

die dann eintritt, wenn sich bei der Elektrolyse infolge der sich an der Kathode ausbildenden alkalischen Reaktion mit dem Kathodenmetall lösliche Hydroxyde bilden. Und schließlich sei auf die Korrosion durch sogenannte *vagabundierende Ströme*¹⁾ hingewiesen. Diese Ströme treten z. B. aus den Schienen von elektrischen Straßenbahnen in das Erdreich über und können dort vorhandene Metallrohre durch Mittel-leiterwirkung zerstören.

Diese Darstellung in großen Zügen zeigt die Mannigfaltigkeit des Korrosionsproblems und die Unzahl der zu beachtenden Faktoren. Naturgemäß gilt das gleiche für die Abwehr der Korrosion, für den Korrosionsschutz, der um so erfolgreicher sein wird, je gründlicher die Ursachen der Korrosion aufgeklärt sind. Die konsequente Befolgung der aus der Erforschung der Korrosion gezogenen Lehren bestimmt die Verfahren des Korrosionsschutzes²⁾. Grundsätzlich ergeben sich folgende Schutzmaßnahmen:

1. Vorbehandlung der korrodierenden Flüssigkeit bzw. Atmosphäre, d. h. vor allem Verringerung des Sauerstoffgehaltes.
2. Verwendung schützender Überzüge, z. B. von Metallen, Farbenanstrichen, Lacken, Firnissen, Email; nachträgliche Oxydation des fertigen Werkstücks.
3. Elektrochemische Schutzverfahren, bei denen das gesamte zu schützende Metall zur Kathode gemacht wird.
4. Verwendung besonders korrosionsfester Materialien.

Auf diese weitverzweigten Verfahren kann hier nicht eingegangen werden, auch bei ihnen tritt eine Reihe von Verwicklungen durch die vielen zu berücksichtigenden Faktoren auf, welche dazu geführt haben, daß die Forschungen auf dem Gebiete auch des Korrosionsschutzes eine ganz außergewöhnlich große Ausdehnung genommen haben. [A. 3.]

Literatur:

- 1) Ältere Literatur z. B. Kröhnke, Maas u. Beck, Die Korrosion (Hirzel, Leipzig 1929), S. 138.
- 2) Ztschr. physikal. Chem. 39, 1 [1902]; 45, 182 [1903]; 56, 689 [1906]. Korrosion u. Metallschutz 2, 3, 33, 57 [1926].
- 3) Ztschr. physikal. Chem. 87, 692 [1914]; 89, 213 [1915]; 92, 563 [1918]; 118, 415, 438 [1925]; 122, 455 [1926].
- 4) Ztschr. Elektrochem. 33, 370 [1927]. Korrosion u. Metallschutz 4, 145 [1928].
- 5) Trans. Amer. electrochem. Soc. 29, 449 [1926]. S. auch A. Schleicher u. G. Schultz, Stahl u. Eisen 28, 50 [1908]; Ztschr. Elektrochem. 15, 739 [1909]; 16, 980 [1910].
- 6) S. besond. U. Evans, Die Korrosion d. Metalle (deutsche Übersetzung von E. Honegger, Leipzig-Berlin-Zürich 1926).
- 7) Journ. Inst. Metals 30, 239 [1923]; Trans. Faraday Soc. 18, 1 [1922]; 19, 201, 789 [1923/1924].
- 8) Walker, Journ. Amer. chem. Soc. 29, 1256 [1907]. Evans, Metal Ind. 1926, 481. Van Wüllen-Scholten, Korrosion u. Metallschutz 5, 62 [1929].
- 9) D. Bengough und M. Stuart, Journ. Inst. Metal 28, 66 [1922].
- 10) Korrosion u. Metallschutz 5 [1929].
- 11) G. Tamann und E. Sotter, Ztschr. anorgan. Chem. 127, 257 [1923]. B. Strauss, Stahl u. Eisen 45, 1198 [1925].
- 12) Ztschr. anorgan. Chem. 111, 78 [1920]; 123, 196 [1922].
- 13) Trans. Faraday Soc. 18, 8 [1922]. Rideal, ebenda 9, 283 [1914].
- 14) Ztschr. anorgan. Chem. 107, 1 [1919]; 112, 233 [1923]; 114, 281 [1920]; ferner G. Masing, ebenda 118, 293 [1921]; M. le Blanc, ebenda 143, 1 [1925]; G. Borelius, Ann. Physik 74 (4), 216 [1924].
- 15) D. Bengough, Journ. Inst. Metal 23, 65 [1920]; 26, 433 [1921].
- 16) N. Friend und H. Vallance, Trans. Chem. Soc. 131, 466 [1922]. W. Beck, Korrosion u. Metallschutz 3, 73 [1927]. G. Schikorr, ebenda 4, 242 [1928].
- 17) S. z. B. Raumer, Ztschr. analyt. Chem. 42, 590 [1903]; Chodolny, Die Eisenbakterien [Jena 1926].
- 18) S. Liebreich und Wiederholt, Ztschr. Elektrochem. 30, 263 [1924]; 31, 6 [1925]; 34, 28 [1928].
- 19) Haber, Ztschr. Elektrochem. 15, 705 [1909]. Beck, Ztschr. angew. Chem. 41, 648 [1928].
- 20) S. z. B. die Monographien von Kröhnke, Mass und Beck (1) und Evans (6).

