

18. G. Bodländer:

Ueber die relative Stärke der Salz- und Salpeter-Säure.

(Eingegangen am 18. December 1901.)

In einer gemeinsam mit P. Breull ausgeführten Arbeit ¹⁾ habe ich gezeigt, aus welchen Gründen und in welchem Grade die Kohlensäure in Lösungen von Salzen stärkere Acidität zeigt als in reinem Wasser unter gleichem Druck. Bei constantem Druck der Kohlensäure ist in jeder wässrigen Lösung das Product aus den wirksamen Massen der Ionen HCO_3 und H constant. Enthält die Lösung viel Metallionen, so vereinigt sich ein Theil dieser mit den HCO_3 -Ionen unter Bildung des undissociirten Bicarbonats. Ist das Anion des Salzes Cl oder NO_3 , so bleiben die Wasserstoffionen zum grössten Theil frei, weil Salzsäure und Salpetersäure in nicht zu concentrirten Lösungen fast vollständig dissociirt sind. Da weniger freie HCO_3 -Ionen in der Lösung bleiben, als durch Dissociation der Kohlensäure sich bilden, muss die Menge der freien Wasserstoffionen steigen, bis wieder das Product aus ihrer Concentration und der der HCO_3 -Ionen den Werth erlangt hat, den es in reiner, wässriger Kohlensäurelösung besitzt.

Die Menge des entstehenden Bicarbonats kann man vermehren, wenn man auch die Wasserstoffionen unter Bildung schwächer dissociirter Verbindungen wegfängt. Man kann dies z. B. thun, indem man Magnesiumcarbonat in die Lösung einträgt. Die von diesem gebildeten CO_3 -Ionen vereinigen sich mit den H -Ionen zu HCO_3 -Ionen, sodass neue Mengen Kohlensäure sich lösen und dissociiren können, bis eben wieder das Product aus Wasserstoffionen und HCO_3 -Ionen constant wird. Wie an anderer Stelle mitgetheilt werden wird, ergibt sich, dass man, wenn man vom wasserhaltigen, neutralen Magnesiumcarbonat ausgeht, schon bei gewöhnlichem Druck durch Kohlensäure aus einer Kochsalzlösung reichliche Mengen Natriumbicarbonat ausfällen kann, während Magnesiumchlorid in Lösung geht. Die Grenze dieser Reaction ist durch die Theorie der elektrolytischen Dissociation und das Massenwirkungsgesetz gegeben und entspricht dem theoretischen Werthe.

Äehnliche Reactionen hat kürzlich Hr. O. Kühling ²⁾ untersucht. Als er Kohlensäure in Lösungen von Chloriden oder Nitraten einleitete, während Metalloxyde Bodenkörper waren, beobachtete er eine stärkere Umwandlung der Metalloxyde in neutrale oder basische Salze nur in Gegenwart von Chloriden. Während er früher »unter dem

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 14, 384, 405 [1901].

²⁾ Diese Berichte 34, 2849, 3941 [1901].

Einfluss der Ostwald'schen Theorie« annahm, dass Salzsäure und Salpetersäure entsprechend ihrer Leitfähigkeit gleich starke Säuren seien, führten ihn diese Beobachtungen zu dem Schlusse, dass Salpetersäure erheblich stärker saure Eigenschaften besitze als Salzsäure.

Dieser Schluss ist falsch. Die beobachtete Erscheinung beruht auf der geringen Löslichkeit oder Dissociation der neutralen oder basischen Chloride der untersuchten Metalle.

