

## Der molekulare Zustand von Salzen in Lösungen (Schluß)\*).

Von Privatdozent Dr. H. ULICH und Dr. E. J. BIRR.

Chemisches Institut der Universität Rostock.

(Eingeg. 11. Mai 1928.)

### C. Mäßig verdünnte Lösungen.

Schon bei recht niedrigen Konzentrationen (für typische 1-1-wertige Salze in Wasser etwa bei  $c = 0,005$ ) beginnen die Abweichungen von den Debye-Hückelschen Grenzgesetzen merklich zu werden. Wir wollen dieses Gebiet, dem wir uns nun zuwenden, als das der „mäßig verdünnten Lösungen“ bezeichnen und als sein Charakteristikum ansehen, daß in ihm die Debye-Hückelschen Formeln noch in erster Annäherung gelten, aber durch Zusatzannahmen verfeinert werden müssen. Völlig gelöst ist die Aufgabe, das Verhalten der mäßig verdünnten Lösungen rechnerisch zu erfassen, noch nicht, doch ist eine Reihe verheißungsvoller Ansätze gemacht. Um zu erklären, daß die Debye-Hückelschen Formeln nur Grenzgesetze angeben, die schon recht bald ihre exakte Gültigkeit verlieren, sind bisher hauptsächlich drei Gründe in Betracht gezogen worden.

1. Debye und Hückel selbst untersuchten, inwieweit die Berücksichtigung der Ionenradien<sup>1)</sup> (die Grenzgesetze wurden unter der Annahme gewonnen, daß der Radius des Ions, verglichen mit dem Radius der Ionenatmosphäre, verschwindend klein sei) die beobachteten Abweichungen zu deuten gestatte; große Radien beeinträchtigen die elektrische Kraftwirkung zwischen nächstenachbarten Ionen, verkleinern also die elektrischen Effekte. Doch waren die allein mit dieser Verbesserung gewonnenen Resultate nicht immer befriedigend und es wurde deutlich, daß die aus der Berücksichtigung der Ionenradien hervorgehende Korrektur der Grenzgesetze in vielen Fällen durch andere Effekte ganz verdeckt wird. — 2. muß bei zunehmender Konzentration die Konkurrenz der Ionen um das Lösungsmittel (also die Solvation im weitesten Sinne des Wortes) die Eigenschaften der Lösung beeinflussen. Die hohe Intensität, die die Wechselwirkung zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen in Lösungsmitteln höherer  $D_k$  erreicht (sie kommt in der Solvationsenergie zum Ausdruck), muß dahin wirken, daß den interionischen elektrischen Kräften, die, wie wir sahen, auf eine Zusammenballung der Ionen hinarbeiten, Kräfte gegenüberstehen, die ihre Zerstreuung begünstigen. Bjerrum<sup>2)</sup> hat diesen Gedankengang vom chemischen Standpunkt aus verfolgt, indem er nur die chemische (stabile) Solvation ins Auge faßte. Hückel<sup>3)</sup> hat einen allgemeineren, physikalischen Standpunkt eingenommen. Die Erniedrigung der  $D_k$  der Lösung durch die Ionen, die er als Ausgangspunkt seiner Rechnungen benutzt, ist in der Größenordnung, wie er sie fordert, experimentell gefunden worden<sup>4)</sup>. Beide Einflüsse, die der Ionenradien und der Solvation wirken den Ionenkräften entgegen, würden also z. B. ein Abbiegen der  $\Delta$ -Werte von der Grenzgeraden nach oben fordern (wie es in Abb. 2, S. 469, mehrfach der Fall ist), ein Abbiegen der  $(1-\phi)$ -Werte nach unten, wie in Abb. 5, S. 471.

\* Der 1. Teil erschien in Heft 18 (S. 443) und in Heft 19 (S. 467) dieser Zeitschrift.

<sup>1)</sup> Genauer gesagt: der Abstände, bis auf die sich zwei Ionen höchstens nähern können.

<sup>2)</sup> Bjerrum, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 109, 275 [1920].

<sup>3)</sup> E. Hückel, Physikal. Ztschr. 26, 93 [1926].

<sup>4)</sup> Siehe z. B. die Arbeiten von Walden Ulich und Werner in der Ztschr. physikal. Chem. Bd. 115, 116, 124, 129.

