

Handelsname	Löslichkeit, Farbe der Lösung	Absorption		In Schwefelsäure		Anmerkung
		in Xylol	in Tetralin	Farbe	Absorption	
Gruppe IXc						
Indanthrengrün GT	in Xylol und Tetralin unlöslich	—	—	grün	<b>6345</b> 5785 5275 4705 einseitige Ab- sorption in Violett	Anthrachinon- küpenfarbstoff
Indanthrenoliv GN	mit blauer Farbe sehr gering löslich	—	—	rot	5925 5540 5180 einseitige Ab- sorption in Violett	Anthrachinon- küpenfarbstoff
Indanthrenbraun BR	unlöslich	—	—	grün	einseitige Absorption in Rot und Violett	[A. 123.]

## 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.)

(Fortsetzung von S. 1078.)

Faßt man die Frage, ob ein gegebenes Salz bei gegebener Konzentration vorwiegend undissoziierte Moleküle oder freie (evtl. assoziierte) Ionen bildet, als Energieproblem auf, wie wir es oben taten, so wird bei Betrachtung von einem und demselben Salz in verschiedenen Lösungsmitteln allein die Solvatationsenergie ein verschiedenartiges Verhalten bewirken können, da ja die Deformationsenergie durch die Ionen des Salzes bestimmt und vom Lösungsmittel unabhängig ist. Nun lehrt die Erfahrung, daß ein und dasselbe Salz in verschiedenen Lösungsmitteln in sehr verschiedenem Maße dazu neigt, undissoziierte Moleküle zu bilden, also „stark“ oder „schwach“ zu sein. Es gibt Lösungsmittel, in denen schwache Salze nur selten gefunden werden, und andere, in denen schwaches Verhalten durchaus als Regel erscheint. Man kann zweckmäßigerweise Lösungsmittel, die die große Mehrzahl der Salze zu praktisch vollständiger Dissoziation bringen und ihnen so ein sehr gleichförmiges Verhalten aufzwingen, als die „nivellierenden“ bezeichnen, denen die „differenzierenden“ gegenüberstehen, in denen sich der individuelle Charakter der Salze deutlich ausprägt, so daß diese sich in die Gruppen der starken, mittelstarken und schwachen sondern. Zur ersteren Gruppe gehören vor allem Wasser, Formamid, in etwas geringerem Maße auch Methylalkohol, Äthylalkohol, Ammoniak usw., zu den letzteren Aceton, die chlorierten Kohlenwasserstoffe und viele andere. Im ganzen scheinen die nivellierenden Lösungsmittel mehr unter den Flüssigkeiten hoher Dk gefunden zu werden, die differenzierenden im Gebiet niederer Dk, doch liegt ein ausgesprochener Parallelismus mit der Dk nicht vor, wie schon aus dem sehr verschiedenartigen Verhalten von Äthylalkohol und Ammoniak einerseits, Aceton andererseits folgt, die fast gleiche Dk haben. Es ist zu erwarten, daß dipolfreie Lösungsmittel, wie Benzol, nur noch solche Salze zur weitgehenden Dissoziation zu bringen vermögen, die

auch im Schmelzfluß stark dissoziiert sind, da in dipolfreien Lösungsmitteln die Solvatationsenergie nicht mehr große Beträge erreichen kann. Überhaupt muß auf die Solvatationsenergie das Dipolmoment (oder genauer: die spezifische Polarisierung<sup>13)</sup>) der Flüssigkeitsmoleküle von ausschlaggebendem Einfluß sein; da die Dk aber eine komplizierte Funktion des Dipolmomentes ist (weil vielfach Assoziation der Flüssigkeitsmoleküle eintritt, die die Dk niedriger ausfallen läßt als dem Dipolmoment entspricht), so ist es verständlich, daß das hier betrachtete Verhalten nicht einfach mit der Dk zusammenhängt.

Im Gegensatz dazu fanden wir, daß die Abweichungen von den Grenzgesetzen, die wir auf „Assoziation“ zurückführen, eindeutig von der Dk abzuhängen scheinen, wie auch die Berechnung von H. Müller zeigt. Wir hatten es ja hier mit der Wechselwirkung solvatisierter Ionen zu tun. Übrigens ist es charakteristisch, daß die „differenzierenden“ Lösungsmittel gerade diejenigen sind, die in besonders geringem Maße zur Bildung fester Solvate fähig sind. Diese Feststellung bestätigt den wesentlichen Einfluß der Solvatationsenergie auf das Verhalten der gelösten Salze.

