

## Der molekulare Zustand von Salzen in Lösungen.

Von Privatdozent Dr. H. Ulich und Dr. E. J. Birr.

(Chemisches Institut der Universität Rostock.

(Eingeg. 20. März 1928.)

In der gegenwärtigen Zeit, wo die moderne Theorie der starken Elektrolyte nach einer stürmischen Entwicklungsperiode einen gewissen Abschluß erreicht zu haben scheint, dürfte es auch für einen weiteren Kreis von Chemikern von Interesse sein, zu erfahren, inwieweit sich unsere Anschauungen von den Elektrolytlösungen in den letzten Jahren geändert haben. Dabei soll aber nicht der Blick einseitig auf die verdünnten und wässrigen Lösungen geheftet bleiben, vielmehr wird gerade die Ausdehnung der Betrachtungen über das ganze Gebiet der Elektrolytlösungen sehr aufschlußreich sein; die mannigfachen Erscheinungen der nichtwässrigen Elektrolytlösungen sind ja leider viel zu wenig bekannt, obwohl die Chemiker mit ihnen allenthalben zu tun haben.

Der Stoff gliedert sich am einfachsten so, daß nacheinander die unendlich verdünnten, die verdünnten, mäßig verdünnten und die konzentrierten Lösungen besprochen werden. An die letzteren läßt sich zwanglos ein Ausblick auf die Salzschnmelzen anschließen. Das charakteristische Unterscheidungsmerkmal der verdünnten von den konzentrierten Lösungen ist darin zu sehen, daß in ersteren die Wechselwirkung der gelösten Teilchen sehr klein ist, so daß die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel praktisch allein die Eigenschaften der gelösten Teilchen bestimmt. Löst man in einem Lösungsmittel nach und nach kleine Portionen eines Fremdstoffs auf, so werden, solange die entstehende Lösung als verdünnt angesehen werden darf, alle gelösten Teilchen mit genügender Annäherung dieselben Eigenschaften haben, wie sie an denen der ersten aufgelösten Menge beobachtet wurden. Vermögen die Moleküle des gelösten Stoffes keine Fernwirkung auszuüben, sondern einander erst dann merklich zu beeinflussen, wenn sie sich „berühren“, d. h. auf Abstände der Größenordnung  $10^{-6}$  cm nähern, so mag diese Forderung so lange genügend erfüllt sein, bis auf 100 Moleküle des Lösungsmittels immer nur ein oder zwei Moleküle des gelösten Stoffes entfallen, d. h. solange der Molenbruch kleiner als 0,01 oder 0,02 ist. Sind die gelösten Teilchen aber Ionen, die schon auf große Entfernungen sich merklich beeinflussen, dann liegt die Grenze bei sehr viel kleineren Konzentrationen. Wo man sie zieht, das bleibt der Vereinbarung überlassen und wird sich vielfach nach den zum Studium solcher Lösungen gerade verwendeten Meßmethoden richten; bei Anwendung einer feinen Meßmethode wird die Wechselwirkung der Ionen schon bei viel kleineren Konzentrationen an den Eigenschaften der Lösung erkennbar werden, als wenn man nur ungenaue Messungen ausführt. Wir werden also als unendlich verdünnt solche Lösungen ansehen, bei denen die zwischen den Ionen herrschenden elektrischen Anziehungs- und Abstoßungskräfte noch keine durch irgendeine Meßmethode wahrnehmbare Wirkung auf die Eigenschaften der Lösungen ausüben, als verdünnte Lösungen solche, in denen diese Wirkungen noch gering sind, als konzentrierte Lösungen solche, in denen sie beliebig stark wer-

