wohl gerechtfertigt, dass die Anzahl der kleineren Partikeln bedeutend vermehrt werden wird. Alle während dieser Arbeit ausgeführten Leitfähigkeits- und Fluiditätsmessungen unterstützen diese Ansicht. Die unten gegebenen Vergleiche tragen zu ihrer Bekräftigung bei.

Zur Vergleichung der aus den mittleren Werten berechneten

Tabelle 10.

Molekulare Leitfähigkeiten und Temperaturkoeffizienten von Salzen in dem 1-2-1 Lösungsmittel (Glycerin 1, Aceton 2, Wasser 1) bei 15, 25 und 35°.

V	Molekulare Leitfähigkeiten			Temperaturkoeffizienten			
				Prozentual		Leitfähigkeits-einheiten	
	μ_v 15°	μ_v 25°	μ_v 35°	15—25°	25—35°	15—25°	25—35°
Rubidiumbromid in dem 1-2-1 Lösungsmittel.							
2	14.78	19.35	24.49	0.0309	0.0266	0.457	0.514
4	15.82	20.74	26.45	0.0311	0.0274	0.492	0.571
10	17.24	22.69	29.12	0.0316	0.0288	0.545	0.643
50	19.10	25.50	32.87	0.0335	0.0289	0.640	0.737
Rubidiumjodid in dem 1-2-1 Lösungsmittel.							
2	18.33	23.81	30.24	0.0209	0.0270	0.548	0.643
4	19.00	24.68	31.41	0.0299	0.0273	0.568	0.673
10	20.00	26.22	33.74	0.0311	0.0287	0.622	0.752
50	21.40	29.25	36.51	0.0322	0.0291	0.688	0.823
200	22.56	29.85	38.69	0.0323	0.0296	0.729	0.884
800	24.23	32.80	42.00	0.0354	0.0280	0.857	0.920
Ammoniumbromid in dem 1-2-1 Lösungsmittel.							
2	15.94	19.72	24.94	0.0311	0.0265	0.468	0.522
4	15.41	20.45	26.24	0.0327	0.0283	0.504	0.579
10	17.34	22.81	29.23	0.0315	0.0282	0.547	0.642
50	19.28	25.82	33.22	0.0339	0.0287	0.654	0.740
Ammoniumjodid in dem 1-2-1 Lösungsmittel.							
2	18.23	23.66	30.28	0.0298	0.0283	0.543	0.662
4	18.80	24.67	31.26	0.0312	0.0267	0.587	0.659
10	19.88	26.36	33.54	0.0326	0.0272	0.648	0.718

Zahlen seien die von Davis und Jones mit Glycerin—Wassermischungen und die von Davis, Hughes und Jones mit Aceton—Wassergemenge erhaltenen betrachtet. Es wurde angewandt: Rubidiumbromid in folgenden Lösungsmitteln: (A) 75 v. H. Glycerin und 25 v. H. Wasser; (B) 75 v. H. Aceton und 25 v. H. Wasser; (C) 50 v. H. Glycerin und 50 v. H. Wasser; (D) 50 v. H. Aceton und 50 v. H. Wasser.

Es sei bemerkt, dass die vier in dieser Untersuchung angewandten Salze in denselben Lösungsmitteln nicht viel voneinander abwichen. Der mit den 2-1-1 und 1-2-1 Mischungen erhaltene Durchschnitt kann mit den A und B Mischungen verglichen werden, da sie sämtlich 25 v. H. Wasser enthielten. Die 75 v. H. der ternären Mischung sind bei der Berechnung des Mittels in der 1-2-1 und 2-1-1 Mischung

Tabelle 11.

Molekulare Leitfähigkeiten und Temperaturkoeffizienten von Salzen in dem 1-1-2 Lösungsmittel (Glycerin 1, Aceton 1, Wasser 2) bei 15, 25 und 35°.

