

dadurch den Zwischenkörper isolirt. Beim Bleikammerprocess ist dies geschehen und die Bildung von Nitrosylschwefelsäure nicht bloss constatirt, sondern auch von Lunge zu seiner bekannten Theorie des Bleikammerprocesses herangezogen worden. Es ist daher diese Theorie vom physikalisch-chemischen Standpunkte nicht bloss als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen, sondern sie muss direct die Grundlage der weiteren Forschung bilden. Auf weitere Ausführungen einzugehen, würde hier zu weit führen; wie schon erwähnt, werde ich die daraus folgenden interessanten Schlüsse in einer später erscheinenden ausführlichen Arbeit klarlegen. Greifen wir irgend eine andere Theorie heraus, die eine Reduction der Stickstoffverbindung und erst nachher erfolgende Oxydation annimmt, so müssen wir nicht bloss mit einem Energieverlust, sondern auch, was hier mehr in Betracht kommt, mit einer ausserordentlichen Verzögerung der Reaction gegen ihr Ende rechnen, was thatsächlich nicht der Fall ist. Im Gegentheil findet ja das Fortschreiten der Reaction bei Verwendung mehrerer Kammern ziemlich gleichmässig statt.

Jedenfalls erscheint die Annahme der Bildung von Nitrosylschwefelsäure noch besonders plausibel, da die grosse Reactionsgeschwindigkeit dadurch sehr leicht zu erklären ist, dass der genannte Körper als feste Substanz eine äusserst geringe Dampfspannung besitzt und daher bei seiner Bildung dem Reactionsgemenge entzogen wird. Dass aber durch fortwährendes Entfernen des entstehenden Productes eine Reaction wesentlich beschleunigt und vervollständigt werden kann, ist ein in der Chemie schon längst bekannter Grundsatz.

Der Nutzen der physikalisch-chemischen Forschung wird zweifelsohne in der Erkenntniss der günstigsten Bedingungen der Reaction liegen, während die bisherige Forschung nur Vergleichswerthe für analoge, nur durch die Grösse verschiedene Verhältnisse schuf. Nachdem in neuerer Zeit besonders von Th. Meyer in seinem Tangentialsystem der praktische Erfolg erzielt wurde, dass die Entstehungsbedingungen geändert wurden, so ist es sicher nur wünschenswerth, wenn die theoretischen Grundlagen erweitert werden, um vielleicht weitere Vortheile erringen und den Process zu einem möglichst idealen gestalten zu können.

Jedenfalls sind aber die Einwendungen in der schon citirten Arbeit von Fr. Riedel gegen die Theorie von Lunge ebenso unrichtig, als seine Ausführungen über die physikalisch-chemische Behandlung des Bleikammerprocesses nicht dem jetzigen Standpunkte dieser Wissenschaft entsprechen.

### Die Theorie der elektrolytischen Dissociation.

Von Privatdocent Dr. Max Roloff, Halle a/S.  
[Schluss von S. 567.]

#### IV. Einwände gegen die Dissociationstheorie.

Die Beobachtung, dass der Gefrierpunkt des Wassers durch Salze in anderer Weise erniedrigt wird, als durch Rohrzucker, versuchten die Gegner der „allem chemischen Gefühl widersprechenden“ Dissociationstheorie zunächst als Versuchsfehler hinzustellen (J. Traube)<sup>123</sup>). Eykman<sup>124</sup>) und Arrhenius<sup>125</sup>) wiesen aber nach, dass die Unzuverlässigkeit der Messungen auf der anderen Seite zu suchen war, und auch den anfangs gelegneten Parallelismus der Gefrierpunkt anomalien mit den Leitfähigkeitserscheinungen<sup>126</sup>) mussten die Gegner schliesslich zugeben.

Trotzdem wurde die Theorie der elektrolytischen Dissociation aber nach wie vor auf das Heftigste angegriffen, mit sachlichen Einwänden besonders von J. Traube<sup>127</sup>), mit „Gefühlsgründen“ von vielen, die nicht einmal die Mühe genommen hatten, die Arbeiten von Arrhenius, van't Hoff und Planck zu lesen.

Wenn die Gegner die Dissociationstheorie nicht anerkennen wollten, so mussten zur Erklärung der sie begründenden Erscheinungen andere Hypothesen aufgestellt werden, deren hauptsächlichste hier erwähnt werden sollen.

Dass die Salze in wässriger Lösung mitunter in der Form von Hydraten existieren, ist — freilich erst in neuerer Zeit durch physikalische Untersuchungen — z. B. von Backhuis Roozeboom<sup>128</sup>) — nachgewiesen. Die Hypothese, hierdurch die Gefrierpunkt anomalien zu erklären, ist aber schon von Rüdorff<sup>129</sup>) gemacht worden, und wenn auch seine Rechnungen sich bei der Nachprüfung durch de Coppel<sup>130</sup>) und Raoult<sup>131</sup>) als nicht ganz zutreffend erwiesen hatten, wurde sein Grundgedanke doch von Traube und Anderen wieder aufgenommen. Die Hydrattheorie nimmt an, dass jedes Molekül vom Rohrzucker und ebenso von

<sup>123</sup>) Traube, Ber. 24, 1321.

<sup>124</sup>) Eykman, Ber. 24, 1783.

<sup>125</sup>) Arrhenius, Ber. 24, 2255.

<sup>126</sup>) Traube, Ber. 24, 1853, 1859.

<sup>127</sup>) Traube, Ber. 28, 3519. Dagegen Arrhenius, Ber. 24, 224.

<sup>128</sup>) Roozeboom, Zeitschr. phys. Chem. 10, 477 (1892).

<sup>129</sup>) Rüdorff, Pogg. Ann. 114, 63. 116, 55. 145, 599 (1862—71).

<sup>130</sup>) de Coppel, Ann. chim. phys. (4) 28, 366. 25, 502. 26, 98.

<sup>131</sup>) Raoult, ebd. (6) 8, 291.

allen Substanzen mit normaler Gefrierpunktsdepression je ein Molecül Wasser anlagert, von den Salzmolekülen aber der eine Theil nur ein, der andere zwei Moleküle. Die letzteren würden also die doppelte Anzahl von Wassermolekülen herausnehmen und so unseren dissocierten Molekülen entsprechend die doppelte Verminderung des Dampfdruckes verursachen. Zwischen den monohydratischen und den bihydratischen Molekülen würde ein gewisses Gleichgewicht bestehen, das sich mit zunehmender relativer Wassermenge zu Gunsten des Bihydrates verschieben würde. Das Bihydrat müsste die Elektricität leiten, das Monohydrat nicht, obgleich seine Moleküle kleiner und daher leichter beweglich sein sollten. Traube erklärt dies durch die Anziehungskraft des noch ungesättigten Monohydrates auf die Nachbarmoleküle.

Dieser Anschauungsweise sind aber — unter anderen — folgende schwerwiegende Bedenken entgegenzuhalten<sup>132)</sup>. Erstens würde es eine stöchiometrische Beziehung von verblüffender Allgemeinheit sein, dass alle Nichteletrolyten je ein Molecül Wasser anlagern, alle einwerthigen Salze in verdünnter Lösung zwei, alle zweierwerthigen Salze drei respective vier. Und dann: Wie steht es in den Fällen, wo Hydrate mit 6—12 H<sub>2</sub>O in der Lösung nachgewiesen sind? (Eisenchlorid, Roozeboom.) Dann ferner hat sich in allen bisher untersuchten Fällen der Überschuss der Wassermoleküle als gross genug erwiesen, um das Salz seiner jeweiligen Hydratirungstendenz entsprechend vollständig abzusättigen, so dass zwei Hydrate neben einander im Gleichgewichtszustande nie beobachtet worden sind.

Zudem beruht die ganze Berechnung auf einem logischen Fehler. Ein Liter Wasser besteht aus 55,5 — sagen wir rund 56 — g Mol. H<sub>2</sub>O. Wird ein g Mol. einer Substanz gelöst, so sind von 57 in die Oberfläche gelangenden Molekülen nur 56 Wassermoleküle, der Dampfdruck wird also vermindert um  $\frac{1}{57}$  des Betrages — wie wir schon früher sahen (S. 535). Wenn die gelöste Substanz 1 g Mol. H<sub>2</sub>O addirt, so haben wir noch 56 Mol., von denen 55 H<sub>2</sub>O-Mol. Die Dampfdruckverminderung beträgt also  $\frac{1}{56}$ . Werden zwei Mol. H<sub>2</sub>O addirt, wird die Depression ebenso  $\frac{1}{55}$ . Dies ist aber nicht der doppelte Betrag von  $\frac{1}{56}$ . Sollte letzterer Werth erreicht werden, so müssten 28 g Mol. H<sub>2</sub>O angelagert werden, und

zwar, da nicht nur 1 g Mol., sondern auch  $\frac{1}{1000}$  g Mol. die doppelte Depression zeigt, müssten die 28 g Mol. H<sub>2</sub>O stets gebunden werden von jeder, auch der geringsten aufgelösten Menge KCl, ja im Grenzfalle sogar von einem einzigen individuellen KCl-Molekülchen, das dann das respectable Volumen von 500 ccm erhielte und wohl mit blossem Auge sichtbar sein müsste.

Der Clausius'sche Einwand, dass der elektrische Strom erwiesenermaassen keine Arbeit zum Zerreissen der Moleküle leistet, würde ebenfalls zu erheben sein und Traube hat, diesem Einwurfe weichend, auch schon zugegeben<sup>133)</sup>, dass die Bihydrate nur „labil“ sein können, das heisst aus ganz lose verbundenen Ionen bestehen müssen. Die Überführungserscheinungen und die Thatsache der sich zwischen verschiedenen concentrirten Lösungen ausbildenden elektrischen Spannungen (vgl. später) bleiben aber für die Traube'sche Hydrattheorie unüberwindliche Schwierigkeiten.

Eine etwas abweichende Hydrattheorie vertritt Pickering<sup>134)</sup>. Nach seiner Ansicht soll das NaCl dadurch den Depressionswerth zweier Moleküle erhalten, dass es sich umsetzt NaCl + H<sub>2</sub>O = NaOH + HCl. Wie wäre dann aber zu erklären, dass NaOH + HCl sich erst unter Wärmeentwicklung und Volumenvermehrung neutralisiren?

Neben diesen Hydrattheorien hat die Associationstheorie eine gewisse Rolle gespielt. Holland Crompton<sup>135)</sup> und Armstrong<sup>136)</sup> nehmen derselben zufolge an, dass Rohrzucker und die Salze sämmtlich als Doppelmoleküle im Wasser gelöst, die Salzmoleküle aber im Gegensatz zu denen der Nichteletrolyte theilweise in Einzelmoleküle zerfallen sind, welche letztere die Elektricität zu leiten vermögen. Diese Hypothese scheitert aber vor Allem daran, dass die normale Depression des Gefrierpunktes thermodynamisch berechnet werden kann, und dass dieser normale Werth dem Rohrzucker entspricht, statt seines von der Associationshypothese geforderten halben Betrages.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass E. Wiedemann<sup>137)</sup> die Anomalie der Salze durch die eigenartige Constitution des Wassers, das bekanntlich aus einfachen Molekülen und Doppelmolekülen

<sup>132)</sup> Traube, Wied. Ann. **62**, 490. Ber. **31**, 154.

<sup>133)</sup> Pickering, Ref. Zeitschr. phys. Chem. **7**, 378.

<sup>135)</sup> Holland Crompton, Chem. Soc. Journ. **71**, 925. Proc. Chem. Soc. **184**, 225. Ber. **30**, 3720.

<sup>136)</sup> Armstrong, Chem. Soc. Journ. **58**, 116.

<sup>137)</sup> Wiedemann, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 241.

(sog. Eismolekülen) besteht, erklären wollte. Die Salze sollten dissociirend auf die letzteren wirken und dadurch die typischen Erscheinungen hervorrufen. Planck<sup>138)</sup> und Ostwald<sup>139)</sup> gelang es aber leicht, die Unhaltbarkeit auch dieser Hypothese zu erweisen, da hier die Moleculardepression den doppelten Betrag des beobachteten Werthes haben müsste.