Neuere Gesichtspunkte für die Säure-Basen-Funktion.

Von Prof. Dr. J. N. BRÖNSTED.

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Polytechnischen Hochschule Kopenhagen.

Vortrag¹⁾ auf der 18. skandinavischen Naturforscherversammlung in Kopenhagen, August 1929.

(Eingeg. 7. Oktober 1929.)

Es war um die Mitte der 80er Jahre, als Svante Arrhenius die Anschauung entwickelte, daß Säuren, Basen und Salze in wässriger Lösung mehr oder weniger vollständig in elektrisch geladene Bestandteile, die sogenannten Ionen, dissoziiert seien, eine Anschauung, die von der durchgreifendsten Bedeutung für alle spätere Naturwissenschaft gewesen ist. Was die Säuren und Basen anbetrifft, so bedeutete diese Theorie, daß man das Verständnis der charakteristischen Eigenschaften dieser Stoffe in der Übertragung derselben Eigenschaften auf die Spaltungsprodukte suchte. Indem man die Säuren als Stoffe definierte, die bei der Dissoziation in wässriger Lösung Wasserstoffionen liefern, und die Basen als Stoffe, die bei der Dissoziation OH-Ionen geben, dachte man sich, daß die Molekeln der Säuren und die der Basen sozusagen ihre charakteristischen Eigenschaften auf diesen Spaltungsprodukten ablagern. Bei dieser Auffassung ist das allgemeine chemische Bewußtsein nun fast ein halbes Jahrhundert stehengeblieben. Wir betrachten fort und fort

das Wasserstoffion als den Träger der sauren, das Hydroxylion als den Träger der basischen Eigenschaften. Wir messen fort und fort die Acidität, die Säurigkeit, einer Lösung durch die Konzentration an Wasserstoffion, die Basizität durch die Konzentration an Hydroxylion. Und wir messen die Stärke der Säuren und der Basen an dem Bestreben der Molekeln beider zur elektrolitischen Dissoziation, wie diese quantitativ in der Größe der Dissoziationskonstante sich kundgibt.

Ich weiß nicht, ob es jedem Chemiker ergangen ist wie mir, daß er sich zu einem gewissen Zeitpunkt seines chemischen Studiums, wenn er sich die anerkannten Lehren wohl angeeignet und sich mit ihnen vertraut gemacht hat, die Frage vorgelegt hat, worauf es letzten Endes beruht, daß diese zwei Molekelarten, die Wasserstoff- und die Hydroxylionen, eine solche hervorragende Sonderstellung einnehmen, so ungleich allen anderen Molekeln. Lehrbücher geben keine Antwort darauf. Und wenn man trotz allen Fleißes nicht imstande ist, eine wahrscheinliche Erklärung zu finden, wird das nicht die Annahme zur Folge haben, daß in der, man könnte sagen klassischen Theorie der Säuren

¹⁾ Aus dem Dänischen übersetzt von Prof. Dr. Heinrich Böttger, Berlin.

und Basen trotz allen Erfolges, der ihr auf so vielfache Weise zuteil geworden ist, noch nicht der endgültige Ausdruck für die eigentliche Natur dieser Stoffe gefunden wurde?

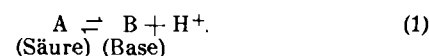
Der Gedankengang in unseren Erörterungen ist eigentlich sehr einfach: Betrachten wir zunächst die Definition der Basen. Es muß von vornherein zugegeben werden, daß wir keinerlei Veranlassung haben, dem Hydroxylion eine Ausnahmestellung unter den chemischen Molekeln zuzuschreiben. Es ist ein sauerstoffhaltiges Ion; aber die Zeit ist vorüber, da wir im Sauerstoff einen Grundstoff sahen, dem eine besondere Ausnahmestellung zukommt. Die moderne Atomtheorie lehrt uns, den Sauerstoff als ein gewöhnliches Glied in der Kette der Grundstoffe unterzubringen. Wir müssen annehmen, daß andere Grundstoffe die Stelle des Sauerstoffes einnehmen, daß z. B. das dem OH-Ion analoge SH-Ion Eigenschaften besitzt, die jenem gleichen. Es gibt im ganzen genommen eine Reihe von Molekeln, bei denen man von vornherein einen Charakter vermuten kann, der dem des OH-Ions ähnlich ist. Der Versuch bestätigt diese Vermutung vollständig. Eine Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol zeigt die Eigenschaften, die man basische zu nennen pflegt, ganz wie wässrige Lösungen von NaOH, obwohl sie keine Spuren von Hydroxylion enthält. Die Lösungen von Ammoniak in Äther oder von Piperidin in Benzol verhalten sich ganz wie wässrige Lösungen dieser Stoffe, beeinflussen Indikatoren und werden von Säuren titriert, obwohl sie selbstverständlich keine Hydroxylionen enthalten. Wir können deshalb mit Sicherheit schließen, daß unser apriorisches Mißtrauen gegen das Hydroxylion berechtigt, und daß es aus der Monopolstellung zu entfernen ist, die es nach der allgemeinen Ansicht als Inhaber der basischen Natur einnehmen soll.