V	Molekulare Leitfähigkeiten			Temperaturkoeffizienten			
				Prozentual		Leitfähigkeits-einheiten	
	μ_v 15°	μ_v 25°	μ_v 35°	15—25°	25—35°	15—25°	25—35°
Rubidiumbromid in dem 1-1-2 Lösungsmittel.							
2	26.35	34.62	44.31	0.0314	0.0280	0.827	0.969
4	25.59	33.45	41.99	0.0307	0.0255	0.786	0.845
10	28.02	37.23	48.03	0.0329	0.0290	0.921	1.080
50	28.75	39.86	51.71	0.0386	0.0297	1.111	1.185
Rubidiumjodid in dem 1-1-2 Lösungsmittel.							
2	27.42	35.96	45.94	0.0311	0.0278	0.854	0.998
4	26.80	35.39	45.36	0.0320	0.0282	0.859	0.997
10	28.17	37.52	48.67	0.0332	0.0297	0.935	1.115
50	29.17	38.98	51.16	0.0336	0.0312	0.981	1.218
800	32.40	43.92	57.46	0.0356	0.0308	1.152	1.354
Ammoniumbromid in dem 1-1-2 Lösungsmittel.							
2	26.57	35.19	44.71	0.0324	0.0263	0.862	0.952
4	25.98	34.29	43.03	0.0320	0.0255	0.831	0.874
10	27.85	37.20	47.92	0.0336	0.0288	0.935	1.072
50	29.40	39.48	51.17	0.0343	0.0296	1.008	1.169
800	31.99	43.36	55.44	0.0349	0.0279	1.117	1.208
Ammoniumjodid in dem 1-1-2 Lösungsmittel.							
2	27.54	35.86	46.36	0.0302	0.0293	0.832	1.050
4	26.40	35.22	45.21	0.0334	0.0284	0.882	0.999
10	27.93	37.62	48.68	0.0347	0.0294	0.969	1.106
50	28.88	38.97	50.67	0.0347	0.0300	1.001	1.170
200	30.82	41.47	54.02	0.0346	0.0303	1.065	1.255
800	31.86	43.01	56.34	0.0350	0.0310	1.115	1.333

zwischen Aceton und Glycerin gleich verteilt. Die Lösungsmittel C und D können mit der 1-1-2 Mischung verglichen werden, da sie alle 50 v. H. Wasser enthalten.

Die Fluidität der 1-1-1 Mischung ist ungefähr ein Sechstel der aus dem Durchschnitt berechneten, während ihre spezifische Leitfähigkeit, wie oben erwähnt, ungefähr 3000mal so gross ist als die auf dieselbe Weise berechnete. Daraus folgt, dass die spezifische Leitfähigkeit ungefähr 18000mal so gross ist, als zu erwarten wäre. Obwohl diese Zahlen nur als eine ganz rohe Annäherung angesehen werden können,

Tabelle 12.

Molekulare Leitfähigkeiten und Temperaturkoeffizienten von Salzen in dem 1-1-1 Lösungsmittel (Glycerin 1, Aceton 1, Wasser 1) bei 15, 25 und 35°.

V	Molekulare Leitfähigkeiten			Temperaturkoeffizienten			
				Prozentual		Leitfähigkeits-einheiten	
	μ_v 15°	μ_v 25°	μ_v 35°	15—25°	25—35°	15—25°	25—35°
Rubidiumbromid in dem 1-1-1 Lösungsmittel.							
2	15.22	20.56	26.80	0.0351	0.0304	0.534	0.624
4	15.68	21.20	28.02	0.0352	0.0322	0.552	0.682
10	16.51	22.53	29.71	0.0365	0.0319	0.602	0.718
50	17.67	24.41	32.33	0.0381	0.0325	0.674	0.794
200	18.19	25.30	33.43	0.0391	0.0321	0.711	0.813
Rubidiumjodid in dem 1-1-1 Lösungsmittel.							
2	16.07	21.95	28.81	0.0366	0.0313	0.588	0.686
4	16.67	22.93	29.98	0.0375	0.0307	0.626	0.705
10	17.65	24.24	31.90	0.0316	0.0316	0.659	0.766
50	—	—	—	—	—	—	—
200	19.23	26.73	34.09	0.0389	0.0275	0.750	0.736
Ammoniumbromid in dem 1-1-1 Lösungsmittel.							
2	15.21	20.57	27.11	0.0352	0.0418	0.536	0.654
4	15.71	21.41	28.45	0.0363	0.0329	0.570	0.704
10	16.56	22.58	30.03	0.0363	0.0326	0.602	0.745
50	17.84	24.59	32.88	0.0378	0.0337	0.675	0.829
200	18.50	25.52	34.13	0.0379	0.0338	0.702	0.863
Ammoniumjodid in dem 1-1-1 Lösungsmittel.							
2	15.57	20.51	25.87	0.0317	0.0261	0.494	0.536
4	16.86	23.04	30.35	0.0366	0.0317	0.618	0.731
10	17.43	23.68	31.84	0.0359	0.0345	0.625	0.816
50	17.87	24.38	33.20	0.0364	0.0362	0.651	0.882
200	18.72	26.05	34.67	0.0392	0.0331	0.733	0.862

so deuten sie doch eine relativ hohe Dissociation in diesen ternären Mischungen an.