Es sei noch angemerkt, daß die Wichtigkeit der Dipoleigenschaften der Solvensmoleküle für das Entstehen undissoziierter Moleküle voraussehen läßt, daß geringe Zusätze von stark polaren Molekülen (z. B. Wasser) zu wenig polaren („differenzierenden“) Lösungsmitteln das Verhalten gelöster Salze stark beeinflussen. Die Ionen fangen die H<sub>2</sub>O-Moleküle gleichsam aus dem Lösungsmittel heraus und hydratisieren sich mit ihnen. Dadurch kann nicht nur die „Stärke“ eines Salzes erhöht, sondern auch, infolge Verringerung der Konzentration der undissoziierten Moleküle, seine Löslichkeit heraufgesetzt werden, beides Erscheinungen, die schon vielfach beobachtet, aber unseres Wissens noch nicht zum Gegenstand einer systematischen Untersuchung gemacht wurden.

### D. Konzentrierte Lösungen.

Wir wenden uns nunmehr den konzentrierten Lösungen zu, womit wir, wie in der Einleitung bemerkt,

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

<sup>13)</sup> Siehe Ebert, Ztschr. physikal. Chem. 113, 1 [1924].

die Lösungen mit starker Wechselwirkung zwischen den Ionen meinen, also z. B. alle überhaupt der Messung zugänglichen Lösungen in Medien ganz kleiner Dk (etwa kleiner als 5), auch wenn sie nach sonstigem Sprachgebrauch noch als verdünnt angesehen werden. Von den mäßig verdünnten Lösungen unterscheiden sich die konzentrierten ferner dadurch, daß die rechnerische Erfassung ihres physikalischen Verhaltens bisher fast nirgends geglückt ist und man sich auf den Versuch der qualitativen Erklärung beschränken muß. Es sei wiederholt, was in der Einleitung gesagt wurde, nämlich, daß wir hier auch unter konzentrierten Lösungen nur solche verstehen, in denen das Lösungsmittel an Masse weit überwiegt, also wirkliche „Lösungen“, keine „Gemische“. (Die Molenbrüche sollen die Größenordnung 0,01 nicht übersteigen.)

Typische starke Salze zeigen bei Zunahme der elektrischen Kräfte eine immer weiter gehende „Assoziation“, die die Ionen nicht nur paarweise, sondern in immer größerer Zahl verbunden hält. Daher geht die osmotische Wirksamkeit immer mehr zurück. Wo dieser Vorgang nicht durch andere überdeckt wird, kann die Assoziation so weit gehen, daß die Salze, obwohl nach wie vor in Ionen zerfallen, bei Molekulargewichtsbestimmungen nach den osmotischen Methoden hochpolymer erscheinen, ja sogar, Kolloiden ähnlich, überhaupt keine sicher meßbaren osmotischen Effekte mehr geben. Diesen Grenzfall fand Walden<sup>18)</sup> in Benzol, Cyclohexan und Schwefelkohlenstoff, also dipolfreien Lösungsmitteln, verwirklicht. Abb. 11 zeigt, wie mit ab-

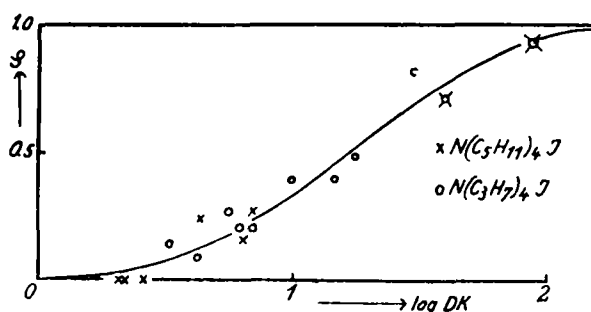


Abb. 11. Osmotischer Koeffizient typischer starker Salze bei konstanter Konzentration ( $c \approx 0,1$ ) in Abhängigkeit von der Dk des Lösungsmittels.