Die von der Dissociationstheorie auf den Ionen angenommene elektrische Ladung hat viel zu Einwendungen Anlass gegeben. Wird ein g Mol. KCl im Liter Wasser gelöst, und ist dies zu 75 Proc. dissociirt, so betragen die elektrischen Ladungen der Ionen 96540 . 0,75 Coulomb. Da wir die Spannung der Elektricität auf den Ionen nach einer Berechnung von Lodge<sup>140)</sup> zu 2—10 Volt, im Mittel also zu 6 Volt annehmen können, würde die aufgespeicherte elektrische Energie den Betrag von etwa 45000 mkg repräsentiren. Dass eine solche colossale Energiemenge keine Wirkungen nach aussen hin ausübt, erscheint auf den ersten Anblick hin unbegreiflich, es wird aber verständlich, wenn man bedenkt, dass die entgegengesetzten Ladungen der Ionen sich gerade in ihren Wirkungen nach aussen compensiren.

Wenn die Ionen frei beweglich und zu gleichen Theilen elektrisch entgegengesetzt geladen sind, so müsste es möglich sein, eine räumliche Trennung derselben durch elektrostatische Einflüsse von aussen zu bewirken. Dieser Versuch ist denn auch tatsächlich von Ostwald und Nernst mit Erfolg angestellt worden<sup>141)</sup>.

Da die Ionen im Wasser mit verschiedenen grossen Reibungswiderständen wandern, die  $H^+$ -Ionen z. B. 5 mal so schnell wie die  $Cl^-$ -Ionen, so muss bei der Einwanderung von Salzsäure in übergeschichtetes reines Wasser eine Trennung in dem Sinne erfolgen, dass die Wasserstoffionen voraneilen, ein Überschuss von Chlorionen in der Salzsäure zurückbleibt. Hierdurch muss das elektrostatische Gleichgewicht gestört werden, d. h. es muss sich eine elektrische Spannungsdifferenz ausbilden. Das Auftreten solcher Potentialunterschiede in Concentrationsketten ist schon lange bekannt<sup>142)</sup>, auch hatte Helm-

<sup>138)</sup> Planck, Wied. Ann. **34**, 139. Zeitschr. phys. Chem. **2**, 343.

<sup>139)</sup> Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 243.

<sup>140)</sup> Lodge, Rep. Brit. Ass. 1885, 22.

<sup>141)</sup> Ostwald u. Nernst, Zeitschr. phys. Chem. **3**, 120.

<sup>142)</sup> Nobili, Ann. chim. phys. **38**, 239, 1828. Du Bois-Reymond, Reichtert's Archiv 1867, 453. Worm Müller, Pogg. Ann. **140**, 114.

holtz<sup>143)</sup> deren Grösse schon aus rein thermodynamischen Gesichtspunkten zu berechnen gelehrt. Nernst<sup>144)</sup> wendete die Dissociationstheorie auf den vorliegenden Fall an und stellte eine Formel auf, welche als eine der wichtigsten Grundlagen der heutigen Elektrochemie bezeichnet werden muss. Hier nach ist die Potentialdifferenz (bei 18°)

$$P_1 - P_2 = \frac{u - v}{u + v} 0,0577 \log \frac{c_1}{c_2} \text{ Volt,}$$

wo  $u$  und  $v$  die Wanderungsgeschwindigkeiten des Kation und des Anion,  $c_1$  und  $c_2$  die Concentration der beiden Lösungen desselben Elektrolyten sind. Die berechneten Spannungsunterschiede stimmen mit den beobachteten vorzüglich überein, wie folgende Zahlen beweisen:

	$c_1$	$c_2$	$P_1 - P_2$ Ber.	$P_1 - P_2$ Beob.
HCl	0,105	0,0180	0,0717	0,0710
KCl	0,125	0,0125	0,0542	0,0532
NaOH	0,235	0,030	0,0183	0,0178

Eine weitere Anwendung derselben Gesichtspunkte kann man in der Weise machen, dass man die Vertheilung der Ionen eines Metalls zwischen der Metallelektrode und der Lösung eines Metallsalzes in Rücksicht zieht. Je grösser der Unterschied beider Concentrationen ausfällt, desto grösser wird die elektromotorische Kraft sein, für welche Nernst die Formel gibt:

$$\epsilon = \frac{0,0577}{n} \log \frac{c}{C},$$

wo  $n$  die Werthigkeit des Metallions,  $c$  die Concentration der Ionen in der Lösung und  $C$  im festen Metall — also eine für das betr. Metall constante Grösse — bedeutet. Die Ausbildung der Potentialdifferenz hat man sich in der Weise zu denken, dass beim Nickel z. B. eine geringe Menge Metall als positiv geladene Nickelionen in Lösung geht, während die Elektrode mit der entsprechenden negativen Ladung behaftet zurückbleibt. Ist die Menge der Nickelionen in der Lösung aber so gross, dass die „Lösungstension  $C'$  des Metalls nicht mehr überwiegt, so schlagen sich im Gegentheil Ni-Ionen auf der Elektrode nieder und diese wird positiv geladen. Je nach dem Werthe der Lösungstension  $C$  wird also die Metallelektrode negativ oder positiv gegen eine normale Lösung ihrer Ionen sein. Die folgende Tabelle enthält einige von Wils more<sup>145)</sup> gemessene Potentiale (mit dem Ladungsvorzeichen der Metalle):

<sup>143)</sup> Helmholtz, Wied. Ann. **3**, 201.

<sup>144)</sup> Nernst, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 613. **4**, 124. Wied. Ann. **45**, 360; s. auch Planck, ebd. **39**, 161. **40**, 561.

<sup>145)</sup> Wils more, Zeitschr. phys. Chem. **36**, 91.

K (— 2,92)	Mn — 0,798	Pb + 0,129
Na (— 2,54)	Zn — 0,493	Cu + 0,606
Ca (— 2,28)	Fe — 0,063	Hg + 1,027
Al — 0,999	Ni + 0,049	Ag + 1,048

Wird durch Compression die Metallconcentration in der Elektrode vermehrt, so wird dieselbe negativer gegen die Lösung (Barus), wird die Concentration der Ionen in der Lösung vergrössert, so wird die Elektrode positiver.

Für eine Silberelektrode in normaler Lösung der Silberionen ist:

$$\epsilon_1 = 0,0577 \log \frac{1}{C} = 1,048 \text{ Volt.}$$

Wenn die Lösung nur 0,1 normal ist, so wird

$$\begin{aligned} \epsilon_{0,1} &= 0,0577 \log \frac{0,1}{C} \\ &= 0,0577 \log 0,1 + 0,0577 \log \frac{1}{C} \\ &= -0,0577 + 1,048 = 0,9903 \text{ Volt.} \end{aligned}$$

ebenso für eine 0,01 normale Lösung

$$= 0,9326 \text{ Volt.}$$

Tauchen wir demnach zwei Silberelektroden in 0,1 und 0,01 normale Lösungen von  $\text{AgNO}_3$  und setzen wir letztere durch einen Heber in Verbindung, so wird ein galvanischer Strom in Folge des verschiedenen Potentials der Elektroden gegen die Flüssigkeiten entstehen. Zu berücksichtigen ist noch die an der Grenze beider Silbernitratlösungen auftretende Potentialdifferenz, die wir nach der obigen Formel berechnen können:

$$\begin{aligned} n &= \frac{u - v}{u + v} 0,0577 \log \frac{c_1}{c_2} \\ &= \frac{51,9 - 56,8}{51,9 + 56,8} 0,0577 \log \frac{0,01}{0,1} = 0,0026 \text{ Volt.} \end{aligned}$$

Die gesammte elektromotorische Kraft der Kette beträgt dann

$$0,9903 + 0,0026 - 0,9326 = 0,0603 \text{ Volt.}$$

Experimentell gefunden wurde von Nernst 0,055 Volt. Die Abweichung erklärt sich daraus, dass wir mit normalen  $\text{AgNO}_3$ -Lösungen anstatt mit Lösungen gerechnet haben,

die bezüglich der  $\text{Ag}^+$ -Ionen normal sind.

Combiniren wir in ähnlicher Weise eine Zinkelektrode in norm.  $\text{ZnSO}_4$  gegen eine Kupferelektrode in norm.  $\text{CuSO}_4$ , so wird — abgesehen von der Potentialdifferenz an der Grenze der Lösungen — die elektromotorische Kraft der Kette:

$$-0,493 - (+ 0,606) = -1,099 \text{ Volt}$$

Der Strom fliesst so, dass Zink sich auflöst, Kupfer sich niederschlägt. Wenn wir aber die Kupferionen (durch  $\text{KCl}$ -Zusatz) auf den Normalgehalt von  $10^{-40}$  bringen<sup>146</sup>), so wird

<sup>146</sup>) Ostwald beobachtete zwischen Cu und  $\text{CuSO}_4$  in  $\text{KCl}$ -Lösung 1,47 Volt Spannungsdifferenz (Lehrb. II, 1, S. 883). Selbst wenn Kupfer in  $\text{KCl}$

die E.K.

$= -0,493 - (0,606 - 1,154) = + 0,055 \text{ Volt,}$   
d. h. sie kehrt ihre Richtung um (Hittorf)<sup>147</sup>.

Andererseits können die elektromotorischen Kräfte solcher Concentrationsketten uns die Messung unendlich kleiner Ionenconcentrationen ermöglichen, an deren Bestimmung sonst nicht zu denken wäre<sup>148</sup>). Auch über die Natur der Elektroden aus Metallgemischen (Legirung oder chemische Verbindung) können so interessante Schlüsse gezogen werden<sup>149</sup>), auf die aber hier nicht näher eingegangen werden kann.

Der Einwand, welcher der Dissociations-theorie wohl am häufigsten gemacht zu werden pflegt, ist folgender: Wenn das  $\text{KCl}$  in wässriger Lösung in K und Cl zerfällt, warum zersetzt das Kalium nicht das Wasser und warum entweicht das Chlor nicht gasförmig? Hierauf ist zu entgegnen, dass ein  $\text{Cl}^-$ -Ion eben kein Cl-Atom ist; sondern ein solches mit elektrischer Ladung, deren Entfernung durch die Arbeitsleistung eines galvanischen Stromes es erst zum Cl-Atom macht. Und die elektrische Ladung ändert die Eigenschaften des Atoms in sehr wesentlicher Weise, das Cu-Atom ist roth,

das Cu-Ion blau, das Fe-Atom grau, das

Fe-Ion grün, das Fe-Ion gelb. Das  $\text{MnO}_4^-$

Ion ist grün in den Manganaten, das  $\text{MnO}_4^-$ -Ion der Permanganate dagegen roth. Ein

K-Ion hat eben nicht die Fähigkeit, das

Wasser ebenso zu zersetzen wie ein K-Atom.

Ein anderer mit dem vorigen verwandter Einwand ist die Frage nach dem Ursprung der für Spaltung des Moleküls erforderlichen Energie, also auch der Rückerstattung der Verbindungswärme. Wenn  $\text{H} + \text{Cl}$  sich zu  $\text{HCl}$  vereinigen, werden 22000 Cal. frei und dieser Energiebetrag (9362 mkg) muss geliefert werden, wenn die Reaction rückgängig gemacht werden soll. Der Wasserstoff und das Chlor sind also im verbundenen Zustand energetisch minderwertiger als im freien. Die Spaltung in Ionen hat einen weiteren Wärmeverlust zur Folge (etwa 3000 Cal.), so dass die Ionen energetisch noch eine Stufe tiefer stehen.

als einwertig anzusehen ist, wäre die Concentration der  $\text{Cu}^{+}$ -Ionen dann nur  $10^{-26}$  normal.

<sup>147</sup>) Hittorf, Zeitschr. phys. Chem. 10, 593.