Eine weitere Bestätigung unserer Ansicht liefert die 1-2-2 Mischung, deren spezifische Leitfähigkeit die auf oben angegebene Weise berechnete ganz bedeutend übertrifft. Die relativen Mengen von Aceton und Wasser sind in der 1-2-2 Mischung bedeutend grösser als in der 1-1-1; daher ist eine stärkere Dissociation des Glycerins nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten.

Die Viskositäts- und Fluiditätstabellen sind gruppenweise unter

Tabelle 13.

Molekulare Leitfähigkeiten und Temperaturkoeffizienten von Salzen in dem 2-1-2 Lösungsmittel (Glycerin 2, Aceton 1, Wasser 2) bei 15, 25 und 35°.

V	Molekulare Leitfähigkeiten			Temperaturkoeffizienten			
				Prozentual		Leitfähigkeits-einheiten	
	μ_v 15°	μ_v 25°	μ_v 35°	15—25°	25—35°	15—25°	25—35°
Rubidiumbromid in dem 2-1-2 Lösungsmittel.							
2	15.04	20.75	27.45	0.0380	0.0323	0.571	0.670
4	15.55	21.59	28.66	0.0388	0.0327	0.604	0.707
10	16.66	22.99	30.30	0.0380	0.0318	0.633	0.731
50	17.54	24.58	32.92	0.0401	0.0339	0.704	0.834
200	18.15	25.54	34.47	0.0407	0.0350	0.739	0.893
Rubidiumjodid in dem 2-1-2 Lösungsmittel.							
2	15.32	21.29	28.25	0.0390	0.0328	0.597	0.699
4	15.57	21.78	29.02	0.0399	0.0332	0.621	0.724
10	16.42	22.98	30.58	0.0399	0.0331	0.656	0.760
50	17.07	24.06	32.38	0.0409	0.0346	0.699	0.832
200	17.12	24.24	32.66	0.0416	0.0347	0.712	0.842
Ammoniumbromid in dem 2-1-2 Lösungsmittel.							
2	15.55	21.59	28.55	0.0388	0.0322	0.604	0.696
4	15.60	21.52	28.86	0.0379	0.0341	0.592	0.734
10	16.16	22.52	30.13	0.0394	0.0338	0.636	0.761
50	16.92	23.78	32.08	0.0406	0.0349	0.686	0.830
200	17.58	24.73	33.25	0.0406	0.0345	0.714	0.852
Ammoniumjodid in dem 2-1-2 Lösungsmittel.							
2	15.58	21.71	28.79	0.0393	0.0326	0.613	0.708
4	15.80	22.05	29.39	0.0396	0.0333	0.625	0.734
10	16.48	22.61	30.13	0.0372	0.0333	0.613	0.752
50	17.11	24.46	32.88	0.0430	0.0344	0.735	0.842
200	17.34	24.57	33.16	0.0417	0.0350	0.723	0.859

jedem Lösungsmittel angeordnet. Tabelle 2 enthält die Angaben für Rubidiumbromid, Rubidiumjodid und Ammoniumjodid in der 1-2-2 Lösung, und ebenso ist die Anordnung für alle sieben Lösungsmittel. Zu jeder Tabelle für die Viskosität gehört eine entsprechende Tabelle der nach der Formel auf S. 488 berechneten Temperaturkoeffizienten.

Wie gezeigt worden ist, kommen negative Viskositätskoeffizienten in allen die Rubidiums Salze und das Ammoniumbromid und -jodid in Glycerin—Wassermischung betreffenden Fällen vor. Dasselbe ist auch der Fall bei Aceton—Wassermischungen, in denen der Gehalt an Wasser

Tabelle 14.

Molekulare Leitfähigkeiten und Temperaturkoeffizienten von Salzen in dem 2-2-1 Lösungsmittel (Glycerin 2, Aceton 2, Wasser 1) bei 15, 25 und 35°.

