

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_7Ca$.

Procente: Ca 9.09.

Gef. • • 9.11.

Das wasserfreie Salz würde 9.48 pCt. Calcium verlangen.

In diesem Falle ist es also gelungen, einige wasserfreie Salze der Diacetylsäure darzustellen, ein weiterer Beweis dafür, dass wir es in den beiden acetylierten Säuren mit sehr fest gebundenem Krystallwasser zu thun haben.

Die Bildung einer Substanz, welche 2 Moleküle Wasser weniger enthält als die Diacetoluidobersteinsäure, legt den Gedanken nahe, dass hier vielleicht die Acetylierung nicht an den Imidogruppen stattgefunden habe. Die Abspaltung von Acetoluid aus dem Körper beweist jedoch, dass mindestens ein Toluidinrest eine Acetylgruppe aufgenommen hat.

Versuche zur Darstellung von Benzoylderivaten der Dianilido- und Ditoluidobersteinsäure, sowie zur Gewinnung von Condensationsproducten der letzteren mit Benzaldehyd und Benzil ergaben ein negatives Resultat.

339. Mejer Wildermann: Die nichtelektrolytische Dissociation in Lösungen.

(Eingegangen am 1. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

[1. Abhandlung.]

Ich stelle mir zur Aufgabe, den Beweis zu führen, dass die nichtelektrolytische Dissociation ebenso überall die Vorgänge in den Lösungen beherrscht, wie die elektrolytische, dass diese beiden vereint eigentlich ein einziges Ganze bilden, die physikalisch-chemischen Erscheinungen in ihrer grossen Complicirtheit und Vielseitigkeit, und in viel weiteren Grenzen als bisher, mit grosser Einfachheit und Klarheit sicherstellen. Es sollen nach einander die elektrische Leitfähigkeit, Gefrierpunkte, Siedepunkte, die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, chemische Reaktionsgeschwindigkeit, Polarisation und einige weitere den Lösungen zukommende additive Eigenschaften u. s. w. einer näheren Betrachtung unterzogen werden und der Beweis für die nichtelektrolytische Dissociation in allen Gebieten der physikalischen Chemie, wo wir nur bis jetzt mit der elektrolytischen Dissociation, mit den Gasgesetzen zu thun haben, geführt werden.

I. Elektrische Leitfähigkeit.

Bekanntlich war es Arrhenius, der zuerst auf den Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Gefrierpunkten hingewiesen und die elektrolytische Dissociationstheorie ins Leben gerufen hat. Die Werthe des Dissociationsgrades für ein und denselben Stoff, wie sie sich nach der Gefriermethode und nach der Methode der elektrischen Leitfähigkeit ergeben, lassen zwar ihren Zusammenhang ausser jedem Zweifel, sie fallen aber bei Arrhenius nicht völlig mit einander zusammen, und diese Verschiedenheit, welche keineswegs auf Versuchsfehler zurückgeführt werden kann, ist durch die neuesten genaueren Untersuchungen des Gefrierpunktes nicht gehoben worden. Dies hat aber auch seine Gründe: 1. in der nicht-elektrolytischen Dissociation, die bis jetzt unbeachtet blieb, 2. wir haben bei den Gefrierpunkten (bei Wasser unter 0°) und bei der Leitfähigkeit (Kohlrausch 18° , Ostwald 25°) mit Dissociationsgleichgewichten desselben Stoffes bei verschiedenen Temperaturen zu thun, 3. es ist die Wahrscheinlichkeit ziemlich vorhanden, dass oft noch andere Processe in den Lösungen sich abspielen, wie die Hydratation einiger Stoffe, die bei der Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung ausser Acht gelassen werden.

Dasselbe ist der Fall auch mit den anderen Disciplinen der physikalischen Chemie, (wie chemische Reaktionsgeschwindigkeit u. s. w.), welche zwar ihren Zusammenhang mit der elektrolytischen Dissociationstheorie klar ans Licht bringen, aber gleichzeitig Abweichungen aufweisen, welche eine Erweiterung der elektrolytischen Dissociationstheorie erforderlich machen.

In dem Verdünnungsgesetz hat nun die Dissociationstheorie ihren sichersten und exacten Beweis gefunden.

Ich werde daher zuerst die nichtelektrolytische Dissociation in Zusammenhang mit dem Verdünnungsgesetz nachweisen.

Nachdem wir schon im Besitze von so zahlreichen und exacten Versuchen über die elektrische Leitfähigkeit sind, was ergibt sich bei der Durchsicht des gesamten Materials? Auf der einen Seite ist das Verdünnungsgesetz bei sehr vielen Stoffen und in den ziemlich weiten Grenzen von 8 bis 1024 Ltr. (Versuche von Ostwald) ganz unzweifelhaft nachgewiesen worden; das Verdünnungsgesetz kommt dagegen nicht zum Vorschein in den concentrirteren Lösungen, und dieses suchte man als »Abweichungen von den Gasgesetzen«, wie sie von van der Vaals für Gase aufgestellt worden sind, zu erklären. Auf der anderen Seite liegen zahlreiche und exacte Untersuchungen von Kohlrausch, Ostwald und Anderen vor, welche allem Anscheine nach mit dem Verdünnungsgesetze in directem Widerspruche stehen; namentlich erhält

