

15. O. Sackur: Bemerkungen zu der Abhandlung des
Hrn. O. Kühling »Ueber die Einwirkung von Kohlensäure
und Alkalisalzen auf Metalloxyde« etc.

(Eingegangen am 11. December 1901.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte (34, 3941 [1901]) veröffentlicht Hr. O. Kühling eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Quecksilberoxyd und Bleioxyd, die seiner Ansicht nach einen Beweis dafür erbringen, dass Salpetersäure eine stärkere Säure ist als Salzsäure, und dass somit die neuere Ansicht von dem Parallelismus zwischen Stärke und Leitfähigkeit resp. Dissoziationsgrad der Säuren unrichtig ist. Es sei mir gestattet, nachzuweisen, dass Hrn. Kühling's Resultate, nämlich die grössere Löslichkeit von Quecksilber- und Blei-Oxyd in Natriumchlorid- als in Natriumnitrat-Lösung, besonders in Gegenwart von Kohlensäure, ihn keineswegs zu obigem Schlusse berechtigen, sondern dass sie sich vielmehr als selbstverständliche und nothwendige Folgerungen aus den bekannten physikalisch-chemischen Gesetzen und Thatsachen ergeben. Schüttelt man nämlich z. B. Quecksilberoxyd, bei dem nach Hrn. Kühling's Angabe die Resultate klarer sind als beim Bleioxyd, mit Natriumchlorid-Lösung, so wird sich zwischen den freien Ionen und den ungespaltenen Molekeln ein Gleichgewichtszustand einstellen, welcher, soweit das gelöste Quecksilber in Betracht kommt, durch folgende Gleichungen bestimmt ist:

1. für die Dissociation des Quecksilberhydroxydes (das Oxyd verwandelt sich bei der Auflösung in das Hydroxyd) bei Anwesenheit von festem Oxyd als Bodenkörper

$$[\text{Hg}^{++}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2 = k_1.$$

2. für das Gleichgewicht zwischen Quecksilber-Ionen und Chlor-Ionen:

$$[\text{Hg}^{++}] \cdot [\text{Cl}^{-}]^2 = k_2 [\text{HgCl}_2].$$

3. bei der grossen Neigung der Quecksilberhaloide zur Bildung von complexen Ionen mit freien Halogenionen¹⁾ für das Gleichgewicht zwischen ungespaltenem Quecksilberchlorid und Chlor-Ionen

$$[\text{HgCl}_2]^m \cdot [\text{Cl}^{-}]^n = k_3 [m \text{HgCl}_2 n \text{Cl}^{-}].$$

Aus den drei Gleichungen ergibt sich die Concentration dieses complexen Ions

$$[m \text{HgCl}_2 n \text{Cl}^{-}] = \frac{k_1^m}{k_2^n \cdot k_3} \frac{[\text{Cl}^{-}]^{n+2m}}{[\text{OH}^{-}]^{2m}}.$$

¹⁾ vergl. Abegg und Bodländer, Zeitschr. für anorgan. Chem. 20, 453 ff., Le Blanc und Noyes, Zeitschr. für physikal. Chem. 6, 395, sowie eine demnächst erscheinende Inauguraldissertation von Jander aus dem hiesigen Institut.

Die Concentration dieses Ions, und somit die Menge des gelösten Quecksilbers, nimmt also beträchtlich zu mit wachsender Concentration der Chlor-Ionen und Zurückdrängung der Hydroxyl-Ionen, die z. B., wie in den Versuchen von Hrn. Kühling, durch Einleiten von Kohlendioxyd bewirkt werden kann. Von einer Zersetzung des Chlornatriums durch Kohlensäure und einer »Abscheidung von Chlor-Ionen« (l. c. S. 3942, unten) kann aus den mannigfachsten Gründen keine Rede sein.

Für das Gleichgewicht zwischen Quecksilberoxyd und Natriumnitrat gelten natürlich theoretisch ganz dieselben Gleichungen mit dem Unterschiede, dass für Cl NO_3 zu setzen ist.