V	Molekulare Leitfähigkeiten			Temperaturkoeffizienten			
				Prozentual		Leitfähigkeits-einheiten	
	μ_r 15°	μ_r 25°	μ_r 35°	15—25°	25—35°	15—25°	25—35°
Ammoniumbromid in dem 2-2-1 Lösungsmittel.							
2	Gab eine ungleichartige Lösung. Aceton ausgesalzen						
4	9.09	12.41	16.85	0.0369	0.0355	0.335	0.441
10	9.81	13.71	18.42	0.0399	0.0344	0.391	0.471
50	10.62	14.99	20.43	0.0411	0.0363	0.437	0.544
200	11.21	15.93	21.77	0.0421	0.0367	0.472	0.584
Ammoniumjodid in dem 2-2-1 Lösungsmittel.							
2	9.87	13.23	16.95	0.0340	0.0281	0.336	0.372
4	10.63	14.75	19.68	0.0388	0.0334	0.412	0.493
10	11.40	15.80	21.11	0.0386	0.0336	0.440	0.531
50	12.18	16.97	23.12	0.0393	0.0362	0.479	0.615
200	12.40	17.50	23.69	0.0411	0.0354	0.510	0.619

höher ist als der an Aceton. Aus der vorliegenden Untersuchung geht hervor, dass diese Salze ein ähnliches Verhalten zeigen, wo immer die Lösungsmittel denselben generellen Charakter haben, wie oben erwähnt. So werden negative Viskositätskoeffizienten für alle in den 1-1-1, 2-1-2 und 2-1-1 Lösungsmitteln untersuchten Salze beobachtet. Hier ist entweder Glycerin oder Wasser, oder sind beide im Überschuss gegen das Aceton vorhanden. Da das Glycerin ein dem Wasser nahestehendes Lösungsmittel ist, so dürfen wir von seiner enormen Viskosität absehen und diese Lösungsmittel mit denjenigen Aceton—Wassergemischen vergleichen, in denen die Menge des Wassers überwiegt. Diese Lösungsmittel würden den 25-, 20- und 15%igen Aceton—Wassermischungen entsprechen, insofern als das Aceton die Neigung der Salze, die Viskosität des Lösungsmittels zu erniedrigen, beeinflusst, während gleichzeitig ihr Viskositätskoeffizient, infolge ihres Glyceringehaltes, demjenigen der 50 bis 25 Glycerin—Wassermischungen vergleichbar wird.

Wir haben weiter die Mischungen, in denen der Acetongehalt höher ist als derjenige eines jeden der beiden anderen. Hierher gehören das 1-2-1 und, bei gewissen Temperaturen, die Lösungen in der 2-2-1 Mischung.

Bei den 1-2-2 und 1-1-1 Mischungen ist ein deutliches Schwanken

Tabelle 15.

Molekulare Leitfähigkeiten und Temperaturkoeffizienten von Salzen in dem 2-1-1 Lösungsmittel (Glycerin 2, Aceton 1, Wasser 1) bei 15, 25 und 35°.

V	Molekulare Leitfähigkeiten			Temperaturkoeffizienten			
				Prozentual		Leitfähigkeitseinheiten	
	μ_v 15°	μ_v 25°	μ_v 35°	15—25°	25—35°	15—25°	25—35°
Ammoniumbromid in dem 2-1-1 Lösungsmittel.							
2	7.91	11.20	15.82	0.0416	0.0413	0.329	0.462
4	7.83	11.25	15.61	0.0437	0.0388	0.342	0.436
10	8.23	12.06	16.88	0.0465	0.0400	0.383	0.482
50	8.56	12.67	17.80	0.0480	0.0405	0.411	0.513
800	9.19	13.55	19.34	0.0474	0.0427	0.436	0.579
Ammoniumjodid in dem 2-1-1 Lösungsmittel.							
2	8.08	11.79	16.46	0.0459	0.0396	0.371	0.467
4	8.16	11.97	16.77	0.0467	0.0401	0.381	0.480
10	8.38	12.29	17.31	0.0467	0.0408	0.391	0.502
50	8.87	13.10	18.55	0.0477	0.0416	0.423	0.545
800	8.69	12.84	18.36	0.0478	0.0430	0.415	0.552
Rubidiumbromid in dem 2-1-1 Lösungsmittel.							
2	7.62	11.19	15.53	0.0469	0.0388	0.357	0.434
4	7.68	11.19	15.57	0.0453	0.0395	0.348	0.441
10	8.10	11.93	16.74	0.0473	0.0403	0.383	0.481
50	8.50	12.55	17.72	0.0476	0.0412	0.405	0.517
800	—	12.62	17.83	—	0.0413	—	0.521
Rubidiumjodid in dem 2-1-1 Lösungsmittel.							
2	7.92	11.31	16.18	0.0420	0.0433	0.333	0.487
4	8.02	11.70	16.52	0.0470	0.0401	0.377	0.473
10	8.26	12.16	17.10	0.0472	0.0406	0.390	0.494
50	8.53	12.67	17.93	0.0485	0.0415	0.414	0.526
800	9.26	13.99	20.01	0.0511	0.0430	0.473	0.602

in der Konzentrationskurve der verschiedenen Salze bemerkbar. In konzentrierterer Lösung ist die Viskosität des Lösungsmittels erhöht, in verdünnterer erniedrigt. Eine Erklärung dieser Erscheinung soll in der späteren Besprechung der Leitfähigkeitsdaten versucht werden. Während dieses Schwanken nicht bei allen Temperaturen auftritt, scheint es doch bei allen untersuchten Salzen vorzukommen.