man in denjenigen Verdünnungen (8—1024 Ltr.), wo sonst gute Constanten (aus der Gleichung des Verdünnungsgesetzes) zum Vorschein kommen, immer abnehmende, oder immer zunehmende, oder zuerst zunehmende und dann abnehmende Werthe für die Constante, und das nicht nur bei organischen, sondern auch bei anorganischen, (wo die Abnahme der Constanten nicht mehr z. B. auf die Zerstörung der Substanz durch die platinirten Elektroden zurückgeführt werden kann), und auch bei solchen Stoffen (wie ClK , SO_4Mg), wo wir es ganz unzweifelhaft mit einer binären Dissociation zu thun haben. Auch ist bei anderen Lösungen, soweit sie bis jetzt untersucht worden sind, (alkoholische Lösungen, Benzol-Lösungen u. s. w., s. Wakemann, Zeitschr. physikal. Chem. 13, 11, Heft 1), das Verdünnungsgesetz zwischen 8—1024 Ltr. nicht herauszubringen gewesen.

Man hat versucht die Abwesenheit von Constanten bei den anorganischen Salzen, Säuren (wie ClK , ClH) u. s. w., dadurch zu erklären, dass bei diesen Stoffen der Dissociationsgrad gross ist und daher »keine genauen Resultate mehr zu erhalten sind«. Diese Erklärung muss aber entschieden verworfen werden: erstens erhalten wir keine regellosen, schwankenden, sondern regelmässig in einem bestimmten Sinne sich ändernde Werthe für die Constante; zweitens, genügt es z. B. auf die Dibromamidobenzosulfonsäure, Bromamidobenzosulfonsäure, Maleinsäure, *o*-Chloroxanilsäure, *o*-Nitrophenylpropionsäure, Nitrosalicylsäure, Paraarsenylsäure u. s. w., (s. Ostwald's »Affinitätsgrössen organischer Säuren«) hinzuweisen, welche nicht minder dissociirt sind als ClK , ClNa u. s. w. und doch gute Constanten aufweisen, diesen letzteren die verhältnissmässig weniger stark dissociirten SO_4Mg , SO_4Zn , LiCl , bei welchen die Werthe für die Constante in entsprechenden Verdünnungen enorm abnehmen, gegenüberzustellen, um zu sehen, dass wir mit dieser Erklärung noch keinen Schritt vorwärts machen können.

Mit einem Worte, die elektrolytische Dissociationstheorie allein war bis jetzt nicht im Stande, die Gesetzmässigkeiten, wie die nicht minder häufigen Ausnahmen durch eine einheitliche Idee zu verknüpfen und zu vereinigen. Bevor ich zu einer solchen mehr umfassenden Theorie, zu der nichtelektrolytischen-elektrolytischen Dissociationstheorie, übergehe, führe ich im Interesse einer besseren Uebersicht der im Folgenden besprochenen Verhältnisse eine kleine Tabelle auf, die aus den Beobachtungen von Kohlrausch berechnet wurde.

Die Untersuchungen von Kohlrausch bei 18^0 ergaben bei der Berechnung:

Tabelle I.

<i>v</i>	μ_o	100 m	100 (1-m)	100 k	<i>v</i>	μ_o	100 m	100 (1-m)	100 k	<i>v</i>	μ_o	100 m	100 (1-m)	100 k
Essigsäure — $\mu_o = 332$.														
.1	.05	.0151	99.985	.0000227	.1	60	17.4	82.6	36.6	.1	61	17.45	82.55	37
.2	.26	.0784	99.922	.000307	.2	142	41.2	58.8	144.2	.2	147	42.6	57.4	158
.333	.52	.1568	99.843	.000738	.333	201	58.3	41.7	244.2	.333	207	60.0	40.0	270
1	1.2	.362	99.638	.00131	1	278	80.6	19.4	333.9	1	299.1	83.9	16.1	436
2	1.9	.573	99.427	.00165	2	301.7	87.4	12.6	302.5	2	322.5	83.6	6.4	686
10	4.3	1.30	98.70	.00170	10	324.4	94.0	6.0	147.3	10	328.9	95.5	4.5	202
20	6.2	1.87	98.13	.00178	20	333	96.5	3.5	133.1	20	332.8	96.5	3.5	133
33.3	7.9	2.38	97.62	.00175	100	341.6	99.0	1.0	98.0	33.3	339.5	98.5	1.5	194?
100	13.2	3.98	96.02	.00165										
166.7	17.0	5.13	94.87	.00166?										
500	28.3	8.53	91.47	.00159										
1000	38.0	11.45	88.55	.00148										
MgSO ₄ — $\mu_o = 211.2$.														
.4	16.4	7.78	92.22	1.64	.4	16.4	7.75	92.25	1.63					
.667	30.2	14.2	85.8	3.55	.667	29.2	13.8	86.2	3.32					
2	54.0	25.6	74.4	4.42	2	49.8	23.5	76.5	3.82					
4	66.0	31.3	68.7	3.57	4	60.4	28.5	72.5	2.84					
20	94.8	45.0	55.0	1.84	20	86.2	40.7	59.3	1.40					
40	106.4	50.5	49.5	1.29	40	100.0	47.2	52.8	1.05					
200	143.0	67.8	32.2	.716	200	137.0	64.7	35.3	.593					
2000	187.0	88.6	11.4	.346	2000	183.8	86.6	13.4	.282					
ZnSO ₄ — $\mu_o = 212.0$.														
.4	16.4	7.75	92.25	1.63	.4	16.4	7.75	92.25	1.63					
.667	29.2	13.8	86.2	3.32	.667	29.2	13.8	86.2	3.32					
2	49.8	23.5	76.5	2.84	2	49.8	23.5	76.5	2.84					
4	60.4	28.5	72.5	1.40	4	60.4	28.5	72.5	1.40					
20	86.2	40.7	59.3	1.05	20	86.2	40.7	59.3	1.05					
40	100.0	47.2	52.8	.593	40	100.0	47.2	52.8	.593					
200	137.0	64.7	35.3	.282	200	137.0	64.7	35.3	.282					
2000	183.8	86.6	13.4	.166	2000	183.8	86.6	13.4	.166					
CuSO ₄ — $\mu_o = 217.2$.														
.667	30.0	13.8	86.2	3.33	.667	30.0	13.8	86.2	3.33					
2	48.2	22.2	77.8	3.18	2	48.2	22.2	77.8	3.18					
4	57.6	26.6	73.4	2.42	4	57.6	26.6	73.4	2.42					
200	135.0	62.3	37.7	.515	200	135.0	62.3	37.7	.515					
1000	174.6	80.5	19.5	.332	1000	174.6	80.5	19.5	.332					
.333	197.4	91.0	9.0	.276	.333	197.4	91.0	9.0	.276					
10000	207.8	95.6	4.4	.208	10000	207.8	95.6	4.4	.208					