Wenden wir uns dann zu der im Sinne der Dissoziationstheorie gegebenen Definition der Säure, so werden wir auch hier finden, daß eine Abänderung unserer Anschauungen nötig ist. Ebensovienig wie es möglich ist, das OH-Ion oder irgendein anderes Ion als die eigentliche Basenmolekel hervorzuheben, ist es möglich, eine Molekel anzugeben, die als universeller Träger der sauren Eigenschaften fungiert. Die klassische Dissoziationstheorie sah bisher die Wasserstoffionen als solche an. Nun lehrt indessen die moderne Atomtheorie, daß das eigentliche, einfache Wasserstoffion mit dem positiven Kern des Wasserstoffatoms, dem Proton, identisch ist. Aber ein solcher Atomkern hat nach allem, was darüber bekannt ist, keine Wahrscheinlichkeit, in freiem Zustand in irgendeinem Lösungsmittel zu bestehen, sondern vereinigt sich, wenn er in ihm freigesetzt wird, sogleich chemisch mit den umgebenden Molekeln. Wenn Wasser das Lösungsmittel ist, so entstehen die Ionen H_3O^+ , eine chemische Verbindung zwischen der Wassermolekel und dem Proton, und diese Molekel ist es, die in der gebräuchlichen Terminologie, wenn es sich um wässrige Lösungen handelt, als Wasserstoffion auftritt. Ist nicht Wasser, sondern z. B. Methylalkohol das Lösungsmittel, so werden sich die Protonen, die in der Lösung frei werden, mit der Alkoholmolekel vereinigen und $CH_3OH_2^+$ als diejenige Molekel geben, die in methylalkoholischer Lösung als Wasserstoffion fungiert. Es werden mit anderen Worten ebenso viele verschiedene Wasserstoffionen gefunden, als es Lösungsmittel gibt, und es würde willkürlich und ungerechtfertigt sein, wenn das eine auf Kosten des anderen als das wahre Wasserstoffion hervorgehoben und zum Inhaber der sauren Eigenschaften gemacht

würde. Wir müssen uns vielmehr mit der Tatsache abfinden, daß eine solche universelle Molekel nicht existiert, und versuchen, unsere Auffassung der Säuren damit in Einklang zu setzen.

Fragen wir mit diesen Betrachtungen als Hintergrund nach einer allgemeineren und schärferen Definition der Säure und Basis, so erkennen wir zuerst, daß dies eine Definition sein muß, die die charakteristischen Eigenschaften an den Säure- und Basenmolekeln selbst anbringt. Es muß ferner eine Definition sein, die den Säure- und Basenbegriff auf logischere Weise miteinander verbindet, als es bisher geschah. Sie muß weiterhin eine einleuchtende Erklärung für die Sonderstellung dieser Stoffe geben, und endlich kann man sagen, daß, da die Eigenschaften von Säure und Base so universell in die Erscheinung treten, die Definition dieser Stoffe unabhängig vom Lösungsmittel formuliert werden muß.

Eine Definition, die diese Forderungen erfüllt und die in logischer und adäquater Weise das zum Ausdruck bringt, was als typisch und charakteristisch für Säuren und Basen angesehen werden muß, kann in dem Schema



zum Ausdruck gebracht werden, nach dem die Säuren Stoffe sind, deren Molekeln ein Proton verlieren, die Basen dagegen Stoffe, deren Molekeln ein Proton aufnehmen können. In dem Augenblick, in dem die Säure A das Proton verliert, wird sie zur korrespondierenden Base B. Wenn die Base B das Proton aufnimmt, wird sie zur korrespondierenden Säure A. Die Begriffe Säure und Base sind hier auf das genaueste miteinander verknüpft. Darin, daß die Verknüpfung mit Hilfe von Protonen, Wasserstoffkernen, erfolgt, die identisch mit dem positiven Elementarquantum sind, ist die Sonderstellung der Säuren und Basen begründet. Und das Lösungssion geht offenbar in die Definition nicht ein.