Die Menge des in Lösung gegangenen Quecksilbers wird aber in diesem Falle bedeutend geringer sein, da die Grössen k_2 und vor allem k_3 bedeutend grösser sind. Denn einerseits ist bekanntlich Mercurinitrat viel stärker in seine Ionen dissociirt als das den Strom sehr schlecht leitende Mercurichlorid¹⁾, und andererseits ist die Neigung zur Complexbildung bei den Halogensalzen der Schwermetalle viel grösser als bei den entsprechenden Nitraten, eine Thatsache, die durch die Versuche von Hrn. Kühling lediglich eine erneute Bestätigung erfährt. Dieselben beweisen nur die Verschiedenheit der ungespaltenen elektrisch-neutralen Molekeln HgCl_2 und $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in ihrer Tendenz zur Complexbildung, und lediglich eine solche hätte Hr. Kühling aus seinen Versuchen folgern dürfen: mit der Stärke der Salz- und Salpeter-Säure hat dieselbe aber nichts zu thun. Die Stärke, d. h. die chemische Wirkungsfähigkeit einer Säure, ist in Uebereinstimmung mit allen neueren Thatsachen und Theorien nur abhängig von dem Dissociationsgrade, d. h. von der Concentration der freien H-Ionen.

Aehnlich wie beim Quecksilberoxyd liegen wohl die Verhältnisse bei den Oxyden sämmtlicher Schwermetalle, also auch bei denen des Bleis und Kupfers, welche Hr. Kühling untersucht hat (s. a. diese Berichte 34, 2849 [1901]). Auch hier stehen wohl die experimentellen Ergebnisse im Einklang mit den bekannten Gesetzmässigkeiten, und es erübrigt sich, für ihre Erklärung zu etwas abenteuerlichen molekularkinetischen Speculationen (l. c. S. 2850) seine Zuflucht zu nehmen. Die Annahme, dass durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine Chlornatriumlösung Cl-Ionen frei werden können, scheint auf einer irrigen Auffassung der Dissociationstheorie zu beruhen.

Hr. Kühling stützt sich in seinem Angriff gegen die modernen Anschauungen auch auf die Versuche und Resultate von Lellmann. Hierbei ist ihm jedoch offenbar entgangen, dass sowohl von Arrhe-

¹⁾ vergl. B. Ley, Zeitschr. für physikal. Chem. 30, 226.

nius¹⁾ wie von Bredig²⁾ der Nachweis geführt worden ist, dass Lellmann's Ergebnisse in vollständigem Einklang mit den Lehren der Dissociationstheorie in Verbindung mit dem Massenwirkungsgesetze stehen, falls man dieselben nur richtig anzuwenden versteht.

Ganz dasselbe gilt auch von den Resultaten des Hrn. Kühling.

Breslau, Physikalisch-chemische Abtheilung des Chemischen Instituts der Universität.

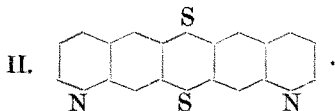
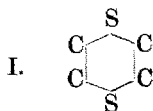
16. Albert Edinger und John B. Ekeley: Ueber die basischen Eigenschaften des Schwefels.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem Freiburger Universitäts-Laboratorium, philosophische Facultät.]

(Eingegangen am 11. December 1901.)

Wie kürzlich in diesen Berichten mitgetheilt wurde, kann man durch Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Amine, neben Chlorproducten, eine Reihe von Basen erhalten, denen der schwefelhaltige Ring I zuerkannt wurde³⁾. So entsteht zum Beispiel aus Chinolin und Chlorschwefel Thiochinanthren II.



Wir sind nun auf Grund einer Reihe von Beobachtungen genöthigt, für diese ganze Körperklasse eine andere Formel aufzustellen, und theilen im Folgenden ganz kurz die Beweggründe mit. Es hat sich nämlich gezeigt, dass der Schwefel in diesen Verbindungen manchen Reagentien gegenüber basisch functionirt, ähnlich wie dies in anderen Fällen schon von Werner und Kehrman und bezüglich des Sauerstoffs von Baeyer beobachtet worden ist.

So hat es sich feststellen lassen, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf genannte Schwefelverbindungen Tetranitrate entstehen. Beim Behandeln der Schwefelbasen aus Chinolin, *o*-Toluchinolin und *p*-Toluchinolin mit mässig concentrirter Salpetersäure werden Salze erhalten, die folgende analytische Befunde ergaben:

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 10, 671.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 287 ff.

³⁾ Diese Berichte 33, 3769 [1900].