AgNO ₃ — μ_{∞} = 107.8.			CH ₃ .COOK — μ_{∞} = 94.3.			LiCl — μ_{∞} = 96.5.		
.143*	28.3	26.3	1	3	3.18	6.36	6.60	7.41
.167*	31.5	29.3	.2	24.0	25.5	10.6	11.00	13.6
.2	35.1	32.3	.333	38.1	40.5	30.3	31.4	71.8
1	63.5	58.5	1	59.4	63.0	42.1	43.6	101
2	72.8	67.6	2	67.1	71.3	59.1	61.4	97.2
10	88.6	83.4	10	78.4	83.2	77.5	80.4	32.9
36.3	96.6	89.8	100	87.9	93.2	87.5	90.8	9.2
100	101.7	94.5				88.9	92.0	8.95
500	105.7	98.2				92.1	95.5	6.37
						93.8	97.2	2.03
								.675
NaNO ₃ — μ_{∞} = 97.5.			NH ₄ Cl — μ_{∞} = 121.5.					
.250*	36.6	37.6	.2	75.2	62.0			
.333	43.0	44.2	.222*	77.6	64.0			
1	61.7	63.3	.250*	79.5	65.5			
2	69.4	71.2	.333	82.5	68.0			
10	81.7	83.9	1	90.7	74.6			
100	90.7	93.1	10	103.5	85.2			
			100	114.2	94.1			
			500	118	97.2			
			1000	119	98.0			
			1667	119.7	98.5			
NaCl — μ_{∞} = 102.8.								
.182*	36.7	35.8						
.2	39.8	38.8						
.250*	46.1	45.0						
.333	52.8	51.5						
1	69.5	67.7						
2	75.7	73.8						
10	86.5	84.2						
100	96.2	93.8						

* Dritte Reihe der Kohlrausch'schen Untersuchungen — sonst vierte Reihe.

Alle diese Verhältnisse erhalten nun ihre einfache Erklärung in der nichtelektrolytischen - elektrolytischen Dissociationstheorie.

Dass man sich schon früher veranlasst sah, in den einzelnen Fällen in den Lösungen auch höhere Moleküle anzunehmen, braucht hier kaum noch besonders hervorgehoben zu werden; man hat aber immer diese Fälle als Ausnahmefälle betrachtet. Ich gehe nun von dem Gedanken aus, dass die höheren Moleküle immer in den Lösungen vorhanden sind, dass eine Lösung von der anderen nur durch die Anzahl derselben sich unterscheidet, und mache dann noch einen Schritt weiter und sage, dass die höheren nichtdissociirten mit den niederen nichtdissociirten Molekülen in einem Zusammenhang stehen müssen, in einander übergehen und ebenso mit einander durch die Gasgleichung verbunden sein müssen, wie die nichtdissociirten Moleküle mit ihren Ionen. Wie gestalten sich nun die Verhältnisse der elektrischen Leitfähigkeit bei dieser ausserordentlich einfachen und natürlichen Annahme?

Haben wir z. B. eine ClK -Lösung, und nehmen wir an, dass in der Lösung $(\text{ClK})_2$, ClK , und ihre Ionen ClK_2^+ , Cl^- (resp. Cl_2K^+ , K^+ , K^- , Cl^-) vorhanden sind. Dann haben wir, unter Berücksichtigung der nichtelektrolytischen Dissociation:

$$\begin{array}{lcl} a(\text{ClK})_2 = c \cdot b^2(\text{ClK}_2^+, \text{Cl}^- \text{ resp. } \text{Cl}_2\text{K}^+, \text{K}^+) & \text{resp. } a = c \cdot b^3 & \\ \parallel & \text{(I)} & \parallel \\ c' \cdot d^2(\text{ClK}) = \text{K} \cdot f^4(\text{Cl}^-, \text{K}^+) & & c' d^2 = k f^4 \quad \text{(I')} \end{array}$$

wenn das höhere Molekül in drei Ionen zerfällt.