den. Die genauere Abgrenzung dieser Gebiete behalten wir uns vor. Zu beachten ist auf jeden Fall, daß die Lage dieser Grenzen weitgehend vom Lösungsmittel abhängt; da nämlich die elektrische Anziehung, die zwei entgegengesetzt geladene Körper aufeinander ausüben, umgekehrt proportional ist der Dielektrizitätskonstante (Dk.) des Mediums, in dem sie sich befinden, müssen bei gegebenem mittleren Ionenabstand die Ionenkräfte in Wasser (Dk. 80) sehr viel kleiner sein als in Aceton (Dk. 20) oder gar in Benzol (Dk. 2). Daher wird beispielsweise eine Lösung, die  $\frac{1}{100}$  Mol. Ionen beiderlei Vorzeichens im Liter enthält, in Wasser als sehr verdünnt, in Aceton kaum noch als verdünnt oder schon als mäßig konzentriert, in Benzol als hochkonzentriert zu bezeichnen sein, wenn wir eben die Stärke der elektrischen Anziehungskräfte zwischen den Ionen dieser Unterscheidung zugrunde legen. Übrigens muß auch der Einfluß eines Ions auf das Lösungsmittel mit sinkender Dk. in immer weiterem Umkreis merklich werden, so daß sich die Ionen in ihrer Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel schon bei um so kleineren Konzentrationen gegenseitig stören, je niedriger die Dk. des Solvens ist. Auch von diesem Standpunkt aus ist also eine Dk.-abhängige Begrenzung der Konzentrationsgebiete berechtigt.

Ist es also unsere Absicht, im Hinblick auf die Art des Lösungsmittels und der Konzentration unsere Betrachtung möglichst umfassend zu gestalten, so wollen wir uns andererseits in den zu betrachtenden Elektrolyten eine gewisse Beschränkung auferlegen, indem wir nur typische Fälle heranziehen. Das (wenigstens in Wasser und Alkoholen) wohlbekannte und durch die neueren Vorstellungen wenig berührte Gebiet der schwachen Säuren und Basen wollen wir nicht behandeln, ebensowenig Salze, die in erheblichem Maße solvolytische Spaltung zeigen.

## A.) Unendlich verdünnte Lösungen.

Im Zustand äußerst hoher („unendlicher“) Verdünnung sind alle Salze vollständig in freie Ionen zerfallen, die im zeitlichen Mittel so weit voneinander entfernt sind, daß die elektrische (und erst recht die chemische) Wechselwirkung zwischen ihnen auf die Eigenschaften der Lösung ohne Einfluß bleibt. Dagegen haben wir hier das Gebiet vor uns, wo die Wechselwirkung der Ionen mit dem Lösungsmittel, also die Solvation, am reinsten studiert werden kann. Als wichtigstes Hilfsmittel hierzu ist die Erforschung der Ionenbeweglichkeiten anzusehen. Bekanntlich vermag man die Ionenbeweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung aus den für endliche, aber hohe Verdünnung durch Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen ermittelten mit ziemlicher Genauigkeit zu extrapolieren (mit Hilfe der im Teil B zu besprechenden Gesetzmäßigkeiten). Man charakterisiert die Beweglichkeit eines Ions entweder durch den Weg, den es in einem gegebenen elektrischen Kraftfeld in einer Se-

kunde zurücklegt, oder durch die Stärke des elektrischen Stromes, den 1 Mol. der betreffenden Ionen unter gewissen Normalbedingungen transportiert (Kohlrausch'sches Leitfähigkeitsmaß). Die Geschwindigkeit, die ein Ion unter gegebenen Verhältnissen annimmt, hängt von der Reibung ab, die es erfährt. Man wird, wenn man Ionen von gleicher Ladung betrachtet, also solche, die in dem gedachten Normalkraftfeld gleichen Antrieb erhalten, erwarten, daß das größere Ion langsamer wandert als das kleinere, und ferner, daß ein gegebenes Ion in einem zähen Lösungsmittel weniger beweglich ist als in einem leichtflüssigen. (Natürlich kann hier nur eine „mikroskopische“ Zähigkeit in Frage kommen, die nicht immer mit der makroskopisch meßbaren übereinstimmt. Es ist bekannt, daß Gele, die makroskopisch völlig starr sind, genügend kleinen Ionen bei ihrer Wanderung kaum mehr Hindernisse bereiten als reines Wasser.)

