II. *Ueber das electrische Leitungsvermögen von Doppelsalzen; von Emil Klein.*

(Auszug aus der Würzburger Dissertation gleichen Namens.)

(Hierzu Taf. II Fig. 4—5.)

I. Einleitung.

Während über das electrische Leitungsvermögen der Lösungen von Säuren und einfachen Salzen eine grosse Reihe von exacten Untersuchungen vorliegt, ist dagegen die Literatur über die Leitungsfähigkeit von Gemischen und Doppelsalzen noch immer sehr lückenhaft. Der Grund davon mag sowohl darin liegen, dass ja erst seit ungefähr zehn Jahren das Studium dieses Gegenstandes intensiv und methodisch betrieben wurde, als auch besonders darin, dass es unumgänglich nothwendig war, erst das Verhalten der einfachen Salze von der verschiedensten chemischen Zusammensetzung genau kennen zu lernen, ehe man mit Nutzen an das Studium complicirterer Verhältnisse, wie sie Gemische und Doppelsalze bieten, herangehen konnte.

So wird es wohl gekommen sein, dass bis jetzt nur vereinzelte Angaben in der Literatur zu finden sind. Dahin gehören die Versuche von Paalzow¹⁾ und Bouchotte²⁾ über die Mischungen von ZnSO_4 und CuSO_4 , von Kohlrausch³⁾ und Svenson⁴⁾ über die Alaune, von Grotrian⁵⁾ über das Doppelsalz K_2CdJ_4 , von Bender⁶⁾ über die Mischungen von NaCl und KCl , und zuletzt in jüngster Zeit von Arrhenius⁷⁾ ein einziger Versuch, woraus freilich die weitgehendsten theoretischen Folgerungen gezogen wurden.

In vorliegender Arbeit nun, die auf Anregung des

---

1) Paalzow, Pogg. Ann. **136.** p. 494. 1869.

2) Bouchotte, Compt. rend. **62.** p. 955. 1864.

3) Kohlrausch, Wied. Ann. **6.** p. 1. 1879.

4) Svenson, Beibl. **2.** p. 46. 1878.

5) Grotrian, Wied. Ann. **18.** p. 177. 1883.

6) Bender, Wied. Ann. **22.** p. 179. 1884.

7) Arrhenius, Bihang till k. Svenska. Vet. Akad. Handl. **8.** Nr. 13. 1884. Beibl. **9.** p. 437.

Hrn. Prof. Dr. Kohlrausch unternommen wurde, soll das Leitungsvermögen von einigen noch nicht behandelten Doppelsalzen untersucht werden, um vom Standpunkte der electrischen Leitungsfähigkeit aus einen Schluss auf die Dissoziationsverhältnisse dieser gelösten Salze zu ziehen.

Diese Verhältnisse, die schon oft auf anderen Wegen untersucht worden sind, von diesem neuen Gesichtspunkte aus zu beleuchten, dürfte gewiss in theoretischer Hinsicht Interesse bieten. Es soll nun das Leitungsvermögen der Doppelsalze verglichen werden mit dem ihrer beiden Componenten; ferner in gleicher Weise das Leitungsvermögen von Gemischen, die aufeinander chemisch nicht einwirken, mit dem der einzelnen Salze.

Die Arbeit zerfällt daher naturgemäss in zwei Theile, das electrische Leitungsvermögen von Gemischen und das von Doppelsalzen.

Die Ansichten der meisten Forscher stimmen so ziemlich darin überein, dass die Doppelsalze in Lösung dissociirt seien. Doch sind die Beweise sämmtlich nicht der Art, dass dies als unumstössliche Thatsache feststehe, sondern nur als wohlbegründete Vermuthung. Zu quantitativen Messungen sind sie aber gar nicht geeignet.

So findet z. B. Kremers¹⁾, dass beim Vermischen verschiedener wässriger Lösungen immer eine Volumenänderung, und zwar meistens Contraction stattfindet. Diese Contraction ist dann ein Minimum, wenn in beiden Lösungen gleichviel Atome vorhanden sind, und sich die Salze durch doppelte Wahlverwandtschaft nicht zersetzen. Mischt man äquivalente Mengen von Salzen, die sich bei der Krystallisation zu Doppelsalzen vereinigen, so haben die beiden ursprünglichen Volumina der Lösungen vor dem Mischen fast genau dasselbe Volumen, wie nachher. Daraus zieht dann Kremers den Schluss, dass die Verbindung der einzelnen Salze zu dem Doppelsalz nicht in der Lösung, sondern erst im Augenblicke der Krystallisation vor sich geht, und dass umgekehrt das Doppelsalz durch Wasser zersetzt wird.

1) Kremers, Pogg. Ann. 98. p. 58. 1856.

Zu ähnlichen Resultaten gelangen Favre und Valson¹⁾ in ihren Untersuchungen über die „Wärmeentwicklung und Volumenänderung von Salzen in Wasser.“ Sie finden, dass die Gesamtwärmeentwicklung beim Auflösen zweier zusammen krystallisirender Salze gleich ist der Summe der Wärmeentwicklungen der einzelnen Salze. Die Doppelsalze aber binden eine viel grössere Wärme als die Summe der durch die beiden einzelnen Salze gebundenen Wärme. So z. B. bindet $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ um 5588 Cal. mehr als das Gemisch $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Allein ob eine vollständige Dissociation stattgefunden hat, lässt sich durchaus nicht behaupten, indem die Wärmemenge ebenso zu Verwandlung des Krystallwassers in Lösungswasser, wie zur „theilweisen“ Dissociation verbraucht worden sein kann.

F. M. Raoult²⁾ zeigt, dass die Gefrierpunktserniedrigung, welche Wasser durch Doppelsalze erleidet, merklich gleich ist der Summe der Erniedrigungen, bewirkt durch die einzelnen Salze.

Rüdorff³⁾ liefert in seiner Arbeit „Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen“, den Nachweis, dass bei der concentrirten Lösung eines Doppelsalzes z. B. $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ oder $\text{ClNH}_4 + \text{CuCl}_2$ das eine Salz verdrängt wird, wenn man von dem anderen zusetzt. Er glaubt daher, dass in der Lösung keine Doppelsalze vorhanden sind. Allein alle diese Erscheinungen beweisen nicht eine totale Zersetzung der Doppelsalze, sondern können durch eine partielle Dissociation wohl ebenso gut erklärt werden.

Dementsprechend hat auch Ingenhoes⁴⁾, der mittelst des Graham'schen Dialysators über diese Frage Untersuchungen angestellt hat, bei verdünnten Lösungen die Zersetzung, bei concentrirteren aber Doppelsalzbildung constatirt.

1) Favre u. Valson, Compt. rend. 77. p. 577. 1873.

2) F. M. Raoult, Compt. rend. 99. p. 914—915. 1884.

3) Rüdorff, Pogg. Ann. 148. p. 556. 1873.

4) Ingenhoes, Chem. Ber. 12. p. 1678—84. 1879. Beibl. 4. p. 231.

Ebenso gibt Hittorf¹⁾ viele Beispiele von Doppelsalzen und beweist deren immer mehr fortschreitende Zersetzung in die beiden einfachen Salze, wenn das Lösungswasser vermehrt wird. So besonders das $J_2Cd + 2KJ$.

Aus allen diesen Ausführungen geht hervor, dass im allgemeinen eine Dissociation der Doppelsalze in Lösung immer eintritt, und dass man sich nur zwischen partieller oder totaler Zersetzung zu entscheiden hat. Und zur Untersuchung dieser Frage dürfte die Kenntniss des electricischen Leitungsvermögens dienlicher sein, als die vorher angegebenen Gesichtspunkte.

