

nachgewiesen. Daß diese Wärmebildung aber ausschließlich auf im Tierkörper ablaufende asynthetische und dissimilatorische Vorgänge zurückzuführen ist, dürfte in dieser eng umrissenen Begrenzung zuerst Liebig ausgesprochen haben. Diese Behauptung erregte den schärfsten Widerspruch von J. Berzelius. Ein neuer Beweis dafür, daß er in seiner Tierchemie wohl alles analytische Material über die Zusammensetzung tierischer Stoffe gesammelt und zusammengetragen hatte, daß ihm aber Liebig gegenüber das Verständnis für den inneren Zusammenhang der Dinge im Kraft- und Stoffwechsel des tierischen Organismus vollkommen fehlte. Liebig bezeichnet als „die erste und wichtigste Ursache aller Umwandlungen und Veränderungen, welche die organischen Atome erleiden, die chemische Aktion des Sauerstoffs“. Die vom tierischen Organismus aufgenommene Nahrung wird im Körper verbrannt und teils in Form von Kohlensäure und Wasser, teils aber auch nur auf einfache Verbindungen reduziert, wieder ausgeschieden. Es werden also chemische Spannkräfte verbraucht und hierfür Wärme und mechanische Kraft erzeugt. In einem irrte freilich Liebig. Zwar bezeichnete er durchaus richtig die Fette und Kohlehydrate als die vorwiegend zur Wärmebildung dienenden Stoffe, aber seine Ansicht, daß nur die stickstoffhaltigen Nahrungsstoffe und Körperbestandteile bei ihrer Umsetzung die Kraft für die Muskeltätigkeit lieferten, ist nicht richtig. Heute wissen wir, daß vorherrschend die Kohlehydrate den Muskeln als Kraftquelle dienen. Nach dem späterhin aufgestellten Gesetz von der Isodynamie der Nährstoffe können sich diese alle aber in jenen Mengen vertreten, die einem gleichen Gehalt an potentieller Energie entsprechen. Übrigens scheint auch Liebig schon die Möglichkeit eines gegenseitigen Ersatzes der einzelnen Nährstoffe geahnt zu haben. Endlich lassen Liebig's Anschauungen und Lehren über die Ursachen der orga-

nischen Bewegungerscheinungen erkennen, daß ihm auch das Gesetz von der Erhaltung der Kraft geläufig war, schon bevor R. Mayer den ersten zahlenmäßigen Ausdruck über die Beziehung von Wärme und mechanischer Arbeit auffand. Aus alledem geht hervor, daß mit Liebig in der Physiologie eine neue Epoche einsetzt. Indem er mit genialem Blick die Grundzüge der tierischen Ernährung in ihrem Zusammenhang erfaßte und als ein in ihrer Gesamtheit untrennbares Ganzes erkannte, übte er auf die ganze weitere Ausgestaltung der tierischen Ernährungslehre den mächtigsten und nachhaltigsten Einfluß aus. Freilich hat Liebig, auch hier auf den Beobachtungen und Erfahrungen seiner Vorgänger fußend, vielfach ohne weitere Untersuchungen manche weitgehenden Schlußfolgerungen gezogen, die sich dann bei näherer Prüfung als nicht haltbar erwiesen. Trotzdem sind die von Liebig aufgestellten Gesetze über die tierische Ernährungslehre grundlegend für den weiteren Auf- und Ausbau der landwirtschaftlichen Fütterungslehre geworden. Besonders ist es in der Folgezeit W. Henneberg, ein Schüler Liebig's, gewesen, der durch eingehende Untersuchungen nachwies, daß die Gesetze der Fleischbildung und des Fettansatzes, wie sie namentlich von Th. W. Bischoff und C. Voit für den Carnivore aufgestellt und festgelegt worden waren, im gleichen Sinne auch für den Herbivor und insonderheit für den Wiederkäuer ihre volle Gültigkeit haben.

Die Agrikulturchemie als angewandte Chemie in bezug auf die Ernährung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen und Nutztiere verdankt also ihr Ansehen und ihre Stellung in der Wissenschaft Liebig's Auffassung über die organische Chemie, deren vornehmste und wichtigste Aufgabe er in der Erforschung der chemischen Bedingungen des Lebens und der vollendeten Entwicklung aller Organismen erblickte.

[A. 58.]

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.)

(Fortsetzung aus Heft 18, Seite 446.)

B) Stark verdünnte Lösungen.

Wir können annehmen, daß in verdünnten Lösungen die Wirkung der Ionen auf das Lösungsmittel, also auch die Solvatation, eine ähnliche bleibt wie bei unendlicher Verdünnung. Als ein neues Moment tritt die Wechselwirkung der Ionen untereinander hinzu. Natürlich ist diese immer die Folge elektrischer Kräfte, gleichviel, ob sie nur in der Störung der freien Beweglichkeit, gleichsam als eine neue Art der Reibung, oder in einer Ionenassoziation oder einer Bildung von „undissozierten Molekülen“ und „komplexen Ionen“ in Erscheinung tritt. Trotzdem ist es berechtigt, eine eigentliche „elektrische“ Wechselwirkung von einer „chemischen“ zu trennen, indem man damit zum Ausdruck bringt, daß die elektrischen Kräfte mitunter zur Bildung neuer chemischer Individuen führen. Während nun bei schwachen Säuren und Basen die Grenze zwischen beiden Arten der Wechselwirkung ziemlich leicht zu ziehen ist, da mit der Bildung der undissozierten Moleküle ein sprunghafter Übergang vom polaren Ionenzustand in halb- oder unpolare Bindung Hand in Hand geht, ist bei Stoffen, die selbst in kristallisierter Form aus Ionen aufgebaut zu denken sind, die Frage, wo die Grenze zwischen dem freien und dem gebundenen Zustand anzunehmen ist, und wie man sich diesen letzteren zu-