<sup>148</sup>) z. B. Cl. Immerwahr, Zeitschr. anorg.

Chem. 24, 269. Zeitschr. Elektrochem. 7, 477, 625.

<sup>149</sup>) z. B. Herschkowitz, Zeitschr. phys.

Chem. 27, 122.

Die Spaltung geht vor sich, indem die Ionen sozusagen Energieschulden machen, deren Bezahlung durch Vernichtung der elektrischen Ladung bei der Elektrolyse erst erfolgt.

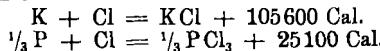
Das K-Ion besitzt also nicht mehr die Energie, das Wasser zu zersetzen.

Die Wärmetönung bei der Dissociation kann auf verschiedenen Wegen berechnet werden. Im Allgemeinen ist dieselbe positiv, d. h. es wird Wärme in Freiheit gesetzt, doch kommen auch negative Dissociationswärmen vor. So sind dieselben nach Arrhenius<sup>150)</sup> für

Essigsäure	— 28 Cal.
Propionsäure	183 -
Buttersäure	427 -
Fluorwasserstoff	3200 -

Die negative Wärmetönung besagt also, dass die Ionen in manchen Fällen energetisch wieder steigen, wenn sie aus den „verbundenen“ Atomen des Moleküls gebildet werden. Jedenfalls aber bleiben sie an Energiegehalt hinter den freien Atomen stets bedeutend zurück<sup>151)</sup>.

Um in den Ionenzustand überzugehen, muss ein freies Atom sich demnach eines gewissen Energiebetrages entledigen. Je mehr Energie das Atom beim Eintritt in eine chemische Verbindung verliert, desto näher wird es dem Ionenzustande gebracht und desto leichter wird ihm sozusagen der zweite Energieabfall gemacht. Hiernach ist es verständlich, dass gerade die chemisch „am festesten gebundenen“ Moleküle, d. h. die mit grösster Wärmetönung entstehenden am leichtesten elektrolytisch dissociirt werden. Das KCl ist stark dissociirt, das PCl<sub>3</sub> fast gar nicht, und es ist im Einklange hiermit:



Ein Einwand, den schon Berzelius gegen die Gültigkeit des Faraday'schen Gesetzes erhoben hatte und der damals (1843)

<sup>150)</sup> Zeitschr. phys. Chem. 4, 96.

<sup>151)</sup> Wenn z. B. Wasserstoff, also H<sub>2</sub> in wässriger Lösung in Ionen übergeht, beträgt die Wärmetönung nach Ostwald (Lehrbuch II, 1, S. 954)

H<sub>2</sub>aq = 2 H — 2.550 Cal. (also Wärmeaufnahme!). Die Verbindungswärme des H<sub>2</sub>-Mol. beträgt nach Wiedemann (Wied. Ann. 10, 233, 253, 18, 509) etwa: 2 H = H<sub>2</sub> + 126000 Cal., also, wenn wir von der jedenfalls geringen Differenz der Lösungswärmern des H<sub>2</sub> und der H-Atome absehen, bleibt:

Haq = Haq + 62450. Diese Berechnung setzt allerdings voraus, dass die Änderung der freien Energie hier den Wärmetönungen annähernd gleich gesetzt werden kann.

zu entschuldigen war, heute aber eine bedauerliche Unkenntnis der elementarsten physikalischen Thatsachen verräth, ist folgender<sup>152)</sup>. Jedes g-Äquivalent eines Elektrolyten, also 58,5 g NaCl, ebenso wie 74,5 g KCl sollen durch Zuführung der gleichen Elektricitätsmenge von 96540 Coulomb zersetzt werden, obgleich die Verbindungswärmen dieser Stoffe 105600 Cal. und 97600 Cal. betragen, also die „Verwandtschaftskräfte“ beider Moleküle verschiedene sind. Dieser Einwand kommt auf dasselbe hinaus, als wenn man sich wundern wollte, dass derselbe Stein verschiedene Wirkungen hat, je nach der Höhe seines Falles. Die elektrische Menge von 96540 Coulombs muss im Falle des KCl gegen eine Spannung von 4,61 Volt, im anderen Falle gegen 4,23 Volt zugeführt werden<sup>153)</sup>. Die elektrische Energiezufuhr ist also einmal 4,61 · 96540 Voltcoulomb, das andere Mal 4,23 · 96540 Voltcoulomb oder in Calorien umgerechnet beim KCl 106500 Cal., beim NaCl 97750 Cal., d. h. den verschiedenen „Verwandtschaftskräften“ nahezu entsprechend.

Dass die Arbeitsleistung des Stromes den Verbindungswärmen nicht genau gleich ist, röhrt daher, dass wir Änderungen der freien Energie, dort Änderungen der Gesamtenergie messen, die nicht identisch zu sein brauchen. So liefern einige Reaktionen folgende Zahlen<sup>154)</sup>:

Umwandlung von PbCl<sub>4</sub> in PbBr<sub>4</sub>:  
Wärmetönung + 3560 g Cal.

Änderung der freien Energie + 305 Cal.

Umwandlung von PbCl<sub>4</sub> in PbSO<sub>4</sub>:  
Wärmetönung — 2480 Cal.

Änderung der freien Energie + 2418 Cal.

Die galvanischen Elemente liefern aus diesem Grunde ganz andere Energiemengen — bald kleinere, bald auch grössere — als aus den Wärmetönungen des chemischen Umsatzes berechnet wird. Auch technisch-chemische Vorgänge können bei Berücksichtigung der allein für den Verlauf maassgebenden Änderungen der freien d. h. in Arbeit umsetzbaren Energie ein ganz anderes Bild bieten<sup>155)</sup>, als bei Berechnung des Verlaufs aus den Wärmetönungen nach dem sogenannten Berthelot'schen Prinzip der maximalen Wärmeentwicklung.

<sup>152)</sup> Dieser Einwand existiert nicht etwa nur in der Phantasie des Verf., sondern ist demselben vor nicht zu langer Zeit von einem sehr anerkannten Chemiker thatssächlich gemacht worden.

<sup>153)</sup> Wilsmore, Zeitschr. phys. Chem. 36, 91.

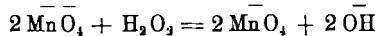
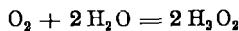
<sup>154)</sup> Klein, Zeitschr. phys. Chem. 36, 360.

<sup>155)</sup> Vgl. z. B. Bodländer u. Breull, Zeitschr. angew. Chem. 14, 381 u. 405.

Wenn ein Ion bereits seine elektrische Ladung trägt, so setzt die elektrostatische Abstossung gleichnamiger Elektricitätsmengen der Beladung mit einem zweiten Quantum einen gewissen Widerstand entgegen. Die

Abspaltung des zweiten H-Ions zweibasischer Säuren erfolgt daher weniger leicht als die des ersten. Die Ladungen scheinen übrigens an den Abspaltungsstellen localisiert zu sein, wenigstens spricht sehr dafür der Umstand, dass die zweite Dissociation bei der Fumarsäure weit leichter erfolgt, als bei der stereo-iso-meren Maleinsäure<sup>156)</sup>), wo die Spaltungsstellen sich räumlich näher sind.

Mehrwerthige, d. h. mit mehreren Elektricitätsquanten beladene Ionen haben aus dem gleichen Grunde durchweg die Neigung in solche geringerer Werthigkeit überzugehen. Werden in die Lösung eines Ferrosalzes zwei durch Draht verbundene Eisenelektroden eingetaucht und etwas (festes) Eisenchlorid in die Nähe der einen gebracht, so geben die Fe-Ionen da-selbst je eine Ladung ab und auf der anderen Seite geht Eisen als Fe-Ion dafür in Lösung<sup>157)</sup>. Die grünen Manganate z. B. ( $K_2MnO_4$ ) gehen leicht in die Permanganate ( $KMnO_4$ ) über, indem das  $MnO_4^-$ -Ion eine Ladung verliert<sup>158)</sup>), wohl indem dieselbe an den zutretenden Luftsauerstoff unter Bildung von  $OH^-$ -Ionen abgegeben wird.



Auf die elektrostatische Wirkung der Ionenladungen wird auch die sogenannte Elektrostriction des Wassers zurückgeführt, d. h. die Volumverminderung beim Auflösen eines Elektrolyten<sup>159)</sup>). Die Nicht-elektrolyten, wie Rohrzucker, lösen sich im Wasser (nahezu) ohne Contraction, das scheinbare Volumen der Elektrolyte in den Lösungen ist aber stets kleiner als das Volum, welches dieselben im geschmolzenen Zustande einnehmen, und zwar um so mehr, je grösser der Dissociationsgrad ist. Dass der Volumverlust in Wahrheit aber nicht den Salzen, sondern dem Wasser anzurechnen ist, geht daraus hervor, dass er manchmal sogar grösser ist, als das Volum des Salzes über-

<sup>156)</sup> Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. 9, 553.

<sup>157)</sup> Küster, Zeitschr. Elektrochem. 3, 383.

<sup>158)</sup> Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. 9, 553.

<sup>159)</sup> Nernst u. Drude, Zeitschr. phys. Chem.

haupt, so dass Wasser und Salz weniger Raum einnehmen, als das Wasser allein. Die folgende Tabelle giebt die scheinbaren Molecularvolumina einiger Stoffe in wässrigen Lösungen und im geschmolzenen Zustande ( $\varphi$ ) nach Messungen von Kohlrausch und Hallwachs<sup>160)</sup>).

Normal-Gehalt	Rohrzucker	NaCl	$\frac{1}{2}ZnSO_4$	$H_3PO_4$
0,00125	208,7	—	— 6,2	—
0,01	209,5	16,2	— 4,6	39,8
0,1	209,8	16,6	— 2,6	44,0
1	211,5	18,0	+ 0,9	46,6
3	215,9	19,8	+ 3,7	47,7
$\varphi$	215	27	23	52

Es ergiebt sich hieraus:

1. Das Volum des Rohrzuckers ist nahezu constant,
2. das Volum der Elektrolyten ist in Lösung kleiner als  $\varphi$ , um so mehr, je stärker die Dissociation ist.

Auffallender Weise ist die Grösse der Elektrostriction für die binären Elektrolyte (Typus  $KCl$ ) durchweg ziemlich die gleiche, sie beträgt nach Fanjung<sup>161)</sup> und Tammann<sup>162)</sup> etwa 10 ccm, wenn 1 g Mol. Salz im Liter Wasser gelöst wird. Diese Volumabnahme lässt auf eine Druckwirkung von 200—300 Atm. schliessen.

Die Volumabnahme erfolgt vielleicht in der Weise, dass die voluminöseren Eismoleküle (Röntgen<sup>163)</sup>, s. S. 587) in Einzelmoleküle zerfallen. Dass das Wasser zum Theil aus Polymeren ( $H_2O$ )<sub>4</sub> oder ( $H_2O$ )<sub>2</sub> besteht, ist sicher erwiesen (v. d. Waals<sup>164)</sup>, Ramsay und Shields<sup>165)</sup>, Ramsay und Aston<sup>166)</sup>, wie gross der Polymerisationsgrad anzusetzen ist, ist freilich noch nicht bekannt, van Laar<sup>167)</sup> nimmt ihn zu 80 Prozent, Witt<sup>168)</sup> zu 50 Prozent bei gewöhnlicher Temperatur an. Die Eismoleküle nehmen pro g Mol. 8,44 ccm mehr Raum ein, als die daraus entstehenden Wassermoleküle, die ersteren werden also durch einen äusseren Druck zerspalten. Dies erklärt, dass die innere Reibung des Wassers bei zunehmendem Drucke kleiner wird (Cohen)<sup>169)</sup>.

<sup>160)</sup> Kohlrausch u. Hallwachs, Wied. Ann. 50, 119. 58, 14. 56, 185. Gött. Nachr. 1893, 350.

<sup>161)</sup> Fanjung, Zeitschr. phys. Chem. 14, 673.