2. Widerstandsbestimmung und Lösungen.

Zur Widerstandsbestimmung wurde die Kirchhoff-Wheatstone'sche Brücke angewandt in der von Kohlrausch ausgeführten Form der Brückenwalze mit Wechselströmen. Statt des Dynamometers diente ein Telephon, als Stromerzeuger ein Inductionsapparat. Brückendraht, Vergleichswiderstände, Thermometer wurden vorher calibriert, resp. corrigirt. Alle Vorsichtsmaassregeln, die bei diesen Messungen gebräuchlich sind, wurden natürlich ebenfalls angewendet. Die Lösungen wurden je nach ihrer Natur in offenen oder geschlossenen Gefässen untersucht, deren Capacität durch gesättigte Chlornatriumlösung bestimmt wurde. Die Fehlergrenzen der Widerstandsmessung dürften, alle ungünstigen Umstände summirt, zwischen 0,3 bis 0,5 Proc. schwanken.

Die Salze, die zu den einzelnen Lösungen verwendet wurden, waren sämmtlich in bester Qualität aus der chemischen Fabrik von Trommsdorff in Erfurt bezogen. Sie wurden auf ihre chemische Reinheit geprüft und erwiesen sich grösstentheils von den gewöhnlich vorkommenden Unreinigkeiten frei. Das $FeSO_4$ war etwas durch Eisenoxyd, das $MnSO_4$ durch $FeSO_4$ verunreinigt. Doch dürften beide Verunreinigungen keinen nachweisbaren Einfluss auf das

---

1) Hittorf, Pogg. Ann. 106. p. 525. 1859.

Leitungsvermögen gehabt haben. Für das Eisenoxyd wurde dies noch speciell untersucht.

Zur Untersuchung kamen die Salze MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 , FeSO_4 , MnSO_4 , NiSO_4 , Na_2SO_4 , KCl und NaCl mit ihren Doppelsalzen und Gemischen, sodass von 88 verschiedenen Lösungen die Leitungsfähigkeit bestimmt wurde. Die Lösungen wurden nach der Anzahl der im Liter befindlichen Molecüle und nicht nach den bequemer zu bereitenden Gewichtsprocenten angeordnet, und es wurden immer abgerundete Molecülzahlen zu erreichen gesucht. Denn erst seit der consequenten Durchführung der Anordnung nach Molecülzahlen durch Prof. Kohlrausch ist es gelungen, die mannigfachen und verwickelten Erscheinungen der electrischen Leitungsfähigkeit zu sichten und ihre gemeinsamen Merkmale aufzufinden. Ferner hätte aber auch die Umrechnung und Interpolation auf abgerundete Molecülzahlen zu ziemlichen Rechnungen Veranlassung gegeben. Die schliesslich resultirenden Leitungsfähigkeiten für abgerundete Molecülzahlen wären sicher bis zu 1 Proc. ungenauer ausgefallen, als bei directer Bestimmung.

Es hätte sich daher die Vergleichung der Doppelsalze mit ihren Componenten auf drei verschiedene Interpolationen stützen müssen und so Irrthümer erregen können, die das Resultat leicht merklich beeinflusst hätten.

Unter Molecülzahl verstehen wir, wie Prof. Kohlrausch bei den einfachen Salzen, die Anzahl Gramme von gelöstem Salz in einem Liter Flüssigkeit bei 18°C. dividirt durch das Moleculargewicht des Salzes. Dieses electrochemische Moleculargewicht ist gleich dem bekannten chemischen dividirt durch 1, 2, 3 . . . , je nach der Anzahl der gelösten Affinitäten. Etwas anders soll die Molecülzahl für Doppelsalze und Gemische definirt werden aus später darzulegenden Gründen. Es sollen nämlich da die Molecülzahlen nicht auf einen, sondern auf zwei Liter Flüssigkeit bezogen werden. Mischt man also zwei Flüssigkeiten mit den Molecülzahlen m , so soll das entstehende Gemisch auch die Molecülzahl m haben, selbst wenn sich dann je zwei Molecüle zu einem Doppelmolecül vereinigen würden.

Die Molecülzahl wird definirt durch den Ausdruck:

$$m = \frac{ps}{A} \cdot 1000,$$

wobei p das in einem Gewichtstheile der Lösung enthaltene Gewicht des Electrolyten, s das specifische Gewicht der Lösung bei 18° C. und A das oben definirte electrochemische Moleculargewicht bedeutet.

Wäre nun p eine einfache Function von s , so könnte man auf leichte Weise p oder s berechnen und hätte so die Molecülzahlen auf Gewichtsprocente zurückgeführt. Hat man Tabellen für p und s , so lässt sich dies leicht ausführen. Da man hat $ps = \text{const.}$, so kann man durch Probiren einen Procentgehalt p' mit dazu gehörigem s' finden, der die Gleichung nahezu erfüllt. Indem nun kleine Aenderungen von p proportional denen von s sind, so hat man $(p' + x)(s' + ax) = \text{const.}$, wo $a = ds/dp$ für geringe Veränderungen jedesmal bekannt ist. Hieraus lässt sich x und das gesuchte $p = p' + x$ berechnen.

Auf diese Weise wurde über die Hälfte der Lösungen hergestellt, ihr specifisches Gewicht durch einen Glaskörper aufs Genaueste bestimmt und hiernach noch etwaige kleine Correctionen ausgeführt. Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes wurde möglichst die Temperatur von 18° C. eingehalten, widrigenfalls darauf corrigirt. Zu dem Zwecke wurde das specifische Gewicht in der dichtesten Lösung auch bei höherer Temperatur beobachtet und daraus der Ausdehnungscoëfficient auch der verdünnteren Lösungen berechnet.

Die Richtigkeit der so bestimmten Molecülzahlen hängt ganz von der Richtigkeit der specifischen Gewichtstabellen ab. In unserem Falle wurden immer die Tabellen von Gerlach benutzt, die sich durch ihre Exactheit auszeichnen. Auch bei den Eisenvitriollösungen wurden sie angewendet, obwohl hier die Angaben Gerlach's von denen Schiff's ziemlich differiren.

Ein zweites Verfahren zur Herstellung abgerundeter Molecülzahlen bestand in der Verwendung einer ihrem Volumen bei 18° C. nach genau bestimmten Messflasche.

Dieses Verfahren wurde hauptsächlich bei den Salzen benutzt, die zur Herstellung der Gemische dienten, und bei den Lösungen von Nickelsulfat, für die keine spezifische Gewichtstabelle existirt. Dieses Verfahren ist ebenso einfach, wie genau und, weil direct, dem ersteren bedeutend vorzuziehen. Da unsere Messflasche infolge ihres langen, dünnen Halses sehr genaue Ablesungen gestattete, so diente sie zugleich als Pyknometer zur Bestimmung des specifischen Gewichts, wobei die vierte Decimale höchstens eine bis zwei Einheiten unsicher wird.

Die Gemische selbst wurden hergestellt entweder durch Abwägen gleicher Volumina, deren Gewicht aus der Dichtigkeit berechnet war, oder durch Abmessen mittelst einer geaichten Pipette. Ebenso verhielt es sich mit den Doppelsalzen, wobei von der selbstverständlichen Annahme ausgegangen wurde, dass eine Lösung des Doppelsalzes identisch sei mit der durch Auflösen der beiden einfachen Salze erhaltenen Lösung.