denken hat, nur schwer zu beantworten. Wie verschiedenartig sich solche Salze in gebundener Form verhalten können, zeigt die Kristallstrukturforschung; denn sie hat erwiesen, daß einer großen Gruppe von Salzen, in deren Gittern jedes Ion in allen Richtungen so gleichmäßig beansprucht wird, daß für die Bildung des Begriffs „Salzmolekül“ alle Unterlagen fehlen (Typus: NaCl, CsCl, CaF, usw.), andere Salze gegenüberstehen, in deren Kristallen die Ionen infolge von Deformationsvorgängen in den Elektronenhüllen in bestimmten Richtungen viel stärker gebunden sind als in anderen, so daß eine Absonderung von Schichten oder einzelnen Molekülen möglich ist (Schichtengitter, wie bei CdI, NiCl, usw., und Molekülgitter). Hier macht sich also eine Mannigfaltigkeit des Verhaltens bemerkbar, die auch in Salzlösungen zu erwarten ist. Es ist daher verständlich, daß sowohl sachlich wie in der Bezeichnungsweise über diese Fragen noch ziemliche Meinungsverschiedenheiten bestehen, und es kann erst die Zukunft lehren, ob gerade die der folgenden Darstellung zugrunde liegenden Anschauungen und die von uns benutzten Definitionen sich als zweckmäßig erweisen.

In sehr verdünnten Salzlösungen finden wir stets ein Gebiet, in dem die Effekte der elektrischen Wechselwirkung zwischen freien Ionen die chemischen Effekte

weit übertreffen. Dieses Gebiet hoher Verdünnung, das in günstigen Fällen experimentell zugänglich ist, ist der Geltungsbereich der *Debye-Hückel'schen Theorie*¹³⁾. Ihr Ausgangspunkt ist die Überlegung, daß sich in der Umgebung eines auf seiner Bahn ständig im Auge behaltenen positiven Ions auf Grund der elektrostatischen Kräfte negative Ionen häufiger und länger aufhalten werden, als positive (und umgekehrt). Im zeitlichen Mittel ist also jedes Ion gleichsam von einer kugelförmigen Wolke entgegengesetzter Überschussladung umgeben, die in unmittelbarer Nähe am dichtesten geballt ist und nach außen allmählich verklingt. Die Gesamtladung dieser Wolke, der sogenannten „Ionenatmosphäre“, ist natürlich gleich der des Zentralions, da ja die Lösung im ganzen neutral ist. Ihre Ausdehnung hängt von der Konzentration ab, und zwar macht sich, was begreiflich ist, der ordnende Einfluß des Zentralions um so weiter hinaus geltend, je verdünnter die Lösung ist; die Wolke ist also um so dichter um ihr Zentralion geballt, je größer die Konzentration wird. Als Maß dieser Zusammenballung benutzt man die Länge d , auf der die Ladungsdichte, die nach einer Exponentialfunktion abfällt, gerade auf den e -ten Teil, d. i. $\frac{1}{2,718}$ sinkt.

Diese Länge, die auch als „Radius der Ionenatmosphäre“ bezeichnet wird¹⁴⁾, hat für binäre (in nur zwei Ionen zerfallende) Elektrolyte den Wert

$$d = 1,985 \cdot 10^{-10} \cdot z \cdot \sqrt{DTv} \quad (2)$$

(T = absolute Temperatur, D = Dk. des Lösungsmittels, z = Wertigkeit der Ionen, $v = \frac{1}{c}$ = Verdünnung in Liter/Mol.). In Wasser bei Zimmertemperatur wird für 1-1-wertige Salze $d \sim 3 \cdot 10^{-8} \sqrt{v}$, also z. B. für $v = 100$, $d = 30 \cdot 10^{-8}$ cm, während (zum Vergleich) der mittlere Ionenabstand bei dieser Konzentration $44 \cdot 10^{-8}$ cm beträgt. In einer Entfernung von $90 \cdot 10^{-8}$ cm vom Mittelpunkte aus wäre dann die Dichte der Ionenatmosphäre schon auf den $(\frac{1}{2,718})^3 = \frac{1}{20}$ Teil gesunken. Bemerkenswert ist, daß sich nach Formel (2) die Ionenatmosphäre mit der Quadratwurzel der wachsenden Verdünnung ausdehnt, und daß sie sich mit sinkender Dk. zusammenzieht. Das wird verständlich, wenn man sich überlegt, daß mit abnehmender Dk. die Ionenkräfte wachsen, die Plätze in der unmittelbarsten Nähe eines entgegengesetzten geladenen Ions immer mehr bevorzugt werden.

Die elektrischen Kräfte werden nun dadurch, daß sie die Ionenatmosphäre hervorrufen, zur Ursache, daß Elektrolytlösungen schon in sehr großer Verdünnung Abweichungen von den idealen Gasgesetzen zeigen, die sonst in sehr verdünnten Lösungen gelten. Die für ideale Gase charakteristische absolute Unordnung wird ja hier zugunsten bevorzugter Anordnungen (eben in Ionenatmosphären) verlassen. Und zwar nehmen bei gegebener Ionenladung die Abweichungen von den idealen Gasgesetzen zu, je mehr die Verteilung der Ionen von der absolut gleichförmigen abweicht, d. h. je kleiner d wird, sie wachsen also mit sinkender Dk. und steigender Konzentration, und zwar mit deren Quadratwurzel. Aus diesem Grunde darf man auch sagen: es gibt ein Gebiet

¹³⁾ Zur ersten Orientierung eignet sich namentlich der Artikel von E. Hückel in den *Erg. d. exakten Naturw.* 3, 200 [1924], sowie die Beiträge von *Debye*, *Onsager* u. *Brown* - *steed* zu dem Sonderheft der *Faraday Society*, „The Theory of Strong Electrolytes“ (*Trans. Faraday Soc.* 1927). Im folgenden beschränken wir uns im wesentlichen auf Angabe von Literatur, die in diesen Artikeln nicht zitiert ist.