Aus äquivalenten Lösungen von Chlornatrium und Natriumnitrat werden durch Kohlensäure wegen der gleichen Stärke beider Säuren gleiche Mengen Salzsäure oder Salpetersäure entbunden, resp. es werden in ihnen gleich viel freie Wasserstoffionen gebildet. Sind schwer lösliche Metalloxyde zugegen, so reagiren diese mit den freien Wasserstoffionen, aber nur bis zu einer gewissen Grenze, die nach der Art der entstehenden Salze in jedem Falle verschieden ist und sich immer aus der Theorie berechnen lässt. Das Metalloxyd, z. B. Bleioxyd, bildet mit dem Wasser Blei- und Hydroxyl-Ionen. In jeder wässrigen Lösung erfolgt dieser Vorgang so lange, bis das Product

$$(\text{Pb}).(\text{OH})^2 = k_1,$$

einen gewissen, wegen der geringen Löslichkeit des Bleihydroxyds ziemlich kleinen Werth erreicht hat. Andererseits ist das Product aus den OH-Ionen und den H-Ionen in Wasser und jeder wässrigen Lösung dasselbe (etwa 10^{-14}):

$$(\text{H}).(\text{OH}) = k_2.$$

Daraus folgt:

$$\frac{(\text{Pb})}{(\text{H})^2} = \frac{k_1}{(k_2)^2} = k_3.$$

Wird Kohlensäure in Wasser oder eine beliebige wässrige Lösung geleitet, so erfolgt die Bildung von Wasserstoff- und HCO_3 -Ionen wieder so lange, bis deren Product einen bestimmten, nur mit dem Kohlensäuredruck und der Temperatur veränderlichen Werth besitzt. Es ist:

$$(\text{H}).(\text{HCO}_3) = k_4.$$

Die Bicarbonatbildung geht beim Einleiten von Kohlensäure um so weiter, je weniger Wasserstoffionen in der Lösung zurückbleiben. Die Menge der Wasserstoffionen hängt aber ihrerseits von der Menge der Bleiionen ab. Es folgt aus den beiden letzten Gleichungen:

$$(\text{Pb})(\text{HCO}_3)^2 = k_3 \cdot (k_4)^2 = k_5.$$

Schliesslich stehen auch die Bicarbonationen mit den Ionen des Alkalimetalls und dem undissociirten Bicarbonat in dem Gleichgewichtsverhältniss:

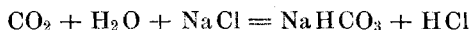
$$\frac{(\text{HCO}_3)(\text{Na})}{(\text{NaHCO}_3)} = k_6,$$

woraus sich ergibt:

$$\frac{(\text{Pb})(\text{NaHCO}_3)^2}{(\text{Na})^2} = \frac{k_5}{(k_6)^2} = \text{Constant.}$$

Der Werth dieser Constanten ist ganz unabhängig davon, ob das angewandte Alkalisalz ein Chlorid, ein Nitrat oder ein beliebiges anderes Salz ist. Auch kann das Natrium durch Kalium ersetzt werden, ohne den Werth der Constanten wesentlich zu erhöhen. Auch wenn sich so viel Bicarbonat bildet, dass das Natriumbicarbonat ausfällt, wird dadurch die Constante nicht geändert.

Die Menge des entstehenden Bicarbonats ist ein Maass für die Umwandlung des Oxyds. Für jedes Molekül entstandenen Bicarbonats wird nach der Gleichung:



ein Molekül Salzsäure frei und die äquivalente Menge des Oxyds des Schwermetalles in das neutrale oder basische Salz verwandelt. Diese Umwandlung ist um so stärker, je mehr Bicarbonat gebildet ist. Dessen Menge hängt aber nach der Gleichung bei gleicher Concentration des Alkalisalzes nur von der Menge der freien Metallionen ab und ist ihr umgekehrt proportional. Die Menge der Bleiionen ist aber kleiner, wenn der Process in einer Chloridlösung, als wenn er in einer Nitratlösung durchgeführt wird. Das liegt an der geringeren Löslichkeit des Bleichlorids gegenüber dem Nitrat. Die Löslichkeit des Bleichlorids wird durch Chloride erniedrigt und damit auch die Concentration der Bleiionen. Auch wenn durch Zusatz von noch mehr Chlornatrium die Löslichkeit des Bleichlorids wieder steigt, wird die Concentration der Bleiionen dadurch noch weiter erniedrigt. Die Hauptmenge des Bleies ist in diesen Lösungen in Form complexer Ionen, PbCl_4 etc., vorhanden¹⁾.