nehmender Dk des Lösungsmittels der osmotische Koeffizient  $\varphi$  (gefundene Gefrierpunktserniedrigung bzw. Siedepunkterhöhung, dividiert durch die unter Annahme vollständiger Dissoziation und Abwesenheit elektrischer Kräfte berechnete) für typische starke Salze ( $N(C_5H_{11})_4J$  und  $N(C_3H_7)_4J$ ) bei gleichbleibender molarer Konzentration ( $1/10$  Mol./Liter) sich der Null nähert. Die Abbildung gibt die  $\varphi$  wieder, aufgetragen gegen den Logarithmus der Dk; diese selbst steigt von Werten bei 2 bis auf 88 (Wasser). Die Lösungsmittel sind ganz verschiedener Art. Die Zahlenwerte sind dem zitierten Buch von Walden entnommen, die gesetzmäßige Abhängigkeit der  $\varphi$  von der Dk wird in der Abbildung sehr deutlich. Die Streuung dürfte großenteils durch Meßfehler bedingt sein.

Es wäre natürlich unberechtigt, anzunehmen, daß solche Salze in Benzol- und ähnlicher Lösung tatsächlich kolloidal gelöst wären; die Tatsachen, daß die Lösungen optisch leer sind<sup>17)</sup>, daß das Lösungsgleichgewicht sich von beiden Seiten leicht einstellt, daß Ionenreaktionen (wie die Ausfällung von

$AgJ$  beim Zusammengießen von benzolischen  $AgClO_4$ - und  $N(C_5H_{11})_4J$ -Lösungen) momentan ablaufen, schließen diese Annahme aus. Wenn eine Lösung keine meßbare Gefrierpunkts-erniedrigung gibt, so besagt dies, daß sie auch keinen merklichen osmotischen Druck und keine Dampfdruckerniedrigung zeigt, daß also ihre Tendenz, sich mit einem Lösungsmittel zu verdünnen, nahezu Null ist. Energetisch betrachtet ist in einer solchen Lösung die Wirkung der Ionenkräfte so stark, daß die beim Verdünnen aufzuwendende elektrische Arbeit der dabei zu gewinnenden Solvationsenergie fast gleichkommt. Schon früher (S. 470) erwähnten wir, daß die Debye-Hückelsche Formel für den osmotischen Koeffizienten in Ionenlösungen ein Absinken der osmotischen Wirksamkeit bis nahe an den Wert Null möglich erscheinen läßt. — Die hier gegebene Erklärung der anomalen osmotischen Effekte in konzentrierten Lösungen starker Salze wurde erstmalig von Groß und Halpern<sup>18)</sup> aufgestellt.

In Wasser tritt in einigen konzentrierten Lösungen eine Zunahme der osmotischen Wirksamkeit ein. Wir erwähnten schon oben, daß dieses Verhalten von Bjerrum und Hückel durch Berücksichtigung der Solvation erklärt werden konnte.

Während die molekulare Leitfähigkeit starker Salze im Gebiet verdünnter Lösungen mit steigender Konzentration immer weiter abnimmt, findet in konzentrierten Lösungen eine Umkehr der Kurve statt, die Leitfähigkeit wächst mit steigender Konzentration wieder erheblich an und durchläuft ein Maximum. Dieses sehr merkwürdige Phänomen ist unter dem Namen der „anomalen Leitfähigkeit“ bekannt. Nach Walden verschiebt sich die Konzentration der geringsten Leitfähigkeit ( $c_{Min.}$ ) gesetzmäßig mit steigender Dk zu höheren Konzentrationen, so daß  $\sqrt{c_{Min.}}$  proportional der Dk ist, z. B. liegt das Minimum in Methylaminlösungen ( $D = 10$ ) etwa bei  $c \approx 0,02$ , in Chloroform ( $D = 4,95$ ) bei  $c \approx 0,002$ , fast unabhängig von der Art des aufgelösten starken Salzes. Von diesem Minimum aus erfolgt zu größeren Verdünnungen hin ein steiler Anstieg gegen den  $\Lambda_\infty$ -Wert, nach der Seite zunehmender Konzentration hin ein Anstieg zu einem flachen Maximum. Die Größe der Leitfähigkeiten im anomalen Gebiet kann, verglichen mit  $\Lambda_\infty$ , sehr erheblich variieren, von wenigen Prozentsen oder gar Promill in Lösungsmitteln kleinster Dk bis zu einigen Zehnteln bei höherer Dk. Wegen weiteren Materials sei auf Walden, Leitvermögen der Lösungen III, E, verwiesen.