<sup>162)</sup> Tammann, ebd. 16, 139.

<sup>163)</sup> Röntgen, Wied. Ann. 45, 91.

<sup>164)</sup> v. d. Waals, Zeitschr. phys. Chem. 13, 713.

<sup>165)</sup> Ramsay u. Shields, ebd. 12, 433. 15, 106.

<sup>166)</sup> Ramsay u. Aston, ebd. 15, 98.

<sup>167)</sup> van Laar, ebd. 31, 1.

<sup>168)</sup> Witt, Ofvers. Förhdlg. Svensk. Akad. 1900, 63.

<sup>169)</sup> Cohen, Wied. Ann. 45, 666.

Das Eis hat die Dielektrizitätskonstante 2,3 (Abegg<sup>170</sup>), das Wasser die D. E. 80. Wenn der vermutete Zusammenhang zwischen dieser Constanten und der Ionenzahl besteht, so würde die abnorme Zunahme des Dissociationsgrades mit der Temperatur beim Wasser ihre Erklärung in dem Zerfall der Eismoleküle bei höheren Temperaturen finden.

Vieelleicht ist aber die Volumverminderung auch nicht als Folge der elektrostatischen Wirkung der Ionenladungen anzusehen, sondern als Folge einer Wasseranlagerung an die Ionen. Werden dadurch Wassermoleküle gebunden, so wird das Gleichgewicht mit den Eismolekülen gestört und ein Zerfall der letzteren müsste eintreten.

Dass die Ionen Wassermoleküle anlagern, ist aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich. Ostwald macht darauf aufmerksam, dass die Farbe der Ionen in den krystallwasserhaltigen Salzen wiederzukehren pflegt. Auch Ciamician<sup>171</sup>), van der Waals<sup>172</sup> und van Laar<sup>173</sup>) kommen auf Grund anderer theoretischer Gesichtspunkte zum gleichen Resultat. Euler<sup>174</sup>) weist darauf hin, dass die Beweglichkeit diffundirender Moleküle ganz allgemein dem Bunsen'schen Gesetze gehorcht, wonach die Diffusionskonstante der Wurzel aus dem Molekulargewicht umgekehrt proportional ist. Dies bestätigen auch für die Halogenmoleküle Versuche von Hüfner<sup>175</sup>) und von ihm selbst. Er giebt folgende Tabelle, welche dies erkennen lässt.

	Lösungen	Diff.-Const.	$\sqrt{\text{Mol.-Gew.}}$	$\text{D} \sqrt{\text{M}}$
Cl <sub>2</sub>	Wasser	1,22	8,4	10,2
Br <sub>2</sub>		0,8	12,6	10,1
J <sub>2</sub>		(0,5)	16	(8)
Br <sub>2</sub>	Benzol	1,75	12,6	22,1
J <sub>2</sub>		1,41	16	22,6
Br <sub>2</sub>	Schwefelkohlenst.	3,11	12,6	39,2
J <sub>2</sub>		2,55	16	40,8

Angesichts dieser Thatsache ist es nun überraschend, dass die Ionen der 3 Halogene im Wasser nahezu mit gleicher Geschwindigkeit wandern. Die Erklärung, dass durch Anlagerung von Wasser die Unterschiede in den Molekulargewichten und damit in der Diffusionsfähigkeit verschwunden werden, liegt nahe (Hüfner, Euler).

Auch eine Bemerkung von Carrara<sup>176</sup>) lässt auf die Hydratisierung schliessen. Im

<sup>170</sup>) Abegg, ebd. 65, 231.

<sup>171</sup>) Ciamician, Zeitschr. phys. Chem. 6, 403.

<sup>172</sup>) v. d. Waals, ebd. 8, 215.

<sup>173</sup>) van Laar, ebd. 10, 242.

<sup>174</sup>) Euler, ebd. 25, 536. Wied. Ann. 63, 273.

<sup>175</sup>) Hüfner, Wied. Ann. 60, 134.

<sup>176</sup>) Carrara, Gazz. chim. 26, 1, 119.

Wasser besitzen die Ionen H und OH ganz aussergewöhnlich grosse Beweglichkeiten, vermutlich weil sie allein kein Hydratwasser anlagern. Dieser Unterschied muss im Methylalkohol z. B. verschwinden und thatsächlich geht dies aus den Messungen von Carrara

hervor. Hier scheinen auch H und OH sich mit Alkoholmolekülen zu verbinden, denn wie im Wasser findet eine Elektrostriction statt<sup>177</sup>). Die Wanderungsgeschwindigkeiten betragen:

Ionen	Wasser	Alkohol	Ionen	Wasser	Alkohol
K	70,6	46,1	Cl	70,2	49,5
Na	49,2	37,3	Br	73	50,2
NH <sub>4</sub>	70,4	46,8	J	72	52,4
H	325	85,5	OH	170	32

#### V. Anwendungen der Dissociationstheorie.

Sehr berechtigt ist die Frage: Inwiefern hat die Dissociationshypothese unsere Kenntnisse über die Natur der Lösungen und die sich darin abspielenden Vorgänge erweitert? Wieso leistet sie mehr als die ältere Anschauung, nach welcher so lange die Moleküle als nicht zerfallen angesehen wurden?

Zunächst ist da hervorzuheben, dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Moleküle in einer Lösung in ganz neuem Lichte erscheinen, wenn wir sie mit Arrhenius<sup>178</sup>) als Summe der den freien Ionen zukommenden Eigenschaften auffassen. Die Chlorverbindungen BrCl, SCl<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl zeigen in ihrem Verhalten recht erhebliche Differenzen, warum ist nicht der gleiche Unterschied zwischen KCl, BaCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl vorhanden, die z. B. sämmtlich durch AgNO<sub>3</sub> gefällt werden? Eine Erklärung giebt uns die Dissociationstheorie, die auf Grund der elektrischen Leitfähigkeiten bei den Chloriden der ersten Gruppe keine Cl-Ionen annimmt, wohl aber bei den Salzen der zweiten, und die Fällbarkeit durch AgNO<sub>3</sub> ist eben eine Eigenschaft nur der Chlorionen, nicht des Chlors im Allgemeinen.

Die blaue Farbe der CuSO<sub>4</sub>-Lösungen ist eine Eigenschaft der Cu-Ionen, sie tritt daher überall auf, wo Cu-Ionen vorhanden sind, so im Nitrat, Acetat u. s. w. Im complexen Salze des CuCy<sub>2</sub> mit KCy sind keine (oder nur verschwindend wenige) Kupferionen vor-

<sup>177</sup>) Carrara u. Levi, ebd. 30, 2, 197.

<sup>178</sup>) Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. 1, 631. Ähnliche Gedanken hat übrigens auf Grund der experimentellen Erfahrung schon Gladstone, Phil. Mag. 14, 418, ausgesprochen.

handen, das Kupfer ist im Anion  $\text{Cu}(\text{Cy}_4^-)$  enthalten, wie durch die Überführungserscheinungen von Hittorf erwiesen wurde. Wir haben daher auch keine blaue Färbung. Das  $\text{CuCl}_2$  ist in concentrirter Lösung wenig dissociirt und darum tritt bei ihm die gelbgrüne Farbe des  $\text{CuCl}_2$ -Moleküls hervor. Wenn wir die Lösung verdünnen, nimmt sie in Folge der vergrösserten Dissociation genau die blaue Färbung einer entsprechenden  $\text{CuSO}_4$ -Lösung an. Machen wir die Dissociation hier wieder rückgängig durch Erwärmung oder Zusatz eines beliebigen anderen, viele Chlorionen enthaltenden Elektrolyten (was später seine Erklärung finden wird), so schlägt die Farbe nach gelbgrün hin um. In Lösungsmitteln von geringer dissociirender Kraft sind die Moleküle nicht zerfallen, die Färbung der  $\text{CuCl}_2$ -Lösung ist daher gelb in Urethan, gelbgrün in Aceton, hellgrün in Alkohol (Ley)<sup>179)</sup>.

Ganz analog verhält sich z. B.  $\text{CoCl}_2$ , dessen Ionen rot, dessen Moleküle blau gefärbt sind. Die verdünnte Lösung ist rosa (wie die des  $\text{CoSO}_4$ ), die concentrirte oder erwärmte blau, ebenso die Auflösung in Alkohol. Die Färbung der bekannten Wetterbilder beruht dagegen auf der Bildung oder Zersetzung des rothen Hydrates  $\text{CoCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  in das blaue anhydrische Chlorid  $\text{CoCl}_2$ .

Dass in allen verdünnten Lösungen des selben farbigen Ions (z. B. des  $\text{MnO}_4^-$ ) ganz identisch dieselbe Färbung gefunden wird, gleichviel, welche Ionen daneben noch vorhanden sind, ist von Ostwald<sup>180)</sup> durch spectrographische Messungen erwiesen. Und dass die neben dem  $\text{MnO}_4^-$  in den Permanaganaten enthaltenen Kationen so absolut gar keinen Einfluss auf die Lage der Absorptionsstreifen ausüben, ist im Hinblick auf die sonst so erhebliche Einwirkung der Nebengruppen auf die Chromophorgruppe nur durch vollständige räumliche Unabhängigkeit zu erklären.

Die Absorption kann auch im Ultraviolet liegen, d. h. für unser Auge unmerklich sein. So fand Soret<sup>181)</sup> bei sämmtlichen Nitraten eine Absorption zwischen den Linien  $\text{Cd}_{13}$  bis  $\text{Cd}_{18}$ , die für ihn auffallender, für uns ganz natürlicher Weise bei den Estern der Salpetersäure fehlte, da sie eben den  $\text{NO}_3^-$ -Ionen zugehört und die Ester Nichtleiter sind.

Eine recht interessante Probe auf das Exempel konnte Ostwald<sup>182)</sup> anstellen. Die

Lösung des  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (also das  $\text{CrO}_4^-$ -Ion) sieht gelb aus, die des  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (also das  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ -Ion) aber orangefarben. Nun hat die Lösung der Chromsäure  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  dieselbe Farbe wie das  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , nicht, wie eigentlich zu erwarten wäre, wie das  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Thatsächlich bilden sich aber in der Lösung  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ -Ionen, wie Ostwald durch kryoskopische Messungen nachwies.

Wenn die Dissociation nicht vollständig ist, so kommen neben den Eigenschaften der Ionen auch die der unzersetzten Moleküle zur Geltung und eine völlige Additivität der Eigenschaften, d. h. genaue Vorausberechnung aus den schon bekannten Eigenschaften der Ionen ist nur in verdünnten Lösungen möglich. Hier aber hat sich das Prinzip der Additivität überall glänzend bewährt, so z. B. für das optische Drehungsvermögen, das Brechungsvermögen, die Dichte, Wärmeausdehnung der Lösungen u. s. w.

Für die chemische Praxis wichtiger als die Additivität der physikalischen ist diejenige der chemischen Eigenschaften. So kann man mit Unfehlbarkeit voraussagen, dass jede Lösung, die  $\text{Cl}^-$ -Ionen enthält, mit  $\text{AgNO}_3^-$ , oder richtiger mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen eine Fällung von Chlorsilber giebt. Diese Fällung ist aber an die Bedingung der Anwesenheit von Chlorionen gebunden, sie tritt daher nur auf in den Lösungen solcher Chloride, die dissociirt sind, d. h. den galvanischen Strom leiten. In einer alkoholischen Lösung von Isopropylbromid, die noch einige  $\text{Cl}^-$ -Ionen enthält, tritt eine Trübung ein, in der Lösung von Äthylbromid ist diese sehr schwach, in Brombenzollösung gar nicht vorhanden, ganz im Einklange mit der Abstufung des Leitvermögens (Noyes und Blanchard)<sup>183)</sup>.