Die Tabellen 9 bis 15 enthalten die molekulare Leitfähigkeit, die Temperaturkoeffizienten in Leitfähigkeitseinheiten und die Prozentgehalte von Ammoniumjodid und -bromid und Rubidiumjodid und -bromid in

einem jeden Lösungsmittel. Fig. 2 stellt die Leitfähigkeitskurven des Ammoniumjodids in ternärem Gemenge zu 25% und Fig. 3 die entsprechende Fluiditätskurve dar. Bei dem gleichen allgemeinen Charakter zeigen diese Kurven doch einige besondere Unterschiede. Die Fluiditäten von Glycerin, Aceton und Wasser zu 25% sind bzw. 0.17, 112.3 und 288.95. Die Werte für Glycerin und Wasser sind den Angaben von Jones und Davis, und die für Aceton der Arbeit von Jones und Bingham entnommen. Betrachtet man diese beiden Kurven im Lichte der Hypothesen von Thompson¹⁾, Nernst²⁾ und Dutoit-Aston³⁾, so gewinnt man eine Erklärung aller Abweichungen zwischen diesen beiden Gruppen von Kurven. Insofern als die Verringerung der Association des Lösungsmittels sowohl Fluidität als auch Dissociation zwar beeinflusst, der relative Effekt nach beiden Richtungen aber nicht bekannt ist, kann diese Erklärung nur als qualitativ genommen werden.

Fig. 2. Leitfähigkeit von Ammoniumjodid in Glycerin—Aceton—Wasser bei 25°

Als erläuterndes Beispiel betrachte man den Unterschied zwischen 1-1-1 und 1-2-1 Lösungsmittel. Die Fluidität wächst um fünfmal soviel als die Leitfähigkeit. Die Veränderungen der Fluidität sind wie folgt: Das Wasser wechselt von 33 zu 25% und verursacht einen geringen Rückgang; das Glycerin geht von 33 bis 25%, einen kleinen Zuwachs erzeugend, während das Aceton von 33 bis 50% wechselt und einen sehr grossen Zuwachs bewirkt. Die Veränderungen im Wasser- und Glyceringehalt würden, jede für sich, die Leitfähigkeit herabmindern, während die Änderung des Acetongehalts die Leitfähigkeit viel weniger erhöhen würde als die Fluidität. Aus obigen Details ist zu erkennen.

¹⁾ Phil. Mag. 36, 820 (1893).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 13, 531 (1891).

³⁾ Compt. rend. 125, 240 (1897).

dass ein viel grösserer Zuwachs an Fluidität zu erwarten ist als an Leitfähigkeit.

Weitere Veränderungen von dem einen Lösungsmittel zu dem andern lassen sich durch eine ähnliche Betrachtung erklären. So zeigen die Fig. 4 und 5 die Fluiditäts- und molekularen Leitfähigkeitskurven für Rubidiumbromid im 1-2-1 und 1-1-2 Lösungsmittel bei 15, 25 und 35°. Jones, Davis und Hughes haben gezeigt, dass die Temperaturkoeffizienten in Glycerin—Wasser- und in Aceton—Wassermischungen für die Fluidität grösser sind als für die Leitfähigkeit, weil Temperatursteigerung die Dissociation verringert. Diese Kurven zeigen, dass dies auch für die ternären Mischungen gilt. Im Verlaufe dieser Arbeit sind keine hinreichend verdünnten Lösungen zur genauen Be-

Fig. 3. Fluidität von Ammoniumchlorid in Glycerin—Aceton—Wasser bei 25°.

