

Die Dichtungen waren durch Fiber hergestellt, das nur an einer einzigen Stelle durch die Flamme etwas gelitten hatte. Die Stopfbüchse für den Kolben hatte außer der Metalldichtung eine Asbesteinlage. Die Entzündung durch einen elektrischen Strom scheint ausgeschlossen zu sein.

Zur Verhütung weiterer Unfälle ist ein reger Meinungsaustausch über die Ursache dieser Explosion sehr erwünscht.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation.

Von Privatdozent Dr. Max Roleff, Halle a/S.
[Fortsetzung von S. 537.]

III. Die weitere Entwicklung der Dissociationstheorie.

In den beiden vorhergehenden Theilen ist gezeigt worden, wie auf zwei principiell ganz von einander verschiedenen Wegen sich die Thatsache ergibt, dass die Salzmoleküle in wässriger Lösung sich anders verhalten, als z. B. die Moleküle des Rohrzuckers, und dass diese Abweichungen durch die Dissociation der Salze in mehrere (elektrisch geladene) Ionen erklärt werden müssen. Auch wurde schon darauf hingewiesen, dass nicht die gesammte aufgelöste Salzmenge, sondern nur ein Bruchtheil derselben dissociert ist, wie gross dieser Bruchtheil aber angenommen werden muss, konnte zunächst noch nicht ermittelt werden.

Es ist das unbestreitbare Verdienst von Arrhenius, dass er durch Combination der beiden isolirt entwickelten Gedankenreihen die Dissociationstheorie zwar nicht geschaffen, aber doch einer weiteren Entwicklung fähig gemacht hat. Er lieferte zum ersten Male den Nachweis, dass die auf beiden Wegen gewonnenen Resultate identisch sind, und dass so die Grundhypothese der elektrolytischen Dissociation aufs Beste bestätigt wird.

Zur Berechnung des Dissociationsgrades ging Arrhenius einmal aus von den anomalen Erniedrigungen des Gefrierpunktes. Wenn hier n g Mol. im Liter Wasser gelöst sind, so beträgt die Depression des Gefrierpunktes nicht, wie normaler Weise zu erwarten wäre, $n \cdot \Delta t^0$, sondern sie ist grösser, und der Werth $n \cdot \Delta t^0$ muss noch mit dem van't Hoff'schen⁷⁶⁾ Factor i multiplizirt werden, der wesentlich grösser als 1 ist. Dies ist dahin zu deuten, dass statt der er-

warteten n sich $i \cdot n$ selbständige Individuen — Moleküle und Ionen — in der Lösung befinden, dass also $n \cdot i - n = n(i - 1)$ Ionen neugebildet oder $n(i - 1)$ Moleküle unter Abspaltung je eines Ions Dissociation erlitten haben. Der Dissociationsgrad α , d. h. der Bruchtheil der im Dissociationszustande befindlichen Moleküle beträgt demnach $\alpha = i - 1$.

Dies gilt für Salze vom Typus des KCl. Das K_2SO_4 zerfällt in 3 Ionen, $K + K + SO_4^{2-}$. Jedes der $n \alpha$ dissociirten Moleküle vermehrt sich also um 2 neue Individuen und hier ist $i - 1 = 2 \alpha$, daher $\alpha = \frac{i-1}{2}$. In jedem Falle ist aber nach diesen beiden und noch grösserer Ionenzahl entsprechend zu entwickelnden Formeln der Dissociationsgrad zu berechnen, sowie der van't Hoff-Factor i aus anomalen Werten des osmotischen Druckes, Dampfdruckes, Gefrierpunktes oder Siedepunktes experimentell festgelegt werden konnte.

Auch aus den Leitfähigkeitswerthen der Salzlösungen lehrten Arrhenius⁷⁷⁾ und gleichzeitig Planck⁷⁸⁾ den Grad der Dissociation berechnen. Es war beobachtet worden, dass das specifische Leitvermögen der Salzlösungen mit fortschreitender Verdünnung zunimmt. Beträgt dasselbe z. B. für eine äquivalente normale KCl-Lösung⁷⁹⁾ (in bestimmten Einheiten) 98,28, so ist das Leitvermögen einer 0,0001 normalen Lösung nicht 0,009828, sondern wesentlich grösser, nämlich 0,012905. Wenn ein g Mol. KCl also in dem Zustande, den es in äquivalent-normaler Lösung besitzt, das Leitvermögen 98,28 hat, so würde dasselbe g Mol. in dem Zustande, der seinen Molekülen in der 0,0001-normalen Lösung zukommt, das Leitvermögen 129,05 aufweisen und im Zustand unendlicher Verdünnung — wie durch Extrapolation erhalten wird — 131,2. Die Leitung der Elektricität wird, wie wir im I. Theile sahen, ausschliesslich durch die Ionen besorgt; wenn die Fähigkeit, Elektricität zu befördern, mit der Verdünnung zunimmt, so muss dieses in einer entsprechenden Zunahme der Dissociation der Salzmoleküle seinen Grund haben. Im Zustand der unendlichen Verdünnung können wir die Moleküle als vollständig zerfallen ansehen (also Dissociationsgrad $\alpha = 1$) und der Grad der

⁷⁶⁾ Bihg. till Svensk. Akad. Handl. 8, Heft 13 u. 14 (1884). Zeitschr. phys. Chem. 1, 631 (1887).