Die Kenntnis der Ionenbeweglichkeiten muß also Aufschlüsse über die Größe der wandernden Ionen gewähren. Dürfte man die Ionen als Kugeln auffassen, die sich in einem Kontinuum bewegen, so würde sich dieser Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Ionenradius quantitativ durch ein hydrodynamisches Gesetz, das Stokes auf theoretischem Wege gewonnen hat, wiedergeben lassen, das, auf Ionenbeweglichkeiten im Leitfähigkeitsmaße (1) angewandt, die Form annimmt

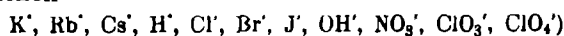
$$l = \frac{8,15 \cdot 10^{-9}}{r \cdot \eta} \quad (1).$$

Hier ist  $r$  der Radius der Ionenkugel in cm,  $\eta$  die Viskosität des Mediums im üblichen (absoluten) Maß. — Mit  $l$  ist im folgenden immer die Ionenbeweglichkeit bei unendlicher Verdünnung gemeint. Auf Beweglichkeiten bei endlicher Verdünnung darf natürlich Gleichung (1) nicht angewandt werden, da ja dann die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions nicht nur durch die Reibung an den Lösungsmittelmolekülen, sondern auch durch die von den anderen Ionen ausgehende Kraftwirkung beeinflusst wird.

Es ist nun eine umstrittene Frage, ob sich das Stokes'sche Gesetz, dessen Gültigkeit Einstein beispielsweise bei der Diffusion von Rohrzucker in Wasser beweisen konnte, auch auf Ionen, insbesondere auf die kleinen anorganischen Atomionen, anwenden läßt. Wo es gilt, da wäre es möglich, nach Gleichung (1) aus der Ionenbeweglichkeit den Radius des Ions zu berechnen und aus diesem durch Vergleich mit dem anderweit ermittelten Radius des „nackten“ Ions Rückschlüsse zu ziehen darauf, ob das Ion bei der Wanderung Solvensmoleküle festhält und in welcher ungefähren Zahl. Theoretisch vermag man die Frage nach der Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes für Ionen nicht zu entscheiden. Zur experimentellen Beantwortung kann man im wesentlichen zwei Wege einschlagen:

1. Man sucht sich anderweitig Kenntnis des Ionenradius  $r$  zu verschaffen, berechnet damit nach obiger Formel  $l$  und vergleicht es mit dem gemessenen Wert. Diese Prüfung, die wegen der Unsicherheit der Ionenradien allerdings nicht sehr scharf sein kann, hat R. Lorenz<sup>1)</sup> für in Wasser gelöste Ionen durchgeführt. Er fand namentlich bei organischen Ionen und anorganischen Komplexionen gute Übereinstimmung. Die nicht stimmenden Ionen wanderten meist zu langsam, was durch Hydratation (also vergrößertes  $r$ ) erklärt

werden kann, nur wenige anorganische Ionen (im wesentlichen



wandern zu schnell, was mit dem Stokes'schen Gesetz gänzlich unvereinbar scheint.