¹⁴⁾ Gewöhnlich wird statt d geschrieben: $\frac{1}{x}$.

so kleiner Verdünnung, daß der Einfluß der elektrischen Kräfte den einer etwaigen chemischen Wechselwirkung der Ionen untereinander (Entstehung undissoziierter Moleküle und komplexer Ionen) übertrifft. Denn die chemischen Effekte gehen, solange sie klein sind, proportional der Konzentration selbst, werden also mit sinkender Konzentration viel schneller klein als die elektrischen Effekte, die nur mit der Wurzel aus der Konzentration absinken. Ob dieses Gebiet sehr hoher Verdünnung, eben das Gültigkeitsgebiet der *Debye-Hückel'schen Theorie*, dem Experiment zugänglich ist, hängt natürlich ganz vom speziellen Fall ab.

Wie sich die verschiedenen Erscheinungen, durch die sich verdünnte Elektrolytlösungen nach der Theorie von idealen verdünnten Lösungen unterscheiden müssen, aus der Vorstellung der Ionenatmosphäre entwickeln lassen, das können wir hier nur ganz allgemein andeuten. Studieren wir zunächst den Einfluß auf die Leitfähigkeit und verfolgen wir zu diesem Zwecke die Wanderung eines Ions, die durch ein äußeres elektrisches Feld hervorgerufen wird. Dabei wird das Ion gewissermaßen immer aus seiner Ladungswolke (die ja zur anderen Elektrode hinstrebt) herauszuwandern suchen. Vor ihm wird die Ionenatmosphäre fortwährend neu gebildet werden, hinter ihm sich auflösen. Da dieser Auf- und Abbau aber eine gewisse Zeit erfordert, ist vor dem Ion immer die Wolke zu dünn, hinter ihm zu dicht, so daß von der unsymmetrisch gewordenen Ionenatmosphäre eine bremsende Kraft auf das Zentralion ausgeübt wird. Außerdem wird die Ladungswolke selbst wandern, aber, da sie aus entgegengesetzter Ladung besteht, zur andern Elektrode. Da nun jeder Körper, der sich durch eine Flüssigkeit bewegt, eine Strömung erzeugt, wird das Zentralion einer durch die Ladungswolke erzeugten Flüssigkeitsströmung entgegenwandern müssen, also hierdurch ebenfalls verlangsamt werden. Beide Effekte setzen die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions gegen die, die ihm bei unendlicher Verdünnung eigentlich ist, herab, bewirken also, daß die Leitfähigkeit eines Mols des aufgelösten Salzes von dem Wert, den sie bei unendlicher Verdünnung erreicht, Λ_∞ , mit steigender Konzentration absinkt auf einen kleineren Wert Λ . Die Formel für diesen Leitfähigkeitsverlust, die von *Debye* und *Hückel* erstmalig aufgestellt, von *Onsager* verbessert wurde, lautet für z -wertige, binäre Elektrolyte (Bezeichnungen wie oben):

$$\Lambda_\infty - \Lambda = \left(\frac{0,818 \cdot 10^6}{(DT)^{1/2}} z^2 \cdot \Lambda_\infty + \frac{82,0 \cdot z}{(DT)^{1/2} \cdot \eta} \right) \frac{1}{c} \quad (3).$$

Aufgetragen gegen die Quadratwurzel aus der Konzentration c , muß also die Leitfähigkeit Λ eine Gerade ergeben, deren Neigungswinkel durch den Klammerausdruck bestimmt ist. Die Gerade wird um so steiler abfallen, je größer Λ_∞ und je kleiner die Viscosität η ist; ebenso muß eine Verkleinerung der Dk. und eine Vergrößerung der Ionenwertigkeit den Verlauf steiler machen.

Die lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von $\frac{1}{c}$ ist an wässrigen, sehr verdünnten Lösungen schon längst durch *Kohlrausch* experimentell bewiesen worden (*Kohlrausch'sches Quadratwurzelgesetz*). An nicht-wässrigen Lösungen konnte der gleiche Verlauf erstmalig von *Walden* und *Ulich*¹⁵⁾ festgestellt werden, nachdem eine Anzahl genügend exakter Messungen bei höchsten Verdünnungen ausgeführt worden war. In zahlreichen Fällen ergibt sich der Neigungswinkel des

¹⁵⁾ Walden u. Ulich, *Ztschr. physikal. Chem.* 114, 297 [1924].

letzten Stückes der $\Lambda - \frac{1}{c}$ -Kurve als gut übereinstimmend mit der Onsager'schen Rechnung, wofür Abb. 2 einige Beispiele, aus den verschiedenartigsten Lösungsmitteln zusammengestellt, enthält¹⁶⁾). Eingetragen sind die nach (3) berechneten Onsager'schen Grenzgeraden, sowie die gemessenen Λ -Werte. (Messungen verschiedener Autoren, siehe Walden, Leitvermögen Bd. II.) Wir beschränken uns auf 1-wertige Salze. Die Abkürzung Pi bedeutet Pikrat.

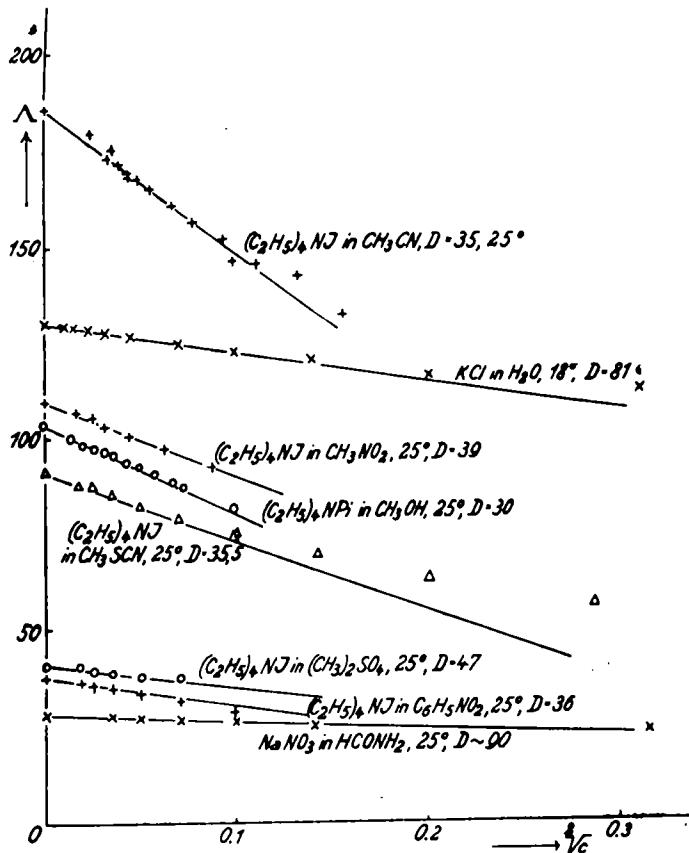


Abb. 2.