⁷⁷⁾ Planck, Wied. Ann. 32, 462 (1887). Zeitschr. phys. Chem. 1, 576 (1887).

⁷⁸⁾ Nach Kohlrausch u. Maltby. Sitzber. Berl. Akad. 1899, 665.

⁷⁶⁾ van't Hoff, Arch. neerland. 20, 1885
Zeitschr. phys. Chem. 1, 500, 1887.

Dissociation bei einer beliebigen anderen Verdünnung ergiebt sich dann aus der Proportion

$$\alpha : \alpha_{\infty} = \lambda : \lambda_{\infty}$$

und da

$$\alpha_{\infty} = 1 \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}.$$

Für die äquivalentnormale KCl-Lösung haben wir so $\alpha = \frac{98,28}{131,2} = 74,8$, für die 0,0001 normale $\alpha = \frac{129,05}{131,2} = 98,7$.

Wir haben sonach die Möglichkeit, den Dissociationsgrad einer jeden Salzlösung auf zwei gänzlich von einander unabhängigen Wegen zu ermitteln, und wenn die beiden Werthe mit einander übereinstimmen, so ist dies ein Zeichen für die Richtigkeit der ihrer Ableitung zu Grunde liegenden Hypothesen. Die erste derartige Gegenüberstellung wurde von Arrhenius⁸⁰⁾ ausgeführt. Die folgende Tabelle giebt die beiden Zahlenreihen nach Gefrierversuchen und Leitfähigkeitsmessungen für zwei Salze, die erwähnte Abhandlung von Arrhenius bringt natürlich eine weit grössere Zahl von Beispielen. Anstatt der α -Werthe sind, wie im Original, die daraus leicht erhältlichen i angeführt.

NaCl			Na ₂ SO ₄		
Molekulargehalt	i a. d. Gefrierpunkt	i a. d. Leitfähigkeit	Molekulargehalt	i a. d. Gefrierpunkt	i a. d. Leitfähigkeit
0,0467	2,00	1,88	0,0280	2,66	2,47
0,117	1,93	1,84	0,0701	2,46	2,33
0,194	1,87	1,82	0,117	2,33	2,29
0,324	1,86	1,79	0,195	2,21	2,17
0,539	1,85	1,74			

Einige Zeit später wurde eine gleiche Zusammenstellung der i -Werthe von van't Hoff und Reicher⁸¹⁾ gegeben, welche auch die von de Vries gemessenen anomalen osmotischen Drucke berücksichtigt:

Salz	Molekulargehalt	de Vries osm. Druck	Arrhenius Gefrierpunkt	van't Hoff und Reicher Leitfähigkeit
KCl	0,14	1,81	—	1,86
CaN ₃ O ₆	0,18	2,48	2,47	2,46
MgSO ₄	0,38	1,25	1,20	1,35
LiCl	0,13	1,92	1,94	1,84
MgCl ₂	0,19	2,79	2,68	2,48
SrCl ₂	0,18	2,69	2,52	2,51

Die Übereinstimmung der Zahlen ist nicht vollkommen, doch lässt sich immerhin erkennen, dass die Theorie ihre Bestätigung

⁸⁰⁾ Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. 2, 491 (1888).

⁸¹⁾ van't Hoff u. Reicher, Zeitschr. phys. Chem. 3, 198 (1889).

findet. Die Abweichungen sind theilweise begründet in Messungsfehlern, die bei der damals noch wenig ausgebildeten Technik der Gefrierpunktsbestimmungen ganz unvermeidlich waren. Andererseits kommt die mangelhafte Übereinstimmung auch daher, dass der Bruch $\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$ den Dissociationsgrad nicht mit vollständiger Genauigkeit ergiebt. Die Leitfähigkeit λ ist in gewissem Grade ausser von der Zahl der vorhandenen Ionen auch abhängig von der Fluidität des Lösungsmittels, in welchem die Ionen wandern. Diese Fluidität ist eine andere für eine normale Salzlösung als für reines Wasser, bald grösser, bald kleiner, und daher werden λ und λ_{∞} in verschiedener Weise beeinflusst. Von Abegg⁸²⁾ ist dieser Umstand in Rechnung gezogen worden und die Dissociationsgrade werden mit einer entsprechenden Correction in folgender Weise verändert:

Normal	Uncorr.	Corr.
NaCl	67,5	71,2
KCl	76,7	78,5
KNO ₃	62,3	61,3

Die zweiten i -Werthe für NaCl in der obigen Tabelle müssen also um einige Procente vergrössert werden und nähern sich dadurch den Vergleichswerten bedeutend mehr.

Mit den heutzutage verfeinerten Hülfsmitteln können die Messungen weit exakter ausgeführt werden und die Übereinstimmung der i -Werthe wird dementsprechend besser, wie folgende Tabelle für KCl von Loomis zeigt.

Molekulargehalt	i a. d. Gefrierpunkt	i a. d. Leitfähigkeit
0,1	1,857	1,864
0,05	1,886	1,888
0,02	1,911	1,922
0,01	1,941	1,941

Ein dritter unabhängiger Weg, die Dissociationsgrade zu berechnen, beruht auf der von Nernst⁸³⁾ entwickelten Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung, die wir später eingehend zu besprechen haben werden. Hier mag nur erwähnt werden, dass auch die auf diese Weise gewonnenen Zahlen sich den aus der Leitfähigkeit berechneten sehr gut anschliessen (Noyes und Abbot⁸⁴⁾). So wurden gefunden für gesättigte Lösungen von

a. d. Löslichkeitsbeeinflussung Proc.	a. d. Leitfähigkeit Proc.
TlCl	$\alpha = 86,5$
TlCSN	$= 86,6$
TlBrO ₃	$= 90,2$

⁸²⁾ Abegg, Öfvers. Kgl. Svensk. Akad. Förhandl. 1892, Heft 10, 517.

