

## Werk

**Titel:** Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

**Jahr:** 1903

**Kollektion:** Mathematica

**Digitalisiert:** Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

**Werk Id:** PPN360709532

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

**LOG Id:** LOG\_0496

**LOG Titel:** 21. Methoden zur Bestimmung der Dissoziation

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

## Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

## Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen  
Georg-August-Universität Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen  
Germany  
Email: [gdz@sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

ab<sup>194</sup>), um über denselben in den verschwindenden Wert für den Dampf überzugehen. Bei sehr tiefen Temperaturen geht die Leitfähigkeit asymptotisch zu Null, beim Durchschreiten des Schmelzpunktes zeigt sich in unterkühlten Flüssigkeiten keinerlei Unstetigkeit.<sup>174</sup>)

*Ostwald*<sup>195</sup>) hat empirisch eine Regel gefunden, welche zur Bestimmung der unbekanntenen Wertigkeiten von Ionen dienen kann; es ist nämlich die Leitfähigkeit bei einer bestimmten Verdünnung darstellbar durch  $\Lambda = \Lambda_\infty - \nu_1 \nu_2 f$ , wo  $f$  nur von der Verdünnung abhängt.

**21. Methoden zur Bestimmung der Dissoziation.** 1. Aus der Formel für die elektrische Leitfähigkeit (77) folgerte *Arrhenius*<sup>101</sup>) für den Dissoziationsgrad  $\alpha$ , der das Verhältnis der zerfallenen zu den unzerfallenen Molekeln angibt

$$(83) \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}.$$

Da die Beweglichkeiten bei mäßiger Verdünnung evtl. noch von der Konzentration abhängen, wurde diese Formel in

$$(83') \quad \alpha = \frac{\Lambda \eta}{\Lambda_\infty \eta_\infty} \quad (196)$$

korrigiert.

2. Gefrierpunkt- bzw. Siedepunktbestimmungen (Nr. 31, 32). Aus dem *van t'Hoff*schen Koeffizienten  $i$  folgt  $\alpha$  nach der Formel  $\alpha = \frac{i-1}{a-1}$  ( $a$  Zahl der aus 1 Molekel entstehenden Ionen). Leider ist bei großen Verdünnungen die Genauigkeit der Messung wesentlich geringer als bei der Leitfähigkeitsmethode.

3. Die Methode des Verteilungsgleichgewichtes: Jede Substanz verteilt sich zwischen zwei nicht mischbare Lösungsmittel mit einem konstanten Verteilungskoeffizienten (Nr. 35). Haben wir in dem einen Lösungsmittel keine Ionisation, so geht relativ desto mehr Substanz (Gesamtmenge der zerfallenen und der unzerfallenen) in das andere, je größer die Ionisation ist. Man bestimmt daher das Teilungsverhältnis der Gesamtmengen bei wachsenden Verdünnungen.<sup>197</sup>)

194) *P. Walden* u. *M. Centnerszwer*, Z. f. ph. Ch. 39 (1902), p. 513; *A. Hagenbach*, Ann. d. Phys. 5 (1901), p. 276.

195) *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 97.

196) *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 270; *W. Sutherland*, Phil. Mag. (6) 3 (1902), p. 161; *L. Pissarjewsky* u. *N. Lemcke*, Z. f. ph. Ch. 52 (1905), p. 479.

197) *A. Hantzsch* u. *F. Sebaldt*, Z. f. ph. Ch. 30 (1899), p. 258; die dort aus der Temperaturabhängigkeit gezogenen Schlüsse sind wohl nicht berechtigt. *V. Rothmund* u. *K. Drucker*, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 827.

4. Berechnung aus der Löslichkeitsänderung, die durch den Zusatz eines anderen Stoffes mit gemeinsamem Ion hervorgerufen wird<sup>198)</sup> (Nr. 14 c).

5. Chemische Reaktionsgeschwindigkeiten, die proportional der Konzentration des zu untersuchenden Ions sind (z. B. Verseifung von Estern durch Säuren) (Nr. 24).

6. Direkte Bestimmung der Ionenmenge durch bequeme äußere Mittel, z. B. Farbtöne von Indikatoren.<sup>199)</sup>

7. Aus den Potentialen von Ketten nach der *Nernstschen* Formel.<sup>200)</sup>

Die Methode Nr. 3 bestimmt direkt das Potential der unzersetzten Substanz, die Methoden 6 und 7 das der Ionen, die Methode 2 das des Lösungsmittels, welches mit dem des gelösten Stoffes nach Gleich. (10) zusammenhängt, während die Methoden 1 und 5 nicht direkt chemische Potentiale festlegen (da es sich nicht um Gleichgewichtsmessungen handelt) und Methode 4 das Potential der Ionen mit dem der undissoziierten Moleküle vergleicht.

**22. Diffusion.** a) *Nichtelektrolyte in Lösungen.* Die Diffusion in Lösungen war schon *Parrot*<sup>201)</sup> bekannt, wurde zuerst von *Graham*<sup>202)</sup> ausführlich experimentell untersucht und von *Fick*<sup>203)</sup> der strengen mathematischen Behandlung zugänglich gemacht, indem er aus der Analogie mit der Wärmeleitung die nach ihm benannte Gleichung aufstellte:

$$(84) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C \quad \left( \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

Sie ist die Kontinuitätsgleichung (Encykl. IV 15, Nr. 7)

$$(85) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div} C v \quad \text{mit} \quad v = \frac{D}{C} \operatorname{grad} C.$$

*Nernst*<sup>204)</sup> hat die Ableitung dieser Gleichung geändert, indem er den osmotischen Druck einführte als die Kraft, die den gelösten Stoff im Sinn der Gleichung

198) Z. B. N. Dhar u. A. K. Datta, Z. f. El. 19 (1913), p. 407.

199) V. H. Veley, Z. f. ph. Ch. 57 (1907), p. 147; Trans. Chem. Soc. 91 (1907), p. 153; 93 (1908), p. 652, 2114; E. Salm, Z. f. ph. Ch. 63 (1908), p. 83.

200) Nr. (49 a), s. z. B. K. Drucker, Z. f. El. 19 (1913), p. 797.

201) G. F. Parrot, Gilb. Ann. 51 (1815), p. 300.

202) Th. Graham, Lieb. Ann. 77 (1851), p. 56, 129; 80 (1851), p. 197.

203) A. Fick, Pogg. Ann. 94 (1855), p. 59. Weitere ältere Literatur Ostwald, Lehrbuch.

204) W. Nernst, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 613. Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. 17 (1905), p. 549; 19 (1906), p. 371; P. Debye, Ann. 408 a sowie eine kinetische Deutung von E. Riecke, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 564.