I. Leitungsfähigkeit der einzelnen Salze.

3. T a b e l l e n.

In den folgenden Tabellen ist die Leitungsfähigkeit der untersuchten einfachen Salze bei 18 und 26° C. angegeben. Die erste Columne enthält unter *m* die Molecülzahl, d. h. die Zahl der aufgelösten electrochemischen Molecüle im Liter. Die zweite unter *s*₁₈ das specifische Gewicht bei 18° C. Die zwei folgenden unter *k* die Leitungsfähigkeiten und die letzte unter $\Delta k_{22}/k_{18}$ den mittleren Temperaturcoefficienten bei 22° C. ausgedrückt in Theilen des Leitungsvermögens bei 18° C. Derselbe wurde daher nach der Formel:

$$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}} = \frac{k_{22} - k_{18}}{8k_{18}}$$

berechnet.

$\frac{1}{2} \text{MgSO}_4$.

m	s_{18}	$10^8 k_{18}$	$10^8 k_{26}$	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$
0,5	1,0285	165,0	195,1	0,0229
1	1,0574	270,7	320,7	0,0232
1,5	1,0851	348,5	413,6	0,0234
2	1,1125	403,5	479,8	0,0237
2,5	1,1395	437,8	524,3	0,0247
3,423 = 17,3%	1,187	461,7	—	—
4,108	1,222	452,5	—	—

 $\frac{1}{2} \text{MnSO}_4$.

0,689	1,0456	178,4	209,8	0,0221
1,476	1,0982	294,9	345,5	0,0216
2,034	1,1343	348,8	409,6	0,0216
3,281	1,2108	405,6	477,1	0,0223
4,257	1,2756	398,4	475,3	0,0242
5,321	1,3400	359,0	486,8	0,0265
6,639	1,4187	280,9	347,1	0,0294

 $\frac{1}{2} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

0,5	1,0184	354,0	416,1	0,0218
1	1,0360	637,9	744,6	0,0209
1,5	1,0523	881,8	1027,2	0,0206
2	1,0702	1125,1	1306,8	0,0202
2,5	1,0856	1325,6	1535,4	0,0198
3 ¹⁾	1,1031	1527,2	1765,6	0,0195

 $\frac{1}{2} \text{FeSO}_4$.

0,5	1,0344	144,6	169,9	0,0218
1	1,0692	241,6	283,6	0,0218
2	1,1375	365,3	430,5	0,0223
3 ²⁾	1,2018	431,6	511,6	0,0231
3,56	1,2359	440,8	526,3	0,0243

KCl.

0,5	1,0221	480,5	560,0	0,0210
1	1,0452	916,9	1081,6	0,0195
2	1,0889	1748,5	2010,2	0,0188

 $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$.

0,5	1,0302	279,5	333,5	0,0241
1	1,0602	476,6	569,0	0,0242
2	1,1179	750,2	900,1	0,0250

NaCl.

0,5	1,0195	379,3	446,2	0,0228
1	1,0392	698,3	821,4	0,0220

 $\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$.

0,5	1,0330	366,5	432,0	0,0219
1	1,0662	672,8	784,8	0,0207

1) bei 40° C. $k = 2180,5$ .2) " " " $k = 651,8$.

$\frac{1}{2}\text{NiSO}_4$.

m	s_{18}	$10^8 10_{18}$	$10^8 k_{26}$	$\frac{\Delta k_{23}}{k_{18}}$
0,5	1,0379	143,3	169,8	0,0231
1	1,0759	237,5	280,7	0,0227
2	1,1503	360,9	430,5	0,0241
3	1,2219	423,2	507,2	0,0250

4. Discussion.

Von den hier aufgeführten Salzen sind MgSO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 , NaCl und KCl früher schon von Kohlrausch¹⁾ ausgedehnt untersucht worden, sodass sie nicht mehr näher besprochen werden sollen. Ihr Leitungsvermögen und ihre Temperaturcoefficienten stimmen im allgemeinen mit den von Kohlrausch gefundenen Resultaten befriedigend überein. Die hier angegebenen Zahlen sind das arithmetische Mittel aus den gefundenen Leitungsfähigkeiten von Lösungen, die zu verschiedenen Zeiten bald durch Wägung, bald durch Messung hergestellt und untersucht wurden. Uebrigens stimmen die Lösungen, die mit der Messflasche hergestellt wurden, besser mit den früher gefundenen Resultaten überein. Es dürfte dies ein Zeichen dafür sein, dass diese Methode der Herstellung der Berechnung aus den specifischen Gewichtstabellen vorzuziehen ist.

Die Lösungen von MgSO_4 wurden in der Nähe des Maximums etwas ausführlicher untersucht, da die bestleitende Lösung dieses Körpers häufig zur Ermittlung der Widerstandscapacität eines Gefässes benutzt wird. Es ergab sich für die bestleitende Lösung von 17,3 Proc. das Leitungsvermögen 461,7, statt des von Kohlrausch aus seinen Beobachtungen zwischen Lösungen von 15 und 25 Proc. interpolirten 456. Zu bemerken ist dabei noch, dass Tollinger²⁾ in seiner „Bestimmung der electrischen Leitungsfähigkeit von Flüssigkeiten mit constantem Strom“ für das Leitungsvermögen von MgSO_4 Lösung 17 Proc. den nahezu gleichen Werth 461 findet.

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 148 1879.

2) Tollinger, Wied. Ann. 1. p. 514. 1877.

Das Leitungsvermögen der Sulfate des Eisens, Mangans und Nickels wurde, abgesehen von vereinzeltten Fällen, noch nicht in vollständiger Weise untersucht. Der Gang ihres Leitungsvermögens entspricht ganz genau den allgemeinen Gesetzen, die über die Leitungsfähigkeit angestellt worden sind. Ihr graphischer Ausdruck ist eine verzögert ansteigende Curve parabolischer Art, während die Curven der dazu gehörigen Temperaturcoefficienten das umgekehrte Verhalten zeigen und das „verzerrte Spiegelbild“¹⁾ der Curven des Leitungsvermögens bilden.

Diese drei Salze haben schon in chemischer Beziehung die grösste Aehnlichkeit. Sie haben fast gleiches Moleculargewicht, dieselbe chemische Constitution, können isomorph mit gleich viel Krystallwasser krystallisiren, wovon ein Molecül Constitutionswasser ist. Sämmtliche Verbindungen des Fe, Mn und Ni haben gleiche Zusammensetzung, ebenso ihre Doppelsalze. Kein Wunder daher, wenn auch ihr electrisches Leitungsvermögen²⁾ nahezu identisch ist. Eisen- und Nickelsulfat, und ohne Zweifel auch das chemisch sich hier eng anschliessende Cobaltsulfat haben fast genau identisches Leitungsvermögen. Die Leitungsfähigkeit des MnSO_4 ist überall etwas, aber nicht viel kleiner. Alle aber gehören zu den ziemlich schlecht leitenden Salzen und bilden mit MgSO_4 , CuSO_4 und ZnSO_4 eine eng zusammengehörige Gruppe.

Dank seiner grossen Löslichkeit hat das MnSO_4 ³⁾ ein Maximum, ebenso wie das MgSO_4 und ZnSO_4 . Die zwei Sulfate des Eisens und Nickels sind zwar nicht so weit löslich, um ein unzweifelhaftes Maximum zu ergeben, doch möchte schon aus dem ganzen Habitus der Curven und aus der Analogie mit den anderen Salzen hervorgehen, dass der

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 196. 1879.

2) Kohlrausch, l. c. p. 187 für die Haloide der Alkalien.