Wie ist es wohl erklärlich, daß bei wachsender Konzentration die durch ein Mol. des gelösten Salzes beförderte Stromstärke wieder zunimmt, während wir bisher immer eine Abnahme von  $\Lambda$  als Wirkung der interionischen Kräfte antrafen? Vielleicht darf man folgende Annahme machen: Hauptsächlich ist es die paarweise Assoziation, die die Leitfähigkeit herabsetzt. Wird die Assoziation stärker, so wird eine immer stärkere Ordnung in der Lösung um sich greifen, es werden die positiven und negativen Ionen, je dichter sie gepackt sind, immer regelmäßiger miteinander abwechseln, also gleichsam (zeitlich fortwährend wechselnde) kristallähnliche Anordnungen oder Schwarmbildungen in Weiterentwicklung der Assoziation auftreten<sup>19)</sup>.

<sup>18)</sup> Groß u. Halpern, Physikal. Ztschr. 26, 636 [1925].

<sup>19)</sup> Von einer röntgenographischen Untersuchung konzentrierter Ionenlösungen, besonders im Gebiet der anomalen Leitfähigkeit, wäre deutlicher Nachweis solcher Ionenschwärme zu erwarten, ähnlich wie nach R. J. Katz (Ztschr. angew. Chem. 41, 329 [1928]) die Röntgeninterferenzen reiner Flüssigkeiten in vielen Fällen auf Schwarmbildung der Flüssigkeitsmolekeln hindeuten.

<sup>18)</sup> Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten, Dresden u. Leipzig 1923.

<sup>17)</sup> Walden, ebenda, S. 198.

In solchen Schwärmen kann nun, falls sie zufällig geeignete Lagen zu den Elektroden einnehmen, eine Verschiebung ganzer miteinander alternierender Schichten von positiven und negativen Ionen eintreten, die es verständlich macht, daß mit stärkerer Zusammendrängung der Ionen auch eine Leitfähigkeitszunahme verknüpft sein kann<sup>20)</sup>. Die eigenartige Bedeutung der Ionenassoziation tritt hier voll in Erscheinung. Während assoziierte Ionen im Hinblick auf die osmotischen Effekte nicht „frei“ sind, bewahren sie doch noch genügend Freiheit, um Strom zu leiten und Ionenreaktionen zu geben.

Andere Erklärungsversuche der anomalen Leitfähigkeit gehen von der Annahme einer Erhöhung des Dissoziationsgrades aus (so auch Groß und Halpern, l. c.). Das experimentelle Material reicht leider noch nicht aus, um zugunsten der einen oder der anderen Erklärungsmöglichkeit zu entscheiden.

Eine dritte sehr interessante Eigenschaft zeigen die konzentrierten Lösungen starker Salze in einer starken Zunahme ihrer Dk. Während für die freien Ionen eine Dk-erniedrigende Wirkung charakteristisch war, zeichnen sich die assoziierten Ionen, mindestens in Lösungsmitteln niedriger Dk, durch eine erhöhende Wirkung aus, die auf ihrem großen Dipolmoment beruht. Es tritt also bei einer gewissen Konzentration ein Minimum der Dk-Konzentrationskurve auf [Abb. 12,

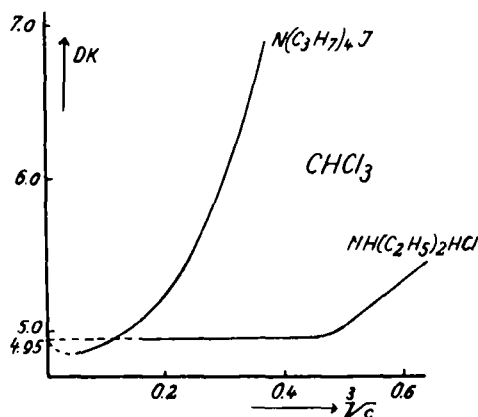


Abb. 12. Dk-Konzentrationskurven eines starken und eines schwachen Salzes in Chloroform.

$N(C_3H_7)_4J$  in Chloroform], das in derselben Weise von der Dk des Lösungsmittels abhängt wie das Minimum der Leitfähigkeitskurven. Es liegt aber bei erheblich niedrigeren Konzentrationen als dieses. Wahrscheinlich sind die paarweise assoziierten Ionen besonders wirksam im Sinne einer Dk-Erhöhung, während die Leitfähigkeitserhöhung erst bei viel stärkerer Assoziation einsetzt.