In vielen Fällen scheint eine dritte Abweichung von den Debye-Hückelschen Voraussetzungen schon in recht verdünnten Lösungen wirksam zu werden und die beiden vorgenannten in den Hintergrund zu drängen, die Assoziation der Ionen. In der von Debye und Hückel durchgeführten Berechnung ist zur Vereinfachung der Formeln die Annahme gemacht worden, daß die Kraftwirkung der Ionen aufeinander einen gewissen Betrag nicht überschreitet. Bjerrum<sup>5)</sup> und andere Autoren haben aber darauf hingewiesen, daß für Lösungen solcher Salze, deren Ionen einander besonders nahetreten können, die Gültigkeit der Grenzformeln schon bei recht kleinen Konzentrationen hinfällig wird. Paare von Ionen, deren Ladungen sich näher als bis auf einen bestimmten Abstand kommen können, werden einander besonders stark fesseln und in mancher Hinsicht ähnliche Eigenschaften haben, wie man sie undissoziierten Molekülen zuschreiben muß. Solche Paare werden z. B. keinen Beitrag zur Leitfähigkeit liefern; sie werden (verglichen mit Einzelionen) geringere elektrische Kräfte auf die Umgebung ausüben, da sich ihre Einwirkungen zum Teil kompensieren; sie werden sich vielleicht auch in ihrem optischen Verhalten (Farbe, Lichtbrechung) merklich stören usw. Bjerrum bezeichnet deswegen solche Paare als „assoziierte Ionen“, diesem vielfach gebrauchten Wort eine ganz spezielle Bedeutung gebend. Es ist jedoch nicht richtig, solche Ionenpaare als besondere chemische Individuen anzusehen, da sie ja in stetigem Übergang aus freien Ionen entstehen, bzw. in solche zerfallen.

Wir müssen uns an dieser Stelle die Frage nach der Grenze zwischen chemischem und physikalischem Geschehen vorlegen. Verfolgen wir zur Veranschaulichung und Herausarbeitung des Wesentlichen das Schicksal eines Acetatrestes in einer Essigsäurelösung. Er wird verhältnismäßig sehr große Zeiten undissoziierten Essigsäuremolekülen angehören oder als Acetation existieren; aber die Zeiträume, während deren er mit einem  $H^+$ -Ion gerade in solchen Beziehungen steht, daß wir nicht wissen, ob wir das Gebilde als undissoziiertes Molekül oder als zwei sich nahestehende Einzel-Ionen ansprechen sollen, werden daneben gänzlich verschwinden. Hier liegen chemische Individuen vor, die in typischer chemischer Reaktion miteinander stehen und den Gesetzen chemischer Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten unterliegen. Ganz anders liegen die Dinge in einer Salzlösung mit „Ionenassoziation“. Nehmen wir z. B. an, daß Paare von  $K^+$ - und  $Cl^-$ -Ionen, deren Ladungszentren<sup>6)</sup> nur etwa  $3 \cdot 10^{-8}$  cm voneinander entfernt sind<sup>7)</sup>, sich in ihren Eigenschaften sehr wesentlich von Paaren unterscheiden, die einen Abstand von 5 oder  $10 \cdot 10^{-8}$  cm haben. Dann sind in einem gegebenen Augenblick auch alle Übergänge mit Abständen zwischen 3 und  $5 \cdot 10^{-8}$  cm in vergleichbarer Menge vorhanden, und dies ist der Grund, weshalb wir hier von physikalischer (elektrischer) Wechselwirkung sprechen müssen und die eng zusammenstehenden  $K^+$ - und  $Cl^-$ -Paare bei exakten Betrachtungen thermodynamischer und kinetischer Art nicht als besondere Stoffarten ansehen dürfen. Für ihr Entstehen und Zerfallen und ihr Gleichgewicht mit

<sup>5)</sup> N. Bjerrum, Kong. Danske Vidensk. Selskabs, mat., fysiske. Medd. VII, 9 [1926].

<sup>6)</sup> Wir sprechen absichtlich von Ladungszentren, nicht von den Mittelpunkten der Ionen, denn es gibt ja auch unsymmetrisch gebaute Ionen, deren Überschußladung nicht im räumlichen Mittelpunkt des Ions angenommen werden darf.