⁸³⁾ Nernst, Zeitschr. phys. Chem. 4, 372.

⁸⁴⁾ Noyes u. Abbot, ebd. 16, 125. Vgl. auch Noyes, ebd. 26, 699.

Nachdem wir gesehen, wie die Dissociationsgrade aus den Leitfähigkeitsmessungen berechnet werden können, sollen in der folgenden Tabelle die Dissociationsgrade für eine Reihe von Elektrolyten (Salzen, Säuren und Basen) mitgetheilt werden, die sich unter Zugrundelegung der von Kohlrausch ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen ergeben. Die λ_{∞} -Werthe können natürlich nur durch die Extrapolirung der an verdünnten Lösungen gewonnenen Reihen berechnet werden. Nach dem Gesetz von Kohlrausch (s. Theil I) setzen sie sich aus je zwei Factoren zusammen, die den einzelnen Ionen angehören. Kennt man diese Factoren, so ist die λ_{∞} für jedes beliebige Salz von vornherein zu berechnen. Einige dieser Factoren sind z. B.

$K = 65,3$	$\frac{1}{2} Ca = 53,0$
$Na = 44,4$	$\frac{1}{2} Zn = 47,5$
$Ag = 55,7$	$H = 318$
$Cl = 65,9$	$\frac{1}{2} SO_4 = 69,7$
$J = 66,7$	$\frac{1}{2} C_2O_4 = 68$
$C_2H_3O_2 = 33,7$	$OH = 173$

Sie stellen die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen dar, wie früher schon erwähnt wurde.

Dissociation der Elektrolyte in Procenten (100α) bei 18° .

Molekulargehalt	KCl	AgNO ₃	NaCH ₃ COO	K ₂ SO ₄	$\frac{1}{2} ZnSO_4$	$\frac{1}{2} ZnCl_2$	HCl	KOH	NH ₄ OH	CH ₃ COOH
1	74,8	58,2	52,7	53,1	22,7	48,2	78	77	0,4	0,37
0,1	85,3	81,3	78,2	71,0	39,5	72,3	91	89	1,4	1,3
0,01	98,4	93,3	89,9	87,0	62,7	86,4	96	95	4,0	4,1
0,001	97,3	97,9	96,3	95,6	84,1	94,4	98	98	11,8	11,7
0,0001	98,7	99,2	98,3	98,9	93,4	97,0	—	—	27,7	30,4

Für einige grössere Concentrationen (10-fach normal) ist 100α

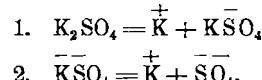
$$\begin{aligned} HCl &= 16,8 \\ KOH &= 18,7 \\ LiCl &= 11,2 \end{aligned}$$

Die Tabelle zeigt zunächst, dass ausnahmslos der Dissociationsgrad mit steigender Verdünnung der wässrigen Lösungen zunimmt.

Alle Salze des Typus KCl sind — besonders in verdünnten Lösungen — sehr stark und nahezu gleichmässig dissociirt, gleichviel ob sie aus starker Säure und starker Basis bestehen (KCl), aus starker Säure und schwacher Basis (AgNO₃) oder aus schwacher Säure und starker Basis (NaCH₃COO). Bei 0,0001 normaler Lösung ist der Zerfall schon nahezu vollständig.

Die Salze der Typen K₂SO₄, ZnSO₄, ZnCl₂ sind schwächer zerfallen als die vorigen, doch erreichen sie in 0,0001-Lösungen auch hohe α -Werthe. Salze wie K₂SO₄ und ZnCl₂

dissociiren sich in 3 Ionen und zwar in zwei Stufen



Der erste Zerfall tritt weitaus häufiger ein wie der zweite, z. B. berechnet Ende⁸⁵⁾ für eine 0,0388 normale PbCl₂-Lösung den ersten Zerfall zu 94,8, den zweiten nur zu 51,1 Proc. Andere Autoren geben den „zweiten Dissociationsgrad“ immer nur zu wenigen Procenten an, Noyes⁸⁶⁾ freilich berechnet ihn als ziemlich ebenso stark wie den ersten.

Die Säuren und Basen unterscheiden sich von den Salzen sehr wesentlich dadurch, dass die Dissociationsgrade sehr erheblich schwanken je nach der Stärke der Säure oder Basis. Die Zahlen für HCl und NaOH einerseits, CH₃COOH und NH₄OH andererseits zeigen dies zur Genüge. Die Dissociationsgrade einiger anderer Säuren in 0,1-Lösungen geben Walker und Cormack⁸⁷⁾ wie folgt an:

	Proc.		Proc.
HCl	91,4	H ₃ BO ₃	0,013
CH ₃ COOH	1,3	HCy	0,011
H ₃ CO ₃	0,174	C ₆ H ₅ OH	0,0037
SH ₂	0,075		

Besonders hervorgehoben werden soll aber nochmals, dass diese Unterschiede in den Salzen verschwinden. KCy ist nahezu ebenso dissociirt wie KCl.