Wir wollen dieses Schema zur Grundlage unserer Auffassung von Säure und Basis machen. Wir beachten zunächst, daß in ihm nichts darüber ausgesagt ist, wohin die Protonen wandern, wenn sie aus der Säure in Freiheit gesetzt werden, oder woher sie kommen, wenn sie zur Base gebunden werden. Jener Prozeß verläuft von links nach rechts, dieser von rechts nach links. Aber da das Proton, wie wir gehört haben, in freiem Zustand nicht zu existieren vermag, kann das Schema — selbst wenn es als allgemeines Definitionsschema vollständig genügt — nicht einen wirklichen, stöchiometrisch verlaufenden Vorgang zum Ausdruck bringen. Denn damit A vollständig in B umgewandelt werden kann, wird offenbar gefordert, daß eine andere Molekel anwesend ist, die sich des freigemachten Protons bemächtigen kann, also der Definition gemäß eine Base, ebenso wie in dem Fall, daß sich B vollständig in A umwandeln soll, notwendigerweise eine andere Molekel anwesend sein muß, aus der das Proton geholt werden kann, nach unserer Definition also eine Säure. In der Praxis muß deshalb die Einwirkung einer Säure auf eine Base die Form

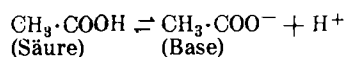


annehmen, d. h. sie muß so verlaufen, wie der Umsatz zwischen zwei Systemen korrespondierender Säuren und Basen. Diesem Reaktionsschema kommt Allgemeingültigkeit zu, und jede typische Säure-Basen-Funktion kann als Spezialfall hiervon dargestellt werden. Das zeigt uns, daß die Reaktion zwischen einer Säure und einer

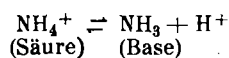
Base lediglich in der Bewegung eines Protons von einer Molekel zu einer anderen besteht. In der Leichtigkeit, mit der diese Bewegung des Protons erfolgt, haben wir die erschöpfende Erklärung für die Ausnahmestellung zu sehen, die Säuren und Basen unter den chemischen Stoffen einnehmen.

Als gemeinsame Bezeichnung für Säuren und Basen wird es nach dem vorstehend Angeführten als natürlich erscheinen, die Bezeichnung *Protolyte* einzuführen. Die Säuren sind *protogene*, die Basen *protophile* Stoffe. Die Einwirkung einer Säure auf eine Base ist als eine *protolytische Reaktion* zu bezeichnen. An Stelle der unglücklichen Bezeichnungen: einbasisch, zweibasisch usw. bei Säuren wird es praktisch sein, die Benennungen *monoprot*, *biprot* usw. als gemeinsame Bezeichnungen für beide Stoffgruppen anzuwenden.

Mehrere Verhältnisse von wesentlicher Bedeutung werden aus der näheren Betrachtung dieser Säure-Basen-Definition und der zwei Schemata (1) und (2) hervorgehen. Es ist eine offenbare Folge des Definitionsschemas (1), daß korrespondierende Säuren und Basen nicht denselben Ladungsgrad besitzen, also auch nicht beide unelektrische Molekeln sein können. Da A immer eine positive Ladung mehr enthält als B, muß wenigstens eines von ihnen ein Ion sein. Ist die Säure z. B. Essigsäure, so ist die korrespondierende Base das negative Acetat:



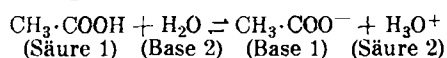
Ist die Base Ammoniak, so ist die korrespondierende Säure das positive Ammoniumion:



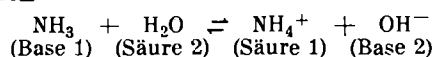
Daß diese Ionen Basen und Säuren sind, stimmt auf das beste damit überein und ist die äußerst direkte Erklärung dafür, daß ihre Lösungen basisch bzw. sauer reagieren. Die Auffassung, die gang und gäbe ist, geht um diese einfache Erklärung herum und nimmt gewisse vorausgehende Vorgänge (Hydrolyse usw.) als Ursache für die auftretenden Reaktionen an. Man hat darin ein deutliches Beispiel dafür, daß die klassische Säure-Basen-Theorie die bloße Anwesenheit von Säure- und Basenmolekeln nicht für sich als eine hinreichende Erklärung für den sauren und basischen Charakter der Lösung annehmen dürfte.

Ein anderer Punkt, in dem die hier vertretene Auffassung von der klassischen abweicht, betrifft die Bedeutung, die dem Medium für die Säure-Basen-Funktion beigelegt werden muß. Es ist klar, daß nach unserer Auffassung das Schema (2) entscheidend ist für die Möglichkeit des Verlaufs einer protolytischen Reaktion bei der Auflösung einer Säure oder Base in einem Lösungsmittel. Ist das Lösungsmittel sauer, wird sich eine Base, ist es basisch, wird sich eine Säure damit umsetzen. Die protolytischen Reaktionen, die dabei in Übereinstimmung mit dem Schema (2) stattfinden, sind das, was die klassische Theorie Dissoziation einer Säure oder einer Base nennt. Ist das Lösungsmittel ebenso stark sauer als basisch, also amphoter, oder, wie wir es zweckmäßig nennen könnten, *amphiprot* oder *amphiprotisch*, so werden beide Formen des „Dissoziationsvorganges“ eintreten.