Der zweite Weg zur Prüfung der Formel (1) besteht darin, daß untersucht wird, ob bei allen Veränderungen, die vorgenommen werden können, ohne daß dem Radius des (evtl. solvatisierten) Ions Gewalt angetan wird, das Produkt  $l \cdot \eta$  konstant bleibt, und zwar sind nach (1), da die Ionenradien von der Größenordnung  $10^{-8}$  cm zu erwarten sind, für die  $l \cdot \eta$  Werte zwischen 0,1 und 1 am wahrscheinlichsten. Am nächsten liegt es, die  $l \cdot \eta$  auf ihre Temperaturkonstanz zu prüfen (Walden), da bei nicht allzu großen Temperaturerhöhungen zwar die Viscositäten stark abnehmen, aber der etwaige, den Radius beeinflussende Verlust an Solvatmolekülen vergleichsweise klein sein wird. Derartige Messungen, die auch in nichtwässrigen Lösungen in größerer Zahl angestellt wurden, haben nun fast ausnahmslos ergeben, daß die  $l \cdot \eta$  temperaturkonstant und von der zu erwartenden Größenordnung sind<sup>2)</sup>; Ausnahmen sind auch hier im wesentlichen nur die oben schon genannten Ionen in wässriger Lösung; bei diesen wächst  $l$  nicht schnell genug mit steigender Temperatur,  $l \cdot \eta$  wird also kleiner, gerade als ob das Ion mit zunehmender Temperatur wächst.

Nach dem Ergebnis dieser beiden Prüfungen darf man also die annähernde Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes in den meisten Fällen als erwiesen ansehen und damit rechnen, daß Radien, die nach (1) berechnet sind, eine reale Bedeutung haben. Ausgeschlossen sind natürlich die genannten Ionen in Wasser; hier hätte es keinen Sinn, derartige Rechnungen anzustellen.

Ob bei diesen wenigen Ionen ein wirkliches Versagen der Stokes'schen Formel vorliegt, ist nicht sicher. Bedenkt man, daß flüssiges Wasser aus sehr verschiedenartigen Molekülaggregaten besteht, von denen nach Tammann<sup>3)</sup> besonders die hochpolymere „Molekülart I“  $[(H_2O)_n]$  oder  $(H_2O)_n$  einen stark erhöhenden Einfluß auf die Viskosität ausübt, so erscheint es möglich, daß für kleine Ionen eine wesentlich niedrigere „mikroskopische“ Viskosität wirksam ist als die makroskopisch gemessene. Besonders kleine Ionen werden in den Zwischenräumen zwischen den großen Blöcken der „Molekülart I“ hindurchschlüpfen können, so daß deren viscositätserhöhende Wirkung für sie kaum mehr in Betracht kommt. Dadurch würde sowohl ihre zu große Wanderungsgeschwindigkeit als auch der zu kleine Temperaturkoeffizient ihrer Beweglichkeit erklärt werden, denn mit wachsender Temperatur verschwindet die Molekülart I, die mikroskopische Viskosität nähert sich der makroskopischen. Es mag dahingestellt bleiben, ob dieser Gesichtspunkt die Abweichung der besprochenen Ionen vom Stokes'schen Gesetz restlos zu erklären vermag, eine wichtige Rolle dürfte er sicher spielen. Bei den H- und OH-Ionen, die besonders große Anomalien aufweisen, reicht er keinesfalls aus, hier muß man wohl einen anderen Wanderungsmechanismus voraussetzen, wie ja schon oft bemerkt wurde.

Abb. 1 soll veranschaulichen, wie sich das Molekulargewicht organischer Ionen in dem Radius und dadurch in der Beweglichkeit ausdrückt. Die in der Abbildung eingetragenen Werte beziehen sich auf Wasser

<sup>1)</sup> R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922.

<sup>2)</sup> Ulich, Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen, Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem., Bd. 18, Heft 10 [1926].

<sup>3)</sup> Tammann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 158, 1 [1926].

bei 25°<sup>4)</sup>. Wir sehen, daß sich die  $l \cdot \eta$ , die nach (1) dem Radius umgekehrt proportional sind ( $\eta$  ist hier die konstante Viskosität des Wassers = 0,00894), gegen das Ionengewicht aufgetragen, auf zwei regelmäßig abfallenden Kurven ordnen (die Radien nehmen also mit steigendem Gewicht langsam zu), und zwar