In Abb. 2 sind nur Lösungsmittel mit einer $D_k > 30$ berücksichtigt worden; daß bei niedrigerer D_k systematische Abweichungen von der Onsager'schen Formel auftreten, wird später besprochen werden.

Um den Einfluß der D_k auf die Λ -Kurven noch deutlicher zu machen, stellen wir in Abb. 3 den Ausdruck $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ für ein und dasselbe Salz in verschiedenen

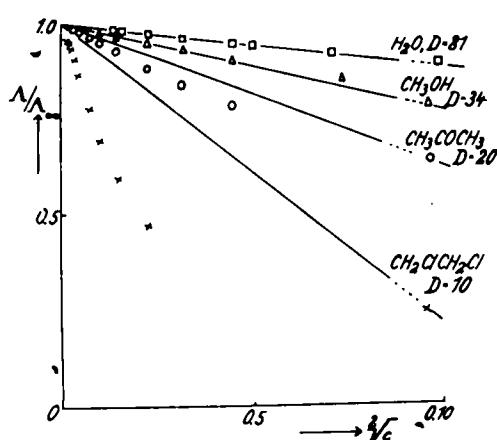


Abb. 3.

¹⁶⁾ Für die wässrigen und methylalkoholischen Lösungen kann auf die beiden Arbeiten von Onsager, Physikal. Ztschr. 28, 277 [1927], und Trans. Faraday Soc. 1. c. verwiesen werden.

Lösungsmitteln dar. Dieser Ausdruck, der in der älteren Theorie als Dissoziationsgrad aufgefaßt wurde, ist nach Onsager

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = 1 - \left(\frac{0,818 \cdot 10^6}{(DT)^{1/2}} z^2 + \frac{82,0 \cdot z}{(DT)^{1/2} \cdot \Lambda_\infty \cdot \eta} \right) \frac{1}{c} \quad (31)$$

Wählen wir als Beispiel das Salz Tetraäthylammonium-Pikrat, das der Walden'schen Regel (s. oben) gehorcht ($\Lambda_\infty \cdot \eta = \text{const.} = 0,561$), und halten die Temperatur $T = 298^\circ$ (25°) fest, so bleibt D neben $\frac{1}{c}$ als einzige Variable, und es wird

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = 1 - \left(\frac{159}{D^{1/2}} + \frac{8,47}{D^{1/2}} \right) \frac{1}{c}.$$

In Abb. 3 sind auch Lösungsmittel mit $D_k < 30$ aufgenommen, um die eben erwähnten Abweichungen zu zeigen. Es sei daran erinnert, daß Walden schon 1905 den Einfluß der D_k auf den „Dissoziationsgrad“ untersuchte und in eine empirische Formel faßte¹⁷⁾.

Andere Voraussagen von Debye und Hückel über verdünnteste Elektrolytlösungen beziehen sich auf Eigenschaften, die — bei den erforderlichen hohen Verdünnungen — der exakten Messung schwerer zugänglich sind als die Leitfähigkeit, und konnten daher vorerst fast nur in wässrigen Lösungen nachgeprüft werden, wo ja, wegen der hohen D_k , das Gültigkeitsgebiet der Debye-Hückel-Theorie besonders ausgedehnt ist.

So ist die chemische Wirkamkeit eines Ions in endlich verdünnter Lösung geschwächt gegenüber dem Zustand bei unendlicher Verdünnung, da ein im Mittelpunkt seiner Ionenatmosphäre befindliches Ion sich auf einem tieferen Energieniveau befindet als ein isoliertes, und zwar auf einem umso tieferen, je stärker das Potential ist, das die Ionenatmosphäre am Ort ihres Zentralions erzeugt, d. h., je enger sie sich um dieses zusammenzieht, je kleiner ihr „Radius“ wird. Während in idealen verdünnten Lösungen die chemische Wirkamkeit einer Ionenart proportional der Konzentration zunimmt, so daß die Massenwirkungsgleichung von Reaktionen, an denen zu idealer Lösung gelöste Stoffe teilnehmen, einfach die Konzentrationen als Maß der chemischen Wirkamkeit eingesetzt werden dürfen, besteht eine solche Proportionalität für gelöste Ionen nicht mehr, sondern die Wirkamkeit nimmt mit steigender Konzentration weniger rasch zu als die Konzentration. Man hat daher statt der Konzentration c_i einer Ionenart i den Ausdruck $c_i \cdot f_i = a_i$ als Maß der chemischen Wirkamkeit in alle mit dem Massenwirkungsgesetz zusammenhängende Formeln einzuführen. Man bezeichnet hier a als die Aktivität, f_i als den Aktivitätskoeffizienten der Ionenart i ; f ist also eine Größe, die bei unendlicher Verdünnung gleich 1 ist, mit steigender Konzentration kleiner wird. Ihr Logarithmus soll nach der Theorie linear mit der Quadratwurzel der Konzentration abfallen.

Mit der chemischen Wirkamkeit steht in engem Zusammenhang der osmotische Druck der gelösten Teilchen, der im idealen Fall proportional der Teilchenzahl sein soll, aber in Ionenlösungen ebenfalls einen mit der Konzentration wachsenden Defekt aufweist. Stellt man sich den osmotischen Druck vor als verursacht durch ein Bombardement der gelösten Teilchen gegen die Gefäßwand, so ist ja leicht zu verstehen, daß dieses Bombardement geschwächt wird durch die Kraftwirkung, die ein jedes Ion durch seine eigene Ionenatmosphäre erfährt, geschwächt verglichen mit einem Zustand, in dem man sich die Ladungen aller Ionen vernichtet denkt, so daß völlig regellose Verteilung Platz greifen kann. Wäre p_{id} der osmotische

¹⁷⁾ S. „Leitvermögen“, Bd. III, S. 66 ff.