Analoges gilt für die Versuche mit Quecksilberoxyd und Kupferoxyd. Entsprechend der geringeren Elektroaffinität²⁾ der Chlorionen gegenüber den Nitrationen sind die Chloride der edleren Schwermetalle in der Regel weniger dissociirt oder weniger löslich als die Nitrats. Bei dem Quecksilber ist das Chlorid sehr wenig dissociirt, und die Dissociation wird durch Alkalichloride noch weiter erniedrigt. Das ergibt sich nicht nur mit voller Schärfe aus der Leitfähigkeit und den übrigen physikalisch-chemischen Eigenschaften, sondern auch, was Vielen beweiskräftiger erscheinen mag, aus den abweichenden analytischen Reactionen des Mercurichlorids gegenüber dem Nitrat. Bei dem Kupfer hat Kühling selbst die Beobachtung gemacht, dass

¹⁾ Vergl. von Ende, Zeitschr. f. anorg. Chemie 26, 129 [1901].

²⁾ Vergl. Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie 20, 453 [1899].

es in eine sehr wenig lösliche Verbindung, das basische Kupferchlorid, übergeht. Hier ist die Menge der gelösten Kupferionen so klein und in Folge dessen die Menge des Bicarbonats so gross, dass es ausfällt. Diese vielleicht auch technisch interessante Reaction tritt bei dem Nitrat nicht ein, weil auch hier wieder die grosse Elektroaffinität des Nitrations, welche die Bildung schwer löslicher Nitratsverbindungen und auch die Seltenheit complexer Nitratsverbindungen verursacht, eine Rolle spielt. In keinem Falle können die Versuche von Kühling als ein Beweis gegen die auf dem Massenwirkungsgesetz und der Dissociationstheorie beruhenden chemischen Anschauungen angesehen werden. Eine quantitative Verfolgung des Reactionsverlaufes würde eine noch vollkommene Bestätigung dieser Anschauungen ergeben als die mitgetheilten qualitativen Befunde.

Gerade auf dem durch die Theorie von Nernst aufgeklärten Gebiete der Löslichkeitsbeeinflussung hat sich die Zuverlässigkeit und Fruchtbarkeit der Dissociationstheorie und der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes dadurch glänzend bewährt, dass nicht nur Löslichkeitserniedrigungen, die aus rein chemischen Gründen Niemand erwartet hätte, durch sie vorausgesagt wurden, sondern dass auch der Grad der Löslichkeitserniedrigung quantitativ in fast absoluter Uebereinstimmung mit der Beobachtung sich vorausberechnen liess.

Braunschweig, Elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

19. F. Giesel: Ueber radioactives Blei.

(Eingegangen am 21. December 1901.)

Aus einer grossen Menge Mutterlauge von Baryum-Radiumbromid, herrührend von der technischen Verarbeitung von ca. 2000 kg Uranerz, hatte ich¹⁾ mit Ammoniak und nach folgender Reinigung durch Schwefelwasserstoff ca. 3 mg einer intensiv radioactiven Substanz abgeschieden, die sich wie Blei verhielt und an Wirkung (am Leuchtschirm verglichen) besten Radiumpräparaten gleich kam. Die Substanz gewann dadurch an Interesse, dass sie unerwartet nach 1 Jahre noch starke Strahlung aufwies²⁾. Ich habe es daher freudig begrüsst, dass Hr. Demarçay mit grosser Liebenswürdigkeit sich der Mühe unterziehen wollte, eine genaue Spectraluntersuchung vorzunehmen.

Da die geringe, noch übrig behaltene Menge des Sulfides (ca. 1 mg) sich kaum von dem kleinen Filter mechanisch trennen liess, wurde dasselbe (mit der Substanz) verascht und mit concentrirter

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3570 [1900]. ²⁾ Diese Berichte **34**, 3775 [1901].