Für die mehrwertigen Säuren gilt das-selbe wie für die mehrwertigen Salze (K₂SO₄ u. s. w.); die zweite Dissociation verschwindet in den schwachen Säuren so vollständig, dass z. B. Bernsteinsäure, Citronensäure einfach als einwertig dissociirt anzusehen sind.

Der Dissociationsgrad ist stark abhängig von der Temperatur. Er nimmt gewöhnlich mit steigender Temperatur ab⁸⁸⁾. So ist z. B. für

$$0,01 \text{ norm. KCl bei } 18^{\circ} \quad 100 \alpha = 93,4 \text{ Proc.} \\ 0^{\circ} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad = 96,2 \quad - \quad \text{ssg.}$$

Die Leitfähigkeit nimmt freilich mit steigender Temperatur zu, weil die Reibungswiderstände bei der Ionewanderung geringer werden und den Dissociationsabfall übercompensiren.

Die Elektrolyte leiten im reinen Zustande nur sehr wenig, wie reine Essigsäure, reine flüssige Salzsäure, flüssiger Ammoniak u. s. w. Die Leitfähigkeit des

⁸⁵⁾ Ende, Zeitschr. anorg. Chemie **26**, 129.

⁸⁶⁾ Noyes, Zeitschr. phys. Chem. **36**, 63.

⁸⁷⁾ Walker u. Cormack, Proc. Chem. Soc. **15**, 208, 1899.

⁸⁸⁾ Abegg, Wied. Ann. **60**, 54. Dorn u. Völler, ebd. **60**, 468.

⁸⁹⁾ Whetham, Proc. Roy. Soc. **66**, 192.

reinen Wassers beträgt z. B. nach Kohlrausch und Heydweiller nur: 0,0004, wenn diejenige einer normalen KCl-Lösung = 982 gesetzt wird. In den reinen Substanzen sind — wohl in Folge der erheblichen Concentration — nur wenige Ionen vorhanden.

Mit zunehmender Temperatur erhalten die Salze auch, solange sie noch nicht geschmolzen sind, ein gewisses Leitvermögen, besonders in Salzgemischen. Über den Grad der Dissociation in diesem Falle liegen noch wenig Angaben vor. Abegg⁹⁰⁾ berechnet dieselbe in geschmolzenem AgCl zu 1 Proc., Gordon⁹¹⁾ in geschmolzenem AgNO₃ dagegen zu etwa 50 Proc. Sicher ist nur, dass ein Leitvermögen existirt und folglich wohl auch eine gewisse Spaltung in Ionen.

Der Dissociationsgrad α besagt, dass von 100 Molekülen 100 α zerfallen sind, doch ist dies nicht so aufzufassen, als ob bestimmte Moleküle sich dauernd im Dissociationszustande befänden, während andere unzerfallen bleiben. Dies würde eine Verschiedenheit zwischen den Molekülen beider Klassen bedingen. Vielmehr haben wir auch hier ein kinetisches Gleichgewicht, wie wir solche schon im II. Theile kennen lernten. Es findet ein fortwährender Zerfall der Moleküle statt, der um so häufiger eintritt, je mehr nichtdissociirte Moleküle gegenüber sind, und daneben eine Wiedervereinigung, um so häufiger, je öfter Ionen der einen Art mit einem Ion der anderen Art zusammentreffen. In verdünnten Lösungen ist dies Letztere durch die räumlichen Verhältnisse erschwert, während der Zerfall nicht durch dieselben beeinflusst wird, die Dissociation muss also hier relativ grösser werden. Beide Reactionen halten sich nun das Gleichgewicht, so dass in der Zeiteinheit gleichviel Moleküle zerfallen und wiedergebildet werden. Die Häufigkeiten der beiden Umsetzungen sind also als gleich anzusehen. Wir haben, wenn c_0 nichtdissociirte Moleküle, c_1 und c_2 Ionen der beiden Arten in Lösung sind, die Geschwindigkeiten proportional zu setzen für den Zerfall: $K_1 c_0$, für die Vereinigung $K_2 c_1 c_2$. Also wird im Gleichgewichtszustande die sogenannte Dissociationsisotherme

$$K_1 c_0 = K_2 c_1 c_2.$$

Sind die beiden Ionconcentrationen einander gleich, was, wie wir später sehen werden, nicht immer der Fall zu sein braucht, und führen wir den Molekulargehalt m der Lösung und den Dissociationsgrad α ein, so wird für einen binären Elektrolyten (Typus KCl)

⁹⁰⁾ Abegg, Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 535.
⁹¹⁾ Gordon, Zeitschr. phys. Chem. 28, 302.

$$K_1 m(1-\alpha) = K_2 m \alpha \cdot m \alpha$$

oder wenn $\frac{K_1}{K_2} = K$

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} m.$$

Diese Anwendung des Guldberg-Waagéschen⁹²⁾ Massenwirkungsgesetzes auf die vorliegenden Verhältnisse ist zuerst von Ostwald⁹³⁾ und gleichzeitig von van't Hoff⁹⁴⁾ und Planck⁹⁵⁾ gemacht worden. Die Formel des sogenannten Verdünnungsgesetzes gestattet uns also, wenn für eine Verdünnung (m g Mol. im Liter) der Dissociationsgrad α gefunden ist, die Constante K zu berechnen, und rückwärts dann für jedes beliebige m den zugehörigen α -Werth zu ermitteln.