<sup>7)</sup> Es tut hier natürlich nichts zur Sache, ob so kleine Abstände gerade in einer  $KCl$ -Lösung möglich sind.

den „freien“ Ionen gelten die Gesetze der chemischen Kinetik und der chemischen Massenwirkung nicht<sup>9)</sup>. Bjerrum schien es daher nötig, für derartige Ionenpaare, sofern sie überhaupt einen besonderen Namen erhalten sollten, eine Bezeichnung zu wählen, die zum Ausdruck bringt, daß sie nicht eine neue Molekulart darstellen. Der Name „undissoziiertes Molekül“ kam also nicht in Frage, sondern es wurde der Vorgang mit „Ionenassoziation“ bezeichnet.

Ob das, was man sich unter einem „undissoziierten Salz-molekül“ vorzustellen hat, also ein Gebilde, das etwa einem gasförmigen Salz-molekül ähnelt, in Lösungen gar nicht vorkommt, ist damit natürlich keineswegs gesagt. Wir werden im Gegenteil in der weiteren Erörterung dazu geführt werden, auch seine Existenz vielfach anzunehmen, und diese wirklichen Moleküle von den Produkten der „Ionenassoziation“ als etwas streng zu Unterscheidendes betrachten. Es sei daher hier gleich definiert, was man sich unter einem solchen Salz-molekül vorzustellen hat. Ein gasförmiges, und ebenso ein gelöstes Salz-molekül besteht aus Ionen, die sich dicht aneinander gelagert und dabei ihre Elektronenhüllen weitgehend deformiert haben, was sich natürlich in den optischen Eigenschaften stark ausdrücken muß. Wenn entgegengesetzt geladene Ionen, die sich einander nähern, nicht stets zu solchen Molekülen „zusammenklappen“ (wie es ja im Gaszustand bei nicht extrem hohen Temperaturen immer der Fall ist), so ist dies nur dadurch möglich, daß häufig die bei der Annäherung und Deformation zu gewinnende Arbeit die aufzuwendende Desolvationsenergie nicht zu decken vermag. Von diesem Gesichtspunkt aus sind also Bjerrumsche „Ionenassoziationen“ Zusammenballungen solvatisierter, nicht deformierter Ionen, und undissoziierte Salz-moleküle sind Vereinigungen unsolvatisierter, stark deformierter Ionen<sup>9)</sup>.

Die Berechtigung, die letzteren im Gegensatz zu den ersten als neue chemische Individuen anzusehen, ist daraus herzuleiten, daß bei der Freimachung zweier zu einem Molekül verbundener Ionen zunächst ein gewisser Energiebetrag zuzuführen ist, um die Deformation rückgängig zu machen und die erste kleine räumliche Trennung herbeizuführen; erst dann kann durch den so ermöglichten Solvationsvorgang wieder Energie gewonnen werden. Es ist also ein „Energieberg“ zu überschreiten, der verhindert, daß Zwischenformen zwischen freien (oder „assoziierten“) Ionen und undissoziierten Molekülen in merklichen Mengen auftreten können. Die Bedingung des sprunghaften Übergangs ist hier also erfüllt.

Bei unseren Betrachtungen müssen wir zunächst die sogenannte Ionenassoziation allein im Auge behalten. Schon Bjerrum gelang es, die infolge von Ionenassoziation in Elektrolytlösungen zu erwartenden Effekte

<sup>9)</sup> Bei Annäherungsbetrachtungen haben Bjerrum und Onsager allerdings mit Vorteil auch in solchen Fällen vom Massenwirkungsgesetz Gebrauch gemacht. — Die obigen Betrachtungen lassen sich thermodynamisch begründen, worauf wir hier nicht näher eingehen können.

<sup>9)</sup> Unter Solvation ist hier nicht nur die „stabile“ Solvation zu verstehen, die die geringe Zahl der am Ion festhaftenden „chemisch“ gebundenen Solvensmoleküle umfaßt, sondern die „gesamte“ (siehe 1. Teil dieser Abhandlung). Der Satz gilt also auch für Ionen ohne „chemische“ Solvathülle, die, wenn sie genügend groß und symmetrisch gebaut sind, ebensogut geringe Neigung zur Bildung undissoziierter Moleküle haben können, wie Ionen mit chemischer Solvathülle. (Beispiel: tetraalkylierte Ammoniumionen.) Natürlich ist es nicht richtig, dem undissoziierten Molekül gar keine Solvation zuzuschreiben, da diese mit dem Lösungsvorgang untrennbar verbunden ist, aber sie ist sicher größenordnungsmäßig geringer als die der freien Ionen; gerade das wird aber für die Ionenassoziationsprodukte nicht angenommen.

