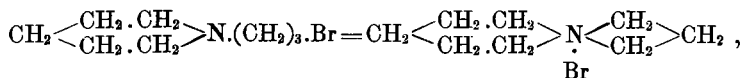
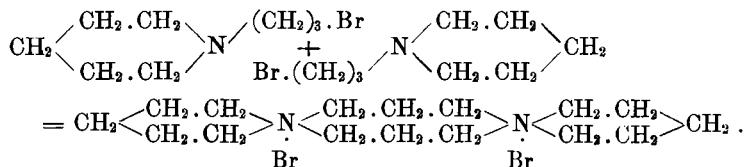


meinschaft mit Stelzner<sup>1)</sup> und neuerdings in Gemeinschaft mit Colman<sup>2)</sup> das Verhalten dieses gebromten Piperidinderivats studiert hat, der Ansicht ist, daß es sich monomolekular zum Trimethylenpiperidiniumbromid alkyliert:



halten es Hörlein und Kneisel<sup>3)</sup>, die auf Knorrs Veranlassung diese Verhältnisse von neuem untersucht haben, für wahrscheinlich, daß die Alkylierung bimolekular verläuft und zum quartären Derivat des Bistrimethylenimins führt:



Da nun Dibrompentan auf das Bistrimethylenimin,  $\text{HN} \begin{array}{c} (\text{CH}_2)_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_2)_3 \end{array} \text{NH}$ , unzweifelhaft in derselben Weise wie auf das Piperazin einwirken wird, so liegt offenbar die Möglichkeit einer sehr leichten Prüfung der Richtigkeit der Hörlein-Kneiselschen oder der Gabrielschen Auffassung vor: die erstere Auffassung ist richtig, wenn das Umwandlungsprodukt von Brompropylpiperidin sich identisch erweisen wird mit dem Einwirkungsprodukt von Dibrompentan auf Bistrimethylenimin, die erstere, wenn die Produkte verschieden sein werden.

#### 401. K. Arndt: Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze.

(Eingegangen am 12. Juni 1907; vorgetr. in der Sitzung vom Verf.)

Nach der Theorie von Arrhenius wird der Dissoziationsgrad eines gelösten Elektrolyten bestimmt, indem man die elektrische Leitfähigkeit der Lösung mit dem Grenzwert vergleicht, dem ihre Äquivalentleitfähigkeit bei wachsender Verdünnung zustrebt. Z. B. ergibt sich aus der Tatsache, daß eine normale, wäßrige Chlorkaliumlösung die Äquivalentleitfähigkeit  $\lambda = 98.3$  besitzt, während der Grenzwert  $\lambda_\infty = 129$  ist, die Folgerung, daß in normaler, wäßriger Lösung das

<sup>1)</sup> Diese Berichte **29**, 2388 [1896].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 2875 [1906].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 1429 [1906].

Chlorkalium zu  $100 \cdot 98.3 : 129 = 78.3\%$  in Ionen gespalten ist. Auf geschmolzene Salze konnte dies Verfahren bisher nicht angewandt werden, da es an einem geeigneten Lösungsmittel, das den elektrischen Strom nicht leitet, gänzlich fehlte. Zwar suchte man aus der Zersetzungsspannung von geschmolzenen Salzen oder aus der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten (z. B. von Silbernitrat in geschmolzenem Kaliumnitrat) Schlüsse auf den Dissoziationsgrad der geschmolzenen Salze zu ziehen; aber diese Schlüsse sind so unsicher und zum Teil so widerspruchsvoll, daß der beste Kenner dieses Forschungsgebietes, Richard Lorenz, am Schlusse seiner dreibändigen Monographie über die Elektrolyse geschmolzener Salze bekennen muß, daß man für die Anwendung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation auf geschmolzene Elektrolyte wohl in qualitativer Hinsicht eine Reihe überzeugender und festliegender Gesichtspunkte gewonnen hat, aber eines erfolgreichen quantitativen Schrittes entbehrt<sup>1)</sup>.

Ich hoffe, daß mir dieser Schritt gelungen ist. Ein geeignetes feuerflüssiges Lösungsmittel fand ich in dem Borsäureanhydrid, dessen Leitfähigkeit für das reinste Kahlbaumsche Präparat nur  $k = 0.000021$  bei  $900^\circ$  ist, das also ebenso schlecht leitet, wie unser destilliertes Wasser.

Als gelösten Elektrolyten wählte ich Natriummetaphosphat<sup>2)</sup>, das mit Borsäureanhydrid in allen Mischungsverhältnissen bei höheren Temperaturen eine klare, einheitliche Schmelze bildet. Wie die von einem meiner Schüler, Hrn. Albert Gessler, angestellten Messungen ergaben, nimmt die Äquivalentleitfähigkeit dieser Lösungen mit sinkender Salzkonzentration sehr bedeutend ab; zugleich wird aber die Schmelze um so zäher, je mehr sich ihre Zusammensetzung der reinen Borsäure nähert. Da in zäherer Flüssigkeit die Ionen langsamer wandern, so muß die geringere Leitfähigkeit der schwächeren Lösungen zum Teil von der vermehrten Reibung herrühren; durch die veränderte Zähigkeit wird also eine etwaige Änderung des Dissoziationsgrades verschleiert.

Um diesen störenden Einfluß auszuschalten, mußte ich die Zähigkeit der Schmelzen messen. Durch die hohe Messungstemperatur ( $900^\circ$ ) wurde diese Aufgabe sehr erschwert. Ich löste sie auf folgende Weise: Ich ließ einen Platinkörper in der Schmelze um eine

<sup>1)</sup> Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, III. Teil, S. 311.