Druck der Lösung in diesem gedachten Zustand, p der wirklich beobachtete, so ist der Wert des Ausdrucks $\varphi = \frac{p}{p_{id}}$, der osmotische Koeffizient, wie

derum ein Ausdruck des Wirkens der elektrischen Kräfte. Er wird vom Wert 1, den er bei unendlicher Verdünnung annimmt, mit steigender Konzentration absinken, und zwar im Bereich der Debye-Hückelschen Formeln wiederum mit der Quadratwurzel aus der Konzentration. Da mit dem osmotischen Druck die Erscheinungen der Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung Hand in Hand gehen, tritt auch bei ihnen der osmotische Koeffizient auf als Quotient des wirklich beobachteten Effekts — und des bei der Vernichtung der Ionenladungen zu erwartenden.

Die Debye-Hückelsche Theorie ergibt für φ und $\log f_i$ folgende Ausdrücke, wiederum spezialisiert für den Fall, daß sich nur die Ionen eines vollständig dissozierten, binären, z -wertigen Elektrolyten in der Lösung befinden:

$$\varphi = 1 - 1,393 \cdot 10^6 \cdot \frac{z^3}{(DT)^{1/2}} \cdot \sqrt{c} \quad (4)$$

$$\log f_i = -1,815 \cdot 10^6 \cdot \frac{z^3}{(DT)^{1/2}} \cdot \sqrt{c} \quad (5)$$

Uns interessiert an diesen Ausdrücken namentlich die starke Abhängigkeit von der Ionenwertigkeit z und der Dk. D. Für mehrwertige Ionen und in Lösungsmitteln niederer Dk. muß also die osmotische und die chemische Wirksamkeit der Ionen (pro Mol berechnet) besonders stark mit der Konzentration abnehmen, solche Lösungen müssen daher den Eindruck machen, als ob in ihnen der Dissoziationsgrad des gelösten Salzes mit wachsender Konzentration besonders stark zurückginge. Dieser Rückgang braucht keineswegs bei einem bestimmten Wert der Koeffizienten ein Ende zu finden. (Negative φ sind allerdings aus thermodynamischen Gründen nicht möglich.) Z. B. würde ein binärer Elektrolyt bei einer Konzentration, bei der $\varphi = 0,5$ ist, gerade solche osmotische Effekte aufweisen, als ob er nicht dissoziiert wäre, d. h., wenn man nach den gewöhnlichen Formeln für ideale Lösungen aus den osmotischen Effekten das Molekulargewicht berechnen würde, würde man das normale Molekulargewicht des undissozierten Salzes erhalten. Doch kann ja bei weiterer Konzentrationszunahme der Wert von φ noch weiter fallen, z. B. auf 0,25; dann würde man, wenn man dieselbe Rechnung anstellt, das doppelte Molekulargewicht finden, würde also auf (im Mittel) zweifache Polymerie des Salzes schließen, obwohl das Salz in Wirklichkeit praktisch vollständig dissoziiert ist. Löst man also c Mole eines Salzes zu 1 Liter Lösung auf, so können die entstehenden $2c$ Mole Ionen unter Umständen einen geringeren osmotischen Druck geben, als ihn c Mole des undissozierten Salzes geben würden, wenn sie unter diesen Bedingungen existenzfähig wären. Daß diese Möglichkeit nicht nur in der Theorie besteht, werden wir später bei der Betrachtung der konzentrierten Lösungen erkennen.

Bemerkenswert ist, daß der individuelle Charakter der Ionen in (4) und (5) überhaupt nicht in Erscheinung tritt (abgesehen von z), im Gegensatz zu Gleichung (3).

Eine ihrer schönsten experimentellen Bestätigungen hat die Debye-Hückelsche Formel für die Aktivitätskoeffizienten durch die Löslichkeitsmessungen Brönsted und seiner Mitarbeiter erfahren. Da mit steigender Gesamtkonzentration der Ionen die chemische Wirksamkeit einer Ionenart (pro Mol. berechnet) ab-

nimmt, so wird die Löslichkeit (das Ionenprodukt) eines Salzes bei Zusatz eines fremden Elektrolyten wachsen; es sind dann höhere Konzentrationen der reagierenden Ionen nötig, um Auskristallisation zu ermöglichen. Diese Löslichkeitsbeeinflussung durch Elektrolytzusatz muß nach (5) außerordentlich zunehmen mit der Wertigkeit sowohl des schwerlöslichen wie des zugesetzten Elektrolyten. Um diesen Einfluß, auch in Fällen, wo mehrere Ionensorten verschiedener Wertigkeit zugegen sind, übersehen zu können, ist es praktisch, an Stelle der Konzentrationssumme aller dieser Ionenarten die sogenannte „ionale Konzentration“ Γ , d. h. die Summe aller mit dem Quadrat ihrer Wertigkeit multiplizierten Ionenkonzentrationen einzuführen. Es ist also $\Gamma = \sum c_i z_i^2$; z. B. für eine c -molare Lösung von KCl: $\Gamma = c \cdot 1^2 + c \cdot 1^2 = 2c$, für eine c -molare Lösung von La(NO₃)₃: $\Gamma = c \cdot 3^2 + 3c \cdot 1^2 = 12c$ usw. Die Aktivität eines Ions der Sorte i hängt nun in einfachster Weise von der ionalen Konzentration ab; es ist nämlich

$$\log f_i = -1,28 \cdot 10^6 \cdot \frac{z_i^2}{(DT)^{1/2}} \cdot \sqrt{\Gamma} \quad (5')$$

Die Aktivität eines Salzes setzt sich nach Art eines Massenwirkungsausdrucks aus den Produkten der Aktivitäten seiner Ionen zusammen; daher ist z. B. für La(NO₃)₃:

$$\log f_{\text{Salz}} = \frac{1}{4} (\log f_{\text{La}} + 3 \log f_{\text{NO}_3}) = -\frac{1}{4} (9 + 3) \cdot \frac{1,28 \cdot 10^6}{(DT)^{1/2}} \cdot \sqrt{\Gamma}.$$

Ist nun s_0 die Löslichkeit eines schwerlöslichen Salzes in reinem Wasser (in Molen/Liter), s die in irgendeiner Salzlösung, so sind zwar die Aktivitäten des Salzes in beiden gesättigten Lösungen gleich, da ja Gleichgewicht mit dem Bodenkörper besteht, aber die Sättigungskonzentrationen s sind verschieden, da die Aktivitätskoeffizienten verschieden sind. Es muß gelten:

$$a = s_0 f_0 = s f, \text{ oder } \frac{s}{s_0} = \frac{f_0}{f}$$

die Sättigungskonzentrationen müssen sich umgekehrt wie die zugehörigen Aktivitätskoeffizienten verhalten.