angenähert zu berechnen; bald darauf hat H. Müller<sup>10)</sup> eine exakte Lösung der Debye-Hückelschen Grundgleichungen auch für beliebig kleine Ionen veröffentlicht, die die Bjerrumschen Resultate grobenteils bestätigte. Bezeichnet  $b$  den Abstand, bis auf den sich zwei Ionen höchstens nähern können (bei kugelsymmetrischen Ionen ist  $b$  gleich der Summe der beiden Radien), so ist die Debyesche Näherung nach H. Müller bei einer gegebenen Konzentration nur bis zu einem Minimalwert von  $b$  brauchbar, der um so größer ist, je größer die Wertigkeit der Ionen und je kleiner die  $Dk$   $D$  des Lösungsmittels ist. Und zwar ist dieser kritische untere Grenzwert von  $b$  gegeben durch

$$b_{\text{Min.}} = 4,16 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{z^2}{DT} \quad (6).$$

Er beträgt also in Wasser bei 18° für ein-einwertige Elektrolyte  $1,76 \cdot 10^{-8}$  cm. Solange  $b$  größer bleibt, sind die Debye-Hückelschen Formeln (mit Berücksichtigung der Ionenradien und der Solvation) auch noch bei Konzentrationen von 0,1 bis 1 Mol./Liter gut brauchbar. Unterschreitet  $b$  aber diesen Wert, dann verlieren sie schon für immer höhere Verdünnungen ihre Gültigkeit. In Lösungsmitteln wie Äthylalkohol und Aceton, in denen  $D$  nur  $\frac{1}{4}$  so groß ist wie in Wasser, beträgt  $b_{\text{Min.}}$  schon für ein-einwertige Salze  $7 \cdot 10^{-8}$  cm, ist also so groß, daß die gebräuchlicheren Salze sämtlich unter diese Grenze fallen müssen. [Natürlich kann die Abhängigkeit von der  $Dk$  nur angenähert durch Formel (6) gegeben sein, da die Änderung der  $Dk$  in der Nähe der Ionen nicht berücksichtigt wurde.] Die Rechnungen beziehen sich nur auf Aktivitätskoeffizienten, doch ist es sicherlich erlaubt, ihre Resultate auch überschlägigen Betrachtungen über Leitfähigkeiten zugrunde zu legen.

Welche Abweichungen sind nun experimentell gefunden worden, zunächst in wässrigen Lösungen? Als Beispiel für Leitfähigkeiten geben wir in Abb. 8

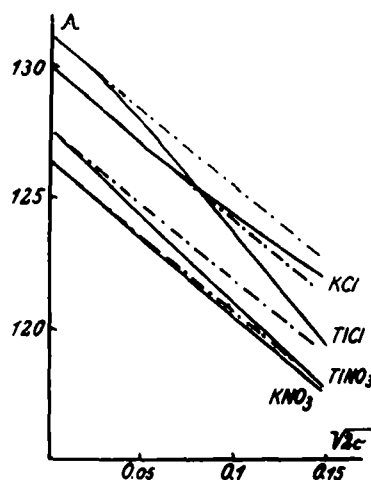


Abb. 8.  $\Lambda$ -Werte in Wasser, gemessen (ausgezogene Kurven) und berechnet (gestrichelte Kurven). Unvollständige Dissoziation bei  $\text{TlCl}$ ,  $\text{TlNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$ .

nach Onsager  $\Lambda$ -Kurven von  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{TlCl}$  und  $\text{TlNO}_3$ , aufgetragen gegen  $\sqrt{2c}$  bis etwa  $c = 0,01$  hinauf wieder. Gezeichnet sind die berechneten Geraden (strich-punktierte Linien) und die nach Kohlrauschs Messungen eingetragenen  $\Lambda$ -Kurven (ausgezogene Linien).  $\text{KCl}$  ist ein Beispiel des „normalen“ Verhaltens, wie es außer den Alkalihalogeniden noch zahlreiche andere Salze (auch  $\text{HCl}$  und  $\text{KOH}$ ) zeigen. Die leichte Abbiegung nach oben, die hier eintritt, ist hauptsächlich eine Folge der endlichen Ionenradien und der Wasserhüllen, die dem für wachsende Konzentration

<sup>10)</sup> H. Müller, Physikal. Ztschr. 28, 324 [1927]; 29, 78 [1928]. Siehe auch Gronwall, Proceed. National Acad. Sciences, Washington, 13, 198 [1927].