Die „Constante K “ muss sich — so lange das Gesetz gilt — natürlich als constanter Werth aus allen experimentell bestimmten Werthenpaaren m und α ergeben. Wenn sie Schwankungen zeigt, ist das Gesetz eben nicht zutreffend. Die Constante K gibt ein Maass für die Stärke der Dissociation eines Elektrolyten. Oder richtiger nicht K selbst, sondern wenn α gegen 1 klein ist und $1 - \alpha = 1$ gesetzt werden kann, wird die \sqrt{K} zum Maassstabe der Dissociation. So ist z. B. für einige Säuren:

CCl ₃ COOH	100. \sqrt{K} = 110
CH ₃ COOH	= 0,425
SH ₂	= 0,024
C ₆ H ₅	= 0,0014

Eine experimentelle Prüfung des Verdünnungsgesetzes unternahmen van't Hoff und Reicher⁹⁶⁾. Für die Essigsäure fanden sie bei 14,1° die Constante $K = 0,0000178$. Die damit berechneten α stimmen sehr gut mit den aus der Leitfähigkeit direct ermittelten überein. In der ersten Spalte der folgenden Tabelle wird die Anzahl v der Liter gegeben, in denen 1 g Mol. Essigsäure gelöst war, also $v = \frac{1}{m}$.

v	α Beob.	α Ber.
0,994	0,402	0,42
2,02	0,614	0,60
15,9	1,66	1,67
1500	14,7	15,0
3010	20,5	20,2
7480	30,1	30,5
15000	40,8	40,1

⁹²⁾ Guldberg u. Waage, Études sur les affinités chimiques. Christiania 1867. Journ. pr. Chem. (2) 19, 69, 1879.

⁹³⁾ Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. 2, 270. 3, 170.

⁹⁴⁾ van't Hoff, ebd. 2, 277.

⁹⁵⁾ Planck, Wied. Ann. 34, 147.

⁹⁶⁾ van't Hoff u. Reicher, Zeitschr. phys. Chem. 2, 779.

Ebenso hat das Verdünnungsgesetz sich als zutreffend erwiesen bei allen schwachen Elektrolyten und bei starken Elektrolyten in grosser Verdünnung.

Gehen wir bei starken Elektrolyten aber zu höheren Concentrationen über, so versagt das Gesetz vollständig, wie die folgende Tabelle zeigt. Aus den m- und α -Werthen ist die Constante K nach der Ostwald'schen Formel berechnet und ihre Veränderlichkeit um das 400-fache des Werthes lässt die Ungültigkeit des Verdünnungsgesetzes ausser Zweifel.

m	α	K Ostwald	K van't Hoff
0,0001	0,987	0,0075	0,754
0,001	0,972	0,0337	0,860
0,01	0,934	0,1322	1,367
0,1	0,853	0,6230	1,694
1,0	0,748	2,2200	2,567

Man hat, um praktischen Bedürfnissen Rechnung zu tragen, vielfach versucht, rein empirisch brauchbare Formeln für das Verdünnungsgesetz ausfindig zu machen. So setzt anstatt der Ostwald'schen Formel, die wir folgendermaßen schreiben können

$$K^2 = \frac{\alpha^4 m^4}{(1-\alpha)^2 m^2} = \frac{c^4}{c_0^2}$$

Rudolphi⁹⁷⁾

$$K^2 = \frac{\alpha^4 m^4}{(1-\alpha)^2 m^3} = \frac{c^4}{c_0^2 m}$$

van't Hoff⁹⁸⁾ setzt

$$K^2 = \frac{\alpha^3 m^3}{(1-\alpha)^2 m^2} = \frac{c^3}{c_0^2}$$

und Kohlrausch⁹⁹⁾ macht darauf aufmerksam, dass dieser Beziehung zufolge $\frac{c}{c_0}$ proportional ist dem mittleren Abstand der nichtdissociirten Moleküle in der Lösung. Kohlrausch¹⁰⁰⁾ hatte früher eine Interpolationsformel für das Leitvermögen gegeben:

$$\mu = \mu_\infty - \frac{c}{s} \quad \text{aus der: } 1 - \alpha = K \sqrt[m]{m}$$

abgeleitet wird. Barmwater¹⁰¹⁾ verbesserte

diese Formel in: $1 - \alpha = K \sqrt[m]{m} \sqrt[\alpha]{\alpha}$ und Kohlrausch¹⁰²⁾ selbst setzte später $1 - \alpha = B \sqrt[m]{m} \cdot \alpha^p$, wo p ein von Salz zu Salz wechselnder Exponent ist ($1,5 - 3,0$). Ausser diesen Formeln sind noch eine Reihe anderer

aufgestellt¹⁰³⁾, die gebrochene Exponenten und mehrere Constanten enthalten.

Der Anschluss an die beobachteten α -Werthe ist überall ein besserer als bei der Ostwald'schen Formel, nur fehlte stets jede theoretische Grundlage, die den Formeln einen physikalischen Sinn zuertheilt hätte. Die van't Hoff'sche Gleichung

$$K = \frac{\alpha \sqrt{\alpha} \sqrt{m}}{(1 - \alpha)}$$

ist in der vorigen Tabelle derselben Probe wie die Ostwald'sche Formel unterworfen und wenn K auch nicht absolut constant ist, so schwankt der Werth doch ganz erheblich weniger als im anderen Falle.