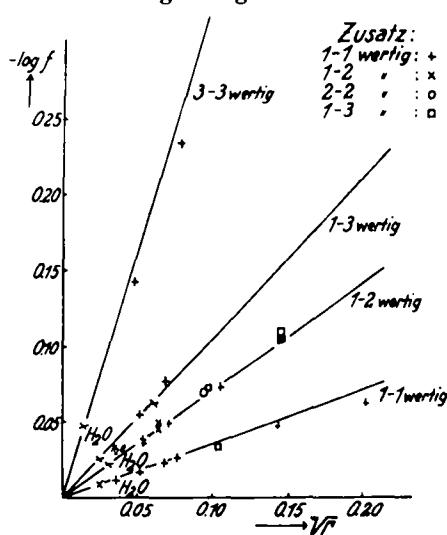


Abb. 4.

Die Logarithmen der Sättigungskonzentrationen wachsen also, gemäß (5'), mit der Quadratwurzel aus der „ionalen Konzentration“, mit dem nach dieser Formel zu berechnenden Zahlfaktor.

Brönsted's Messungen bestätigen nun die Aussagen der Formel (5') aufs schönste. Abbildung 4 stellt für vier schwerlösliche Salze von verschiedenen Wertigkeits-

typus (es handelt sich um Kobaltkomplexsalze) das Resultat dieser Messungen dar, und zwar sind aufgetra-

¹⁸) Vielfach wird statt Γ die von G. N. Lewis eingeführte „Ionenstärke“ benutzt, die gleich $\frac{1}{2} \Gamma$ ist.

¹⁹) Man sieht, daß (5) nur ein Spezialfall von (5') ist. Denn für binäre Elektrolyte ist die Wertigkeit und Konzentration beider Ionensorten gleich; man erhält also $\Gamma = 2cz^2$, mithin, wenn wir noch für $z_i = z$ schreiben:

$$\log f_i = 1,28 \cdot \sqrt{\frac{z^2}{2}} \cdot 10^6 \cdot \frac{z^3}{(DT)^{1/2}} \cdot \sqrt{c}$$

was mit der Gleichung (5) identisch ist.

gen die negativen $\log f$, die, abgesehen von einer kleinen additiven Größe ($\log f_0$) gleich $\log \frac{s}{s_0}$ sind, also gleich dem Logarithmus der gemessenen Löslichkeitsverhältnisse. Ausgezogen sind die nach (5¹) berechneten Geraden; die gemessenen Werte sind einzeln eingetragen. Die fremdionigen Zusätze sind ebenfalls von vier verschiedenen Wertigkeitstypen; der Umstand, daß \sqrt{V} als Abszisse aufgetragen ist, beseitigt diese Verschiedenheit. Man muß aber im Auge behalten, daß ein gegebener Abszissenwert bei 1-1wertigem Zusatz z. B. einer sechsmal so hohen molaren Konzentration entspricht, als bei 1-3wertigen Zusatz, daß also der letztere weit wirkungsvoller ist. Dagegen tritt in der Abbildung die Rolle, die der Wertigkeitstyp des schwerlöslichen Salzes spielt, voll in Erscheinung. Fragt man, wie groß diese Löslichkeitsbeeinflussung zahlenmäßig ist, so kann man dies aus der Abbildung leicht ablesen. Z. B. findet man, daß $-\log f$ des gewählten 3-3wertigen Salzes $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ bei $\sqrt{V} = 0,10$ etwa 0,32 sein soll, ohne fremden Zusatz (Punkt „H₂O“ auf dem Diagramm) aber knapp 0,05 ($= -\log f_0$) ist. Es ist also $\log f_0 - \log f = \log \frac{s}{s_0} = 0,27$, also $s = 1,9 \cdot s_0$. Ein Zusatz von NaCl im Betrag 0,005 Mol/Liter würde bereits genügen, \sqrt{V} auf mehr als 0,10 zu bringen und also eine Verdoppelung der Löslichkeit hervorzurufen.

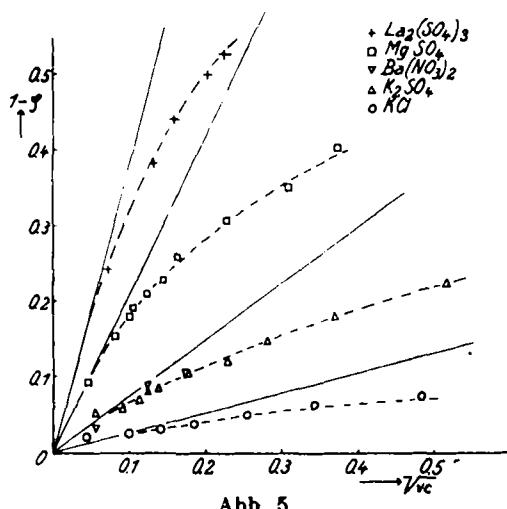


Abb. 5.