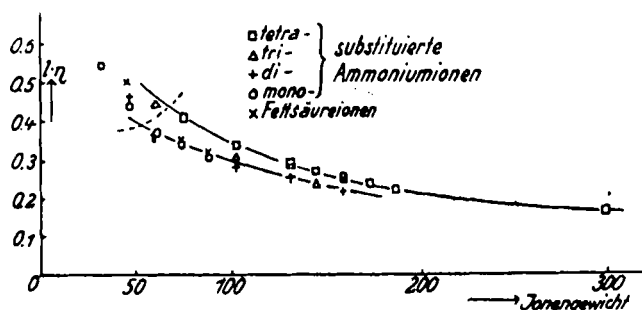


Abb. 1.

liegen die der niedriger substituierten Ammoniumionen auf einer etwas tieferen Kurve als die der quartären. Offenbar sind die Radien der ersteren durch Hydratation etwas vergrößert gegen die der isomeren quartären Ionen. Man muß wohl annehmen, daß die geringere Symmetrie der nicht vollständig substituierten Ammoniumionen sich dahin auswirkt, daß die Wassermoleküle näher an den Sitz der Ionenladung herantreten können und daher fester gebunden werden, als etwa beim hochsymmetrischen  $N(C_2H_5)_4^+$  Ion, wo die Ladung im Zentrum lokalisiert gedacht werden muß. In die untere Kurve fügen sich die Ionen der Fettsäurereihe ein; hier ist es leicht verständlich, daß die am Ende des Moleküls sitzende kleine  $COO^-$ -Gruppe durch Hydratation vergrößert wird. Würde man annehmen, daß das Molekulargewicht der auf der unteren Kurve liegenden Ionen um etwa 20–30, d. i. um 1–2 Wassermoleküle, ver-

<sup>4)</sup> Verwendet wurden teils ältere Messungen von Bredig, teils neue, von uns noch nicht veröffentlichte.

größert wäre, so würden diese Ionen auf die Kurve der quartären Ionen rücken. — Die bereits sehr kleinen Ionen, die links über der gestrichelten Kurve liegen, gehorchen vielleicht schon nicht mehr dem Stokes'schen Gesetz; bei ihnen dürfte sich dieselbe Anomalie geltend machen, die wir oben an einer Anzahl anorganischer Ionen feststellten.

Die Möglichkeit, daß auch die quartären Ionen noch festhaltende Wassermoleküle mit sich schleppen, muß (von Ausnahmen abgesehen) verneint werden. Von Walden wurde nämlich festgestellt, daß es Ionen gibt, die in allen Lösungsmitteln gleiche  $l \cdot \eta$ , also gleichen Radius haben [Walden'sche Regel<sup>5)</sup>], was nur bei nicht solvatisierten Ionen verständlich ist; zu ihnen gehören, wie durch neuere besonders exakte Messungen festgestellt wurde, vor allem Ionen wie  $N(C_2H_5)_4^+$ ,  $N(C_2H_5)_3^+$ , Pikrat- u. a. Die nachgewiesene exakte Gültigkeit der Walden'schen Regel für diese Ionen<sup>6)</sup> gestattet nun als wichtigste Nutzanwendung, Ionenbeweglichkeiten auch in Lösungsmitteln zu berechnen, in denen Überführungsmessungen bei genügend hoher Verdünnung noch nicht ausführbar waren. Man braucht ja nur das Ion, dessen Beweglichkeit man zu wissen wünscht, mit einem der eben genannten Ionen zu einem Salz zu kombinieren und von der Leitfähigkeit  $\Lambda_\infty$  dieses Salzes die auf Grund der Walden'schen Regel  $l \cdot \eta = \text{const.}$  zu berechnende Ionenbeweglichkeit dieses letzteren Ions abzuziehen. Da in nichtwässrigen Lösungen fast keine guten Überführungsmessungen vorliegen, war es nur auf diesem Wege möglich, in zahlreichen nichtwässrigen Lösungsmitteln Ionenbeweglichkeiten zu bestimmen<sup>7)</sup>. Tabelle 1 und 2 geben einige der bisher bekannten Zahlenwerte.

<sup>5)</sup> Vgl. Walden, Leitvermögen, Bd. I, S. 120.