berechneten Zusammenballen der Ionenatmosphäre entgegenstehen. Wir finden sie ebenso bei den meisten der in Abb. 2 (im 2. Teil der Abhandlung) vereinigten Meßreihen, sie ist also auch für nichtwässrige Lösungen bei einer  $D_k > 30$  als die Regel anzusehen. [Das entsprechende Verhalten bei den osmotischen Effekten, nämlich Abbiegen der  $(1-\varphi)$ -Kurven nach unten, findet man in Abb. 5 dargestellt.] Dieses normale Verhalten findet sich nicht bei den anderen drei Salzen der Abb. 8, bei denen schon unterhalb  $c = 1$  bis  $2 \cdot 10^{-4}$  ein Absinken unter die berechnete Grenz tangente eintritt. Dieser zu starke Abfall muß durch „Ionenassoziation“ oder durch Bildung undissoziierter Moleküle gedeutet werden.

Es ist sehr interessant, daß gerade für  $KNO_3$  in wässriger Lösung Messungen aller Art auf eine derartige Unregelmäßigkeit hinweisen. So berechnet Onsager aus der Leitfähigkeit für  $c = 0,01$  einen Assoziationsgrad von  $\gamma = 0,7\%$ , Bjerrum aus Aktivitäts- und Gefrierpunktmessungen für gleiche Konzentration einen solchen von  $1,4\%$ , Naudé aus Messungen der Verdünnungswärmen für  $c = 0,013$   $\gamma$  zu  $0,6\%$ . v. Halban und Ebert stellten fest, daß die Absorption im Ultraviolett (die dem  $NO_3$ -Ion zuzuschreiben ist), pro Mol berechnet, mit steigender Konzentration abfällt, was ebenfalls auf eine Veränderung im Zustand der  $NO_3$ -Ionen hindeutet. Eine zahlenmäßige Übereinstimmung ergibt sich allerdings nach den verschiedenen Berechnungen, wie man sieht, noch nicht. Noch größere Unstimmigkeiten treten bei  $KJO_3$  und  $NaJO_3$  auf, die nach Bjerrum noch stärker assoziiert sind als  $KNO_3$ , aber normale Leitfähigkeitskurven geben.

Viel stärker sind diese Abweichungen der Leitfähigkeitskurven nach unten (und die entsprechenden Effekte bei den anderen Untersuchungsmethoden) bei mehrwertigen Salzen, z. B. bei  $Ba(NO_3)_2$  und  $K_2SO_4$ , ganz besonders bei  $CdSO_4$  und  $MgSO_4$ . Für  $ZnCl_2$  und  $CdCl_2$  hat schon E. Hückel<sup>11)</sup> unvollständige Dissoziation angenommen.

Für die Beantwortung der Frage, inwieweit es sich in diesen Fällen um „Ionenassoziation“ oder um Entstehung „undissoziierter Moleküle“ (nach der oben gegebenen Terminologie) handelt, bietet sich allerdings noch kein sicherer experimenteller Anhalt. Daß bei Ionen in Wasser, die doch, je kleiner sie sind, sich desto mehr chemisch hydratisieren, Abstände kleiner als  $1,76 \cdot 10^{-8}$  cm (als Vorbedingung der „Assoziation“) auftreten können, erscheint uns ganz unwahrscheinlich, höchstens recht kleine, nicht hydratisierte Ionen könnten sich so weit nähern<sup>12)</sup>. Doch liegt dann nach unserer Definition unvollständige Dissoziation, nicht „Ionenassoziation“ vor. Sind zweiwertige Ionen beteiligt, dann ist allerdings nach H. Müller der kritische Abstand, unterhalb dessen Assoziation eintritt, viermal so groß, also  $7 \cdot 10^{-8}$  cm. Dann käme vielleicht auch „Assoziation“ solvatisierter Ionen in Frage.

Soweit wässrige Lösungen behandelt werden, hat die Unterscheidung von „Assoziation“ und unvollständiger Dissoziation zurzeit keine große Bedeutung, und man könnte sich dem kürzlich von Fajans<sup>13)</sup> gemachten Vorschlag, diese Unterscheidungen überhaupt fallen zu lassen, anschließen. Wir werden jedoch gleich sehen, daß für gewisse nichtwässrige Lösungen, zu denen wir nun kommen, diese Unterscheidung sehr wichtig ist, und sich beide Erscheinungen ganz verschieden auswirken.