stimmung der Dissociation angewandt und keine Messung über $\frac{1}{300}$ -norm gemacht worden. Aus den Resultaten, die Jones und Bingham erhalten haben, und aus der Arbeit über Glycerin—Wasser- und Aceton—Wassermischungen geht hervor, dass noch verdünntere Lösungen als $\frac{1}{1600}$ -norm. angewandt werden müssen. Der Abfall der Dissociation ist zwischen 15—30° gering und genügt nicht, um den Unterschied zwischen den Fluiditäts- und Leitfähigkeitskoeffizienten zu erklären. Rubidium- und Ammoniumsalze gehören nicht in die Klasse der in Lösung Solvate bildenden Salze, jedoch wäre nach der Kenntnis der Faktoren, die die Leitfähigkeit beeinflussen, die Bildung von Solvaten der einzige Umstand, der diesen Punkt aufhellen könnte. Ist ein Solvat gebildet, und die erhöhte Temperatur spaltet es in geringerem Masse, als sie die Fluidität des Lösungsmittels steigert, so bietet obiges eine ausreichende Erklärung.

In Verbindung damit sei bemerkt, dass Jones und Guy¹⁾ Anzeichen gefunden haben, dass Natrium- und Kaliumsalze Glycerate bilden. Die Untersuchung über Aceton—Wasser erbrachte Andeutungen, dass Rubidiums Salze in einem gemischten Lösungsmittel Solvate bilden. Etwas, was noch untersucht werden müsste, ist die Wirkung der Temperatur und des Acetons auf die Komplexbildung der Polymeren.

Fig. 4 und 5 geben zwei verschiedene Typen von Kurven wieder. In Fig. 4 sind beide, Leitfähigkeits- und Fluiditätskurve, regelmässig.

Fig. 4. Leitfähigkeit und Fluidität von Rubidiumbromid in dem 1-2-1 Lösungsmittel bei 15, 25 und 35°.

—— Leitfähigkeitskurve.

----- Fluiditätskurve.

In Fig. 5 zeigen beide ein Minimum, das bei dem $\frac{1}{4}$ -norm. Punkte auftritt. Die Wirkung der von $\frac{1}{2}$ -norm. zu $\frac{1}{4}$ -norm. zunehmenden Dissociation auf die Leitfähigkeit wird durch den Rückgang der Fluidität aufgehoben und so das Minimum erzeugt. Von $\frac{1}{4}$ -norm. bis $\frac{1}{10}$ -norm. verändert sich die Fluidität nur wenig, daher erhalten die Kurven durch die Zunahme der Dissociation eine scharfe Wendung nach oben. In Fig. 4 wirken wachsende Fluidität und Dissociation zusammen und erzeugen eine konvexe Kurve.

Kehren wir zur Hauptfrage zurück. Warum verursachen diese

¹⁾ Carnegie Inst. Wash. Publ. Nr. 180.

Rubidium- und Ammoniumsalze nur in einigen dieser ternären Lösungsmittel Leitfähigkeits- und Fluiditätsminima und nicht in anderen? In manchen Fällen erhält man eine flache Kurve oder eine gerade Linie; dann sind alle Fluiditätskoeffizienten negativ, und diese negativen Koeffizienten kommen nur bei Lösungsmitteln mit 40 bis 50 % Aceton vor. Auf den ersten Augenblick würde man denken, dass dies eine Folge irgendwelcher spezifischer Wirkung des Acetons auf die Fluiditäten dieser Lösungsmittel sei; bei näherer Untersuchung und Betrachtung

Fig. 5. Leitfähigkeit und Fluidität von Rubidiumbromid in dem 1-1-2 Lösungsmittel bei 15, 25 und 35°.

----- Leitfähigkeitskurve.

----- Fluiditätskurve.

der Fig. 7 wird man aber einsehen, dass diese Ansicht noch fraglich ist. Wir möchten die Erklärung in einer polymerisierenden Wirkung des Acetons suchen. Normalerweise bewirken diese Salze positive Fluiditätskoeffizienten infolge grossen Molekularvolumens. Die Entstehung eines Polymeren würde die Anzahl der Moleküle verringern und das, was die positiven Koeffizienten veranlasst, schwächen oder ganz aufheben. Jones und Mahin¹⁾ haben gezeigt, dass Kadmiumjodid, Lithiumnitrat und Lithiumacetat in Aceton polymerisieren. Weitere Fest-

¹⁾ Carnegie Inst. Wash. Publ. Nr. 180.

stellungen über die Polymerisation anorganischer Salze sind wünschenswert.