Die drei auffallenden Eigenschaften, die wir an konzentrierten Lösungen starker Salze fanden: scheinbare Polymerie bei Molekulargewichtsbestimmungen nach den osmotischen Methoden, anomale Leitfähigkeit, Erhöhung der Dk, finden sich bei konzentrierten Lösungen schwacher Salze nicht oder nur in ganz geringem Maße. Typische schwache Salzlösungen genügender Konzentration, namentlich die Lösungen von Medien sehr niedriger Dk im ganzen den Messungen zugänglichen Bereich, machen weitgehend den Eindruck von Nichtelektrolytlösungen. Das ist ganz verständlich, denn bei wachsender Konzentration ist das Salz in immer zunehmendem Maße, schließlich fast völlig, in Form

von undissoziierten Molekülen gelöst. Wir finden dann nach den osmotischen Methoden normale, von der Konzentration fast unabhängige Molekulargewichte, die mit der chemischen Formel übereinstimmen, so für  $Sn$ -,  $As$ -,  $Sb$ -Halogenide in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Leitfähigkeit ist dann natürlich praktisch Null, die Dielektrizitätskonstanten der Lösungen zeigen vergleichsweise geringe Änderungen, die den mäßigen Dipolmomenten der Salzmoleküle entsprechen.  $[(C_2H_5)_2NH_2Cl]$  in Abb. 12.]

Zwischen den typischen starken und schwachen Salzen existieren natürlich alle Übergänge, die oft zu sehr verwickelten Erscheinungen Anlaß geben. Je größer die Dissoziation der Salze ist, desto besser ist ihre Leitfähigkeit und Dk-erhöhende Wirkung; desto mehr nimmt gleichzeitig (in Lösungsmitteln niedrigster Dk) das scheinbare, nach den osmotischen Methoden berechnete Molekulargewicht zu, ein Zusammentreffen von Erscheinungen, daß allem an wässrigen Lösungen Bekanntem zu widersprechen schien und bis zur Begründung der modernen Elektrolytheorie nur durch komplizierte Annahmen über Komplexbildung und stufenweise Dissoziation zu erklären war. Daß in speziellen Fällen auch solche Vorgänge eine Rolle spielen, ist durch Überführungsversuche sichergestellt und kann nicht bestritten werden. Wir haben in der vorliegenden Darstellung ganz allgemein nur die einfachen, typischen Fälle im Auge.

In Lösungsmitteln mit niedrigster Dk müssen schließlich alle Salze undissoziierte Moleküle bilden, die dies auch im Schmelzfluß tun. Es reißen sich daher an dieser Stelle die geschmolzenen Salze zwanglos an die Salzlösungen an, und es sei gestattet, im folgenden noch einiges Tatsachenmaterial dafür mitzuteilen, daß ein solcher Zusammenhang tatsächlich besteht.

#### E. Geschmolzene Salze.

Nach dem oben Gesagten ist zu erwarten, daß wir auch im geschmolzenen Zustand die Sonderung der Salze in starke und schwache antreffen werden, wie sie für „differenzierende“ Lösungsmittel charakteristisch ist, und daß die gleichen Salze, die in solchen Lösungen „stark“ sind, es auch im Schmelzfluß sind, und umgekehrt. Für die typischen starken Salze werden wir denn auch im Schmelzfluß nahezu vollständige Dissoziation annehmen. In der Tat besitzen die Salze, die in Benzol usw. sich wie Nichtelektrolyte verhalten, auch im Schmelzfluß nur ganz geringe Leitfähigkeit ( $Sb$ -,  $Sn$ -,  $Hg$ -Halogenide usw.). Daß für substituierte Ammoniumpikrate in

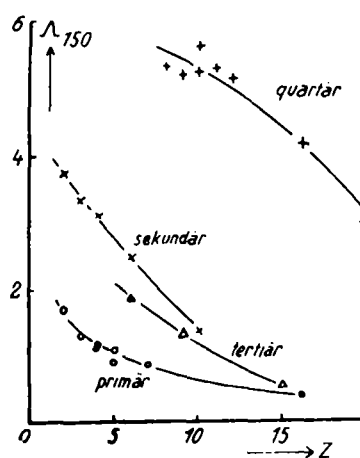


Abb. 13. A-Werte geschmolzener Ammoniumpikrate bei 150° in Abhängigkeit von der Größe des Kations. (z = Anzahl d.  $CH_2$ -Gruppen.)

gelöstem und geschmolzenem Zustand hinsichtlich der Leitfähigkeit ein weitgehender Parallelismus besteht, bewiesen unsere kürzlich veröffentlichten Versuche<sup>21)</sup>. Die Abb. 13 zeigt die A-Werte der unter-

<sup>20)</sup> Dieser Erklärung der anomalen Leitfähigkeit ähnelt die von Bjerrum (Erg. d. exakt. Naturw. V, 143 [1926]) gegebene.