Dieser schon von Hittorf<sup>184)</sup> energisch betonte Zusammenhang zwischen der Zersetzungsfähigkeit und der galvanischen Leitfähigkeit tritt ganz besonders bei den Säuren und Basen hervor, da deren Dissociationsgrade mehr als die der Salze schwanken. Bei den Säuren ist die Anzahl der Wasserstoffionen der Maassstab für ihre Stärke. Salzsäure leitet in Chloroformlösung fast gar nicht, sie entwickelt deshalb mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder mit  $\text{NaHCO}_3$  hier auch keine Kohlensäure. Bei Zusatz von Wasser oder Alkohol tritt aber lebhafte Reaction ein.

<sup>179)</sup> Ley, Zeitschr. phys. Chem. **22**, 77.

<sup>180)</sup> Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. **9**, 579; s. auch Ewan, Phil. Mag. (5) **33**, 317.

<sup>181)</sup> Soret, Compt. Rend. **86**, 710.

<sup>182)</sup> Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 78.

<sup>183)</sup> Noyes u. Blanchard, Journ. Am. Chem. Soc. **22**, 726. Zeitschr. phys. Chem. **36**, 1.

<sup>184)</sup> Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 337. Wied. Ann. **4**, 380; später besonders Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. **8**, 596.

Diese Erscheinung ist ohne die Dissociationshypothese einfach unerklärlich.

Der Gedanke, die Acidität der Säuren aus dem Leitvermögen (L), der katalytischen Wirkung auf Methylacetat (M) und auf die Rohrzuckerinversion (R). Der Werth für HCl wurde überall = 100 gesetzt und als Maassstab angenommen:

	L.	M.	R.
HCl	100	100	100
HNO <sub>3</sub>	99,6	92	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65,1	73,9	73,2
(COOH) <sub>2</sub>	19,7	17,6	18,6
CH <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub>	3,10	2,87	3,08
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (OH)(COOH) <sub>2</sub>	1,66	1,63	1,73
CCl <sub>3</sub> COOH	62,3	68,2	75,4
CCl <sub>2</sub> HCOOH	25,3	23,0	27,1
CCl <sub>3</sub> HCOOH	4,90	4,30	4,84
CH <sub>3</sub> COOH	0,424	0,345	0,400

Die Tabelle zeigt keine vollständige Übereinstimmung in den 3 Spalten, was wohl auf Versuchsfehler oder specifische Einflüsse der Anionen zurückzuführen ist. Das Grundgesetz des Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und Stärke der Säure tritt aber deutlich hervor, besonders bei der Reihe der Essigsäure und ihrer Chlorderivate.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass nicht die auch als Affinitätsconstanten bezeichneten Dissociationsconstanten K der Säuren, sondern annähernd (wenn  $\alpha$  klein ist) ihre Quadratwurzeln für die Stärke der Säure maassgebend sind (vgl. S. 564). Die Unkenntnis dieser Thatsache hat schon einmal grosses Unheil angerichtet<sup>186)</sup>.

Ausdrücklich sei noch hervorgehoben, dass wir nur von den Umsetzungen gesprochen haben, die sich zwischen den Ionen abspielen. Nicht von den Anhängern der Dissociationstheorie wird behauptet, sondern von den Gegnern der Theorie wird den ersteren aus mangelhafter Kenntniss der Thatsachen die Behauptung untergeschoben, dass alle Reactionen sich nur zwischen Ionen abspielen könnten. Die meisten Oxydationsvorgänge erfolgen durch Anlagerung der O<sub>2</sub>-Moleküle, ebenso ist z. B. die Anlagerung von HCl an ungesättigte organische Säuren keine Ionenreaction u. s. w. Im Allgemeinen

kann man Ionenreactionen überall da vermuthen, wo die Vorgänge sich momentan abspielen, die Reactionen der Moleküle verlaufen meist bedeutend langsamer. Natürlich schreiten auch Ionenreactionen dann nur langsam vorwärts, wenn sie von einer primären Bildung der Ionen aus zerfallenden Molekülen abhängig sind.

Wir haben schon gelegentlich die That-sache erwähnt, dass ein Elektrolyt durch die Gegenwart eines anderen in seinem Dissociationszustande beeinflusst wird. Um diese zuerst von Arrhenius<sup>187)</sup> studirte Erscheinung näher kennen zu lernen, erinnern wir uns an die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes in ihrer Anwendung auf den Dissociationsvorgang (s. S. 564)

$$K_1 c_0 = K_2 c_1 c_2,$$

wo  $c_0$  die Anzahl der nicht zerfallenen Moleküle,  $c_1$  und  $c_2$  die Concentrationen der beiden Ionenarten sind. Wenn ein einziger binärer Elektrolyt (z. B. KCl) zugegen ist, muss natürlich  $c_1 = c_2$  sein, d. h. es sind

genau ebensoviel K-Ionen wie Cl-Ionen in der Lösung. Wird zu der Lösung nunmehr NaCl gesetzt, so spaltet dieses auch Cl-Ionen

ab, sagen wir  $c_3$  neben  $c_2$  Na-Ionen. Für die Wiederbildung des KCl aus freien Ionen ist es nun aber ganz gleichgültig, ob mit dem K-Ion ein Cl-Ion zusammentrifft, das ursprünglich durch KCl oder durch NaCl in die Lösung kam, denn die Cl-Ionen sind in jedem Falle genau dieselben. Die zur Bildung von KCl-Molekülen zur Verfügung stehende Menge Cl-Ionen wird somit erheblich grösser, diese Reaction ereignet sich also häufiger und das Gleichgewicht wird zu Ungunsten der Dissociation des KCl verschoben. Die Dissociationsisotherme nimmt die Gestalt an:

$$K_1 c_0 = K_2 c_1 (c_2 + c_3),$$

wo  $c_0 c_1 c_2$  jetzt natürlich andere Werthe haben als früher, indem  $c_0$  grösser,  $c_1$  und  $c_3$  kleiner werden, die Constanten ihren Werth aber (sehr nahezu) behalten.

Die Dissociation des zweiten Elektrolyten, hier des NaCl, wird natürlich in entsprechender Weise durch die Gegenwart des KCl ebenfalls herabgesetzt. Aus unserer Darlegung ist es sofort verständlich, dass KCl in seinem Dissociationszustande beeinflusst wird 1. durch alle Elektrolyte, die Cl-Ionen enthalten (HCl, NaCl, CuCl<sub>2</sub>), 2. durch alle Kali-

<sup>185)</sup> Ostwald, Journ. pr. Chem. **30**, 39. **31**, 433. Zeitschr. phys. Chem. **3**, 170 u. 480.

<sup>186)</sup> Leillmann und Schliemann, Lieb. Ann. **270**, 208. Vgl. dazu Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. **10**, 670.

<sup>187)</sup> Arrhenius, Wied. Ann. **30**, 51. Zeitschr. phys. Chem. **2**, 284. **5**, 1.

salze ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ), die  $\text{K}^+$ -Ionen abspalten. Die Gegenwart anderer Salze aber z. B. des  $\text{NaNO}_3$  bleibt ohne Einfluss.

Der Betrag, um den die Dissociation zurückgeht, ist im allgemeinen Falle wegen der erforderlichen Berechnung der Rückwirkung auf den zweiten Elektrolyten nicht so ganz einfach zu berechnen. Sieht man aber von dieser Rückwirkung zunächst ab, so ergiebt sich unschwer eine Beziehung, welche erkennen lässt, dass die schwachen Elektrolyte durch Zusätze stets viel empfindlicher betroffen werden als die starken<sup>188)</sup>. Das Natriumacetat ist in normaler Lösung zu 53 Proc. dissociirt. Um die Dissociation auf die Hälfte herabzusetzen, müssen wir soviel  $\text{NaCl}$  zusetzen, dass die Lösung daran etwa doppelt normal wird. Die in normaler Lösung zu 0,4 Proc. zerfallene Essigsäure wird aber schon durch 0,006 norm.  $\text{HCl}$  auf die Hälfte der Dissociation zurückgedrängt.

Einige Anwendungen der Dissociationsbeeinflussung haben wir schon bei der Farbänderung des  $\text{CuCl}_2$  und des  $\text{CoCl}_2$  kennen gelernt. Die weitaus wichtigste Anwendung ist aber diejenige auf die Theorie der beim Titiren benutzten Indicatoren.

Die Lakmussäure ist eine schwache Säure, deren Moleküle roth, deren Anionen aber blau gefärbt sind. Im reinen Zustande ist sie schwach dissociirt und zeigt demnach eine mittlere Farbe als Effect der Zusammensetzung von Molekülen und Ionen. Setzen wir Wasserstoffionen, d. h. irgend eine nicht allzuschwache Säure zu, so geht die Dissociation zurück, die blauen Lakmusionen verschwinden. Die Kohlensäure ist zu schwach, um die Lakmussäure beeinflussen zu können, Lakmus ist also nicht als Indicator für sie brauchbar. Die Essigsäure lässt sich noch gut mit Lakmus titriren, setzen wir aber grosse Mengen Natriumacetat d. h.  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Ionen zu, welche die Essigsäure zurückdrängen, so wird auch hier der Farbenumschlag unscharf, weil zu wenig freie  $\text{H}^+$ -Ionen vorhanden sind, um die Lakmussäure erheblich zu beeinflussen.

Beim Zusatz eines Alkali, d. h. von  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$ , wird das entsprechende Alkalosalz der Lakmussäure gebildet. Da alle Salze, auch der schwächsten Säuren, stark zerfallen sind, erhalten wir sofort die blaue Farbe der Ionen.

Das Phenolphthalein ist eine weit schwächere Säure als die Lakmussäure, darum können die wenigen  $\text{H}^+$ -Ionen der freien Kohlensäure die Dissociation schon beeinflussen und die rothe Farbe der Ionen verschwinden lassen.

Methylorange ist hingegen eine ziemlich starke Säure, deren Moleküle roth, deren Ionen gelb sind. Hier sind nur starke Säuren wirksam, die Essigsäure ist schlecht zu titriren, besonders wenn schon eine grosse Menge der selben unter Bildung von Acetat abgesättigt wurde.

Die aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durch  $\text{HCl}$  freigemachte Kohlensäure muss aus dem gleichen Grunde mit Phenolphthalein und nicht mit Methylorange titriert werden.

Das Cyanin ist ein basischer Indicator, wo die Moleküle blau, die Ionen farblos sind. Hier gilt — mutatis mutandis — ganz genau das bei den sauren Indicatoren Gesagte.

Einige weitere in Frage kommende Gesichtspunkte werden wir späterhin bei der Theorie der Hydrolyse noch kennen lernen. Hier soll nur noch darauf hingewiesen werden, dass die zwei- und mehrbasischen

<sup>+</sup>Säuren ihre zweiten und weiteren  $\text{H}^+$ -Ionen weniger leicht abspalten als die ersten. Sie sind also verschieden starke Säuren für die einzelnen Affinitäten. Aus diesem Grunde ist  $\text{H}_2\text{CO}_3$  mit Lakmus und Methylorange gar nicht, mit Phenolphthalein nur als einbasische Säure zu titriren, die Phosphorsäure verhält sich gegen Methylorange als einwertige, gegen Phenolphthalein aber als zweiwertige Säure u. s. w.

Eine weitere analytisch wichtige Anwendung der Dissociationsbeeinflussung ist die Erscheinung der Löslichkeitserniedrigung der Elektrolyte durch gleichionige Zusätze, auf die zuerst von Nernst<sup>189)</sup> hingewiesen wurde. Eine Lösung ist dann gesättigt, wenn sie mit dem festen Salze im Gleichgewicht steht, d. h. ebensoviele Salzmoleküle in Lösung gehen, wie in derselben Zeit wieder ausfallen. Die gesättigte Salzlösung hat einen bestimmten Dissociationsgrad, enthält also eine ganz genau definierte Concentration  $c_0$  an nichtgespaltenen Molekülen. Diese ist durch die Isotherme  $c_0 = \frac{K_2}{K_1} c_1 c_2$  zwar nicht mit der Zahl der Ionen, aber mit dem Product  $c_1 c_2$  verbunden. Es muss also dieses Product in der gesättigten Lösung ebenfalls einen

<sup>188)</sup> Vgl. bes. Hoitsema, Zeitschr. phys. Chem. **20**, 272.