3) Die Lösungen von MnSO_4 wurden deshalb nicht in abgerundeten Molecülzahlen hergestellt, weil man bei der merklichen Gleichheit des Leitungsvermögens mit MgSO_4 und NiSO_4 bei Bildung der Doppelsalze nichts Neues erwarten konnte. Es wurden daher auch keine Doppelsalze hergestellt.

oberen Grenze der Concentration auch ein gleiches Verhalten des Leitungsvermögens entspricht.

Auf die Lösungen von Eisenoxydulsulfat wurde besondere Sorgfalt gelegt, um die Oxydation möglichst zu vermeiden. Die Lösungen wurden daher immer frisch hergestellt und sogleich untersucht. Dann wurden sofort die Gemische gemacht und ebenfalls untersucht. Die Lösungen wurden selbstverständlich in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Um nun zu untersuchen, wie gross der Einfluss der Oxydation ist, wurde ein Stöpselglas, gefüllt mit FeSO_4 Lösung von $m = 3$, geöffnet 96 Stunden lang stehen lassen. Zur möglichsten Vermeidung der Verdunstung hatte das Stöpselglas einen engen Hals und stand in einem mit Wasserdampf gesättigten Raume. Die ursprüngliche Lösung hatte das Leitungsvermögen $k = 431,6$. Nach viertägigem Stehen, nachdem ziemliche Oxydation eingetreten war, zeigte sich $k = 431,0$. Es ist also die Oxydation von keinem bedeutenden Einfluss.

Die Temperatur macht sich bei allen diesen Lösungen bei hoher Concentration sehr geltend, was mit der grossen Zähigkeit dieser dicken Lösungen zusammenhängt, die sich bei höherer Temperatur verliert.¹⁾

5. Formeln für das Leitungsvermögen.

Da FeSO_4 , MnSO_4 und NiSO_4 beinahe gleiches Leitungsvermögen haben, so soll nur für die Lösungen des NiSO_4 eine Formel für das Leitungsvermögen aufgestellt werden. Sie wurde aus den beobachteten Leitungsfähigkeiten mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet. Dieselbe ist:

$$10^3 k = 339,24 m - 111,0 m^2 + 15,05 m^3.$$

$\frac{1}{2} \text{NiSO}_4$.

m	$10^3 k_{18}$ beobachtet	$10^3 k_{18}$ berechnet	beob. – ber.
0,5	143,3	143,8	–0,5
1	237,5	243,3	–5,8
2	360,9	354,5	+6,4
3	423,2	425,1	–1,9

1) v. Beetz, Pogg. Ann. 117. p. 1. 1862.

Man sieht, dass die Zahlen so ziemlich übereinstimmen; aber für die Praxis hat die Formel sicher nicht mehr Werth, als die graphische Darstellung.

II. Leitungsfähigkeit der Gemische.

6. Theoretisches.

Aus den in den vorigen Paragraphen aufgeführten einfachen Salzen wurden nun die Gemische hergestellt, und zwar nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten. Erstens solche Gemische, bei denen eine chemische Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft nicht eintreten kann, und auch eine sonstige chemische Verkettung nicht sehr wahrscheinlich ist. Dies ist der Fall, wenn die beiden Salze gleiche Basen oder gleiche Säuren besitzen, ausgenommen solche Gemische, die Doppelsalze bilden. Diese haben also die Zusammensetzung $AB + AB_1$ oder $AB + A_1B$.

Zweitens solche Gemische, bei denen Umsetzung vor sich gehen kann, das ist bei verschiedenen Basen und Säuren z. B. $AB + A_1B_1$. Hier können sich zwei neue Salze bilden, wie AB_1 und A_1B , oder aber es können nach Berthollet's Annahme sich vier Salze in Lösung befinden. Dies schliesst aber nicht aus, dass zwei Salze besonders bevorzugt und in überwiegender Menge in Lösung vorhanden sind.

Sollen nun die electrischen Leitungsfähigkeiten der Gemische mit denen der einfachen Salze verglichen werden, so muss eine einfache Relation vorliegen, die mit der Theorie der Electricitätsleitung in Electrolyten nicht im Widerspruche steht, und mittelst welcher dann die Prüfung ausgeführt werden kann. Eine solche Relation ergibt sich in zweierlei Weise.

Man untersucht die Leitungsfähigkeit der Lösung für den Fall, dass in einem bestimmten Volumen das eine oder das andere Salz gelöst ist; hierauf für den Fall, dass beide zugleich darin gelöst sind, und sieht nach, ob das Leitungsvermögen die Summe der einzelnen Leitungsfähigkeiten ist. Oder aber man giesst die zwei Lösungen der zu vergleichen-

den Salze zusammen und untersucht, ob das Leitungsvermögen des Gemisches das arithmetische Mittel aus den beiden Leitungsfähigkeiten der einzelnen Salze ist. Diese beiden Methoden sind nicht identisch, ihre Berechtigung aber und den Vorzug der letzteren vor der ersteren möchte ich in Folgendem kurz darlegen.

Die electriche Leitung in Flüssigkeiten ist kein einfacher Vorgang, sondern abhängig von den verschiedensten Factoren, von der Molecülzahl, der Geschwindigkeit der einzelnen Theilmolecüle, von der Zähigkeit und den Reibungswiderständen an den Salzmolecülen und den Molecülen des Lösungsmittels, endlich von der chemischen Constitution der Lösung. Diese sehr verwickelten Verhältnisse lassen sich aber doch etwas sichten und lichtvoller gestalten.

Bekanntlich lässt sich das Leitungsvermögen definiren als diejenige Stromstärke, die die electromotorische Kraft Eins in einem Leiter von der Länge und dem Querschnitt Eins erzeugt. Stromstärke ist aber auch diejenige Electricitätsmenge, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Leiters fließt. Da nun in Electrolyten die Electricität durch die einzelnen Salzmolecüle übergeführt wird, so ist die Menge der durch den Querschnitt gegangenen Electricität proportional der Molecülzahl, die durch den Querschnitt gewandert ist. Diese ist wiederum proportional der Anzahl der Anzahl m der in Lösung befindlichen Molecüle und der Geschwindigkeit, mit der sie durch den Querschnitt wandern. Diese Geschwindigkeit ist aber die Summe der Theilgeschwindigkeiten der Molecülreste; daraus ergibt sich die bekannte Beziehung:

$$k = (u + v) m.$$

k ist also proportional der Molecülzahl und der Geschwindigkeit $u + v$; diese letztere ist aber wieder veränderlich mit dem Lösungsmittel, dem Concentrationsgrad u. a. m.

Hat man nun sehr verdünnte Lösungen, in welchem Falle $u + v = \lambda$ dem molecularen Leitungsvermögen ist, so ist der störende Einfluss der einzelnen Salzmolecüle auf die Bewegung derselben unbedeutend und nur der Reibungswiderstand des Lösungsmittels in Betracht zu ziehen. Fügt man nun

zu der sehr verdünnten Lösung eines Salzes ein anderes Salz, das in Lösung für sich allein das Leitungsvermögen $k_1 = (u_1 + v_1) m_1$ haben würde, so werden die Salze einander nicht stören, wenn sie aufeinander chemisch nicht einwirken. Da das Lösungsmittel immer noch in grossem Ueberschuss vorhanden ist, so werden unter diesen Verhältnissen die Molecüle des einen Salzes so gut den Querschnitt passiren können, als wenn das andere nicht vorhanden wäre. Das Leitungsvermögen des Gemisches wird dann sein $k' = \varphi(m)(m + m_1)$. $\varphi(m)$ ist die Geschwindigkeit der einzelnen Molecüle und ist für die Molecüle des einen Salzes constant $u + v$, für die das andere $(u_1 + v_1)$; das Leitungsvermögen ist daher auch $k' = k + k_1$. Diesen Satz spricht Arrhenius¹⁾ mit folgenden Worten aus: „Si deux (ou plusieurs) sels sont dissouts dans un même dissolvant non conducteur, la conductibilité de la solution est égale à la somme des conductibilités que posséderait la solution, si une fois, l'un des sels seulement fût dissout, l'autre fois, l'autre des sels.“