Ein Lösungsmittel, das vor allen anderen als *amphiprot* bekannt ist, ist das Wasser. Wird in ihm eine Säure, z. B. Essigsäure, gelöst, so tritt die Reaktion

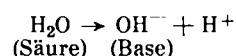


in Übereinstimmung mit dem Schema (2) ein. Ganz analog wird beim Auflösen einer Base, z. B. Ammoniak, die Reaktion

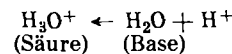


eintreten. Es geht daraus hervor, wie Schema (2) auch diese einfachen sogenannten Dissoziationsvorgänge beherrscht. Gleichzeitig geht daraus hervor, daß wir gezwungen sind, die „Wasserstoffionen“ H_3O^+ und die „Hydroxylionen“ OH^- als Säuren bzw. Basen zu betrachten, ohne ihnen eine andere Sonderstellung zuzuerkennen, als sie rein praktisch durch ihre protolytische Beziehung zu dem als Lösungsmittel dienenden Wasser besitzen.

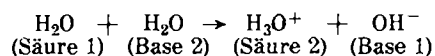
Auch die klassische Auffassung sieht bekanntlich das Wasser gleichzeitig als Säure und als Base an und begründet dies natürlich mit dem klassischen Kriterium. Das Wasser wird als amphoter oder *amphiprot* angesehen, weil es bei der elektrolytischen Dissoziation sowohl Wasserstoff- als Hydroxylionen liefert:



Nach unserer Definition von Säure und Base ist es aber sofort einleuchtend, daß dieses Schema nur die Säurenatur des Wassers dartun kann. Die Tendenz „Hydroxylionen“ auf diese Weise zu liefern, ist ein saurer, nicht ein basischer Charakterzug beim Wasser. Die basische Natur beim Wasser wird dagegen von der Reaktionstendenz



zum Ausdruck gebracht und ist ebenfalls eine Eigenschaft des Wassers, die der Bildung von „Wasserstoffionen“ (Hydroxoniumionen, H_3O^+) zugrunde liegt. Die wirkliche stöchiometrische Dissoziation des Wassers erfolgt nach dem Schema



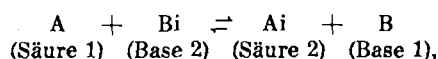
in Übereinstimmung mit dem Schema (2), indem hier eine Molekel Wasser als Base und eine als Säure fungiert. Das ist der amphotere Charakter der Wassermolekel, der die protolytische Umsetzung bedingt und so z. B. die elektrische Leitfähigkeit des reinen Wassers hervorruft.

Während die protolytischen Reaktionen, die zwischen einer Säure oder Base und dem Lösungsmittel stattfinden, nach der klassischen Terminologie Dissoziationsprozesse sind, spricht man betreffs Reaktionen zwischen Säuren und Basen, die vom Lösungsmittel verschieden sind, von „Neutralisation“. Säuren und Basen, sagt man, neutralisieren einander; das ist wohl, im ganzen genommen, die am meisten typische Reaktion, die man Säuren und Basen zuschreibt. Es bedarf keines näheren Nachweises, daß auch der Neutralisationsvorgang ein Fall der allgemeinen, durch das Schema (2) dargestellten protolytischen Reaktion ist. Wenn das anerkannt ist, wird die klassische Terminologie wohl verlangen, daß, um die Bezeichnung Neutralisation anwenden zu können, das Gleichgewicht stark in der Richtung der Reaktionsprodukte verschoben sein muß. Aber die vollständig symmetrische Form des Schemas schließt eindeutig von vornherein aus, daß eines von dem beteiligten Säure-Basen-Paar prinzipiell eine andere Funktion betätigen sollte als das andere, und schon hierin ist es gegeben, daß der Begriff Neutralisation sowohl wie der Begriff Neutralität — z. B. einer

wässrigen Lösung — logisch zu verwerfende Begriffe sind. Rein konventionsmäßig kann man natürlich einen Neutralitätsbegriff oder -punkt feststellen und in der Praxis mit einem solchen arbeiten, aber man muß sich klar darüber sein, daß diesen Begriffen keine theoretische Bedeutung zukommt, und daß eine konsequente Handhabung derselben in der Praxis deshalb ebenfalls erheblichen Schwierigkeiten begegnen kann.