Die einzelnen Gleichungen in diesem Schema sind: $a = c \cdot b^3$ resp. $a = c \cdot b^3((\text{ClK})_2 \text{ und seine Ionen})$, $a = c' d^2((\text{ClK})_2 \text{ und } \text{ClK})$, $d = c'' f^2$ oder $c' d^2 = c' \cdot c''^2 \cdot f^4 = k f^4(\text{ClK und seine Ionen})$. Die Mengen der Ionen im obigen Schema (I) sind nun: $b(\text{Cl}_2\text{K}^+)$, $b(\text{K}^+)$, $2f(\text{Cl}^-)$, $2f(\text{K}^+)$. Zuerst leiten wir einen allgemeinen Satz ab: gehen wir von der Lösung des Schema (I) zu einer concentrirteren Lösung, so dass der Werth von a in derselben Volumeinheit auf den Werth von ma ($m > 1$) gestiegen ist, so kann dieses nur in der Weise geschehen, dass wir erhalten:

$$\begin{array}{lcl} ma(\text{ClK})_2 = c(\sqrt[m]{m}b)^2(\text{ClK}_2^+, \text{Cl}^- \text{ resp. } \text{Cl}_2\text{K}^+, \text{K}^+) & & \\ \parallel & \text{(II)} & \\ c'(\sqrt[m]{m}d)^2(\text{ClK}) = \text{K}(\sqrt[m]{m}f)^4(\text{Cl}^-, \text{K}^+) & & \\ \text{resp. } ma = c(\sqrt[m]{m}b)^3 & & \\ \parallel & \text{(II')} & \\ c'(\sqrt[m]{m}d)^2 = k(\sqrt[m]{m}f)^4 & & \end{array}$$

Die Mengen der Ionen sind hier: $\sqrt{m} b \text{Cl}_2\text{K}$, $\sqrt{m} b \text{K}$, $\sqrt[4]{m} 2f \text{Cl}$, $\sqrt[4]{m} 2f \text{K}$.

Während somit die Werthe der Ionen des höheren Moleküls (Cl_2K , Cl resp. Cl_2K , K) von dem Werthe $(\bar{b} + \bar{b})$ auf den Werth $\sqrt{m}(\bar{b} + \bar{b})$ gestiegen sind, sind die Werthe der Ionen des niederen Moleküls (Cl , K) von $(2f + 2f)$ auf den Werth $\sqrt[4]{m}(2f + 2f)$ gestiegen, d. h. mit steigender Concentration nimmt die Anzahl der dissociirten höheren Moleküle rascher zu, als die Anzahl der niederen dissociirten Moleküle. Aus den Schemata I und II folgt unmittelbar, dass die höheren nichtdissociirten Moleküle mit steigender Concentration auch rascher zunehmen als die niederen nichtdissociirten Moleküle. Dieselben Beziehungen ergeben sich aus Schema (I') und (II').

Die Schemata I und II resp. I' und II' geben uns die Verhältnisse an, wie sie thatsächlich bestehen. Was geschieht nun, wenn wir in der Lösung an Stelle dieser thatsächlichen Beziehungen nur eine einzelne elektrolytische Dissociationsgleichung annehmen? Wir werden dann aus den beobachteten Leitfähigkeiten folgende Beziehungen herausrechnen (der Kürze wegen berechne ich nur I und II):

bei I: statt $b \text{ClK}_2 + b \text{Cl} + 2f \text{K} + 2f \text{Cl}$ (welche die Wanderungsgeschwindigkeiten $v(\text{ClK}_2)$, $v'(\text{Cl})$, $v''(\text{K})$ haben), werden wir in der Lösung $\frac{2f(v' + v'') + b(v + v')}{v' + v''} \text{K}$ und ebensoviel Cl-Ionen annehmen; die Gesamtzahl der Moleküle ClK (dissociirte und nicht dissociirte) werden wir entsprechend der aufgelösten Menge des Stoffes in einfachen ClK-Molekülen ausdrücken, d. h. gleich dem Werthe $2(a + b + d + f)$ setzen; die in der Lösung undissociirt gebliebene Anzahl Moleküle ClK werden wir folglich zu $2(a + d) + b(2 + \epsilon)$ berechnen, wo $\epsilon = \frac{v + v'}{v' + v''}$ ist. An Stelle (I) werden wir folglich die Gleichung

$$\frac{2(a + d) + b(2 - \epsilon)}{2f + b\epsilon} = K_v \quad (\text{Ia})$$

annehmen.

bei II: statt $\sqrt[4]{m} b (\text{K}_2\text{Cl}) + \sqrt{m} b \text{Cl} + 2\sqrt[4]{m} f \text{K} + 2\sqrt[4]{m} f \text{Cl}$ werden wir in der Lösung $\frac{2\sqrt[4]{m} f(v' + v'') + \sqrt{m} b(v + v')}{v' + v''} \text{K}$ und ebensoviel Cl-Ionen annehmen, die Gesamtzahl der ClK-Moleküle werden wir gleich $2(ma + \sqrt{m} d + \sqrt{m} b + \sqrt[4]{m} f)$ setzen, die nichtdissociirten Moleküle ClK werden wir zu $2(ma + \sqrt{m} d + \sqrt{m} b(2 - \epsilon))$ berech-

nen, wo $\epsilon = \frac{v + v'}{v' + v''}$ ist. An Stelle (II) werden wir somit die Gleichung herausrechnen:

$$2(ma + \sqrt{m}d) + \sqrt{m}b(2 - \epsilon) = K_c(2\sqrt[4]{m}f + \sqrt{m}b\epsilon)^2 \quad (\text{IIa}).$$

Dieselben Ausdrücke (Ia) und (IIa) erhalten wir auch bei der Umrechnung für (I') und (II'), nur wird dann $\epsilon = \frac{v + 2v'}{v' + v''}$ resp. $\frac{2v + v'}{v' + v''}$ sein.