In Fig. 6 sehen wir zum Vergleich die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und Fluidität für eine $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung von Ammoniumjodid in den ternären Lösungsmitteln bei 15 bis 25° und 25 bis 35°. Hier ist eine auffallende Ähnlichkeit zwischen den Kurven der Leitfähigkeits- und denen der Fluiditätskoeffizienten¹⁾. Sie sind für höhere Temperaturgebiete niedriger, als man nach den Versuchen mit anderen

Fig. 6. Leitfähigkeits- und Fluiditätstemperaturkoeffizienten für $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen von Ammoniumjodid in Glycerin—Aceton—Wassermischungen.

Lösungsmitteln erwarten dürfte. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit sind den in den Versuchen mit Glycerin—Wasser und Aceton—Wasser berechneten Mittelwerten sehr nahe. Da das Glycerin einen viel höheren Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit als Aceton oder Wasser hat, so müssen die Lösungsmittel mit dem grössten Gehalt an Glycerin auch den höchsten Koeffizienten haben. Die Kurven entsprechen dieser Folgerung.

Leitfähigkeit und Fluidität sind in diesen ternären Lösungsmitteln unter dem Mittel. Durch all das wird die Tatsache hervorgehoben, dass Fluidität alle anderen Faktoren, die die Leitfähigkeit beeinflussen, über-

¹⁾ Die ungewöhnliche Gestalt der Kurve II für das 2-2-1 Lösungsmittel kommt wahrscheinlich von dem hohen Gehalt des letzteren an dem sehr flüchtigen Aceton — 40 %. Ausserdem enthält dieses Lösungsmittel nur 20 % Wasser, die geringste Menge, die eine homogene Mischung der drei Flüssigkeiten gestattet.

wiegt. Ferner deuten, wie schon erwähnt, die Fluiditätswerte darauf hin, dass die Association in ternären Lösungsmitteln weit mehr reduziert ist als in binären. Aber eine Erhöhung der Dissociation, wie man sie nach den Folgerungen von Jones und Lindsay erwarten könnte, ist nicht wahrzunehmen.

Die Bestimmung des gegenseitigen Einflusses von Glycerin, Aceton und Wasser aufeinander in ternärer Mischung ist wichtig. Aus der vorliegenden Untersuchung geht hervor, dass die Eigenschaften dieser ternären Lösungsmittel sehr weit von dem abweichen, was aus den mittleren Werten sich ergibt. Die Kurven in Fig. 7 stellen die Unterschiede zwischen den berechneten und gemessenen Leitfähigkeiten und Fluiditäten dar. So ist z. B. die Fluidität des 2-1-1 Lösungsmittels 0.31 bei 25°; aus dem Mittel berechnet 100.4; die gemessene ist also nur

Fig. 7. Die Ordinaten sind die prozentualen Abweichungen der gemessenen von den aus den Mittelwerten berechneten Leitfähigkeiten und Fluiditäten.

I Leitfähigkeit von Rubidiumjodid bei 25°.

II Fluiditäten der Lösungsmittel bei 25°.

10 % von der berechneten; die Ordinate für den 2-1-1 Punkt ist daher 10. Für die Konstruktion der Leitfähigkeitskurve sind die Daten nicht so vollständig, als wünschenswert wäre. Für Aceton ist der Wert den Angaben von Jones und Bingham¹⁾ über Kaliumjodid in $\frac{1}{200}$ -norm. Lösung bei 25° entnommen, für Rubidiumbromid in Glycerin und Wasser der Arbeit von Jones und Davis²⁾.

Das Verhalten der Kalium- und Rubidiums Salze in Hinsicht auf Leitfähigkeit ist übereinstimmend genug für den Zweck dieses Vergleiches. Die 2-1-1 Ordinate zeigt, dass die gemessene Leitfähigkeit 19.2 % der berechneten beträgt. Dass die Kurven denselben Charakter

¹⁾ Carnegie Inst. Wash. Publ. Nr. 180.

²⁾ Ebenda Nr. 180.

haben, ist ein weiterer Beweis für die nahe Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Fluidität.

In der Fig. 7 sind die Lösungen von links nach rechts in der Reihenfolge ihres Prozentgehaltes an Aceton eingetragen. Es wird so an den Kurven ersichtlich, dass die Werte für die Leitfähigkeit und Fluidität um so mehr von den berechneten Mittelwerten abweichen, je höher der Glyceringehalt ist. Nach der Theorie von Jones und Veazey ist die Viskosität eine Folge der Reibung zwischen den Partikeln der Flüssigkeit. Je kleiner die Partikeln sind, desto grösser ist die Reibungsfläche zwischen ihnen, also umgekehrt: je grösser die Viskosität einer homogenen Flüssigkeit, desto kleiner ihre Partikeln.