Im Gegensatz zum Wasser mit seinem doppelten Charakter finden sich andere Stoffe, wie z. B. Benzol, die in protolytischer Beziehung ganz indifferent sind. Man könnte sie passend als aprot oder aprotische Stoffe bezeichnen. In Lösungsmitteln dieser Art treten die Eigentümlichkeiten und Vorteile unserer Auffassung von Säure und Basis in augenfälligster Weise hervor, da bei ihrer Anwendung hier keine Abstraktion gefordert wird, um die Übereinstimmung der protolytischen Reaktion mit unseren allgemeinen Reaktionsschemata (1) und (2) sofort zu erkennen. Wir werden hier von keiner spontanen Mediumreaktion abgelenkt, deren protolytischer Charakter vielleicht nicht so unmittelbar erkennbar ist.

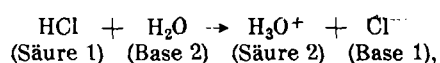
Es ist sehr lehrreich, die Einwirkung von Säuren auf Basen in einem Lösungsmittel wie Benzol zu untersuchen, besonders, wenn das eine Säure-Basen-System ein Farbenindikator ist, dessen Umschlag direkt die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Säure und Base anzeigt. Das Gleichgewicht, von dem hier die Rede ist, kann natürlich in Übereinstimmung mit Schema (2) in folgender Weise geschrieben werden:



wo A_i und B_i zwei verschieden gefärbte Formen des Indikators sind, die sich wechselseitig als korrespondierende Säure und Base verhalten. Trotz der vollkommenen Abwesenheit von „Wasserstoffionen“ stellt sich das Indikatorgleichgewicht so ein wie in einem wässrigen Medium. Die Acidität oder der Grad der Säurigkeit ist wie in wässriger Lösung durch den Farbenton, d. h. durch das Konzentrationsverhältnis A_i/B_i bestimmt und ist in einem derartigen aproten Lösungsmittel eine ebenso wohl definierte Größe wie im Wasser.

Es ist auch lehrreich, die Erscheinungen zu beobachten, die beim protolytischen Titrieren in derartigen Medien auftreten. Bei richtiger Wahl von Titrator und Indikator kann die Titration, wie schon erwähnt wurde, mit großer Schärfe ausgeführt werden, ohne daß es jedoch möglich ist, die Lösung an einem Punkt der Titration als neutral zu bezeichnen. Ja, es ist leicht einzusehen, daß die Titration in protolytisch indifferenten Medien prinzipielle Vorzüge vor der Titration in Medien hat, die, wie das Wasser, protoaktiv sind, und daß es möglich ist, in solchen Medien Säuren oder Basen zu bestimmen, die zu schwach sind, um sich in wässriger Lösung bestimmen zu lassen. (Conant und Hall.)

Das beruht auf einem Verhalten, das an sich besonders bemerkenswert ist. Wird eine sehr starke Säure, wie Chlorwasserstoff, in Wasser gelöst, so wird — im Gegensatz zu der gewöhnlichen Auffassung — die Acidität mit der Dissoziation der Säure außerordentlich vermindert. Das beruht darauf, daß die starke Säure HCl bei ihrer protolytischen Reaktion mit den Wassermolekeln beinahe vollständig in die schwächere Säure H_3O^+ umgewandelt wird:



und ist also durch den basischen Charakter des Wassers bedingt. In derselben Weise wird eine sehr starke Base sich mit Wassermolekeln auf Grund von deren Säurecharakter zu einer schwächeren Base umsetzen. Das Wasser übt mithin einen degradierenden und auch nivellierenden Einfluß (Hantzsch) auf sehr starke Säuren und Basen kraft seines amphiprotischen Charakters aus. Eine derartige Wirkung muß selbstverständlich in einem Medium ausbleiben, das, wie das Benzol, aprot oder protolytisch indifferent ist. Auch nicht der äußerst schwache Säure- und Basencharakter kann sich im Wasser entfalten, weil er sozusagen vom eigenen Säure-Basen-Charakter des Wassers maskiert wird. Die Eigenschaften der Säuren und Basen dürfen also keineswegs, wie wohl allgemein geglaubt wird, in wässrigen Lösungen, sondern müssen im Gegenteil in Lösungen von benzolähnlichem, aprotischem Charakter untersucht werden, wenn wir den umfassendsten und tiefsten Einblick in die Natur dieser Stoffe gewinnen wollen.