<sup>6)</sup> Ulich, Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen, S. 30.

<sup>7)</sup> Ulich, ebenda; Trans. Faraday Soc. 23, Aug. 1927, oder The Theory of Strong Electrolytes, a General Discussion, Sonderausgabe der Faraday Society, S. 388.

Tabelle 1. Ionenbeweglichkeiten bei 25° C.

Lösungsmittel	Dk	100 $\eta$		$N(C_2H_5)_4^+$	$N(CH_3)_4^+$	$Na^+$	$K^+$	$Cl^-$	$Br^-$	$J^-$	$CNS^-$
Wasser, $H_2O$	79	0,894	$l$ $l \times \eta$	33,0 0,295	46,5 0,415	51,3 0,459	74,8 0,668	78,3 0,682	78,1 0,698	76,7 0,686	56,6(18°) 0,598
Methylalkohol, $CH_3 \cdot OH$	30	0,545	$l$ $l \times \eta$	54 0,294	65 0,354	46 0,251	53,5 0,292	52 0,284	56 0,305	61 0,332	60 0,327
Athylalkohol, $C_2H_5 \cdot OH$	24	1,087	$l$ $l \times \eta$	27,2 0,295	29,2 0,317	21,9 0,238	24,6 0,267	21,4 0,232	22,5 0,244	26,3 0,285	26 0,28
Aceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	21	0,3158	$l$ $l \times \eta$	93,1 0,294	102,8 0,325	68,6 0,217	69,7 0,220	115,0 0,332	117 0,370	115,9 0,366	128 0,40
Furfurol, $C_4H_3O \cdot CHO$	41	1,494	$l$ $l \times \eta$	19,6 0,293	—	12,7 0,190	14,4 0,215	—	—	28,4 0,424	—
Acetonitril, $CH_3 \cdot CN$	35	0,346	$l$ $l \times \eta$	85 0,294	—	81 0,28	89 0,31	—	100 0,35	109 0,38	126 0,44
Epichlorhydrin, $ClCH_2 \cdot C_2H_5O$	22	1,03	$l$ $l \times \eta$	28,6 0,295	32,8 0,338	—	—	31,8 0,328	35,2 0,363	35,4 0,365	—
Pyridin, $C_5H_5N$	12	0,890	$l$ $l \times \eta$	35 0,294	—	25 0,22	30 0,27	—	—	47 0,42	50 0,45

Tabelle 2. Ionenbeweglichkeiten bei 25° C.

Lösungsmittel		$H^+$	$Li^+$	$Ag^+$	$NH_4^+$	$H_2N(C_2H_5)_2^+$	$H_3N(C_4H_9)^+$	$\frac{1}{2}Ba^+$	$NO_3^-$	$ClO_4^+$	Pikrat <sup>-</sup>
Wasser	$l$ $l \times \eta$	351,5 3,14	38,9 0,347	53,9(18°) 0,569	74,3 0,664	38 0,34	38 0,34	65 0,58	71 0,634	58,4 0,616	30,1 0,269
Methylalkohol	$l$ $l \times \eta$	143 0,779	39 0,213	52 0,284	59 0,322	56 0,305	47 0,256	—	61 0,832	69 0,876	49 0,267
Athylalkohol	$l$ $l \times \eta$	61,6 0,669	17,6 0,192	17 0,185	22 0,24	25,7 0,279	20,9 0,227	—	26 0,282	—	24,2 0,268
Aceton	$l$ $l \times \eta$	—	70,8 0,224	—	88 0,278	91,4 0,289	92,4 0,292	85,6 0,270	—	115,6 0,365	84,2 0,266