<sup>21)</sup> Walden, Ulich u. Birr, Ztschr. physikal. Chem. 130, 493 [1927]; 131, 1, 21, 30 [1927]. Ulich, Ztschr. angew. Chem. 41, 33 [1928].

suchten Pikrate im Schmelzfluß bei 150°, aufgetragen gegen die Anzahl der CH<sub>3</sub>-Gruppen im Kation. Die quartären Salze leiten viel besser als isomere, niedriger substituierte Salze. Das Verhalten ist ganz ähnlich dem der entsprechenden Jodide in dem „differenzierenden“ Lösungsmittel Aceton bei  $v = 100$  Liter/Mol., das die nebenstehende Abb. 14 wiedergibt. Die Vermutung, daß die quartären Ammoniumpikrate, die ja in allen Lösungsmitteln die typischsten Vertreter der starken Salze sind, auch im Schmelzfluß nahezu vollständig in Ionen zerfallen, gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß die  $\Lambda \cdot \eta$  dieser Salze im Schmelzfluß ähnliche Werte haben wie in verdünnten Lösungen (Tab. 5).

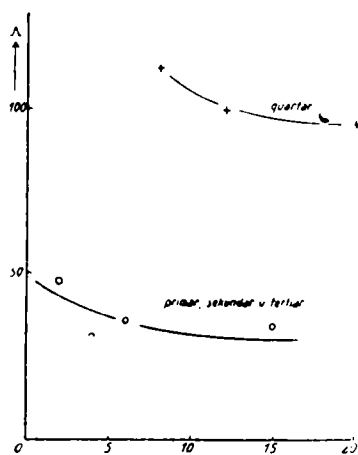


Abb. 14.  $\Lambda \cdot \eta$ -Werte von Ammoniumpikraten in Acetonlösung in Abhängigkeit der Kationsgröße.

Tabelle 5.

Pikrat von	$\frac{(\text{CH}_3)_4\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}^-}{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}^-}$	$\frac{(\text{CH}_3)_4\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^-}{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^-}$	$\frac{(\text{CH}_3)_4\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^-}{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^-}$	$\frac{(\text{CH}_3)_4\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^-}{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^-}$	$\frac{(\text{CH}_3)_4\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^-}{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^-}$	$\frac{(\text{CH}_3)_4\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^-}{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^-}$
$\Lambda \cdot \eta$ in Schmelzfluß bei 200°	0,447	0,467	0,446	0,436	0,427	0,418
$\Lambda \cdot \eta$ in unendlich verdünnter Lösung	0,554	0,541	0,524	0,516	0,505	0,486

Nimmt man an, daß die Ionenradien dieser Salze im Schmelzfluß die gleichen sind wie in Lösungen (sie führen in Lösung keine Solvathülle mit sich, was daraus folgt, daß sie der Waldenschen Regel [Teil I dieser Arbeit] gehorchen), so deutet nämlich diese annähernde Gleichheit der  $\Lambda \cdot \eta$  darauf hin, daß auch die Ionenzahl pro Mol., also der Dissoziationsgrad im Schmelzfluß, der gleiche ist wie in verdünnter Lösung, vorausgesetzt, daß das Stokes'sche Gesetz im Schmelzfluß wenigstens annähernd gilt. Nichttetrastituierte Ammoniumpikrate haben dagegen im Schmelzfluß viel kleinere  $\Lambda \cdot \eta$  als in unendlich verdünnter Lösung.