Die Frage ist nun sehr wichtig, woher kommt diese Ungültigkeit des Verdünnungsgesetzes für die starken Elektrolyte? Das Massenwirkungsgesetz hat sich noch stets gut bewährt, die Unzuverlässigkeit muss also den anderen Voraussetzungen d. h. der Dissociationshypothese zur Last gelegt werden.

Dieser Vorwurf würde derselben auch mit Recht zu machen sein, wenn sich nicht eine genügende Erklärung in Thatsachen bieten würde, die wir bisher noch nicht berücksichtigt haben. Wir haben bis jetzt immer nur von dem Grade der Dissociation in wässrigen Lösungen gesprochen und haben die anderen Lösungsmittel ausser Betracht gelassen. Die Dissociationserscheinungen der Salze treten indessen nicht nur im Wasser auf, sondern auch in anderen Lösungsmitteln, wenn auch gewöhnlich in weit geringerem Maasse. Folgende Tabelle von Jones¹⁰⁴⁾ giebt eine vergleichende Übersicht der 100 α -Werthe für 0,1 normale Lösungen (in höherer Temperatur).

	Wasser	Methyl-Alkohol	Aethyl-Alkohol
KJ	88	52	25
NaJ	84	60	33
NaBr	86	60	24
CH ₃ COK	83	36	16

Die Dissociation beträgt also im Methylalkohol etwa $\frac{2}{3}$, im Äthylalkohol etwa $\frac{1}{3}$ der im Wasser beobachteten.

Von J. J. Thomson¹⁰⁵⁾ und von Nernst¹⁰⁶⁾ ist auf die Thatsache aufmerksam gemacht worden, dass die dissociirende Kraft eines Lösungsmittels etwa proportional ist seiner Dielectricitätscon-

⁹⁷⁾ Rudolphi, Zeitschr. phys. Chem. 17, 385.
⁹⁸⁾ van't Hoff, Zeitschr. phys. Chem. 18, 300.
⁹⁹⁾ Kohlrausch, ebd. 18, 662.

¹⁰⁰⁾ Kohlrausch, Wied. Ann. 26, 161.
¹⁰¹⁾ Barmwater, Zeitschr. phys. Chem. 28, 115.
¹⁰²⁾ Kohlrausch, Sitzber. Berl. Akad. 44, 1002.

¹⁰³⁾ So z. B. Storch, Zeitschr. phys. Chem. 19, 13. Jahn, ebd. 37, 490. Bancroft, ebd. 31, 188.

¹⁰⁴⁾ Jones, Zeitschr. phys. Chem. 31, 114.

¹⁰⁵⁾ J. J. Thomson, Phil. Mag. 36, 320.

¹⁰⁶⁾ Nernst, Zeitschr. phys. Chem. 18, 531.

stante. Die folgende Tabelle einer Anzahl Dielectricitätsconstanten belehrt uns also über die Reihenfolge der dissociirenden Kräfte einiger Lösungsmittel:

Wasser	80	Anilin	7,3
Ameisensäure	62	Chloroform	5,0
Methylalkohol	32	Äther	4,4
Äthylalkohol	26	Benzol	2,3

Nur die Ameisensäure kommt dem Wasser an Dissociationsvermögen nahe, und in Übereinstimmung hiermit stehen die hohen Dissociationsgrade, die an darin aufgelösten Salzen gefunden wurden¹⁰⁷⁾. Der flüssige Cyanwasserstoff, dessen Dielectricitätskonstante = 90 angegeben¹⁰⁸⁾ wird, soll Wasser sogar nach Angaben von Centnerszwer¹⁰⁹⁾ noch übertreffen in der Fähigkeit, die Salze in ihre Ionen zu spalten. In Lösungsmitteln von kleiner D.E.-Constante wie Benzol, Äther u. s. w. sind die Salze fast gar nicht dissociirt und diese Lösungen besitzen daher nur ganz minimale elektrische Leitvermögen.

Wir können uns von dieser eigenartigen Beziehung bis zu einem gewissen Grade Rechenschaft geben, wenn wir berücksichtigen, dass nach der Helmholtz'schen Theorie der Dielektrica die D.E.-Constante proportional ist der Anzahl der in der Flüssigkeit vorhandenen freien Ionen. Die letzteren bedingen auch das Leitvermögen für die Electricität und letzteres wird daher zu der D.E. in gewisser Beziehung stehen. Die Thomson-Nernst'sche Regel würde dann in der Form auszusprechen sein¹¹⁰⁾, dass ein Lösungsmittel die Salze um so stärker dissociirt, je stärker es selbst in Ionen zerfallen ist¹¹¹⁾. Der eigentliche Grund der Dissociation dürfte also wohl in einem kinetischen Umsetzungsgleichgewicht zwischen den Ionen des Wassers z. B. und den Salzmolekülen zu suchen sein.

Wenn wir nun demnach die Dissociationskonstante K des Salzes der Anzahl der Wasserionen proportional setzen müssen, so wird auch umgekehrt die Dissociation des Wassers durch die Anwesenheit der Salzionen vergrössert werden¹¹²⁾. Haben wir also das Verdünnungsgesetz für

¹⁰⁷⁾ Zanninorich-Tessarin, ebd. 21, 35.