Die Dichte der Flüssigkeit müsste ebenfalls die Viskosität beeinflussen. Die Dichten des Glycerins, Wassers und Acetons sind bzw. 1.26, 1.00 und 0.79, während ihre Fluiditäten im Verhältnis von 1:702:1741 stehen. Die Änderungen der Dichte sind also so klein im Verhältnis zu den Änderungen der Fluiditäten, dass erstere vernachlässigt werden können. Es erscheint möglich, dass ausser der Grösse der Partikeln noch ein wichtiger Faktor vorhanden ist, der die Fluidität beeinflusst. In einer reinen homogenen Flüssigkeit ist die Partikel entweder ein einfaches Molekül oder eine Association von Molekülen.

Der Begriff des Molekularvolumens steht im Gegensatz zu der Anschauung, dass die Glycerinpartikel kleiner sei als diejenige des Wassers oder des Acetons. Aceton und Glycerin haben dasselbe Molekularvolumen, für das einfache Molekül berechnet, nämlich 73; Wasser hat 18. Berücksichtigt man den Associationsfaktor, so sind die Molekularwerte für Glycerin 150, für Aceton 92, für Wasser 72. In dieser Hinsicht hat also das Glycerin das grössere Molekularvolumen, und müsste darum, den Tatsachen entgegen, die grösste Fluidität haben. Dieser Widerspruch entsteht wahrscheinlich dadurch, dass man den Dichtefaktor zur Berechnung des molekularen Volumens herbeizieht. Die Dichte einer Flüssigkeit hängt sowohl von der Dichte der Moleküle als auch von den Zwischenräumen zwischen diesen ab. Nach der kinetischen Gastheorie sind die Räume zwischen den Molekülen eines Gases grösser als die von den Molekülen selbst eingenommenen. In einer Flüssigkeit sind die intermolekularen Räume kleiner als in einem Gase. Man darf daher von Flüssigkeiten annehmen, dass ihre Dichte kein Massstab ist für die Dichte der Moleküle oder für deren gegenseitigen Abstand. Letzterer ist aber ebenso, wie die Grösse der Partikeln, ein Hauptfaktor in der Beherrschung der Fluidität. Darum steht der auf Flüssigkeiten angewandte Begriff des Molekularvolumens nicht im

Widerspruch mit der Annahme, dass die Fluidität von der Reibungsfläche zwischen den Molekülen oder den associierten Molekülen abhängt, und dass wiederum die Grösse der Reibungsfläche von der Grösse der Partikeln bedingt ist.

Zusammenfassung.

1. Die Leitfähigkeiten der ternären Lösungsmittel machen es wahrscheinlich, dass Wasser und Aceton dissociierend auf Glycerin wirken.

2. Die Verminderung der Dissociation einer associierten Flüssigkeit durch eine andere ist in einer ternären Mischung viel grösser als in einer binären und es werden dadurch die Werte für Leitfähigkeit und Fluidität verringert.

3. Aus der Betrachtung der Fluiditäten von Glycerin, Aceton und Wasser in Anlehnung an die Hypothese von Dutoit und Aston und Thompson-Nernst ergibt sich die Erklärung der Unterschiede zwischen Leitfähigkeits- und Fluiditätskurven in diesen ternären Lösungsmitteln.

4. Die Temperaturkoeffizienten der Fluidität sind grösser als diejenigen der Leitfähigkeit, wie in den binären Lösungsmitteln. Die Bildung von Solvaten ist möglicherweise die Ursache dieser Differenzen.

5. Der in manchen Leitfähigkeitskurven erscheinende Minimumpunkt lässt sich aus der Fluidität der Lösung ableiten.

6. Eine durch das Aceton bewirkte Polymerisierung der Salze lässt sich möglicherweise zur Erklärung der Fluiditätsänderungen herbeiziehen, durch welche die Minima in den Leitfähigkeits- und Fluiditätskurven verursacht werden.

7. Die Werte für Leitfähigkeit und Fluidität der Lösungsmittel mit dem grössten Glyceringehalt liegen am tiefsten unter den aus den mittleren Werten berechneten.

8. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit stimmen ungefähr mit den aus den Mitteln berechneten überein.

9. Diese Untersuchung befestigt die bereits bekannte Tatsache, dass die Fluidität alle anderen, die Leitfähigkeit beeinflussenden Faktoren überwiegt.

10. Die Bedingungen für die Viskosität einer reinen homogenen Flüssigkeit sind von einem physikalischen Standpunkt erörtert worden.

Baltimore, Johns Hopkins University.

Juni 1914.