Gehen wir nämlich zu Lösungsmitteln mit Dielektrizitätskonstanten  $< 30$  über, so finden wir, daß die Leit-

fähigkeitskurven (die wir, da Messungen von Aktivitäts- und osmotischen Koeffizienten bei genügend hoher Verdünnung fast nirgends vorliegen, zunächst allein betrachten wollen) mehr und mehr von der Onsager'schen Grenzgeraden nach unten abweichen. Wir konstatier-

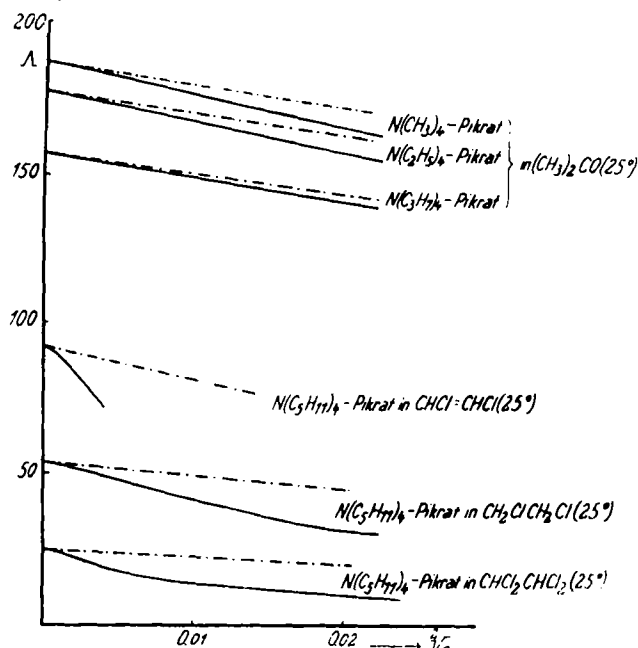


Abb. 9.  $\Lambda$ -Kurven in Lösungsmitteln niedriger  $D_k$ , gemessen und berechnet. Einfluß der „Ionenassoziation“.

ten dies schon auf S. 469 und brachten in Abb. 3 Beispiele. Abb. 9 veranschaulicht diese Erscheinung noch an einigen auf Lösungen quartärer Ammoniumpikrate in Aceton ( $D_k = 21$ ), Äthylenchlorid (10), Tetrachlor-

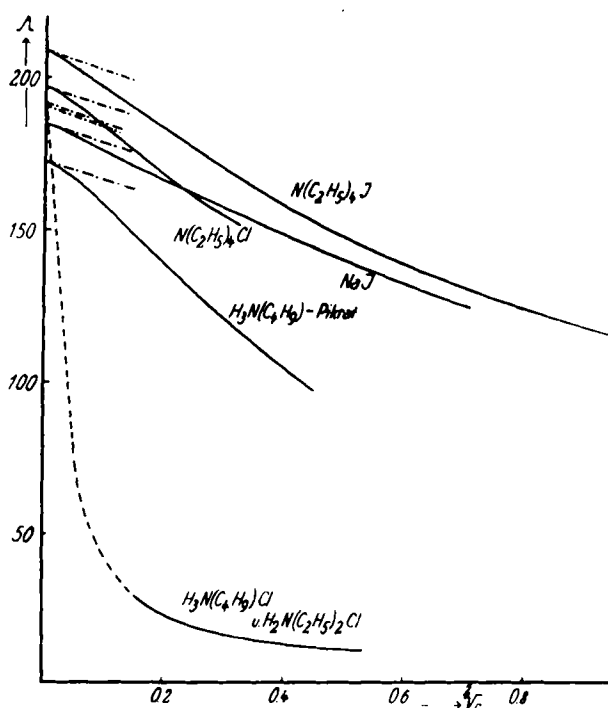


Abb. 10.  $\Lambda$ -Kurven starker und schwacher Salze in Aceton.

äthan (8,15) und Dichloräthylen (7,5) bezüglichen Kurven. Dieser zu steile Abfall ist kein Wunder, wenn wir bedenken, daß der kritische Ionenabstand  $b_{Min}$  nach Gl. (6) für 1–1-wertige Salze von dem Wert  $1,76 \cdot 10^{-8}$ , den er in Wasser besitzt, in diesen Lösungsmitteln auf 7, 14, ja  $19 \cdot 10^{-8}$  cm ansteigt, die Radien dieser Ionen – aus der Beweglichkeit berechnet – in allen Lösungs-

<sup>11)</sup> Physikal. Ztschr. 26, 147 [1925].