¹⁰⁸⁾ Schlundt, Journ. phys. Chem. 5, 165.

¹⁰⁹⁾ Centnerszwer, Zeitschr. phys. Chem. 39, 217.

¹¹⁰⁾ Vgl. auch Walden, Zeitschr. anorg. Chem. 25, 225.

¹¹¹⁾ Die Dissociation des Wassers nimmt mit steigender Temperatur zu. Dass die Dissociation der Salze nicht entsprechend wächst, könnte auf den überwiegenden Einfluss ihrer positiven Dissociationswärme zurückgeführt werden.

¹¹²⁾ Vgl. auch Noyes, Zeitschr. phys. Chem. 9, 603.

das Salz in der Form: $K = \frac{n\alpha^2}{1-\alpha}$ und entsprechend für das Wasser: $L = \frac{n\beta^2}{1-\beta}$ oder, da $1-\beta = 1$ zu setzen ist, indem β verschwindend klein bleibt, so $L = n\beta^2$, werden die Beziehungen gelten müssen:

$$K = K_0 \cdot \gamma^n \quad L = L_0 \alpha^m$$

$$\text{folglich: } K = K_0 \cdot \sqrt[n]{Ln} = K_0 \sqrt[n]{L_0 \sqrt[m]{\alpha^m}}$$

$$\text{und } K_0 \sqrt[n]{L_0} = \frac{\alpha^m}{1-\alpha \sqrt[m]{\alpha}} = \frac{\alpha \sqrt[m]{\alpha} \sqrt[m]{m}}{1-\alpha}$$

Die Concentration n des Wassers bleibt bei nicht allzu grosser Concentration der Salzlösungen sehr nahezu constant und daher können wir $K_0 \sqrt[n]{L_0}$ in eine Constante K_1 zusammenziehen. Die Formel $K_1 = \frac{\alpha \sqrt[m]{\alpha} \sqrt[m]{m}}{1-\alpha}$ ist aber nichts anderes als das von van't Hoff empirisch aufgestellte und mit den Thatsachen einigermassen im Einklang stehende Verdünnungsgesetz, dem durch unsere Betrachtung die bisher fehlende theoretische Deutung gegeben wird.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass Arrhenius¹¹³⁾ ebenfalls darauf hinweist, dass die Gegenwart eines Salzes die Dissociationskraft des Wassers erhöht und zwar wie er experimentell fand, proportional der Quadratwurzel aus der Salzconcentration. Die Ostwald'sche Formel $\frac{c^2}{c_0} = K$ wird dann $\frac{c^1}{c_0} = K \sqrt{c}$, d. h. sie geht in die von van't Hoff über.

Für starke Elektrolyte, wo viele Ionen gebildet werden, kann also das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz nicht genügen, weil es nicht der Veränderung der dissociirenden Kraft des Wassers durch die Anwesenheit des Salzes Rechnung trägt. Wenn wir diese berücksichtigen, so gelangen wir auf Grund der Anschauungen der Dissociationstheorie zu einer einigermaassen brauchbaren Formel. Dass dieselbe den Anforderungen noch nicht vollständig genügt, sondern bei höheren Concentrationen immer noch kleinere α -Werthe ergiebt, als sich aus den Leitfähigkeiten berechnen, mag vielleicht seinen Grund zum Theil darin haben, dass die Leitfähigkeit der concentrirten Lösungen besser ist, als nach Maassgabe der Dissociation normaler Weise zu erwarten wäre, indem die stattfindende Zusammenpressung des Wassers bei der Auflösung der Salze (die Elektrostriction, die später noch zu besprechen sein wird) ebenso wirkt wie ein äusserer Druck, d. h. die

¹¹³⁾ Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. 31, 197.

Fluidität des Wassers (Röntgen)¹¹⁴⁾ und die Leitfähigkeit (Fanjung¹¹⁵⁾, Bogojawlewsky¹¹⁶⁾, Tammann¹¹⁷⁾) erhöht.

Von Dutoit, Aston und Friedrich¹¹⁸⁾ sowie von Brühl¹¹⁹⁾ wurde ein Zusammenhang vermutet zwischen der dissociirenden Kraft der Lösungsmittel und ihrer Neigung, Doppelmoleküle zu bilden. Im Allgemeinen ist ja eine Zusammenghörigkeit beider Eigenschaften zu constatiren, indessen sind auch mehrere offenkundige Ausnahmen von dieser Regel bekannt (Kahlenberg und Lincoln¹²⁰⁾, Euler¹²¹⁾). Es scheint als ob ein causaler Zusammenhang nicht besteht, sondern beide Eigenschaften nur zufällig zusammenzutreffen pflegen.

Die Frage nach dem eigentlichen Grunde der elektrolytischen Dissociation, der Wirkungsweise der Lösungsmittel und der endgültigen Formel des Verdünnungsgesetzes steht heute im Mittelpunkte des Interesses, ohne dass ihre Lösung schon abzusehen wäre¹²²⁾.

{Schluss folgt.}

Die neuen Arzneimittel im Jahre 1901.

Zweite Erwiderung von Dr. Homeyer.

Herrn Dr. Eichengrün's Ausführungen halte ich Folgendes entgegen:

1. Ich weise nochmals darauf hin, dass mir weder die Urheberschaft an den in Frage stehenden

Präparaten, noch des Inhaltes der diesbezüglichen Annoncen zusteht. Herr Eichengrün wendet sich daher wiederholt an eine falsche Adresse. Das Einzige, was ich mit den Präparaten zu thun habe, ist deren Herstellung und Verkauf.