<sup>189)</sup> Nernst, Zeitschr. phys. Chem. **4**, 372. Vgl. besd. auch Noyes, ebd. **6**, 241. **9**, 603. **26**, 152 und Behrend, ebd. **15**, 183.

constanten Werth haben. Dieser Werth kann nicht überschritten werden, d. h. ver suchen wir das Product zu vergrössern, so fällt ein entsprechender Anteil des Salzes aus.

Wenn wir in eine gesättigte Lösung von  $\text{NaCl}$  sehr concentrirte Salzsäure bringen, wird die Anzahl der Chlorionen vermehrt.

Das Product  $\text{Na}^+$ -Ionen  $\times$   $\text{Cl}^-$ -Ionen würde also den bisherigen Werth überschreiten. Dies ist nicht möglich, also fällt soviel  $\text{NaCl}$  aus, bis das Ionenproduct durch Ver-

minderung der  $\text{Na}^+$ -Ionen und  $\text{Cl}^-$ -Ionen wieder seinen alten Werth erlangt. Recht gute Beispiele sind noch die Ausfällungen von  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{KClO}_3$  durch  $\text{KCl}$  aus ihren gesättigten Lösungen, wo das  $\text{KCl}$  einmal als Chlorid, das and're Mal als Kaliumsalz in Wirksamkeit tritt.  $\text{KNO}_3$  ist das erste Mal,  $\text{NaCl}$  das zweite Mal wirkungslos.

Die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{KCl}$  illustriren folgende Versuche von Touren<sup>190</sup>), welche die Löslichkeiten von  $\text{KNO}_3$  bei wachsendem  $\text{KCl}$ -Zusatz und umgekehrt in Normalgehalten angeben.

$\text{KCl}$	$\text{KNO}_3$	$\text{KNO}_3$	$\text{KCl}$
0	3,217	0	4,18
0,66	2,853	0,318	4,07
1,35	2,510	0,902	3,93
3,04	1,946	1,805	3,70

Von besonderer Wichtigkeit ist diese Erscheinung bei den Salzen, die nur sehr wenig löslich sind und deshalb zur Ausfällung gewisser Ionen benutzt werden, wie z. B.  $\text{AgCl}$  für Silberionen und Chlorionen. Das  $\text{AgCl}$  hat immerhin noch eine merkbare Löslichkeit; seine gesättigte Lösung ist etwa 0,00001 normal. Um die Ausfällung vollständiger zu machen, setzt man einen Über-

schuss des Fällungsmittels — d. h.  $\text{Ag}^+$ -Ionen oder  $\text{Cl}^-$ -Ionen — hinzu. Nach Hoitsema<sup>191</sup>) genügt aber schon ein überschüssiger Gehalt der Lösung an  $\text{Cl}^-$ -Ionen von 0,001 Normalität, um die Löslichkeit des  $\text{AgCl}$  auf 0,0000001 herabzusetzen.

Die Bestimmung so geringfügiger Löslichkeiten ist natürlich auf dem gewöhnlichen Wege der analytischen Chemie, Abdampfen und Wägung des Rückstandes, nicht möglich. Wir erwähnten schon (S. 588), dass die Messung von elektrischen Potentialdifferenzen dazu benutzt werden kann. Einfacher und zuverlässiger ist jedoch die von Kohlrausch und Rose<sup>192</sup>) sowie von Holleman<sup>193</sup>) angege-

bene Methode der Leitfähigkeitsmessungen. Wenn wir annehmen, dass die Salze in solcher Verdünnung vollkommen dissociirt sind, wird die Leitfähigkeit direct ein Maass für die Salzconcentration ergeben. Die Leitfähigkeit, die einer äquivalent-normalen Lösung im Zustande volliger Dissociation zukommen würde — die  $\lambda_\infty$  (vgl. S. 561) — können wir aus den Factoren für die einzelnen Ionen berechnen. Wir haben so z. B. für  $\text{Ag}^+ = 55,7$ ,  $\text{Cl}^- = 65,9$  und für  $\text{AgCl} = 121,6$ . Eine gesättigte Lösung von  $\text{AgCl}$  besitzt nun das experimentell festgestellte Leitvermögen 0,00124, sie ist mithin  $\frac{0,00124}{121,6} = 0,00001$  normal oder enthält 0,00143 g  $\text{AgCl}$  im Liter.

Die folgende Tabelle gibt einige der wichtigsten Löslichkeiten schwerlöslicher Salze nach Messungen von Kohlrausch<sup>194</sup>) in Normalgehalten:

$\text{AgCl}$	0,000011	$\frac{1}{2} \text{PbBr}_3$	0,02
$\text{AgBr}$	0,000002	$\frac{1}{2} \text{PbJ}_2$	0,002
$\text{AgJ}$	0,000004	$\frac{1}{2} \text{Pb}(\text{JO}_4)_2$	0,00005
$\text{AgOH}$	0,001	$\frac{1}{3} \text{Pb}(\text{OH})_4$	0,0004
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{SO}_4$	0,020	$\frac{1}{2} \text{PbSO}_4$	0,00015
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{CrO}_4$	0,00008	$\frac{1}{2} \text{PbCrO}_4$	0,000006
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,00012	$\frac{1}{2} \text{PbC}_2\text{O}_4$	0,000006
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{CO}_3$	0,0001	$\frac{1}{2} \text{PbCO}_3$	0,00001
$\frac{1}{2} \text{PbCl}_3$	0,05		

Besonderes Interesse wird noch folgende Zusammenstellung einiger Löslichkeiten in Normalgehalten bieten.

$\frac{1}{2}$	Ba	Sr	Ca
$\text{SO}_4^{\frac{1}{2}}$	0,000010	0,000600	0,015000
$\text{C}_2\text{O}_4^{\frac{1}{2}}$	0,000330	0,000270	0,000045
$\text{CO}_3^{\frac{1}{2}}$	0,000110	0,000070	0,000130

Man wird also gut thun, das Baryum als Sulfat, das Strontium als Carbonat, das Calcium als Oxalat auszufällen.

Eine interessante Anwendung der Theorie der Dissociationsbeeinflussung gibt uns die Fällung der Metallsulfide mit Schwefelwasserstoff, d. h. mit  $\text{S}^-$ -Ionen. Die sehr unlöslichen Sulfide (Blei, Silber, Quecksilber) werden schon aus saurer Lösung gefällt, d. h. ihr Löslichkeitsproduct ist so gering, dass die in Folge der Dissociationsverminderung des  $\text{SH}_2$ , durch anwesende  $\text{H}^+$ -Ionen noch vorhandenen, äusserst wenigen  $\text{S}^-$ -Ionen genügen. Je mehr  $\text{S}^-$ -Ionen zugegen sind, d. h. je weniger die Lösung angesäuert ist, desto geringer wird der andere Factor des Ionenproducts, d. h. der Metallionen, desto vollständiger mithin die Fällung. Das  $\text{CuS}$  ist verhältnismässig leicht löslich, es fällt

<sup>190</sup> Touren, Compt. Rend. 130, 908.

<sup>191</sup> Hoitsema, Zeitschr. phys. Chem. 20, 272.

<sup>192</sup> Kohlrausch u. Rose, Zeitschr. phys. Chem. 12, 234.

<sup>193</sup> Holleman, ebd. 12, 125.

<sup>194</sup> Kohlrausch, Sitzber. Berl. Acad. 1897, 90. Auch in Kohlrausch u. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898.

darum aus stark saurer Lösung überhaupt nicht aus.

Noch löslicher ist das ZnS. Dieses wird nicht gefällt, wenn das SH<sub>2</sub> stark beeinflusst wird, also bei Gegenwart starker Säuren, wohl aber aus der Lösung der schwachen Essigsäure, zumal wenn ein Zusatz von Natriumacetat deren Wasserstoffionenmenge verringert. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim FeS. Aus essigsaurer Lösung fällt dieses nicht, wirft man aber festes Natriumacetat hinein, so entsteht sofort die bekannte schwarze Färbung<sup>195)</sup>.

Das MnS folgt als nächstlösliches. Hier genügt die Ionenconcentration selbst des unbeeinflussten SH<sub>2</sub> nicht mehr, wir müssen eine grössere Anzahl S-Ionen hineinbringen. Dies geschieht, wenn wir statt der freien Säure deren stärker dissociirtes Ammoniumsalz verwenden.

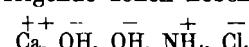
Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Fällung der Carbonate. Die freie Kohlensäure hat nur wenig Ionen, doch ist die Anzahl immerhin ausreichend, um PbCO<sub>3</sub> aus der Lösung des Bleiacetates zu fällen. Aus einer Lösung von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dagegen können wir mittels Einleiten eines CO<sub>2</sub>-Stromes kein PbCO<sub>3</sub> niederschlagen. Dieses hat folgenden Grund. In der Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-Lösung bleiben nach Ausfallen des PbCO<sub>3</sub> die CH<sub>3</sub>COO-<sup>+</sup> Ionen und die H-Ionen (der freien H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) übrig, die sich grossentheils zu nichtdissociirter Essigsäure vereinigen, da diese ein schwacher Elektrolyt ist. Die H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird hier wenig beeinflusst. In der Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung aber bildet sich vollständig dissocierte HNO<sub>3</sub>, oder richtiger, die übrig gebliebenen NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und H-Ionen können als dissocierte HNO<sub>3</sub><sup>+</sup> angesehen werden. Die H-Ionenzahl ist hier so gross, dass die H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> an der Bildung von CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen verhindert wird, ehe das Löslichkeitsproduct des PbCO<sub>3</sub> überschritten ist. Ganz ebenso können wir mit freier H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> das CaCO<sub>3</sub> fällen aus Ca(OH)<sub>2</sub>, nicht aber aus Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Auch die Fällung der Hydroxyde bietet lehrreiche Beispiele. So wird aus Calciumsalzlösungen das leichtlösliche Ca(OH)<sub>2</sub> (0,02) durch NaOH gefällt, nicht aber durch NH<sub>4</sub>OH, weil letzteres zu wenig OH-Ionen in die Lösung bringt. Für das schwerer lösliche Mg(OH)<sub>2</sub> (0,0002) dagegen genügt schon NH<sub>4</sub>OH, sofern nicht ein starker Gehalt an NH<sub>4</sub>Cl die Dissociation zu weit herabsetzt. Das ganz leicht lösliche Ba(OH)<sub>2</sub> (0,22)

kann nur durch concentrirte NaOH niedergeschlagen werden.

Die bekannte Titration auf Chlor oder richtiger auf Chlorionen nach Volhard besteht darin, dass zu dem KCl ein wenig K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> zugesetzt und dass dann mit Ag-Ionen gefällt wird. Sowie alles AgCl ausgeschieden ist, tritt die rothe Färbung des Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> auf. Dies erklärt sich aus den Löslichkeiten beider Salze. Für AgCl haben wir 0,00001, für 1/2 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> aber 0,00008, es wird also das Löslichkeitsproduct durch die hineingebrachten und nicht zu AgCl verbundenen Ag-Ionen für AgCl eher erreicht als für 1/2 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Begehen wir aber den Fehler, zuviel K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> zu nehmen, so setzt dieses Salz die Dissociation des Silberchromates herab, bis es unlöslicher wird als das Silberchlorid, und der Farbwechsel tritt zu spät ein. Der so verursachte Titrationsfehler kann einige Prozent betragen<sup>196)</sup>. Als Demonstrationsversuch kann man folgende Reaction benutzen: Aus einem Gemisch von KCl und KJ fällt durch PbNO<sub>3</sub> gelbes PbJ<sub>2</sub> (1/2 PbJ<sub>2</sub> = 0,002, während 1/2 PbCl<sub>2</sub> = 0,05). Enthält das Gemisch aber viel KCl und wenig KJ, so fällt weisses PbCl<sub>2</sub><sup>197)</sup>.