Auf das Verhalten von in Salzschnmelzen gelösten Salzen soll hier nur ganz kurz eingegangen werden. Die Debye-Hückelschen Korrekturen brauchen hier nicht berücksichtigt zu werden, da schon bei unendlicher Verdünnung das gelöste Salz von einer Ionenatmosphäre umgeben ist, die sich bei zunehmender Konzentration des gelösten Salzes zunächst nicht merklich ändert. Kryoskopische Bestimmungen ergaben, daß sich typische starke Salze (auch mehrwertige) in der Regel nahezu vollständig dissoziiert in Salzschnmelzen

auflösen. Haben gelöstes Salz und Lösungsmittel ein Ion gemeinsam (z. B. NaCl im KCl), so treten die halben osmotischen Effekte auf, woraus früher geschlossen wurde, daß das gelöste Salz undissoziiert sei. Thermodynamische Erwägungen<sup>22)</sup> ergeben aber, daß auch bei vollständiger Dissoziation des gelösten Salzes die gleichen Effekte zu erwarten sind, da das gemeinsame Ion zur Gefrierpunktserniedrigung usw. nichts beiträgt. Man kann also aus diesem Befund über den Dissoziationszustand des gelösten Salzes nichts schließen. Dagegen müßte man in Fällen wie PbBr<sub>2</sub> gelöst in PbCl<sub>2</sub> bei vollständiger Dissoziation doppelte (nicht dreifache!) Effekte erhalten wie bei völliger Nichtdissoziation, da die beiden Br<sup>-</sup>-Ionen osmotisch wirksam werden. Das Experiment<sup>23)</sup> ergab, daß PbBr<sub>2</sub> weitgehend dissoziiert ist. Wenn das schon für dieses Salz, für das ein relativ schwaches Verhalten zu erwarten ist, zutrifft, so darf man auch in Fällen wie NaCl gelöst in KCl, und umgekehrt, eine sehr starke Dissoziation vermuten, was dann natürlich auch für die reinen Salzschnmelzen NaCl bzw. KCl der Fall sein muß.

#### Schlußbemerkung.

Es wurde in der vorstehenden Abhandlung versucht, gestützt auf die neuesten experimentellen Untersuchungen, ein einheitliches Bild vom Verhalten der Salze in Lösungen aller Art zu geben. Daß dieses Bild in allen Teilen von Bestand bleiben wird, darf kaum erwartet werden, da unsere Kenntnisse von den nichtwässrigen Lösungen, trotz der großen darauf verwandten Arbeit, doch noch ganz in den Anfängen stecken. Jedoch ist bemerkenswert, daß aus den neueren theoretischen Ansätzen über die elektrische Ionenwechselwirkung zusammen mit der Berücksichtigung der für gewisse Salze und gewisse Lösungsmittel charakteristischen unvollständigen Dissoziation ein einheitlicher und mit dem energetischen Verhältnis in Einklang zu bringender Überblick über verdünnteste wie konzentrierte Lösungen gewonnen werden kann, der auch früher rätselhaft Anomalien, wie die Leitfähigkeits- und osmotischen Effekte in Lösungsmitteln niedriger Dk mit einschließt. Es wird gezeigt, daß die Grenze zwischen physikalischer und chemischer Ionenwechselwirkung, also zwischen Debye-Hückel-Effekt und Bjerrum'scher Ionenassoziation einerseits und Bildung undissoziierter Moleküle andererseits, in dem experimentellen Verhalten der Lösungen vielfach scharf hervortritt. [A. 99.]

<sup>22)</sup> Lewis u. Randall, Thermodynamik, deutsch von O. Redlich, Wien 1927, Kap. 18.

<sup>23)</sup> Goodwin u. Kalmus, Physical Rev. 28, 1 [1909].

## Über die Einwirkung von Licht auf Acetylen.

Von Dr. H. REINICKE,

Institut für physikalische Chemie, Abteilung Photochemie, Göttingen.

(Eingeg. 24. April 1928.)

W. Hempel und L. Kahl<sup>1)</sup> veröffentlichten eine Arbeit über die „Analyse des Acetylen-gases“. Sie stellten u. a. fest, daß eine schwefelsaure Kupfersulfatlösung bestimmter Konzentration ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel für Phosphorwasserstoff sei, welcher bekanntlich ein wesentlicher Bestandteil unreinen Ace-

tylen-gases ist. Auf Seite 54 findet sich dann folgender Satz: „Vielfache Versuche, die so gewonnenen Resultate (s. o.) zur Absorption in Gaspipetten zu verwerten, führten zu dem Resultat, daß die Einwirkung des Lichtes von großem Einfluß auf die Resultate war. Zunächst wurde versucht, in einer mit Acetylen-gas gefüllten