2. Mit meiner Erwiderung in dem vorigen Hefte d. Z. bezweckte ich, klar zu stellen, dass diese Combinationen eine reelle Berechtigung haben, und dabei bleibe ich auch heute trotz Herrn Eichengrün's Entgegnung. Das „Ozonoform“ soll gar nicht Sauerstoff und Ozon gleichzeitig entwickeln. Auf dem Fussboden von Wohnräumen ausgesprengt, wird das Wasserstoffsuperoxyd beim Zusammentreffen mit organischen Substanzen sofort oder nach ganz kurzer Zeit zersetzt, während die Coniferenöle unverändert zurückbleiben und bei dem oft standenlang dauernden Verdunsten ihre angenehme Wirkung entfalten. Diese Doppelwirkung des „Ozonoform“ genannten desinficirenden Zimmerparfüms ist gerade das, was angestrebt wurde.

Ob das Dermozen etwas „ganz Besonderes“ ist oder nicht, darüber wird Herr Eichengrün durch medicinische Publicationen weiteren Aufschluss erhalten. Jedenfalls stellte Dr. Aufrecht an Proben, welche er sich selbst aus dem Handel verschafft hatte und welche bereits einige Wochen alt waren, die Sterilität des Präparates und dessen Sauerstoffgehalt fest.

3. Da die Voraussetzungen Dr. Eichengrün's unrichtig sind, so sind dies auch seine Schlussfolgerungen und erübrigts es sich für mich, auf Ausdrücke wie „irrationelle Gemische“, „wissenschaftlichen Irrthum“ etc. zu antworten.

Sitzungsberichte.

Sitzung der Chemical Society. Vom 15. Mai 1902.

Vorsitzender Prof. W. H. Perkin. — E. C. Baly und F. G. Donnan bestimmten die Veränderung in der Oberflächenspannung und Dichte von flüssigem O, N, Ar und CO durch Temperatur. Die Messungen wurden mit Hülfe der Steigkraft in Capillarröhren zwischen 70° und 90° (absolut) vorgenommen. Die Beziehung zwischen molecularer Oberflächenenergie und Temperatur ist eine lineare. — M. O. Forster hat vergleichende Studien angestellt über Bromnitrocamphen und Bromnitrocamphor. Bromnitrocamphor wurde mit alkoholischem AgNO₃ erhitzt, bis kein AgBr mehr ausfiel. Es entstand Camphorchinon;

Bromnitrocamphen geht durch dieselbe Behandlung in Nitrocamphen über. Phenylhydrazin reducirt bei vorsichtiger Behandlung Bromnitrocamphen zu Nitrocamphen, welches sehr rein auf diese Weise erhalten wird. Bromnitrocamphor wird auf demselben Wege zu Nitrocamphor reducirt in vorzüglicher Ausbeute (84 Proc. der theoretischen). Brom und HNO₃ wirken nicht auf Bromnitrocamphor ein, im Gegensatz zu dem Camphen, welches in ein Tribromderivat, resp. ein neues Lacton übergeht. Alkalien spalten HBr aus diesem Lacton ab unter Bildung von Salzen einer stickstoffhaltigen ungesättigten Säure.

M. O. Forster und E. A. Jenkinson haben folgende Verbindungen dargestellt: $\alpha\alpha'$ -Benzoylnitrocamphor durch Erhitzen von enolic Benzoylnitrocamphor in Eisessiglösung mit rauchender HNO₃, oder durch Einleiten von N₂O₃ in eine Lösung von Benzoylcampfer in CHCl₃; $\alpha\alpha'$ -Nitrobenzoylnitrocamphor entstand durch Auflöszen von Benzoylnitrocamphor in rauchender HNO₃; $\alpha\alpha'$ -Benzoyljodcamphor entstand durch Zufügen einer Jodkaliumlösung zu einer Auflösung von enolic Benzoylcampfer in Pottasche. — W. A. Davis hat 2:4-Dibromtoluol mit rauchender HNO₃ nitrit. Es entsteht 2:4-Dibrom-5-nitrotoluol, welches mit Sn und HCl in 4:6-Dibrommeta-

¹¹⁴⁾ Röntgen, Wied. Ann. **22**, 510.

¹¹⁵⁾ Fanjung, Zeitschr. phys. Chem. **14**, 673.

¹¹⁶⁾ Bogojawlesky, ebd. **27**, 457.

¹¹⁷⁾ Tammann, Wied. Ann. **69**, 767.

¹¹⁸⁾ Dutoit u. Aston, Compt. Rend. **125**, 240.

Dutoit u. Friederich, Bull. Soc. Chim. (3) **19**, 321.

¹¹⁹⁾ Brühl, Berl. Ber. **28**, 2866. Zeitschr. phys.

Chem. **27**, 319. **80**, 1.

¹²⁰⁾ Kahlenberg u. Lincoln, Journ. phys. Chem. **3**, 12.

¹²¹⁾ Euler, Zeitschr. phys. Chem. **29**, 603.

¹²²⁾ Vgl. besd. d. Arbeiten von Euler, Zeitschr. phys. Chem. **28**, 619. **29**, 603. **32**, 348.