Um die Beeinflussung der osmotischen Effekte durch die elektrischen Kräfte zu zeigen, geben wir in Abb. 5 die Resultate einiger Gefrierpunktmessungen an wässrigen Lösungen wieder, die den Einfluß der Wertigkeit veranschaulichen. Als Abszisse ist in diesem Falle \sqrt{Vc} aufgetragen, wo v die Zahl der Ionen ist, in die das betreffende Salzmolekül zerfällt, also 2 für KCl, 5 für $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ usw. Diese Einheit ist aus dem Grunde gewählt, weil bei gleichen v gleichviel Teilchenzahlen in der Lösung sind, also, falls kein Einfluß der Ionenwertigkeit vorhanden wäre, gleiche osmotische Effekte zu erwarten wären (während ja bei gleicher molarer Konzentration in der $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung $\frac{5}{2}$ mal soviel Teilchen vorhanden wären wie in der KCl-Lösung). Nach oben ist aufgetragen $1 - \varphi$. Auf Gefrierpunktmessungen angewandt, ist $1 - \varphi = 1 - \frac{\Delta}{\Delta_{\text{id}}}$, wenn Δ die beobachtete Gefrierpunkterniedrigung, Δ_{id} die bei vollständiger Dissoziation, aber Vernichtung der Ionenladungen zu erwartende ist. Nach den früheren Anschauungen, die die Wirkung der Ionenladungen nicht berücksichtigen, ist die Tatsache, daß Δ kleiner als Δ_{id} ist, dadurch zu erklären, daß in Wahrheit die Dissozia-

tion nicht vollständig, sondern nur zu einem Bruchteil α vor sich gegangen ist. Es sind also nach dieser Ansicht in Wahrheit in der Lösung vorhanden (pro Mol des aufgelösten Salzes) $1 - \alpha$ Mol undissoziierte Moleküle und α Mol Ionen, an Stelle von ν Mol Ionen bei vollständiger Dissoziation. Δ muß dann also gleich sein dem Verhältnis der tatsächlich vorhandenen Teilchenzahl zu der bei vollständiger Dissoziation zu erwartenden, mithin $= \frac{1 - \alpha + \alpha}{\nu}$. Also entspricht unser $1 - \varphi$ in alter Ausdrucksweise der Größe $\frac{\nu - 1}{\nu} (1 - \alpha)$, d. h. dem mit einem Zahlenfaktor multiplizierten undissoziierten Anteil. Die ausgezogenen Geraden sind

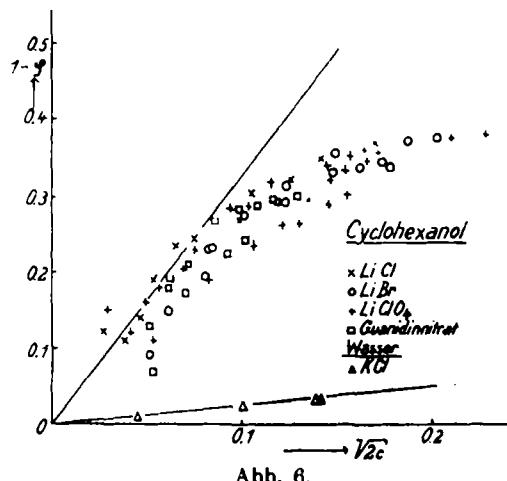


Abb. 6.

die nach Debye-Hückel berechneten Grenzwerte für höchste Verdünnungen, die gezeichneten Einzelpunkte von amerikanischen Forschern²⁰) gemessene Werte. Man sieht, daß sie in der Gegend $\sqrt{Vc} \leq 0,1$, d. i. z. B. für KCl bei $c = 1/200$ Mol./Liter, in die berechneten Geraden einmünden. Man sieht ferner, wie stark mit steigender Ionenwertigkeit $1 - \varphi$ zunimmt, d. h. die osmotischen Effekte oder (in alter Ausdrucksweise) die Dissoziationsgrade abnehmen. Die Abweichungen der gemessenen Werte von den Grenzgeraden bei höheren Konzentrationen werden uns noch beschäftigen.

Um den Einfluß der Dk. auf die osmotischen Effekte zu zeigen, stellen wir in Abb. 7 die Resultate von Ge-

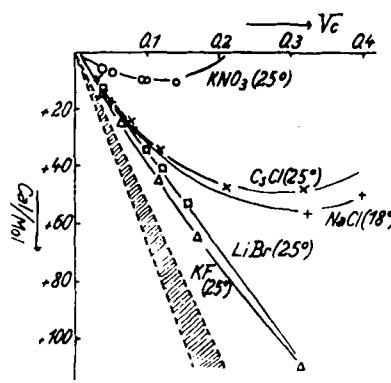


Abb. 7.

frierpunktmessungen an 1-1wertigen Salzen in Wasser (Dk. 88) und Cyclohexanol (Dk. 15) einander gegenüber, mit gleichen Koordinaten wie in Abb. 5. Gleichung (4) ist hier direkt anwendbar. Cyclohexanol ist das einzige

²⁰) Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 37, 481 [1915]. Hall u. Harkins, ebenda 38, 2658 [1916]. Hovorka u. Rodebush, ebenda 47, 1614 [1925].

nichtwässerige Lösungsmittel, für das bisher in genügend verdünnten Lösungen Gefrierpunktmessungen mit der nötigen Exaktheit durchgeführt werden konnten, in einer Arbeit von Schreiner und Frivold²¹⁾. In Abb. 6 tritt die Aussage der Theorie, daß in verdünnten Lösungen die osmotischen Effekte nur durch Wertigkeitstyp und Konzentration des Elektrolyts bedingt sind, nicht aber durch sonstige individuelle Eigenschaften, sehr auffallend in Erscheinung.

Auf die Verdünnungswärmen sehr verdünnter Elektrolytlösungen sei noch kurz eingegangen. Bjerrum²²⁾ hat gezeigt, daß von der Debye-Hückel-Theorie eine positive Verdünnungswärme gefordert wird, die wiederum dem Quadratwurzelgesetz gehorcht und stark von der Ionenwertigkeit abhängt. Die neuen Messungen von E. Lange und Meßner²³⁾,

²¹⁾ Schreiner u. Frivold, Ztschr. physikal. Chem. 124, 1 [1926].

²²⁾ Bjerrum, ebenda 119, 145 [1926].