Wie man sieht, sind für die solvatisierten Ionen im allgemeinen die  $l \cdot \eta$  in nichtwässrigen Lösungsmitteln kleiner als in Wasser, die Radien also größer. Fast immer handelt es sich hierbei um Flüssigkeiten, die ein bedeutend größeres Molvolumen als Wasser haben, so daß auch bei gleicher Anzahl von angelagerten Solvensmolekülen sich ein größerer Ionenradius ergeben kann. In den Fällen, wo die annähernde Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes festgestellt war, konnte nun leicht durch Vergleich des aus der Beweglichkeit nach (1) berechneten Radius mit der Wirkungssphäre des nackten Ions<sup>8)</sup> unter plausiblen Annahmen über das Molvolumen der in der Solvathülle dicht gepackten Lösungsmittelmoleküle die mutmaßliche mittlere Zahl der mitgeführten Moleküle (Solvationszahl) berechnet werden<sup>9)</sup>. Wir geben in Tabelle 3 einige wieder; sie mögen, wegen der zahlenmäßigen Unsicherheit der Unterlagen, absolut mit einer Fehlermöglichkeit von  $\pm 50\%$  behaftet sein, sind aber untereinander besser vergleichbar.

Tabelle 3. Solvationszahlen.

Lösungsmittel	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl	Br	J <sup>-</sup>
Wasser <sup>10)</sup>	7	4	—	—	—	—
Methylalkohol	7½	5½	4	4	2½	1
Äthylalkohol	6	4	3½	4	4	2
Aceton	4	4½	4	2	½	0
Acetonitril	—	5	4	—	2	0
Furfurol	—	5	4	—	—	0
Pyridin	—	4	3	—	—	0

Bemerkenswert ist, daß sich für alle Ionen niedrige Solvationszahlen ergeben, die darauf schließen lassen, daß die Schicht der festhaftenden Solvensmoleküle meist nur von monomolekularer Dicke ist. Wir sehen ferner, daß sowohl in der Alkali- wie in der Halogenreihe die Zahlen mit steigendem Ionengewicht abfallen, deswegen, weil die Dipolgruppen der Solvensmoleküle an das Zentrum der kleineren (und leichteren) Ionen näher herantreten können, also von diesen stärkere Kraftwirkungen erfahren. Bei Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> sind die Solvationszahlen in allen Lösungsmitteln annähernd konstant (trotzdem sind natürlich z. B. in Wasser und Methylalkohol die Radien dieser Ionen viel kleiner, die  $l \cdot \eta$  viel größer als in Furfurol oder Pyridin mit ihren viel größeren Molekülen [Mol.-Gew. 96 und 79 gegen 18 und 32], wie Tabelle 1 zeigt). Bei den Halogenionen sehen wir aber, daß in den vier hier aufgeführten nicht hydroxylhaltigen Medien die Solvationszahlen kleiner sind als in den Alkoholen. Man muß diese auffällige Erscheinung sicher mit den Dipoleigenschaften der betreffenden Lösungsmittel in Zusammenhang bringen. Es sind ja nicht die ganzen Solvensmoleküle, die von der Kraft-

wirkung des Ions erfaßt werden, sondern nur einzelne Atome oder Atomgruppen an ihnen, die einen halbpolgaren Charakter tragen, wie die OH-Gruppe der Alkohole, die O-Atome des Acetons und Furfurols, die CN-Gruppe des Acetonitrils, das N-Atom des Pyridins. Nur so läßt sich ja auch verstehen, daß für Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> die Solvationszahlen in allen Lösungsmitteln fast gleich ausfallen, ganz unabhängig von der Molekülgröße — es wird eben nur ein negatives Atom oder eine negative Atomgruppe an diese Ionen herangezogen, der übrige Rumpf der Moleküle ragt je nach seiner Größe mehr oder weniger weit in die Umgebung des Ions hinaus. Nun ist allein in den Alkoholen ein Atom von halbpolem positiven Charakter vorhanden — das H-Atom der OH-Gruppe — neben dem ausgesprochen negativen O-Atom der gleichen Gruppe. Dagegen haben alle anderen genannten Lösungsmittel nur ausgesprochen elektronegative Atome oder Gruppen (die CN-Gruppe ähnelt ja einem Halogenatom), und man muß sich wohl vorstellen, daß die korrespondierende positive Überschußladung des Moleküls den diesen Atomen bzw. Gruppen benachbarten Teilen des Kohlenwasserstoffrestes aufgezwungen und über sie gleichsam zersplittert ist. Es ist also gut verständlich, daß allein in den Alkoholen positive und negative Ionen gleichmäßig solvatisiert sind, in den anderen genannten Lösungsmitteln (Aceton, Acetonitril, Furfurol, Pyridin) aber die positiven Ionen im Solvationsgrad bevorzugt sind, da der negative Pol der Solvensmoleküle näher an ein positives Ion herantreten kann als der räumlich zersplitterte, also im Inneren des Moleküls lokalisiert zu denkende positive Pol an ein negatives Ion.