Allein wenn man zu etwas höheren Concentrationsgraden übergeht, so wird dieser Satz seine Gültigkeit verlieren, weil dann in einem Volumen der Lösung viel mehr Molecüle gelöst sind, und dadurch die Concentration und mit ihr der Reibungswiderstand und die Zähigkeit geändert werden. Bringt man aber die zwei Salze in einem solchen Volumen in Lösung, dass sich die Molecülanzahl in der Volumeneinheit nicht ändert, und das ist der Fall, wenn man einfach zwei Lösungen von gleicher Molecülzahl zusammengiesst, so werden im allgemeinen die Reibungswiderstände dieselben bleiben, und das Leitungsvermögen wird das arithmetische Mittel aus denen der beiden Componenten sein können. Der Satz vom arithmetischen Mittel wird für eine doppelt so hohe Molecülzahl gültig sein, wie der von der Summe, und schliesst denselben in sich.

Es wurden daher die Gemische und Doppelsalze so hergestellt, dass in der Volumeneinheit gerade soviel Molecüle waren, wie bei den Lösungen der einfachen Salze, das

1) Arrhenius, Recherches sur la conductibilité galvanique des electrolytes. 1884. Beibl, 9. p. 437.

Doppelsalz für zwei Molecüle angesehen. Auf diese Weise ist Rechnung getragen, dass die Electricitätsleitung unter möglichst gleichen Verhältnissen vor sich geht. Es konnten folglich auch nur solche Flüssigkeiten gemischt werden, die in der Volumeneinheit gleich viel Molecüle enthielten. Andere Mischungen waren ausgeschlossen.

Dass aber auch der Satz vom arithmetischen Mittel nicht bis zur höchsten Concentration richtig sein kann, ist ebenfalls leicht einzusehen. Wenn auch die Molecülzahl in der Volumeneinheit dieselbe bleibt, so bleibt es aber nicht das specifische Gewicht und die Fluidität des Gemisches. Ferner werden bei hoher Concentration die Zusammenstösse der einzelnen Ionen leichter und öfter vorkommen können und nicht mehr ausser acht gelassen werden dürfen. Endlich ist es wahrscheinlich, dass in concentrirteren Gemischen, ähnlich wie bei dem von Hittorf untersuchten Jodcadmium, sich die einzelnen Molecüle zu grösseren Gruppen zusammenballen. Wenn man annimmt, dass diese Molecülcomplexe electrolytisch als ein Molecül gelten, wie dies für einige Doppelsalze und für CdJ_2 bewiesen ist, so besitzt dann die Lösung weniger electrochemische Molecüle, als sie der Concentration nach besitzen könnte, welchen noch dazu eine geringere Beweglichkeit infolge ihrer Grösse zukommen dürfte. Möglicherweise werden diese Verhältnisse auch bei allen einfachen Salzen obwalten, wodurch sich die Form der Curven für das Leitungsvermögen vollkommen erklärt.

7. Tabellen der Leitungsfähigkeiten.

In den folgenden Tabellen ist die Leitungsfähigkeit der geprüften Gemische niedergelegt. Von den einzelnen Columnen haben die unter m , k und $\Delta k_{22}/k_{18}$ dieselbe Bedeutung, wie früher. Unter Mittel ist das arithmetische Mittel aus den Leitungsfähigkeiten oder Temperaturcoefficienten der einzelnen Salze zu verstehen. Dabei ist noch zu bemerken, dass natürlich immer diejenige Zahl als Leitungsvermögen des einzelnen Salzes zur Berechnung des Mittels verwendet wurde, welche sich aus derjenigen Lösung ergab, die auch zur Mischung gebraucht wurde. Unter Abweichung steht

die Differenz zwischen Leitungsvermögen und arithmetischem Mittel ausgedrückt in Procenten des Mittels.

<i>m</i>	10° <i>k</i> bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{23}}{k_{18}}$	Mittel
0,5	421,5	424,7	—0,8	0,0212	0,0215
	493,1	496,6	—0,7		
1	788,5	795,3	—0,9	0,0202	0,0202
	915,9	923,3	—0,8		

0,5	322,0	324,2	—0,7	0,0228	0,0230
	380,7	383,4	—0,7		
1	570,1	575,6	—1,0	0,0227	0,0225
	673,4	678,1	—0,7		

0,5	369,2	374,6	—1,4	0,0224	0,0224
	435,2	442,0	—1,5		
1	678,1	686,4	—1,2	0,0215	0,0214
	794,9	804,0	—1,1		

0,5	370,9	380,0	—2,4	0,0222	0,0225
	436,9	446,7	—2,2		
1	677,9	697,2	—2,8	0,0215	0,0218
	794,4	815,1	—2,6		
2	1183,6	1249,3	—5,3	0,0217	0,0219
	1389,0	1455,1	—4,6		

Aus den vorhergehenden Zahlen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Bei zwei Salzen mit gleichen Basen oder Säuren weicht innerhalb der beobachteten Concentrationsgrade das Leitungsvermögen des Gemisches wenig vom arithmetischen Mittel ab; aber immer ist die Abweichung negativ. Man kann daher den Satz aufstellen: „Bis zu mässiger Concentration ist die Leitungsfähigkeit des Gemisches merklich gleich dem arithmetischen Mittel aus denen der einzelnen Salze.“

Dieser Satz findet seine Bestätigung durch Bender¹⁾

1) Bender, Wied. Ann. 22. p. 179. 1884.

in seinen „Studien über Salzlösungen.“ Er findet für das Gemisch $\text{KCl} + \text{NaCl}$ für die Molecülzahl $m = 0,5$ und $m = 1$ genau das arithmetische Mittel; ja selbst bei den höheren Molecülzahlen $m = 2, 3$ und 4 , bei denen man ja eine Depression unter das arithmetische Mittel nach den vorausgegangenen Erörterungen erwarten muss, ist die Abweichung doch nur im höchsten Fall $2\frac{1}{2}$ Proc., sodass man in der Praxis das Gesetz bis zu hoher Concentration ausdehnen darf.

Die anderen beiden Gemische $\text{NaCl} + \frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$ und $\text{KCl} + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ sind Beispiele von solchen Gemischen, die sich umsetzen können. Zunächst fällt an diesen zwei Gemischen auf, dass ihr Leitungsvermögen merklich identisch ist. Man ist daher wohl berechtigt, vom Standpunkte des electrischen Leitungsvermögens aus den folgenden Schluss zu ziehen:

„Zwei Lösungen, von denen in der einen das Salzgemisch $AB + A_1B_1$, in der anderen das Gemisch $AB_1 + A_1B$ aufgelöst ist, sind identisch.“ Zu ganz denselben Resultaten kam auf anderem Wege Ostwald.¹⁾ Aus seinen Versuchen geht hervor, dass die Reihenfolge, in der die Stoffe gemischt werden, auf die Beschaffenheit der entstehenden Lösung keinen Einfluss hat, weil man immer dasselbe Volumen enthält, ob man z. B. $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$ oder $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{N}_2\text{O}_6$ zur Auflösung bringt.

Ebenso Rüdorff. Derselbe hat durch Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung untersucht, ob vom Sättigungspunkt weit entfernte Lösungen von Gemischen, die sich umsetzen können, z. B. $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ oder $\text{KCl} + (\text{NH}_4)\text{NO}_3$ identisch sind. Er fand, dass durch beide der Gefrierpunkt um gleichviel erniedrigt wurde.