²³⁾ E. Lange u. Meßner, Ztschr. Elektrochem. 33, 431 [1927].

sowie von Nernst, Orthmann und Naudé²⁴⁾ (die miteinander sehr gut übereinstimmen) haben dieses Resultat in vieler Hinsicht bestätigt, doch fordert die Theorie einen steileren Verlauf, als gefunden wurde. Abb. 7 zeigt einige der von den genannten Autoren erhaltenen Meßreihen, die Verdünnungswärmen in cal/Mol. aufgetragen gegen $1/c$. Theoretisch sollten die Kurven bei sehr hoher Verdünnung in das schraffierte Gebiet einmünden, was aber anscheinend nicht ganz der Fall ist. Da die Abhängigkeit der Dk. von der Temperatur in die Formel eingeht, besteht noch die Möglichkeit, daß diese Unstimmigkeit, die einzige, die — soweit das Grenzgebiet kleinster Konzentrationen experimentell erreicht wurde — bei der Prüfung der Debye-Hückelschen Theorie an wässrigen Lösungen typischer starker Elektrolyte bisher aufgetreten ist, von der Unsicherheit dieses Zahlenfaktors herrührt, die in Anbetracht der außerordentlichen Schwierigkeit absoluter Dk.-Messungen sicher nicht klein ist. [A. 46.]

²⁴⁾ Nernst, ebenda 33, 428 [1927]. Naudé, ebenda 33, 532 [1927]. (Schluß folgt.)

Zur Kenntnis der Erdgase.

Von Dr. K. STOCKFISCH.

Preuß. Geologische Landesanstalt, Berlin.

(Eingeg. 29. März 1928.)

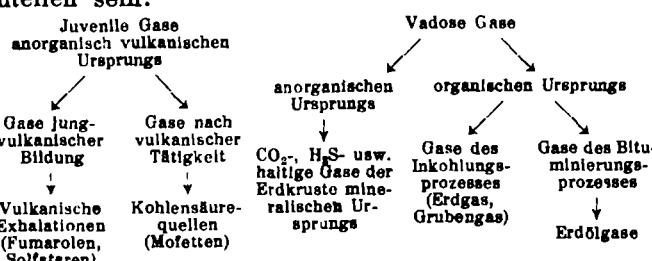
Als P. Damni in dieser Zeitschrift (1922, S. 121) einen Bericht über Erdgase veröffentlichte, wählte er zur Einteilung dieser Gase die seinerzeit von Niels Hviid benutzte Klassifizierung in dem Handbuch von Engler-Höfer, nämlich:

Mineralgase,
Holzgase,
Fettgase.

Unter den erstenen sind diejenigen verstanden, die durch die Reaktion glutflüssiger Massen mit organischer Substanz entstanden sind.

Die Holzgase sind nach Ansicht von Engler auf die Zersetzung bzw. Vergärung von Cellulose zurückzuführen, während die Gase der letzten Gruppe, die Fettgase, im wesentlichen durch Vergärung und Bituminierung von tierischen und pflanzlichen Fetten entstanden sind.

Die vorstehende Einteilung hat zwar den Vorzug der Einfachheit, aber sie macht die Klassifizierung mancher Gase sehr schwierig. Wesentlich besser ist wohl eine Einteilung von Czakó in Anlehnung an die Arbeiten über Wasserquellen von Sueß und Delkeskamp¹⁾. Hiernach würden die Erdgase in folgende Gruppen einzuteilen sein:



Unter juvenilen Gasen sind immer solche vulkanischen Ursprungs zu verstehen, die im Erdinnern entstehen und zum ersten Male an die Erdoberfläche treten.

Auch bei dieser Aufstellung werden sich gewisse Mängel einstellen. Aber infolge unserer unzulänglichen Kenntnis über die Entstehung der Erdgase wird sich ein System, das allen Anforderungen entspricht, kaum auf-

stellen lassen. Es ließe sich vielleicht dieser oder jener Gesichtspunkt für eine Einteilung der Gase noch anführen, aber diese ergeben bei näherem Hinsehen noch weitere Mängel, so daß die gegebene Aufstellung mir zurzeit als die beste erscheint. In Hinsicht auf die soeben gegebene Einteilung möge nun über eine Anzahl von Erdgasen, die in den letzten Jahren in Deutschland bekanntgeworden sind, und die ich zum größten Teil untersucht habe, berichtet werden.

Als ausgesprochenen Vertreter der letzten Gruppe der obigen Einteilung sei das Gas einer Erdölquelle bei Oberg, Ebag 45, erwähnt. Nach meiner Untersuchung hat das Gas nachstehende Zusammensetzung:

0,1 Vol.-% Kohlendioxyd
0,5 Vol.-% Olefine
0,4 Vol.-% Sauerstoff
7,0 Vol.-% Methan
82,0 Vol.-% Äthan (Homologe)
10,0 Vol.-% Stickstoff.

Es entweicht in einer Menge von ungefähr 30 cbm während 24 Stunden mit dem heraufgepumpten Erdöl. Dieses Gas ist wohl zu den sogenannten feuchten Gasen zu rechnen und würde wahrscheinlich, wenn es in größeren Mengen auftrete, so daß sich eine technische Aufbereitung lohnte, eine erhebliche Ausbeute an Gasolin bzw. Petroläther liefern²⁵⁾. Es wurde bisher als Heizgas verwendet. Das Gas kommt aus ungefähr 2–300 m Teufe, und zwar aus den Schichten des braunen Jura (Dogger), dem hauptsächlichsten Ölhorizont der Oberger Gegend.

Ein ähnliches Gas, welches man aber seiner Zusammensetzung entsprechend:

0,7 Vol.-% Sauerstoff
89,7 Vol.-% Methan und Homologe
9,6 Vol.-% Stickstoff

als trocken bezeichnen muß — es enthält unter dem verankerten Prozentsatz an Äthanhomologen —, wird im Revier Brand des Bezirkes Hänigsen-Obershagen ge-

¹⁾ Über Bestimmung des Gehaltes an Gasolin in Naturgasen siehe: Sampling and examination of mine gases and naturalgas, U. S. Department of commerce (Bureau of mines). Bulletin 197, S. 98 [1926].