Man könnte nun versucht sein, zu fragen, ob die hier entwickelten Ansichten den Zweck verfolgen, die Wasserstoffionen und die Wasserstoffionkonzentration als ein Maß der Acidität gänzlich in Mißkredit zu bringen, Vorstellungen, die der feste Haltepunkt in unserer Auffassung von Säuren und Basen durch die späteren Jahrzehnte gewesen sind, und deren Bedeutung im weitesten Umfang als eine hinlänglich sicher festgelegte Tatsache erscheinen sollte. Die Antwort darauf muß lauten, daß in thermodynamischer Beziehung, d. h. soweit die Rede ist von chemischen Gleichgewichten, die Bedeutung der Wasserstoffionen für wässrige und für andere Lösungen, die „Wasserstoffionen“ enthalten können, von den neueren Gesichtspunkten unangetastet bleibt. Diese haben nicht den Zweck, an den praktisch ermittelten Tatsachen zu rütteln, sondern nur den Versuch zu machen, etwas mehr Licht auf ihre prinzipielle Erklärung zu werfen. Außer daß man hier zu einer allgemeineren und genaueren Definition des Begriffes Acidität gelangt, soll in dieser Hinsicht nur darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Bedeutung des Wasserstoffions (H_3O^+) als Aciditätsmaß auf dem Umstand beruht, daß seine korrespondierende Base H_2O , also das Lösungsmittel selbst ist, und daß dessen Konzentration in einer verdünnten wässrigen Lösung im Gegensatz zu der Konzentration aller darin gelösten Molekeln von vornherein als praktisch unveränderlich gegeben ist.

Wenn wir dagegen das thermodynamische Gebiet verlassen und unsere Aufmerksamkeit auf das kinetische heften, so kann nicht geäußert werden, daß die neueren Anschauungen, auch wenn wir uns nur an ein einziges Lösungsmittel, wie Wasser, halten, handgreifliche Veränderungen mit sich bringen. Betrachten wir die Katalyse durch Wasserstoff- oder durch Hydroxylionen. Es ist ja eine sehr allgemeine Erscheinung, daß Wasserstoff- und Hydroxylionen chemische Vorgänge katalytisch beschleunigen, und man benutzt ja oft die Geschwindigkeit derartiger katalysierter Reaktionen, um zu erkennen, wie viele Wasserstoff- oder Hydroxylionen in einer Lösung vorhanden sind. Aber in dem Augenblick, in dem wir erkennen, daß die Wasserstoffionen H_3O^+ schlecht und recht eine Säure sind und nicht eine prinzipielle Sonderstellung einnehmen, muß die Folge davon sein, daß sie auch in katalytischer Beziehung keine Sonderstellung einnehmen, sondern daß Vorgänge, die vom Wasserstoffion katalysiert werden, auch von irgendeiner anderen, in der Lösung anwesenden Säuremolekel katalysiert werden. Analog müssen wir annehmen, daß

Vorgänge, auf die Hydroxylionen katalytisch wirken, auch ganz allgemein von anderen Basenmolekeln katalysiert werden. Mit anderen Worten: wir kommen zu einer verallgemeinerten Theorie der sauren und basischen Katalyse, bei der die Fähigkeit zum Verlust oder zur Aufnahme eines Protons das Entscheidende für die katalytische Eigenschaft bleibt, wie sie es für die sauren und basischen Eigenschaften in thermodynamischer Hinsicht war. Natürlich kann aber nicht verlangt werden, daß diese verschiedenen Katalysatoren dieselbe katalytische Wirkung ausüben. Wenn man von der naheliegenden Annahme ausgeht, daß die saure Katalyse auf einer Protonüberführung von dem Katalysator auf das Substrat und die basische auf einer Überführung in der entgegengesetzten Richtung beruht, so müssen wir vermuten, daß die katalytische Wirksamkeit der verschiedenen Säure- und Basenmolekeln mit der Tendenz steigen wird, die diese Protonüberführungen aufweisen, die wiederum mit der Stärke des Katalysators bzw. als Säure und Base steigen werden. Wir müssen annehmen, daß jeder Säure- oder Basenmolekel ein bestimmter, von ihrer Stärke abhängiger Katalysatorkoeffizient in ihrer Wirkung bei einer gegebenen katalytischen Reaktion zukommt.

Diese Auffassung hat eine bedeutsame Stütze durch die Untersuchung einer Reihe katalytischer Reaktionen in wässriger Lösung gefunden, z. B.

die Spaltung von Nitramid: $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$

die Hydrolyse von o-Essigsäureäthylester: $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

die Mutarotationsumwandlung der Glucose: $\alpha\text{-Glucose} \rightarrow \beta\text{-Glucose}$.

Die erste dieser Reaktionen ist basen-, die zweite säurekatalysiert, die dritte ist sowohl für Säuren als für Basen empfindlich. Durch das eingehende Studium dieser und ähnlicher Reaktionen ist nachgewiesen worden, daß die wirksamen Katalysatoren Säuren und Basen im weiteren Sinne sind, so wie diese Begriffe oben definiert wurden. Die Spaltung von Nitramid wird nicht

nur von elektroneutralen Basen, wie Anilin, Toluidin usw. katalysiert, sondern auch von negativ geladenen Basen (Acetat-, Tartration usw.) und von positiv geladenen Basen, wie $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{++}$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})^{++}$ usw. Auch die oben angeführte Annahme über die Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators von dessen Stärke als Säure oder Base hat im großen und ganzen bestätigt werden können, ja, es hat sich gezeigt, daß zwischen Katalysatorkonstante und Stärkekonstante des Katalysators als Säure oder Base ein einfacher mathematischer Zusammenhang besteht, der in jedem Fall einen näherungsweise Ausdruck für die katalytischen Funktionen von Säuren oder Basen zu geben gestattet.