<sup>12)</sup> Für  $NO_3^-$  und  $JO_3^-$  könnte man auch mit Bjerrum exzentrischen Sitz der Ionenladung annehmen, so daß diese näher an andere Ionen herantreten kann als der Mittelpunkt dieser Ionen.

<sup>13)</sup> Fajans, Ztschr. Elektrochemie 34, 10 [1928].

mitteln aber konstant sind und zwischen 2,7 und  $5,2 \cdot 10^{-6}$  cm liegen (die Walden'sche Regel, S. 445, gilt für diese Salze). Es muß also mit sinkender Dk des Lösungsmittels immer stärkere „Ionenassoziation“ Platz greifen, die  $\Delta$ -Kurven müssen (relativ) immer stärker von der Onsager'schen Grenzgeraden nach unten abweichen, aber um so weniger steil, je größer die beteiligten Ionen sind. Wir finden auch diese Forderung der Theorie in Abb. 9 ausgezeichnet bestätigt. (Reihenfolge von  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^-$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^-$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^-$  Pikrat).

Ganz anders verhält sich in diesen Lösungsmitteln eine große Gruppe von Salzen, die von Walden als die „schwachen“ Salze bezeichnet wurden. Abb. 10, die einige Leitfähigkeitskurven in Aceton, aufgetragen gegen die Wurzel aus der Konzentration, enthält, zeigt, daß die schwachen Salze (in Abb. 10 Diäthyl- und Isobutylammoniumchlorid), verglichen mit den starken Salzen (hier  $[\text{C}_2\text{H}_5]_4\text{NJ}$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_5]_4\text{NCl}$ ,  $\text{NaJ}$ , ferner dem nur noch „mittelstarken“ Isobutylammoniumpikrat), außerordentlich kleine Leitfähigkeiten besitzen, die — vermutlich — erst in sehr großer Verdünnung, wo die Messungen nicht mehr sicher auszuführen sind (gestrichelter Teil der Kurve), gegen den aus den Ionenbeweglichkeiten für unendliche Verdünnung berechneten Grenzwert steil ansteigen. (Die strichpunktierten Geraden sind die Onsager'schen Grenzgeraden.) Tab. 4 zeigt, daß in Dichloräthylen die Unterschiede zwischen den starken und schwachen Salzen noch ausgeprägter sind. Hier erreichen bei gleichen Konzentrationen die  $\Delta$  der schwachen Salze nur wenige Prozent von denen der starken<sup>14)</sup>. Dichloräthylen ist ein typisches Beispiel für eine ganze Reihe bisher genauer untersuchter halogener Kohlenwasserstoffe.

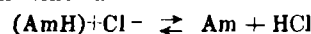
Tab. 4.  $\Delta$ -Werte starker und schwacher Salze.

Lösungsmittel: Dichloräthylen 25° Dk 7,5		V =			
		1000	500	200	100
stark	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ Pikrat	14,5	11,4	9,1	8,5
	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ J	9,6	7,7	5,9	5,3
schwach	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Pikrat	0,246	0,220	0,199	—
	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ J	0,360	0,293	0,290	0,307
	$\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Pikrat	—	—	0,048	0,036

Zu den schwachen Salzen gehören vornehmlich Chloride, Bromide, Nitrate von nicht vierfach substituierten Ammoniumbasen, aber auch manche anorganischen Salze, namentlich mit mehrwertigem Kation (z. B.  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CdJ}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  usw.).

<sup>14)</sup> Messungen aus der Dissertation von Gloy, Rostock 1927.

soweit die Löslichkeitsverhältnisse die Feststellung zuließen. Eine Mittelstellung als mittelstarke Salze können die Jodide, Perchlorate und Pikrate der genannten Basen oder auch die Chloride der quartären Ammoniumbasen einnehmen. Es besteht also eine deutliche Stufenleiter der Anionen, indem Pikrat- und  $\text{ClO}_4^-$  stärkere Salze liefern als  $\text{J}^-$ , dieses wieder stärkere als  $\text{Br}^-$  und  $\text{NO}_3^-$ , die schwächsten aber  $\text{Cl}^-$ . Schon aus dieser Reihenfolge ist zu vermuten, daß die Stärke der Salze nichts zu tun hat mit der Stärke der sie aufbauenden Säuren und Basen. Daß eine Aufspaltung der Salze in freier Säure und (Anhydro-)Base, die ja bei niedrig substituierten Ammoniumsalzen vom Typus  $\text{AmHCl}$  (Am bezeichnet ein Amin) nach dem Schema



möglich ist, keine nennenswerte Rolle spielt, beweisen unsere Messungen, die in Kürze veröffentlicht werden.