Neben den bisher betrachteten Löslichkeitsverminderungen kann der Zusatz eines zweiten Elektrolyten aber auch manchmal zu einer Löslichkeitsvermehrung Anlass geben. Die Bildung von complexen Salzen, wie z. B. aus KCy und AgCy ist bekannt und hier soll nur erwähnt werden, dass solche Salze nicht als KCy · AgCy zu schreiben sind, sondern als KAgCy<sub>2</sub>, denn das AgCy lagert sich an das Cy-Ion des KCy an, wie aus den Überführungerscheinungen zu beweisen ist. Die Ionen des Salzes sind K und AgCy<sub>2</sub>, daher jede Silberreaction und bei dem entsprechenden Cu-Salz die blaue Farbe des Cu-Ions fehlt. Eine Löslichkeitsvermehrung kann aber auch noch in der folgenden Weise stattfinden. Wird zu einer gesättigten Lösung von Calciumhydroxyd ein Ammoniumsalz, z. B. NH<sub>4</sub>Cl zugesetzt, so haben wir folgende Ionen neben einander:



Da NH<sub>4</sub>OH wenig dissociirt ist, können nicht viel freie OH-Ionen neben NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen bestehen, es wird also die Bildung von nichtdissociirtem NH<sub>4</sub>OH erfolgen. Die

<sup>195)</sup> Knüppfer, Zeitschr. phys. Chem. **26**, 266. Buchböck, ebd. **34**, 233.

<sup>197)</sup> Vgl. Findlay, ebd. **34**, 409.

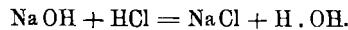
Menge der  $\text{OH}^-$ -Ionen wird dadurch kleiner, also geht das Ionenproduct  $\text{Ca}^+ \cdot \text{OH}^- \cdot \text{OH}^-$  zurück. Es kann daher eine neue Auflösung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  erfolgen. Folgende Tabelle giebt die Löslichkeiten von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in Normalgehalten bei wachsendem Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>198</sup>.

$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\frac{1}{2} \text{Ca}(\text{OH})_2$
0	0,02022
0,02176	0,02908
0,04352	0,03923
0,08703	0,05968

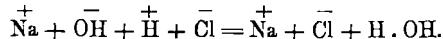
Ganz genau so erklärt es sich, dass  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  durch  $\text{NaOH}$  bei Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nicht gefällt wird<sup>199</sup>), dass  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  und  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  sich in Salpetersäure lösen, während  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{AgCl}$  dies durchaus nicht thun u. s. w.

Von grosser Wichtigkeit für das richtige Verständniss zahlreicher Erscheinungen bei den analytischen Methoden ist ferner die Theorie der sogenannten hydrolytischen Dissociation, die mit der elektrolytischen Dissociation im nahen Zusammenhange steht. Um die hier in Frage kommenden Vorgänge zu erklären, wollen wir von der Neutralisation der Basen durch Säuren ausgehen.

Wird die wässrige Lösung einer Basis, z. B.  $\text{NaOH}$  mit einer Säure zusammengebracht, so findet nach alter Schreibart die Reaction statt:



Wir schreiben mit Berücksichtigung des (nahezu) vollständigen Zerfalls in Ionen:



Das Wasser ist nicht dissociirt, also als Molecül zu schreiben. Die  $\text{Na}^+$ -Ionen und die  $\text{Cl}^-$ -Ionen sind beiderseits in gleicher Weise vorhanden, sie erleiden also keine Veränderung und die Neutralisation kommt auf die Reaction:  $\text{OH}^- + \overset{+}{\text{H}} = \overset{+}{\text{H}} \cdot \text{OH}$ , d. h. die Bildung von Wasser beim Zusammentreffen grosser Mengen  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen heraus. Welche Säure und welche Basis wir zur Neutralisation benutztten, bleibt belanglos, so lange nur beide vollständig dissociirt waren.

Die Neutralisation ist stets von einer Wärmeentwicklung begleitet und da in jedem Falle die gleiche Reaction sich abspielt, ist zu erwarten, dass auch die Wärmetönung durchweg dieselbe sein

<sup>198</sup> Noyes u. Chapin, Zeitschr. phys. Chem. 28, 518.

<sup>199</sup> Lovén, Zeitschr. anorg. Chem. 11, 404.

wird. Dies ist auch in der That der Fall, wie folgende Tabelle zeigt.

1 g Mol. $\text{NaOH} + 1 \text{ g Mol. HCl}$	13750 Cal.
$\text{HBr}$	13750
$\text{HNO}_3$	13700
$\text{HJO}_3$	13800
1 g Mol. $\text{HCl} + 1 \text{ g Mol. NaOH}$	13750
$\text{KOH}$	13750
$\frac{1}{2} \text{Ba}(\text{OH})_2$	13900
$\frac{1}{2} \text{Mg}(\text{OH})_2$	13850

Die Wärmetönung von 13750 Cal. ist also nichts anderes als die negative Dissociationswärme des Wassers.

Nun sind aber nicht alle Säuren und Basen vollständig in Ionen zerfallen. Werden dann für  $\text{NH}_4\text{OH}$  z. B. bei Neutralisation mit  $\text{HCl}$  durch die Wasserbildung die  $\text{OH}^-$ -Ionen vernichtet, so dissociiren sich neue  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Moleküle und die Reaction schreitet weiter fort. Allmählich aber ist die Menge der übrig gebliebenen  $\text{NH}_4^+$ -Ionen (die mit  $\text{Cl}^-$  als dissociirtes  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aufzufassen sind) so gross geworden, dass sie die Dissociation des neu gebildeten  $\text{NH}_4\text{OH}$  beeinträchtigen. Dann werden keine freien  $\text{OH}^-$ -Ionen mehr gebildet und der Neutralisationsvorgang hört auf, ehe das  $\text{NH}_4\text{OH}$  vollständig durch die noch reichlich vorhandene freie  $\text{HCl}$  abgesättigt ist.

Die Dissociation der schwachen Basis  $\text{NH}_4\text{OH}$  — und ganz entsprechend natürlich einer schwachen Säure — ist mit einer gewissen, meist positiven Wärmetönung verbunden. Diese addirt sich zur Neutralisationswärme und erhöht deren Betrag über 13750 hinaus. Auf der anderen Seite war aber die Reaction nicht vollständig, es hat sich nicht 1 ganzes g Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet, sondern weniger, und die Neutralisationswärme erreicht darum den Betrag von 13750 nicht ganz. Die gesamte Wärmetönung kann daher bald grösser, bald kleiner sein als 13750 Cal., je nachdem der erste oder der zweite Einfluss vorwiegt. So ist für normale Lösungen:

$\text{NaOH} + \text{HClO}_3$	14380
$\text{NaOH} + \text{CHCl}_2\text{COOH}$	14830
$\text{NaOH} + \text{HF}$	16270
$\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$	13400
$\text{NaOH} + \text{HOCl}$	9840
$\text{NaOH} + \text{HC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$	2770
$\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$	12200
$\frac{1}{2} \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HCl}$	10700
$\frac{1}{2} \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HCl}$	7450

Es ist also nicht streng richtig, aus der zu geringen Neutralisationswärme auf eine unvollständige Neutralisation zu schliessen, denn die Erniedrigung könnte ihren Grund auch in der negativen Dissociationswärme der betr. schwachen Säure oder Basis haben. Da aber die negativen Dissociationswärmen selten und

dann nicht gross zu sein scheinen, hat der Schluss immerhin einige Berechtigung.

Wir können die Neutralisation schwacher Basen und Säuren nun folgendermassen darstellen. Die Dissociation des Wassers gestattet nur einer gewissen Zahl von  $H^-$  und  $OH^-$ -Ionen frei nebeneinander zu existiren. Nicht die Concentration der beiden Ionen-gattungen im Einzelnen wird so festgelegt, sondern nur das Product beider Concentrationen, wie aus der Dissociationsisotherme des Wassers folgt. Den beiden Concentrationen an  $OH^-$  und  $H^+$ -Ionen entsprechen gewisse Mengen nichtdissociirter Basis und Säure, die, falls diese starke Elektrolyte sind, nur klein, andernfalls aber gross sein werden, besonders bei Beeinflussung ihrer Dissociation durch anwesende Salze.

Wenn nun die Reaction: Säure + Basis = Salz + Wasser unter Umständen unvollständig verläuft, so besteht ein gewisses Gleichgewicht zwischen den 4 Componenten. Dieses selbe Gleichgewicht muss sich auch einstellen, wenn wir das entsprechende Salz in Wasser auflösen, d. h. das Salz setzt sich mit Wasser zum Theil um in freie Säure und freie Basis, die dann natürlich in äquivalenten Mengen gebildet werden. Dieser Vorgang wird als hydrolytische Dissociation bezeichnet.

Ist die Säure schwach, die Basis aber stark (z. B. bei  $KCy$ ), so werden viel  $OH^-$ , wenig  $H^+$ -Ionen gebildet und im Product  $H^-$ -Ionen  $\times OH^-$ -Ionen ist der erste Factor klein, der zweite gross, nur der Gesamtwert des Productes ist ja von vornherein festgelegt und sobald er erreicht ist, hört die Hydrolyse auf. Im entgegengesetzten Falle (z. B.  $FeCl_3$ ) wird das Verhältniss der Factoren das umgekehrte, der Werth des Productes aber der nämliche sein. Das Wasser selbst liefert dabei nur sehr wenig Ionen, denn die beiden stärkeren mit dem Wasser gleichionigen Elektrolyten drängen den Zerfall der Wassermoleküle zurück.

Wir erhalten so Salzlösungen, die mehr freie  $OH^-$ -Ionen oder mehr freie  $H^+$ -Ionen enthalten als reines Wasser und darum alkalische oder saure Reactionen zeigen ( $KCy$  und  $FeCl_3$ ), ohne dass ein Überschuss an freier Säure oder freier Basis vorhanden wäre.

Dass eine Beziehung des Hydrolysisgrades mit der Dissociation der Säure und Basis sowie des Wassers besteht, wird nach

dem Gesagten ohne Weiteres verständlich sein. Dass auch die elektrolytische Dissociation des Salzes selbst von Einfluss ist, geht aus dem schon oben erwähnten Einflusse des gebildeten  $NH_4Cl$  auf die Dissociation des  $NH_4OH$  hervor. Die Hydrolyse ist um so stärker, je schwächer Säure und Basis sind und je stärker der elektrolytische Zerfall des Salzes und des Wassers ist. Es lässt sich durch einige einfache Rechnungen die Gleichgewichtsconstante  $K_0$  der Hydrolyse zu den vier Constanten der elektrolytischen Dissociationen  $K_1$  (Säure),  $K_2$  (Basis),  $K_3$  (Salz),  $K_4$  (Wasser) in die Beziehung setzen:

$$K_0 = \frac{K_3 K_4}{K_1 K_2}$$

Hieraus ergiebt sich sofort die Folgerung, dass wir die Hydrolyse vermindern können, wenn wir die elektrolytische Dissociation des Salzes herabsetze. Eine Lösung von  $HgCl_2$  z. B. ist hydrolytisch zerfallen in  $Hg(OH)_2$  und  $HCl$ . Da erstere Basis schwach, die  $HCl$  stark dissociirt ist, so sind mehr  $H^-$  als  $OH^-$ -Ionen frei, die Lösung reagirt also gegen Lakmus deutlich sauer, obgleich die zur event. Absättigung des  $HCl$  erforderliche äquivalente Menge Basis zugegen ist. Ein mässiger Zusatz von  $NaCl$  würde der freien Salzsäure nicht viel anhaben können, er lässt die saure Reaction aber trotzdem verschwinden, weil er durch Beeinflussung des  $HgCl_2$  die Hydrolyse zum grössten Theile rückgängig macht.