Berechnen wir nun die Werthe der Dissociationsconstanten in der verdünnteren Lösung K_v , und in der concentrirteren K_c aus (Ia), (IIa), so erhalten wir:

$$\text{bei (Ia): } K_v = \frac{2(a + d) + b(2 - \epsilon)}{(2f + b\epsilon)^2} \quad (\alpha)$$

$$\text{bei (IIa): } K_c = \frac{2(ma + \sqrt{m}d) + \sqrt{m}b(2 - \epsilon)}{(2\sqrt[4]{m}f + \sqrt{m}b\epsilon)^2} \quad (\beta)$$

Diese allgemeinen Gleichungen besagen uns nun Folgendes:

1. ist b resp. $\sqrt{m}b$ klein, dass es unberücksichtigt bleiben kann, der Werth von a resp. ma dagegen von Bedeutung, so haben wir statt (α) den Ausdruck $K_v = \frac{2(a + d)}{(2f)^2} = \frac{a + d}{2f^2}$ und statt

$$(\beta) \text{ den Ausdruck } K_c = \frac{2(ma + \sqrt{m}d)}{(2\sqrt[4]{m}f)^2} = \frac{ma + \sqrt{m}d}{2\sqrt{m}f^2} > \frac{a + d}{2f^2}, \text{ d. h.}$$

$K_c > K_v$, d. h. nun: wo die höheren Moleküle noch wenig dissociirt sind und die nichtdissociirten höheren Moleküle allein noch neben den niederen dissociirten und nichtdissociirten Molekülen von Bedeutung sind, dort werden wir beim Uebergang von concentrirteren Lösungen zu verdünnteren (bei der Annahme einer einzelnen elektrolytischen Dissociationsgleichung an Stelle I und II) nicht dieselben, sondern immer abnehmende Werthe für die Dissociationsconstante erhalten, der Dissociationsgrad und die Constante aus dem Verdünnungsgesetz (welche dem reciprocen Werthe der Dissociationsconstante gleich ist) werden rascher zunehmen (von concentrirteren Lösungen aus gerechnet), als eine einzelne Dissociationsgleichung das erfordert.

2. a resp. ma ist gegen d resp. $\sqrt{m}d$ klein, der Werth von b resp. $\sqrt{m}b$ ist dagegen von Bedeutung und kann je nach den Werthen c und K in (I) und (II) gleich, grösser und kleiner als $2f$ resp. $2\sqrt[4]{m}f$ sein: dann haben wir statt (α) den Ausdruck

$$K_v = \frac{2d + b(2 - \epsilon)}{(2f + b\epsilon)^2} \text{ und statt } (\beta) \text{ den Ausdruck } K_c = \frac{2\sqrt{m}d + \sqrt{m}b(2 - \epsilon)}{(2\sqrt[4]{m}f + \sqrt{m}b\epsilon)^2}$$

$$= \frac{2d + b(2 - \epsilon)}{(2f + \sqrt[4]{m}b\epsilon)^2} < \frac{2d + b(2 - \epsilon)}{(2f + b\epsilon)^2}, \text{ d. h. } K_c < K_v \text{ (da } m > 1), \text{ d. h.}$$

nun: wo die höheren dissociirten Moleküle von Bedeutung, die höheren nichtdissociirten Moleküle nicht, dort werden wir beim Uebergang von concentrirteren Lösungen zu verdünnteren immer zunehmende Werthe für die Dissociationsconstante oder immer abnehmende Werthe für die Constante aus dem Verdünnungsgesetz aus den thatsächlichen Werthen herausrechnen, wie wir das einer einzelnen elektrolytischen Dissociationsgleichung entsprechend erwarten.

3. Sind a und b resp. ma und $\sqrt{m}b$ (d. h. die höheren dissociirten und nichtdissociirten Moleküle) grosse Werthe, d und $2f$ resp. $\sqrt{m}d$ und $2\sqrt[4]{m}f$ (die niederen dissociirten und nichtdissociirten Moleküle) dagegen kleine Werthe, so erhalten wir statt (α) den Ausdruck $K_v = \frac{2a + b(2 - \epsilon)}{(b\epsilon)^2}$ und statt (β) den Ausdruck $K_c = \frac{2ma + \sqrt{m}b(2 - \epsilon)}{(\sqrt{m}b\epsilon)^2} = \frac{2ma + \sqrt{m}b(2 - \epsilon)}{m(b\epsilon)^2} < \frac{2a + b(2 - \epsilon)}{(b\epsilon)^2}$, d. h. $K_c < K_v$.

4. Sind a und b resp. ma und $\sqrt{m}b$ (d. h. die höheren nichtdissociirten und dissociirten Moleküle) kleine Werthe, so dass man sie unbeachtet lassen kann, so haben wir statt (α) den Ausdruck $K_v = \frac{d}{2f^2}$ und statt (β) wieder $K_c = \frac{2\sqrt{m}d}{(2\sqrt[4]{m}f)^2} = \frac{d}{2f^2}$, d. h. $K_c = K_v$, d. h. wir erhalten dann aus den experimentellen Daten das Verdünnungsgesetz.