Wenn auch durch diese Versuche die Identität solcher Lösungen ausser Zweifel gestellt ist, so bleibt doch noch die Frage eine offene, welche von den zwei Salzen sich in

1) Ostwald, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 154. 1878. Siehe auch Lothar Meyer p. 492.

2) Rüdorff, Pogg. Ann. 148. p. 574. 1873.

der Lösung befinden, oder ob gar alle vier möglichen Salze sich gebildet haben. Für diese letztere Annahme möchte der Umstand sprechen, dass in unseren Versuchen das arithmetische Mittel weder in dem einen, noch in dem anderen Falle genau zutrifft. Doch ist die Abweichung vom arithmetischen Mittel beim Gemische $\text{NaCl} + \frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$ noch ziemlich gering, sodass man annehmen darf, dass diese zwei Salze in überwiegender Menge vorhanden sind.

Das Gemisch $\text{KCl} + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ hat aber eine tiefer greifende Zersetzung erlitten, was aus der grösseren Depression bei höherer Concentration hervorgeht. Dass aber keine vollständige Umsetzung zu $\text{NaCl} + \frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$ eingetreten ist, leuchtet schon daraus ein, weil sonst für die Molecülzahl 2 eine weit grössere Quantität K_2SO_4 gelöst wäre, als überhaupt bei der vorhandenen Wassermenge möglich ist; und doch blieb die Lösung beim Mischen ganz klar, und fand nicht die mindeste Ausscheidung von Salz statt. Man wird daher annehmen dürfen, dass bei der Mischung von zwei Salzen mit verschiedenen Basen und Säuren sich alle vier möglichen Salze bilden, in weitaus grösster Menge aber das eine Paar. Das Leitungsvermögen des Gemisches ist nicht sehr entfernt vom arithmetischen Mittel der Leitungsfähigkeiten dieses Paares. Umgekehrt kann die Untersuchung des Leitungsvermögens zur Bestimmung der zwei Salze dienen, die hauptsächlich in Lösung sind. Es wird dies Paar sein, dessen arithmetisches Mittel dem Leitungsvermögen des Gemisches am nächsten kommt.

III. Das Leitungsvermögen von Doppelsalzen.

8. Tabellarische Uebersicht.

Nachdem wir das Verhältniss der Gemische zu den einzelnen Componenten kennen gelernt haben, soll dieselbe Untersuchung für mehrere Doppelsalze durchgeführt werden. Zur Untersuchung kamen die Doppelsalze:

und solche Gemische, in denen sich diese Doppelsalze bilden konnten. Von der Herstellung der Doppelsalze des Mangansulfats wurde abgesehen, weil keine neue Erscheinung zu hoffen war.

In den folgenden Tabellen haben die Columnen dieselbe Bedeutung, wie früher; auch gilt alles vorher Gesagte.

<i>m</i>	10°k bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{23}}{k_{18}}$	Mittel
1	{ 492,7 509,2	{ 450,1 527,7	{ -3,8 -3,5	0,0221	0,0220
1,5	{ 582,3 681,8	{ 615,1 720,5	{ -5,3 -5,3	0,0214	0,0220
2	{ 707,9 829,6	{ 760,0 884,5	{ -6,8 -6,5	0,0216	0,0219
2,5	{ 808,5 944,6	{ 881,8 1029,9	{ -8,3 -8,3	0,0211	0,0222

1	{ 347,8 409,8	{ 360,2 424,1	{ -3,6 -3,1	0,0225	0,0226
1,5	{ 456,6 540,4	{ 481,8 567,0	{ -5,2 -4,7	0,0227	0,0227
2	{ 541,7 640,3	{ 581,8 683,6	{ -7,0 -6,3	0,0228	0,0228
2,5	{ 602,2 712,9	{ 659,8 777,4	{ -8,7 -8,1	0,0230	0,0235

0,5	{ 259,2 305,7	{ 267,0 314,5	{ -2,7 -2,8	0,0221	0,0224
1	{ 450,9 529,0	{ 472,1 554,0	{ -4,5 -4,5	0,0216	0,0220

1	{ 526,4 616,0	{ 539,8 631,3	{ -2,5 -2,4	0,0213	0,0215
1,5	{ 723,3 845,6	{ 748,5 874,0	{ -3,4 -3,2	0,0211	0,0213
2	{ 898,2 1047,5	{ 938,0 1091,2	{ -4,2 -4,0	0,0208	0,0209
2,5	{ 1045,5 1221,1	{ 1103,7 1282,7	{ -5,2 -4,9	0,0209	0,0210

m	$10^3 k$ bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
0,5	210,7	215,9	— 2,4	0,0221	0,0227
	247,9	254,9	— 2,7		
1	355,8	371,5	— 4,3	0,0224	0,0225
	419,4	437,3	— 4,1		

0,5	312,3	317,9	— 1,8	0,0218	0,0222
	366,8	374,2	— 2,0		
1	557,6	572,8	— 2,7	0,0212	0,0216
	652,1	670,7	— 2,8		

0,5	242,4	249,0	— 2,7	0,0220	0,0216
	285,1	292,0	— 2,3		
1	418,8	437,9	— 4,4	0,0213	0,0212
	490,0	516,8	— 4,9		
2	678,3	738,3	— 8,2	0,0214	0,0212
	794,1	860,8	— 7,7		
3	871,7	979,5	— 11,0	0,0211	0,0213
	1018,6	1138,3	— 10,5		
	1279,6	1417,2	— 9,5		
	bei 40° C.				

0,5	192,3	196,9	— 2,3	0,0217	0,0217
	225,8	230,9	— 2,2		
1	324,7	339,7	— 4,4	0,0218	0,0213
	381,3	397,5	— 4,1		
2	508,1	552,0	— 8,0	0,0219	0,0218
	597,0	645,6	— 7,5		
3	623,2	705,9	— 11,8	0,0233	0,0222
	739,2	825,1	— 10,4		

0,5	296,9	301,3	— 1,4	0,0216	0,0215
	348,1	353,0	— 1,4		
1	522,3	535,9	— 2,6	0,0212	0,0210
	610,8	625,2	— 2,3		
2	880,6	925,5	— 4,8	0,0207	0,0207
	1026,2	1075,8	— 4,6		
3	1172,3	1253,3	— 6,9	0,0202	0,0204
	1361,7	1452,0	— 6,2		

$\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$.

m	18° k bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
0,5	245,7 288,8	254,3 298,6	-3,4 -3,3	0,0219	0,0218
1	426,2 501,0	457,2 531,9	-6,4 -5,8	0,0216	0,0209

$3\text{FeSO}_4 + 1\text{K}_2\text{SO}_4$.

0,5	192,6 226,0	199,5 234,4	-4,4 -3,2	0,0222	0,0218
1	327,4 383,7	349,4 407,7	-6,3 -5,9	0,0215	0,0213

$1\text{FeSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$.

0,5	303,8 356,2	309,2 363,0	-1,8 -1,9	0,0216	0,0218
1	541,9 635,4	564,8 656,1	-4,1 -3,2	0,0214	0,0204

$\text{NiSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$.