Neuerdings hat Remy<sup>11)</sup> sowie, ihm folgend, Babo-rovský<sup>12)</sup> nach der Überführungsmethode die Zahl der von Ionen in Wasser mitgeführten Wassermoleküle berechnet. Nach dieser Methode erhält man aber nicht nur das am Ion festhaftende, sondern auch das durch Strömung mitgeführte Wasser, während Rechnungen, die sich auf die Formel von Stokes stützen, nur das erstere ergeben. In der Tat findet Remy für Li<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup> höhere Zahlen als die der Tabelle 3, nämlich 12,6 und 8,4. Da die Menge des „Strömungswassers“ von vielen schwer zu übersehenden Faktoren abhängt, täte man wohl gut, die Namen „Solvationszahl“ und „Solvathülle“ den bei der Wanderung am Ion festhaftenden Solvensmoleküle vorzubehalten. — Es ist auch üblich, mit Solvation die gesamte Wechselwirkung zwischen Ion und Solvens zu bezeichnen, wie sie sich in der Polarisation der Lösungsmittelmoleküle und in der Solvationsenergie ausdrückt (d. i. in der Arbeit, die man gewinnt, wenn man ein Ion aus dem isolierten gasförmigen Zustand in die unendlich verdünnte Lösung überführt). Auch wir werden im folgenden das Wort Solvation in diesem Sinne gebrauchen. Um Verwechslungen zu vermeiden, wollen wir die im vorhergehenden berechnete Solvation als „stabile“ oder „chemische“ bezeichnen (weil sie zur Entstehung eines stabilen chemischen Individuums führt), im Gegensatz zu der „gesamten“.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

<sup>8)</sup> Z. B. nach Goldschmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 1268 [1927].

<sup>9)</sup> Ulich, Trans. Faraday Soc., I. c.

<sup>10)</sup> In Wasser kann die Rechnung für K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> und J<sup>-</sup> nicht durchgeführt werden, weil hier das Stokes'sche Gesetz nicht gilt.

<sup>11)</sup> Remy, Die elektrolyt. Wasserüberführung, Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem., Bd. 19, H. 2 [1927].

<sup>12)</sup> Babo-rovský, Ztschr. physikal. Chem. 129, 129 [1927].

## Zur Kenntnis der Ultramarine.

Von Dr.-Ing. ERHARD GRUNER.

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Techn. Hochschule Dresden.

(Eingeg. 23. März 1928.)

Um die Ultramarinsynthese<sup>1)</sup> genauer zu verstehen und um das Kunstprodukt mit dem natürlichen Lapislazuli vergleichen zu können, muß man zuerst einen Ein-

<sup>1)</sup> K. Hoffmann, Ultramarin, Braunschweig 1902. L. Bock, Fabrikation der Ultramarinfarben, Halle 1918.

blick in die Theorien der Silicatchemie erlangen. Bei allen Versuchen, Silicate zu formulieren, war der Gedanke die Frage nach deren Konstitution. Indessen dürfte es mit den heutigen physikalischen und chemischen Hilfsmitteln ausgeschlossen sein, die absolute Kon-