5. b und d resp. $\sqrt{m}b$ und $\sqrt{m}d$ sind klein, a und $2f$ resp. ma und $\sqrt[4]{m}2f$ von Bedeutung, dann sind: $K_v = \frac{a}{2f^2}$, $K_c = \frac{2ma}{(2\sqrt[4]{m}f)^2} = \frac{a}{2f^2}$, also $K_c > K_v$.

6. a und d resp. ma und $\sqrt{m}d$ sind klein, b und $2f$ resp. $\sqrt{m}b$ und $\sqrt{m}d$ von Bedeutung: $K_v = \frac{b(2 - \epsilon)}{(2f + b\epsilon)^2}$ und $K_c = \frac{\sqrt{m}b(2 - \epsilon)}{(2\sqrt[4]{m}f + \sqrt{m}b\epsilon)^2}$, also $K_c < K_v$.

7. a und $2f$ resp. ma und $\sqrt[4]{m}2f$ sind klein, b und d resp. $\sqrt{m}b$ und $\sqrt{m}d$ von Bedeutung: $K_v = \frac{2d + b(2 - \epsilon)}{(b\epsilon)^2}$

und $K_c = \frac{2\sqrt{md} + \sqrt{mb}(2-\epsilon)}{(\sqrt{mb}\epsilon)^2}$, also $K_c < K_v$.

8. $2f$ resp. $\sqrt{m}2f$ ist klein, a, b, d , resp. ma, \sqrt{mb}, \sqrt{md} von Bedeutung: $K_v = \frac{2(a+d) + b(2-\epsilon)}{(b\epsilon)^2}$ und $K_c = \frac{2(ma + \sqrt{md}) + \sqrt{mb}(2-\epsilon)}{(\sqrt{mb}\epsilon)^2}$, also $K_c < K_v$.

Zu diesen Ableitungen ist noch zu bemerken, dass die Schlussfolgerungen in 3. und 8. nicht an die Bedingung, dass $b(2-\epsilon)$ keinen negativen Werth annehmen soll, gebunden sind, denn aus der Ableitung 6. ergibt sich, dass $K_v = \frac{b(2-\epsilon)}{(2f+b\epsilon)^2}$ ist, d. h. $b(2-\epsilon)$ kann einen negativen Werth überhaupt gar nicht haben (ebenso wie K_v , $(2f+b\epsilon)^2$ positiv sein müssen); ϵ oder $\frac{v+v'}{v'+v''}$ ist somit immer kleiner als 2. Und in der That sind auch die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, welche einen höheren Complex bilden, sogar kleiner als die der einfacher constituirten Ionen.

Wir haben nun noch die Ableitungen 1., 2., 3., 4., 5., 6., 7., 8. mit einander zu verknüpfen, damit wir uns das Gesamtbild von den concentrirtesten Lösungen ab bis in die verdünntesten verschaffen.

K_v und K_c bedeuten wie früher die Dissociationsconstanten in der verdünnteren und concentrirteren Lösung, C_v und C_c die entsprechenden Constanten aus dem Verdünnungsgesetz, welche, wie es klar auf der Hand liegt, die reciprocen Werthe von K_v und K_c sind.

A, b ist klein, $a, d, 2f$ von Bedeutung (in höheren Concentrationen). In diesem Falle (1) ist $K_c > K_v$ oder $C_c < C_v$. Mit der Verdünnung kann der Fall (1) in den Fall (4) übergehen, wenn auch a klein geworden ist und b immer noch klein geblieben ist, und dann ist $K_v = K_c$ oder $C_v = C_c$, d. h. nun: in diesem Falle wird zuerst $C_v > C_c$ sein, (die berechnete Constante aus dem Verdünnungsgesetz wird zuerst wachsen), bis endlich mit der Verdünnung $C_v = C_c$ geworden ist (d. h. bis das Verdünnungsgesetz zum Ausdruck gekommen ist). Fall (1) kann aber mit der Verdünnung auch in Fall (2) übergehen, wenn a klein und b dagegen von Bedeutung geworden sind: wir haben dann fortwährend nur $K_c < K_v$ oder $C_c > C_v$, entsprechend dem Falle (1) und (2) (d. h. der berechnete Werth der Constante aus dem Verdünnungsgesetz wird immer abnehmen). Ebenso kann der Fall (1) auch in den Fall (6) übergehen, wenn b von Bedeutung und a und d klein geworden sind: wir werden dann zuerst entsprechend (1) einen

zunehmenden Werth für die Constante erhalten ($C_v > C_c$), und dann entsprechend (6) einen abnehmenden Werth für die Constante erhalten ($C_v < C_c$).

Dagegen kann der Fall (1) nicht in einen der Fälle (3), (7), (8) mit der Verdünnung übergehen, da 2f schon in concentrirteren Lösungen von Bedeutung ist (folglich wird 2f um so mehr in verdünnteren Lösungen von Bedeutung sein). Der Fall (1) kann auch nicht in den Fall (5) übergehen, denn wenn d in der concentrirteren Lösung neben a von Bedeutung ist, so muss dieses um so mehr in den verdünnteren der Fall sein.

Ebenso wie der Fall (1) mit der Verdünnung in andere Fälle, je nach den Umständen, übergeht, ist dasselbe mit (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8) der Fall. Ich werde nun die obwaltenden Verhältnisse bei den übrigen Fällen nur kurz noch angeben.