<sup>2)</sup> Es kommen nur Salze solcher Säuren in Betracht, die bei Glühhitze nicht flüchtig sind, also Phosphate, Borate, Silicate. Aus Chloriden treibt das geschmolzene  $B_2O_3$  Chlor aus, aus Sulfaten entweicht allmählich Schwefelsäureanhydrid bezw. Schwefeldioxyd und Sauerstoff.

bestimmte Strecke niedersinken. Der Platinkörper hängt an einem langen, dünnen Draht und überträgt seine Bewegung auf ein feines Rädchen und einen Zeiger, der sich vor einer Teilung bewegt. Durch eine Wagschale mit Gegengewichten wird der Fall des Körpers nach Wunsch verzögert. Wie die Theorie und die experimentelle Prüfung ergibt, ist in zäheren Flüssigkeit das Produkt aus Fallzeit und Übergewicht direkt proportional der Zähigkeit. In einer Flüssigkeit, deren innere Reibung genau bekannt ist (Ricinusöl), wurde der Apparat geeicht. Die Ergebnisse der Zähigkeits- und Leitfähigkeitsmessungen sind in der folgenden Tabelle niedergelegt, in der  $p$  den Prozentgehalt der Schmelze an Natriummetaphosphat,  $\eta$  die Zähigkeit (in c-g-s-Einheiten) und  $A$  die Äquivalentleitfähigkeit bei 900° bedeutet:

Tabelle.

$p$	100 %	50 %	5 %	0.5 %
$\eta$	1.5 »	4.5 »	47.3 »	110 »
$A$	49.5 »	16.4 »	1.55 »	0.67 »
$\eta \cdot A$	74.3 »	73.8 »	73.3 »	73.7 »

In der untersten Reihe der Tabelle ist das Produkt aus Äquivalentleitfähigkeit und Zähigkeit aufgeführt, das, wie man sieht, konstant ist. Die Leitfähigkeit ist also proportional der Zähigkeit. Die Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit mit der sinkenden Konzentration wird nur durch die zunehmende Zähigkeit der Lösung verursacht; auf gleiche Zähigkeit umgerechnet<sup>1)</sup> zeigt sich die Äquivalentleitfähigkeit unabhängig von der Konzentration.

Dieses überraschende Ergebnis erklären wir am einfachsten durch die Annahme, daß das geschmolzene Natriummetaphosphat vollständig dissoziiert ist; dann kann die Verdünnung durch Borsäure seine Spaltung natürlich nicht mehr vergrößern.

Was für Natriummetaphosphat gilt, mag für Chlorkalium, Chlor-natrium und andere Salze, die aus einwertigen Ionen bestehen, ebenso gut gelten. Für diese Annahme spricht, daß bei allen diesen Salzen die Leitfähigkeit geradlinig mit der Temperatur zunimmt; dies deutet auf eine besonders einfache Konstitution der Schmelzen hin. Die Salze zweiwertiger Metalle, z. B. Chlorcalcium, zeigen im Gegenteil

<sup>1)</sup> Wie ich durch Untersuchungen in einem weiteren Temperaturbereiche feststellte, ist außerhalb des Erweichungsgebietes der Satz von Fousserau, daß die Leitfähigkeit umgekehrt proportional der Zähigkeit ist, für den vorliegenden Fall mit genügender Annäherung gültig.

eine Leitfähigkeitskurve, die zunächst stärker, später schwächer mit der Temperatur ansteigt und sich allmählich einer geraden Linie nähert. Hier kann man vermuten, daß beim Schmelzpunkte die Dissoziation noch nicht vollendet ist und erst mit steigender Temperatur sich das Salz gänzlich spaltet.

Eine sehr wertvolle Bestätigung dieser neuen Anschauung finde ich in einer bisher noch nicht veröffentlichten Arbeit von Lorenz und Rieder<sup>1)</sup> über Konzentrationsketten, bei denen Chlorsilber in dem leicht schmelzenden Gemisch von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid gelöst wurde. »Es zeigte sich, daß man bei sehr sorgfältigem Fortschreiten auf die höheren Konzentrationen eine so weite Übereinstimmung mit der Formel von Nernst erhält, wie solche bei wäßrigen Lösungen in den Bereich der Unmöglichkeit gehörte. Eine ein- bis zweifachnormale, geschmolzene Lösung von Chlorsilber in Alkalichloriden müßte hiernach noch immer als vollständig dissoziiert gelten.«

Lorenz scheut sich aber, diesen logischen Schluß zu ziehen und sucht durch eine Rechnung, an deren Richtigkeit er selber berechnete Zweifel hegt<sup>2)</sup>, dieser Folgerung zu entrinnen. Nachdem ich auf ganz anderem Wege zum gleichen Ergebnis gekommen bin, glaube ich mit gutem Grunde die Behauptung aufzustellen: Geschmolzene, einwertige Salze sind vollständig dissoziiert. Damit hätte die große Frage nach dem Dissoziationsgrad geschmolzener Salze eine sehr einfache Lösung gefunden<sup>3)</sup>.

Charlottenburg, Elektrochem. Laborat. d. Kgl. Techn. Hochsch.  
9. Juni 1907.

---

<sup>1)</sup> Lorenz, a. a. O., S. 310.

<sup>2)</sup> Er muß annehmen, daß für die geschmolzenen starken Elektrolyte das Massenwirkungsgesetz gilt, dem sie sich in wäßriger Lösung bekanntlich nicht fügen.

<sup>3)</sup> Die vorliegenden Untersuchungen sind mit Hilfe von Geldmitteln ausgeführt worden, die mir vom Kuratorium der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung gestellt wurden.

---