0,5	246,4 290,5	256,2 301,6	-3,8 -3,7	0,0224	0,0225
1	424,4 501,5	455,6 533,4	-6,8 -6,0	0,0227	0,0214

$\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

0,5	241,9 285,5	248,9 293,4	-2,8 -2,7	0,0225	0,0226
1	416,7 491,6	440,7 516,5	-5,4 -4,8	0,0225	0,0219

9. Discussion der Resultate.

Vor allem fällt bei den Doppelsalzen und denjenigen Gemischen, in welchen sich Doppelsalze bilden können, der Umstand auf, dass das Leitungsvermögen ziemlich vom arithmetischen Mittel abweicht. Von unscheinbarem Anfange ausgehend, steigt bei höherer Concentration die Depression auf 11 bis fast 12 Proc. Zwar war auch das Leitungsvermögen der Gemische nicht genau das arithmetische Mittel, aber die Abweichung hielt sich selbst bei hoher Concentration in bescheidenen Grenzen. (Man sehe § 7). Hierin liegt eben der charakteristische Unterschied zwischen Ge-

mischen und Doppelsalzen, sogar solchen Doppelsalzen, die man, wie die oben behandelten, für gänzlich dissociirt hält. Noch augenfälliger wird dieses Verhalten bei solchen Doppelsalzen, die völlig oder zum grössten Theil in Lösung bestehen, was wir an einem Beispiele zeigen werden.

Dieser charakteristische Unterschied kann nur in dem chemischen Verhalten der Stoffe begründet sein, und es liegt die Annahme nahe, dass sich in der Lösung „theilweise“ Doppelsalze bilden. Gerade wie auch bei den Gemischen und einfachen Salzen bei höherer Concentration sich Mole-complexe bilden können, so kann dies um so mehr von den Doppelsalzen in Lösung vorausgesetzt werden, die an und für sich schon Neigung dazu haben. Durch die Annahme von theilweiser Doppelsalzbildung ist auch die Depression unter das arithmetische Mittel physikalisch leicht erklärt. Freilich muss man noch die Hypothese annehmen, dass die Doppelsalze electrolytisch sich wie ein Molecül verhalten dann aber würde die Lösung schon deswegen schlechter leiten, weil sich weniger electrochemische Molecüle in derselben befinden, wozu noch wahrscheinlich eine geringere Beweglichkeit des Doppelsalzmolecüles kommen dürfte. Umgekehrt kann auch der Umstand, dass bei allen unseren Gemischen und Doppelsalzen ohne Ausnahme eine Depression unter das arithmetische Mittel stattfand, als Grund für die Einführung obengenannter Hypothese gelten.

Dass aber die Bildung des Doppelsalzes nur eine theilweise und nicht vollständige sein kann, lässt sich daraus schliessen, dass die Depression mit der Molecülzahl veränderlich, ihr im allgemeinen „proportional“ ist. Ferner müsste man auch bei vollständiger Doppelsalzbildung eine noch viel grössere Depression erwarten. Dies sieht man ganz deutlich bei dem Doppelsalz $\text{CdJ}_2 + 2\text{KJ}$. Dieses Doppelsalz ist nach Hittorf bei höherer Concentration gar nicht zersetzt. Bei fortschreitender Verdünnung aber zerfällt es immer mehr und mehr in seine Bestandtheile. Dieses Doppelsalz hat Grotrian¹⁾ in seiner Schrift: „Das electrische

---

1) Grotrian, Wied. Ann. 18. p. 177. 1883.

Leitungsvermögen einiger Cadmium- und Quecksilbersalze in wässerigen Lösungen“, untersucht.

Es sollen nun seine Zahlen zu einer ähnlichen Tabelle wie früher zusammengestellt werden, wobei für das Leitungsvermögen des CdJ_2 die Zahlen von Grotrian, für JK die Zahlen von Kohlrausch benutzt werden. Da Grotrian bei der Berechnung der Molecülzahlen das Doppelsalz für ein Molecül ansieht, so müssen seine Molecülzahlen m verdoppelt werden, um mit unseren Verhältnissen verglichen werden zu können.

$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{CdJ}_4$.

m	$10^8 k_{18}$	Mittel	Abweichung in %
0,5	228	291	—21,6
1	415	559	—25,9
2	758	1059	—28,4
3	1070	1484	—27,9
4	1341	1830 ¹⁾	—26,7

Man sieht aus diesen Zahlen, dass bei einem Doppelsalze, das sich unzersetzt löst, resp. sich schon in der Lösung bildet, eine ganz bedeutend stärkere Depression unter das arithmetische Mittel beobachtet wird. Es kann daher bei unseren Doppelsalzen nur von einer geringen Bildung derselben die Rede sein. Bei dem K_2CdJ_4 sehen wir, dass bei höherer Concentration die Depression ungefähr constant ist und dann bei weiterer Verdünnung abnimmt. Dies lässt sich dahin deuten, dass dieses Doppelsalz bis zu einem gewissen Grade der Verdünnung vollständig als solches besteht und erst bei weiterer Verdünnung mehr und mehr zerfällt. In ganz verdünnten Lösungen wird daher vollkommene Dissociation eintreten. In der That berechnet auch Grotrian das moleculare Leitungsvermögen des K_2CdJ_4 nahezu als die Summe der molecularen Leitungsfähigkeiten von KJ und $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$.

Dasselbe ist auch der Fall für die Alaune, was Freund ²⁾

1) Diese Zahl ist näherungsweise interpolirt.

2) Freund, Wied. Ann. 7. p. 64. 1879.

aus den Bestimmungen von Svenson¹⁾ über die Alaune berechnet. Aus Svenson's Versuchen: „Ueber die electriche Leitungsfähigkeit bei einigen Electrolyten“ ersieht man, dass auch die Alaune bedeutend schlechter leiten, als wie man aus den einzelnen Salzen berechnet. Zur Aufstellung analoger Tabellen sind die Angaben von Svenson nicht geeignet; denn für die Alaune und ihre Componenten sind keine gemeinsamen Procentzahlen angegeben. Auch fehlen die specifischen Gewichte, sodass auch nicht die Molecülzahlen bestimmt werden konnten.

10. Die Leitungsfähigkeiten bei höherer Temperatur.

Wie die Leitungsfähigkeiten bei 18° C. wurden auch die für 26° C. mit dem arithmetischen Mittel verglichen. Für weitaus die meisten Zahlen fand sich, dass die Depression etwas kleiner oder gleich ist der für 18° C. Doch sind auch einige Zahlen da, wo die Depression grösser ist. Allein, da es sich in beiden Fällen nur um sehr geringe Unterschiede handelt, so wäre es mehr wie gewagt, einen Schluss daraus ziehen zu wollen. Es wurde daher in einem Falle bei der dreimolecülhaltigen Lösung von Eisen-Ammoniumsulfat das Leitungsvermögen bei einer höheren Temperatur, bei 40° C. untersucht²⁾, und da fand sich nun wirklich die Depression nur 9,5 Proc., während sie bei 18° C. 11 Proc. betrug. Es scheint daher nicht ungerechtfertigt, zu glauben, dass die Zufuhr von Wärme die Dissociation vermehre. Es ist dies auch aus mechanischen Gründen sehr plausibel. Denn durch die Zufuhr von Wärme wird die lebendige Kraft der Molecüle erhöht, sodass dieselben bei den Doppelsalzen grössere Amplituden erreichen, wie vorher. Sind nun diese Molecüle in ihrer äussersten Lage angekommen, und ist daher ihre Anziehungskraft mehr geschwächt, als sonst, so wird es öfter und leichter vorkommen, dass die umgebenden Molecüle durch ihre Anziehungskraft die Entfernung vollends so weit ver-

---

1) Svenson, Beibl. 2. p. 46. 1878.

2) Man vergleiche die folgenden Ausführungen mit dem Aufsatz von Clausius: Pogg. Ann. 101. p. 338. 1857.

grössern, dass vollständige Trennung eintritt. Das ist eben der Zustand der Dissociation.