B. Fall (2) geht mit der Verdünnung in den Fall (6) über: es wird immer $C_c > C_v$ sein, d. h. der erhaltene Werth für die Constante mit der Verdünnung immer abnehmen. Dagegen kann (2) nicht in (1), (4), (5) übergehen, da b schon in concentrirteren Lösungen von Bedeutung (umsomehr in den verdünnteren) und nicht in (3), (7), (8), da 2f schon in der concentrirteren Lösung von Bedeutung (umsomehr in den verdünnteren).

C. Fall (3) geht nur in Fall (6) über: $C_c > C_v$. Dagegen kann (3) nicht in (1), (2), (7), (8) übergehen, da d schon in conc. Lösung klein ist, und nicht in (4), (5) übergehen, da b schon in conc. Lösung von Bedeutung ist.

D. Fall (4) geht in keinen anderen Fall über: geht in (1), (3), (5) nicht über, da a schon in conc. Lösung von Bedeutung und nicht in (2), (3), (6), (7), da a schon in conc. Lösung klein ist: hier ist das Verdünnungsgesetz schon experimentell zum Ausdrucke gekommen.

E. Fall (5) geht in (6) über: also zuerst $C_c < C_v$ und dann $C_c > C_v$. Dagegen kann (5) nicht in (1), (2), (4) übergehen, da d schon in conc. Lösung klein, und nicht in (3), (7), (8), da 2f schon in conc. Lösung von Bedeutung ist.

F. Fall (6) geht in keinen anderen Fall über: nicht in (1), (4), (5), da b schon in conc. Lösung von Bedeutung, nicht in (7), (8), da 2f schon in conc. Lösung von Bedeutung, nicht in (3), da a schon in conc. Lösung klein: also hier $C_c > C_v$.

G. Fall (7) kann in (2), sowie in (6) übergehen: in beiden Fällen $C_c > C_v$. Dagegen kann (7) nicht in (1), (4), (5) übergehen, da b schon in conc. Lösung von Bedeutung, und nicht in (3), (8) übergehen, da a schon in conc. Lösung klein ist.

H. Fall (8) kann in (2) oder (6) oder (8) übergehen: also hier immer $C_6 > C_7$. Dagegen kann (8) nicht in (1), (4), (5) übergehen, da b schon in conc. Lösung von Bedeutung, und nicht in (3) übergehen, da 2f in verdünnteren Lösungen von Bedeutung sein muss, wenn einmal d in den concentrirteren Lösungen von Bedeutung war (d zerfällt mit der Verdünnung nur in 2f).

Diese Verhältnisse sind unter der Annahme von $(\text{ClK})_2$, ClK und ihrer Ionen schematisirt und erörtert worden; sie bleiben, wie es klar auf der Hand liegt, weiter bestehen, ja sie kommen umso mehr zum Ausdruck, je mehr wir binäre Dissociationsgleichungen in der Lösung haben; aber auch diese Beziehungen bleiben weiter bestehen, ganz unabhängig davon, ob wir in der Lösung mit einer binären, tertiären u. s. w., elektrolytischen und nichtelektrolytischen Dissociation zu thun haben, denn eine jede höhere Dissociationsgleichung (elektrolytische oder nichtelektrolytische) kann als ein System von binären Dissociationsgleichungen betrachtet werden, bei welchem einige Zwischenglieder gleich Null gesetzt werden können.

Aus den oben besprochenen obwaltenden Verhältnissen ergeben sich nun folgende Beziehungen:

1. Das Verdünnungsgesetz kann nur dort zum Vorschein kommen, wo die höheren Moleküle gegenüber den niederen Molekülen sehr schwach dissociirt sind.

2. Das Verdünnungsgesetz kann nur in grösseren Verdünnungen zum Vorschein kommen, wo der Werth der höheren Moleküle klein geworden ist. Das ist der Grund, warum bei Wasser in den meisten Fällen das Verdünnungsgesetz erst von ca. 10 L mehr oder weniger zum Vorschein kommt.

3. Bevor das Verdünnungsgesetz zum Vorschein gekommen ist, haben wir beim Uebergange von concentrirteren Lösungen zu verdünnteren eine Zunahme des Werthes der berechneten Constante zu constatiren (siehe z. B. in der obigen Tabelle die Essigsäure).

4. Da der Werth von b immer mehr oder weniger zum Ausdruck kommt, so muss im Sinne des Falles A) thatsächlich mit der Verdünnung, nachdem eine grössere oder kleinere Zunahme stattgefunden hat, eigentlich dann auch eine grössere oder kleinere Abnahme des Werthes stattfinden (siehe oben die Essigsäure, siehe bei Ostwald's »Aff. org. Säuren«, z. B. die Buttersäure, Isobuttersäure, Propionsäure, β -Oxypropionsäure u. s. w.), und eine bei exact durchgeführten Untersuchungen (wie die von Kohlrausch und Ostwald) nicht abnehmende Constante spricht nur dafür, dass der Einfluss von b experimentell nicht zum Vorschein kommt.

5. Vom letzten Standpunkte aus giebt es keinen principiellen Unterschied zwischen verdünnten Lösungen, wo das Verdünnungsgesetz zum Ausdruck kommt und nicht kommt — in beiden Fällen

beherrschen die Vorgänge in den Lösungen die nichtelektrolytische und die elektrolytische Dissociation gleichzeitig. Wir machen also keinen principiellen Unterschied zwischen den »Ausnahmen«, wie ClK , HCl , und den Regeln, wie Essigsäure, Buttersäure u. s. w., wir machen keinen principiellen Unterschied zwischen wässrigen und anderen Lösungen (alkoholischen, Benzol u. s. w.).