Wir sehen vielmehr die Ursache zu dem besonderen Verhalten der schwachen Salze in der Bildung undissoziierter Moleküle.

Die Gestalt der Leitfähigkeitskurven allein läßt natürlich eine sichere Entscheidung darüber, ob undissoziierte Moleküle oder assoziierte Ionen vorliegen, nicht zu, wenn auch der besonders starke Leitfähigkeitsverlust der schwachen Salze auf das Auftreten eines neuen Faktors schließen läßt. Ein besseres Kennzeichen ist die Änderung der Lichtabsorption und der Refraktion. Wir fanden, daß parallel mit der Einbuße an Leitfähigkeit bei den schwachen und mittelstarken Pikraten ein Verlust an Farbintensität geht, der auf eine chemische Veränderung schließen läßt, und daß bei schwachen Salzen anomale Refraktionswerte auftreten. Die Messungen sind noch im Gange.

Wichtige Schlüsse läßt ferner die Dk der Lösungen zu. Freie Ionen bringen in allen Dipollösungsmitteln gemäß einer von Debye und Hückel gemachten Voraussage, die namentlich durch die Messungen von Walden, Ulich und Werner ihre Bestätigung fand, eine starke Erniedrigung der Dk hervor, dadurch verursacht, daß die Dipolmoleküle des Lösungsmittels in der Nähe der Ionen streng gerichtet werden und sich auf das schwache äußere Meßfeld nicht mehr einstellen können. Bei schwachen Salzen aber bleibt diese Erniedrigung ganz gering. Das ist ein Hinweis darauf, daß hier hauptsächlich undissoziierte Moleküle vorliegen, die — verglichen mit freien Ionen — fast gar keine polarisierende Wirkung auf das Lösungsmittel ausüben.

Wir werden sehen, daß auch die Eigenschaften konzentrierter Lösungen gut verständlich werden, wenn wir für die schwachen Salze mit steigender Konzentration zunehmende Bildung undissoziierter Moleküle, für die starken Salze ganz vorwiegendes Erhaltenbleiben freier (aber zunehmend assoziierter) Ionen annehmen. (Schluß folgt.)

## Über den Einfluß von Sulfogruppen sowie anderer Substituenten auf die Farbe von Trisazofarbstoffen.

Von Dr. HANS DINNER, Zofingen.

Technisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.

(Eingeg. 10. Mai 1928.)

Es war von Interesse, die von W. Meuly<sup>1)</sup> und E. Wanner<sup>2)</sup> durchgeführten Untersuchungen auf das Gebiet der Trisazofarbstoffe auszudehnen, wo die Verhältnisse teilweise etwas komplizierter liegen. Zu diesem Zwecke wurden auf Veranlassung von Prof. Dr. H. E. Fierz-David eine Reihe von blavioioletten bis blaugrünen Kombinationen der sog. Benzolichtblau hergestellt, deren Absorptionsspektren dann nach der bekannten Methode von J. Formanek bestimmt wurden. Das mir zur Verfügung stehende Instrument war ein Gitterspektroskop der Firma C. Zeiss, Jena, mit dem die Wellenlängen der Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspektrums bis

auf  $\pm 1$  bis 2 A.E. genau eingestellt werden können. Die Maxima von Absorptionsspektren, speziell von Azofarbstoffen, können aber nie so genau gemessen werden, die Fehlergrenze kann bis  $\pm 3 \mu\mu$ , bei Trisazofarbstoffen mit etwas trüber Nuance oft sogar bis  $\pm 5 \mu\mu$  betragen. Außerdem wurden die Farbstoffe spektroskopisch auf ihre Alkali- und Säureempfindlichkeit geprüft (Verschiebung der Maxima bei Zugabe von verdünnter Natronlauge resp. Salzsäure), ferner wurden vergleichsberechtigte Färbungen (je nach der Stärke der Farbstoffe 0,5 bis 1%) belichtet, und so Daten für die Veränderung der Lichtechtheit bei Konstitutionsänderungen gewonnen.

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 6, 931 [1923].

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 38, 23 [1925].

<sup>3)</sup> W. Meuly, Diss. S. 35/59.