Der Grad der Hydrolyse kann experimentell durch alle Methoden bestimmt werden, welche die Wirkung freier  $H^-$  und  $OH^-$ -Ionen erkennen lassen, ohne dieselben zu vernichten, wie z. B. die Katalyse des Methylacetates, die Rohrzuckerinversion u. s. w.<sup>200</sup>). Im Folgenden sind einige hydrolytische Dissociationsgrade nach Messungen von Shields<sup>201</sup>), Walker<sup>202</sup>), Bruner<sup>203</sup>), Ley<sup>204</sup>), Kahlenberg, Davis und Fowler<sup>205</sup>) mitgetheilt.

<sup>200</sup>) Farmer, Proc. Chem. Soc. **17**, 129, schlägt eine auf Anwendung des Vertheilungssatzes beruhende Methode vor. Dieselbe könnte durch eine allerdings nothwendige Abänderung vielleicht recht brauchbar werden.

<sup>201</sup>) Shields, Zeitschr. phys. Chem. **12**, 167.

<sup>202</sup>) Walker, ebd. **32**, 137.

<sup>203</sup>) Bruner, ebd. **32**, 133.

<sup>204</sup>) Ley, Berl. Ber. **30**, 2192.

<sup>205</sup>) Kahlenberg, Davis u. Fowler, Journ. Am. Chem. Soc. 1893, 1.

	K Cy	1,12	Proc.
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3,17	-
	KC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	3,05	-
	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,5	-
	NaCH <sub>3</sub> COO	0,008	-
0,1	FeCl <sub>3</sub>	10	-
Norm.	AlCl <sub>3</sub>	2,9	-
bei	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,3	-
25°	SnCl <sub>4</sub>	100	-
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,52	Proc.
Norm.	AlCl <sub>3</sub>	0,73	-
bei	CuSO <sub>4</sub>	0,095	-
55°	HgCl <sub>2</sub>	0,2	-
	0,004 Norm. HgCl <sub>2</sub>	1,64	-

Die Hydrolyse nimmt mit steigender Temperatur zu, weil die elektrolytische Dissociation des Wassers dann grösser wird, eine bestimmte Abhängigkeit von der Verdünnung ist dagegen nicht allgemein anzugeben.

Ein Specialfall der Hydrolyse ist die Bildung saurer Salze der zweibasischen Säuren. Wird eine solche Säure mit einer Basis neutralisiert, so treten ihre beiden Affinitäten mit verschiedener Stärke hervor. Während die erste so stark ist, dass sie völlig gesättigt wird, tritt bei der zweiten ein mehr oder weniger grosser hydrolytischer Zerfall ein. Die Kohlensäure bildet leichter saure Salze als die Schwefelsäure, der Schwefelwasserstoff scheint sogar ausschliesslich saure Salze zu bilden, selbst die Alkalisulfide sind nur in ganz concentrirten Lösungen neutral.

In der analytischen Chemie tritt die Hydrolyse — wie schon erwähnt wurde — häufig in Erscheinung. Die Carbonate, Sulfide und sonstige Salze schwächer Säuren pflegen um so mehr hydrolytisch gespalten zu sein, je schwächer die entsprechende Basis ist. Beim Aluminium ist die Hydrolyse so vollständig, dass durch SH<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> überhaupt nur Hydroxyd ausfällt, beim Magnesium ist die Hydrolyse des Carbonates unvollständig, so dass ein Gemisch von Hydroxyd und Carbonat gefällt wird. Die Zusammensetzung des Gemisches ist dabei von den zufälligen Nebenumständen abhängig, die bestimmte Formel eines „basischen Carbonates“ aufzustellen, ist daher von vornherein aussichtslos.

Auch bei der Titration mit Indikatoren macht die Hydrolyse sich bisweilen geltend. Eine saure mit Phenolphthalein versetzte Lösung wird dann roth, wenn die Säure vollständig durch die zugefügte Basis neutralisiert ist und die erste Spur des Phenolphthalein-Alkalosalzes gebildet wird. Benutzt man nun NH<sub>4</sub>OH als Alkali, so ist das Phenolphthaleinsalz stark hydrolysiert, weil Säure sowohl wie Basis schwach sind, es muss also nach Neutralisation der zu titrirenden Säure noch ein gewisser Betrag

von NH<sub>4</sub>OH zugesetzt werden, ehe sich das Salz selbst und damit die rothen Ionen in merkbarer Menge bilden. Wird KOH als Alkali, oder bei NH<sub>4</sub>OH eine stärkere Säure als Indicator genommen (z. B. Methylorange oder Parannitrophenol), so wird diese Schwierigkeit vermieden.

Auf etwas complicirteren Fällen von hydrolytischer Wirkung beruht z. B. die Erscheinung, dass AgCl in NH<sub>4</sub>OH gelöst wird, AgJ dagegen nicht. Ferner die auffallende Thatsache, dass eine Lösung von HgCl<sub>2</sub> durch Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zusammen gefällt wird, nicht aber durch die einzelnen Salze<sup>206</sup>.

Eine letzte Anwendung der Theorie der Hydrolyse wollen wir noch anführen, obgleich sie mehr theoretisches als praktisches Interesse beanspruchen kann. In der Beziehung zwischen den Dissociationsconstanten und der Constante K<sub>0</sub> des hydrolytischen Gleichgewichtes tritt auch die Dissociationsconstante (K<sub>4</sub>) des Wassers auf. Kennen wir also K<sub>0</sub>, K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> und K<sub>3</sub> durch experimentelle Messungen, so sind wir im Stande die Dissociation des reinen Wassers zu berechnen. Arrhenius<sup>207</sup>) fand auf diesem Wege, dass die Ionconcentration des Wassers bei 25° betragen muss: c<sub>0</sub> = 0,00000011 normal.

Ganz unabhängig hiervon berechnete Nernst<sup>208</sup>) aus der elektromotorischen Kraft einer Säure-Alkalikette 0,000000119. Drittens fand auf Anregung von van't Hoff dessen Schüler Wiss<sup>209</sup>) aus der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in reinem Wasser 0,00000012 und viertens gelang es dann Kohlrausch und Heydweiller<sup>210</sup>), durch mühevolle Reinigung des Wassers dessen Leitfähigkeit immer weiter zu vermindern, bis alle leitenden Verunreinigungen entfernt waren. Aus der dann beobachteten Leitfähigkeit des reinen Wassers ergab sich c<sub>0</sub> = 0,000000107. Diese experimentell bestimmte Grösse war also auf Grundlage der Dissociationstheorie nach drei gänzlich von einander unabhängigen Methoden richtig vorausberechnet worden, ja Arrhenius hatte sogar den auffallend grossen Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit des reinen Wassers genau vorausgesagt (5,81 Proc. statt 5,32 Proc.). Eine solche Übereinstimmung kann doch

<sup>206</sup>) Carnegie u. Burt, Chem. News 76, 174.

<sup>207</sup>) Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. 11, 805.

<sup>208</sup>) Nernst, Zeitschr. phys. Chem. 14, 155.

<sup>209</sup>) Wiss, ebd. 11, 805.

<sup>210</sup>) Kohlrausch u. Heydweiller, Wied. Ann. 53, 209.

wohl nicht anders erreicht werden, als wenn die theoretische Grundlage der Berechnungen den thatächlichen Verhältnissen entspricht.

Zum Schluss mag noch die Frage berührt werden, ob die electrolytische Dissociation ausser in Lösungen auch in anderen Zuständen der Materie anzunehmen ist. Dass geschmolzene Salze die Elektricität leiten, ist bekannt. Wir werden also auch hier eine gewisse electrolytische Dissociation voraussetzen. In Folge der bei fallender Temperatur zunehmenden Reibungswiderstände in der Salzschmelze nimmt die Leitfähigkeit mit der Temperatur ab und zwar ist hervorzuheben, dass diese Abnahme ohne merklichen Sprung über den Erstarrungspunkt fortgeht. Es scheinen also

auch noch im festen Aggregatzustande Ionen zu existiren. Dafür spricht, dass die krystallwasserhaltigen Salze die Farbe der Ionen zu haben pflegen ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CoCl}_2$ ). Sichereres hierüber ist freilich zur Zeit noch nicht bekannt.

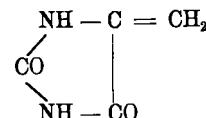
Als erwiesen kann dagegen angesehen werden, dass im gasförmigen Zustande, besonders bei höheren Temperaturen eine electrolytische Dissociation eintritt, ja Thomson glaubt sogar die Gase electrolytisch zerlegt zu haben. Eine Erweiterung der heutigen Kenntnisse auf diesem Gebiete darf als besonders aussichtsreich für die Aufklärung der Dissociationsvorgänge gelten in Anbetracht der einfacheren kinetischen Verhältnisse im gasförmigen Zustand.

## Sitzungsberichte.

Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Classe. Vom 22. Mai 1902.

Prof. R. Andreasch übersendet eine im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Graz ausgeführte Arbeit: Zur Kenntniss des Lactylharnstoffs. Alanin vereinigt sich direct mit Kaliumcyanat zu lacturaminsaurem Kalium, dass beim Eindampfen mit starker Salzsäure Lactylharnstoff gibt. In analoger Weise kann aus dem Alaninäthylester und Kaliumcyanat, ferner durch Schmelzen von Alanin mit Harnstoff Lactylharnstoff erhalten werden. Brom wirkt auf letzteren unter Bildung eines leicht veränderlichen Bromkörpers, wahrscheinlich  $\alpha$ -Bromlactylharnstoff, ein, der unter Abspaltung von Bromwasserstoff in das bereits bekannte Pyruvinureid von der vermut-

lichen Formel



übergeht.

Prof. G. Goldschmiedt übersendet eine Arbeit: Über die Herstellung künstlicher Diamanten aus Silicatschmelzen, von R. v. Hasslinger. Bei dem Versuche, aus einer dem südafrikanischen Muttergestein analog zusammengesetzten, mittels Thermit geschmolzenen Masse Diamanten zu erhalten, gelang es dem Verfasser, kleine Diamanten (0,05 mm gross) als völlig durchsichtige und schön ausgebildete Octaeder darzustellen.

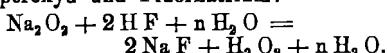
Th. Z.

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Herstellung wässriger Wasserstoffsuperoxydösung aus Natriumsuperoxyd. (No. 132090. Vom 15. März 1901 ab. Paul Léon Hulin in Paris.)

Vorliegendes Verfahren beruht darauf, Natriumsuperoxyd mit den erforderlichen Vorsichtsmaassregeln in einer Lösung von Fluorwasserstoffsäure bei ziemlich niedriger Temperatur zu lösen. Es bildet sich so eine wässrige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und Fluornatrium:



Diese Lösung wird sodann mit Fluoraluminium behandelt. Es bildet sich künstlicher Kryolith  $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{Na F}$ . Auf diese Weise wird das Natriumsalz, welches in der Wasserstoffsuperoxydösung gelöst war, entfernt. Man filtrirt und er-

hält so eine geeignete Wasserstoffsuperoxydösung, die praktisch frei von schädlichen Verbindungen ist.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung wässriger Wasserstoffsuperoxydösung aus Natriumsuperoxyd unter gleichzeitiger Gewinnung von Kryolith, dadurch gekennzeichnet, dass man das Natriumsuperoxyd in einer wässrigen Lösung von Fluorwasserstoffsäure löst und das gebildete Fluornatrium, welches gelöst bleibt, mittels Fluoraluminium ausscheidet. 2. Das Verfahren nach Anspruch 1 dahin abgeändert, dass man Aluminiumhydroxyd auf die mit Flusssäure im erforderlichen Überschusse versetzte Lösung von Natriumsuperoxyd einwirken lässt. 3. Das Verfahren nach Anspruch 1 dahin abgeändert, dass man Natriumsuperoxyd in eine Lösung von Fluoraluminium-fluorwasserstoffsäure einträgt. 4. Das Verfahren nach Anspruch 3 dahin abgeändert, dass man die Fluoraluminiumfluorwasserstoffsäure ganz oder theilweise durch äquivalente Mengen Flusssäure und