6) Wo die höheren dissociirten Moleküle gegenüber den niederen dissociirten Molekülen von Bedeutung sind, dort können wir das Verdünnungsgesetz auch in grossen Verdünnungen nicht erhalten; wir erhalten dann entsprechend den eben besprochenen Verhältnissen mit der Verdünnung zunehmende oder abnehmende, oder zuerst zunehmende und dann abnehmende Werthe für die Constanten.

7. Die nichtelektrolytische und elektrolytische Dissociation beherrschen die concentrirteren Lösungen wie die verdünnteren, und wir haben kein Bedürfniss mehr, anzunehmen, dass die Gasgesetze erst von 10 L an zum Ausdruck kommen.

8. Die nichtelektrolytische Dissociation basirt auf derselben Gasgleichung wie die elektrolytische; die einzelnen Glieder der nichtelektrolytischen Dissociationsgleichung sind folglich auch durch das Verdünnungsgesetz geregelt.

Im Lichte der nichtelektrolytischen - elektrolytischen Dissociationstheorie erhalten somit alle Lösungen ebenso wie die »wässrigen«, die bisher unerklärt gebliebenen »Ausnahmen« (ClK u. s. w.), wie die Gesetzmässigkeiten selbst, die concentrirteren Lösungen (d. h. die »Abweichungen von den Gasgesetzen«), ebenso wie die verdünnteren, ihre klare und ungezwungene Erklärung, denn wo wir mit so vielen Ausnahmen zu thun haben (welche die Gesetzmässigkeiten selbst an Zahl übersteigen), ohne sie auf dieselbe Grundlage zurückführen zu können, auf welcher die Gesetzmässigkeiten selbst basiren, dort verlieren die als Gesetz bezeichneten Verhältnisse selbst ihren belebenden Inhalt. Die nichtelektrolytische und die elektrolytische Dissociation fassen nun auf derselben Gasgleichung, sind dem Wesen nach der Ausdruck derselben Erscheinungen, stützen und bedingen einander; die elektrolytische Dissociation stützt die nichtelektrolytische durch ihre hohe Entwicklung, welche sie Dank den Bemühungen von Arrhenius, Ostwald, van't Hoff, Planck u. A. erreicht hat, und ist geschichtlich dieser vorausgegangen, war sozusagen der belebende Impuls zu dieser letzteren; die nichtelektrolytische Dissociation stützt ihrerseits die elektrolytische, indem sie lehrt, die dieser letzteren scheinbar widersprechenden Thatsachen nicht nur zu schlichten, sondern als eine weitere Bekräftigung derselben zu benutzen. Die nichtelektrolytische Dissociation ist dasjenige Zwischenglied zwischen der eigentlichen Dissociation der Gase und der elektrolytischen Dissociation, welches uns in den Lösungen noch fehlte; sie

ist die erste vollständige Analogie zwischen der Dissociation der Gase im Dampftraume und im Lösungsmittel, indem alle an der Dissociationsgleichung betheiligten Stoffe nicht mit Elektrizität geladen sind. Sie wird die elektrolytische Dissociation noch insofern stützen, als sie dem zaghaften Chemiker die weitere Ueberzeugung zu Gunsten der letzteren bringen wird, indem sie ihm in den Lösungen ganz analoge Verhältnisse vorführt, gegen welche er vom chemischen Standpunkte aus keine Einwände mehr erheben kann, insofern stützen, als die wichtigsten Einwände der Gegner der Dissociationstheorie gänzlich gehoben werden.

Die umgestaltende Bedeutung der hier bei Gelegenheit der elektrischen Leitfähigkeit besprochenen Verhältnisse für die anderen wichtigsten Phenomene der physikalischen Chemie (chemische Reaktionsgeschwindigkeit, Polarisirung, Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, Gefrierpunkte u. s. w.) springt in die Augen. In den nächsten Abhandlungen werde ich auch zeigen, dass das uns in diesen Gebieten bekannte Material mit der nichtelektrolytischen - elektrolytischen Dissociationstheorie im besten Einklange steht.

340. P. Jannasch und J. Mai: Ueber quantitative Fällungen bei Gegenwart von Hydroxylamin.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazobenzol in gleichzeitiger Gegenwart von Kupferpulver beobachtete der Eine von uns (J. Mai) schon von mehr als einem Jahre die Entstehung eines gelben, in der Siedehitze völlig beständigen Niederschlages, der sich in Salzsäure farblos löste und durch Zusatz von Natronlauge wieder unverändert ausfiel, auch nach vorausgegangenem längeren Kochen der salzsäuren Lösung. Wir vermutheten zuerst eine Hydroxylamin-Verbindung des Kupferoxyduls in dem fraglichen Körper, allein das abfiltrirte, mit kaltem Wasser ausgewaschene und über conc. Schwefelsäure getrocknete Product erwies sich bei der Analyse als stickstofffrei. Diese Beobachtung war es, welche bei uns den Wunsch anregte, die zuerst von Lossen¹⁾ beschriebenen Metallfällungen mit Hydroxylamin neuerdings weiter zu studiren, um sie für die Zwecke der quantitativen Analyse zu verwerthen. Wir hatten hierbei sehr bald Gelegenheit, einerseits charakteristische, analytisch höchst vortheilhafte Beeinflussungen der Eigenschaften verschiedener Ammoniak-

¹⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 6, 235.