Die Resultate, die so auf kinetischem Gebiete gewonnen worden sind, haben ebenso wie die protolytischen Phänomene, die in indifferenten, d. h. aprotischen Medien beobachtet worden sind, in denen „Wasserstoffionen“ nicht existieren können, auf handgreifliche Weise die Notwendigkeit einer geänderten Auffassung in dem alten Problem der Säuren und Basen deutlich gemacht und haben die Vorteile der Anschauungen über die Funktion von Säure und Base hervorgehoben, zu deren Fürsprecher ich mich hier zu machen gesucht habe. [A. 167.]

Literatur:

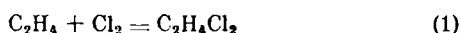
- Brönsted, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 42, 718 [1923]; Journ. Chim. physique 30, 777 [1926]; Chem. Reviews 5, Nr. 3 [1928]; Trans. Faraday Soc. 24, 630 [1928]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2049 [1928].
Brönsted und K. Pedersen, Ztschr. physikal. Chem. 108, 185 [1924].
Brönsted und Guggenheim, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2554 [1927].
Brönsted und Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc. 25, 59 [1929].
Conant und Hall, Journ. Amer. chem. Soc. 1926, 2282.
Dawson und Carter, Journ. chem. Soc. London 1926, 2282.
Hantzsch, Ztschr. Elektrochem. 29, 221 [1923]; 30, 194 [1924].
Lowry, Chem. and Ind. 1923, 43.
Lowry und Smith, Journ. chem. Soc. London 1927, 2539.

Über die Einwirkung von Chlor auf Äthylen. (Äthylenchlorid- und Trichloräthandarstellung.)

Von Dr. H. BAHR und Dr.-Ing. H. ZIELER, Völklingen.

(Eingeg. 29. November 1929.)

Das Äthylenchlorid besitzt als Ausgangsmaterial für das in letzter Zeit technisch wichtig gewordene Glykol ein gewisses Interesse, zumal für das Äthylen neuerdings eine Reihe leicht zugänglicher Quellen zur Verfügung steht. Nach den Lehr- und Handbüchern der organischen Chemie scheint die Herstellung des Äthylenchlorids eine der einfachsten Reaktionen der organischen Chemie zu sein. So soll sich Äthylenchlorid leicht bilden, wenn man Chlor und Äthylen zusammenleitet:



Diese Reaktion scheint aber nur deshalb als leicht ausführbar zu gelten, weil die Addition von Brom an Äthylen ohne weitere Vorsichtsmaßregeln zu einem recht reinen Äthylenbromid führt. Indessen liegen bei der Herstellung von Äthylenchlorid die Verhältnisse wesentlich verwickelter, hier tritt nämlich außer der gewünschten Additionsreaktion noch Substitution durch Chlor ein. Das ist zwar schon lange bekannt¹⁾, doch hielt man gewöhnlich Äthylenchlorid für das Hauptprodukt. Genauere Untersuchung der Äthylenchlorid-

bildung zeigt aber, daß ganz bestimmte Bedingungen eingehalten werden müssen, wenn man Äthylenchlorid als Hauptprodukt erhalten will.

Daß die Herstellung von Äthylenchlorid nicht ganz so einfach sein kann, wie gewöhnlich angenommen wird, lehrt ein Blick in die Patentliteratur. Man findet hier angegeben²⁾, es müsse bei Temperaturen zwischen 50 und 150° gearbeitet werden, da sonst die Reaktion zu langsam verlief oder aber bei Überschreitung der 150° in reichlichem Maße höher chlorierte Produkte entstehen. In den meisten dieser Patente ist gleichzeitig die Anwendung von Katalysatoren empfohlen. Es sei hier besonders auf ein Verfahren der Farbenfabrik vorm. Fr. Bayer & Co.³⁾ hingewiesen, bei dem man Koksgas mit derjenigen Menge Chlor vermischt, die dem

²⁾ Gail Mersereau, Am. Pat. 1 224 485 vom 27. 3. 1913.
V. J. Harding, Engl. Pat. 126 511 vom 11. 6. 1918.
Th. Goldschmidt und F. Bergius, D.R.P. 298 492 vom 1. 3. 1916. Th. Goldschmidt und J. Matter, D.R.P. 298 931 vom 23. 5. 1915.

³⁾ Franz. Pat. 532 735 vom 25. 3. 1921 (Prior. Dtschl. 22. 2., 24. 2. und 9. 5. 1917. Engl. Pat. 177 362 vom 23. 2. 1921.

¹⁾ Vgl. die Patente in Anm. 2 und 4.