Was die Temperaturcoefficienten betrifft, so schwanken sie um das arithmetische Mittel herum, ohne dass ein allgemeines Gesetz ersichtlich wäre. Dieselben sind eine verwickeltere Function als das Leitungsvermögen. Ist z. B. das Leitungsvermögen eines Gemisches bei 18 und 26° C. genau das arithmetische Mittel aus denen seiner Componenten, so ist es der Temperaturcoefficient im allgemeinen nicht. Nur dann wird es der Fall sein, wenn entweder die Leitungsfähigkeiten oder die Temperaturcoefficienten einander ziemlich gleich sind. Es sollen daher keine weiteren Erörterungen daran geknüpft werden.

11. Gemische von Doppelsalzen und einfachen Salzen.

Unter den Tabellen für Doppelsalze wurden einige Gemische aufgeführt, in denen die Körper nicht nach äquivalenten Verhältnissen gemischt sind und daher auch als Gemische aus Doppelsalzen und einfachen Salzen angesehen werden können. Sind unsere Voraussetzungen richtig, so dürfen die Leitungsfähigkeiten dieser Gemische nicht viel vom arithmetischen Mittel abweichen, wenn man die Leitungsfähigkeiten des Doppelsalzes einführt. Unter dieser Annahme entstehen die folgenden, den früheren analogen Tabellen.

<i>m</i>	10 ⁸ <i>k</i> bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
1	347,3 409,8	351,6 414,9	—1,2 —1,2	0,0225	0,0225
1,5	456,6 540,4	465,4 547,7	—1,9 —1,3	0,0227	0,0224
2	541,7 640,3	555,7 659,7	—2,5 —2,9	0,0228	0,0228
2,5	602,2 712,9	623,7 734,4	—3,4 —2,9	0,0230	0,0229

<i>m</i>	10° k bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in ‰	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
1	526,4	531,2	−0,9	0,0213	0,0215
	616,0	622,0	−0,9		
1,5	723,3	732,0	−1,2	0,0211	0,0210
	845,6	854,5	−1,0		
2	898,2	912,1	−1,5	0,0208	0,0208
	1047,5	1062,4	−1,4		
2,5	1045,5	1067,0	−2,0	0,0209	0,0204
	1221,1	1240,0	−1,3		

0,5	296,9	297,8	−0,3	0,0216	0,0214
	348,1	349,1	−0,3		
1	522,1	526,4	−0,8	0,0212	0,0210
	610,8	614,5	−0,6		
2	880,6	895,4	−1,7	0,0207	0,0207
	1026,2	1042,6	−1,6		
3	1172,3	1199,4	−2,3	0,0202	0,0203
	1361,7	1392,1	−2,2		

0,5	192,3	193,5	−0,6	0,0217	0,0219
	225,8	227,5	−0,7		
1	324,7	330,2	−1,7	0,0218	0,0216
	381,3	386,8	−1,4		
2	508,1	521,8	−2,6	0,0219	0,0219
	597,0	612,3	−2,5		
3	623,2	651,6	−4,4	0,0233	0,0228
	739,2	765,1	−3,4		

0,5	210,7	212,1	−0,7	0,0221	0,0225
	247,9	250,4	−1,0		
1	355,8	360,4	−1,3	0,0224	0,0223
	419,4	424,6	−1,2		

0,5	312,3	314,0	−0,5	0,0218	0,0220
	366,8	369,8	−0,8		
1	557,6	562,1	−0,8	0,0212	0,0213
	652,1	658,1	−0,9		

m	$10^8 k$ bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{23}}{k_{14}}$	Mittel
0,5	303,8	304,9	—0,4	0,0216	0,0218
	356,2	358,1	—0,5		
1	541,9	549,7	—1,4	0,0214	0,0205
	635,4	640,6	—0,8		

0,5	192,6	195,1	—1,3	0,0222	0,0219
	226,0	229,2	—1,4		
1	327,4	334,2	—2,0	0,0215	0,0217
	383,7	392,3	—2,2		

Wie man sieht, sind die Zahlen, mit Ausnahme eines einzigen Falles, nicht zu sehr vom arithmetischen Mittel abweichend, und man kann unsere Annahme für bestätigt halten. Aber auch hier sind alle Abweichungen negativ. Doch liegt auch nichts im Wege, anzunehmen, dass sich das Doppelsalz etwas leichter bilden kann, wenn das Molecül des einen Salzes von mehreren des anderen umgeben ist. Wenigstens hat es fast den Anschein, dass sich dann etwas mehr Doppelsalz bildet, wenn das Salz mit zweiwerthiger Basis im Ueberschuss vorhanden ist. Aehnlich bildet sich z. B. bei dem Gemisch $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ umsomehr K_2SO_4 , je mehr H_2SO_4 im Ueberschuss zur Wirkung kommen kann.¹⁾

12. Schlusszusammenstellung.

Aus der vorliegenden Arbeit dürfte Folgendes hervorgehen:

1. Sind in einer Lösung zwei Salze vorhanden, die sich durch doppelte Wahlverwandschaft entweder zersetzen mögen oder nicht, so ist die Leitungsfähigkeit des Gemisches in verdünnten Lösungen nahezu das arithmetische Mittel der Leitungsfähigkeiten der Salze, deren Existenz in der Lösung am wahrscheinlichsten ist.

2. Umgekehrt lässt sich aus der Leitungsfähigkeit des

¹⁾ Man vergleiche Lothar Meyer: „Die modernen Theorien der Chemie“. 4. Aufl. p. 480. 1883.

Gemisches auf die zwei Salze schliessen, die sich hauptsächlich in der Lösung befinden.

3. Das Leitungsvermögen der untersuchten Doppelsalze ist in verdünnten Lösungen merklich das arithmetische Mittel, aber immer noch etwas kleiner, in concentrirteren kleiner als dasselbe. Die Depression ist ungefähr der Molecülzahl proportional.

4. Die Doppelsalze sind in verdünnten Lösungen vollkommen, in concentrirten mehr oder weniger zersetzt. Jedenfalls steigt die Zersetzung mit der Verdünnung.

5. Zufuhr von Wärme begünstigt die Dissociation.

Würzburg, Physikalisches Laboratorium 1885.

III. *Ueber die galvanische Polarisation des Bleies; von F. Streintz und E. Aulinger.*

(Hierzu Taf. II Fig. 6.)

Die Frage, welchen Antheil jede einzelne Platte eines Secundärelementes an der Bildung und dem Verlaufe des Polarisationsstromes nimmt, ist noch nicht vollständig beantwortet, obwohl ihre Beantwortung für die Construction dieser Elemente massgebend ist und darüber entscheidet, ob beide Platten aus Blei zu bilden seien, oder ob nicht etwa die negative besser durch ein anderes Metall zu ersetzen wäre. So hat Böttcher, veranlasst durch die Erwägung, dass Zink in Schwefelsäure verbunden mit Blei ein inconstantes Element von ungefähr 0,5 Volt liefert, den Vorschlag gemacht, die negative Platte statt aus Blei aus Zink zu bilden, weil sich dann die Potentialdifferenz des Secundärelementes um die Potentialdifferenz des inconstanten Elementes vergrössert.

Ein derartiges Element hat aber den Nachtheil, dass das Zink in der Verbindung mit dem superoxydirten Blei sehr stark angegriffen wird. Der grosse Verbrauch von Zink macht das Element kostspielig und hat ferner die rasche Umsetzung der besser leitenden Schwefelsäure in das schlechter leitende Zinksulfat im Gefolge.