

SAMMLUNG
Chemischer und chemisch-technischer
Vorträge.

Begründet von F. B. AHRENS.

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. A. Angeli-Florenz, Prof. Dr. K. Arndt-Charlottenburg, Prof. Dr. H. Bauer-Stuttgart,
Prof. Dr. E. Baur-Zürich, Prof. Dr. A. Beythien-Dresden, Prof. Dr. N. Bjerrum-Kopenhagen,
Dr. S. Bodforss-Drontheim, Prof. Dr. K. Brand-Gießen, Prof. Dr. G. Bruni-Padua, Prof.
Dr. C. Bülow-Tübingen, Prof. Dr. G. Carrara-Mailand, Dr. G. Cohn-Berlin, Prof. Dr. E. Coman-
ducci-Neapel, Prof. E. Donath-Brünn, Prof. Dr. K. Drucker-Leipzig, Prof. Dr. F. Ehr-
lich-Breslau, Prof. Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Tad. Estreicher-Krakau, Prof. Dr.
F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. H. Grossmann-Berlin, Dr. E. Hägglund-Bergvik, Prof. Dr.
A. Hantzsch-Leipzig, Prof. Dr. G. Heller-Leipzig, Prof. Dr. A. Hesse-Berlin, Prof. Dr.
K. Jellinek-Danzig, Prof. Freiherr H. v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart,
Prof. Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. R. Kremann-Graz, Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden,
H. Lundén-Stockholm, Prof. Dr. W. Marekwald-Berlin, Prof. Dr. B. M. Margosches-Brünn,
Prof. Dr. W. Mecklenburg-Berlin, Prof. Dr. Julius Meyer-Breslau, Direktor Dr. M. Mugdan-
München, Prof. Dr. W. Nernst-Berlin, M. C. Neuburger-Wien, Prof. Dr. M. Nierenstein-
Bristol, Prof. Dr. E. Ott-Münster, Prof. Dr. W. Palmaer-Stockholm, Prof. Dr. G. Pellini-Palermo,
Prof. Dr. G. Rohde-München, Dr. W. Roth-Cöthen, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr.
G. Schultz-München, Prof. Dr. H. Simonis-Berlin, Prof. Dr. A. Skrabal-Graz, Prof. Dr. Spiegel-
Berlin, Prof. Dr. A. Thiel-Marburg, Prof. Dr. D. Vorländer-Halle, Prof. Dr. P. Walden-Rostock,
Prof. Dr. E. Welckind-Hann.-Münden, Prof. Dr. F. Weigert-Leipzig, Prof. Dr. H. Wieland-
Freiburg i. B. u. A.

herausgegeben von Prof. Dr. W. HERZ, Breslau.

XXVII. Band. # 7./9. Heft.

ELEKTROCHEMIE
DER NICHTWÄSSRIGEN LÖSUNGEN

Von

Dr. Robert Müller,

Privatdozent an der Universität Graz.

Mit 25 Abbildungen.



STUTT GART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1923.

Ausgegeben am 23. Juni 1923.

M

II/47

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz.

Mit zahlreichen Abbildungen.

Bisher sind erschienen:

Band I—XXVII je 12 Hefte im Abonnement 18.—, einzeln 1 50.

I. 1896. 1: F. B. Ahrens, Die Metallkarbide und ihre Verwendung. — 2: V. Steger, Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten. — 3: F. Oettel, Die Entwicklung der elektrochemischen Industrie. — 4: M. Mugdan, Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente. — 5: M. Scholtz, Die Terpene. — 6: H. Frhr. v. Jüptner, Die Einführung einheitlicher Analysemethoden. — 7/8: H. Benedict, Die Abwässer der Fabriken. — 9/10: L. Grünhut, Die Einführung der Reihhefe in die Gärungsgewerbe. — 11/12: H. Frhr. v. Jüptner, Kohlenstoffformen im Eisen.

II. 1897. 1: W. Marckwald, Die Benzoltheorie. — 2: M. Scholtz, Der künstliche Aufbau der Alkaloide. — 3/5: L. Grünhut, Die Chemie des Weines. — 6/7: W. Wislicenus, Ueber Tautomerie. — 8/9: F. B. Ahrens, Die Goldindustrie der Südafrikanischen Republik. — 10/11: S. Aisinman, Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie. — 12: H. Frhr. v. Jüptner, Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmateriatien.

III. 1898. 1/3: Fr. Goose, Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe. — 4: Ed. Donath und K. Pollak, Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffes und seiner anorganischen Verbindungen. — 5: W. Roth, Justus v. Liebig. Ein Gedenkblatt zu seinem 25jährigen Todestag (18. April 1898). — 6: Ed. Jensch, Das Cadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung. — 7/8: W. Herz, Ueber die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten. — 9/10: J. Ephraim, Ueber den Neuheitsbegriff bei chemischen Erfindungen. — 11/12: G. Bodländer, Ueber langsame Verbrennung.

IV. 1899. 1/3: M. Dennstedt, Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse. — 4: J. Schmidt, Ueber die Pyrazolgruppe. — 5: E. Milde, Ueber Aluminium und seine Verwendung. — 6: F. B. Ahrens, Das Acetylen in der Technik. — 7/8: J. Traube, Ueber den Raum der Atome. — 9: M. Scholtz, Der Einfluss der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen. — 10: W. Herz, Ueber die Molekulargröße der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande. — 11/12: J. Schmidt, Ueber die Halogenalkylate und quaternären Ammoniumbasen.

V. 1900. 1: J. H. van 't Hoff, Ueber die Theorie der Lösungen. — 2: A. Ladenburg, Die Entwicklung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren. — 3/5: O. Kröhnke, Die Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke. — 6: S. Aisinman, Die destruktive Destillation in der Erdölindustrie. — 7/10: A. Harpf, Flüssiges Schwefeldioxyd. Darstellung, Eigenschaften und Verwendung desselben, Anwendung des flüssigen und gasförmigen Schwefeldioxydes in Gewerbe und Industrie. — 11/12: Th. Koller, Die Konservierung der Nahrungsmittel und die Konservierung in der Gärungstechnik.

VI. 1901. 1: G. Keppeler, Chemisches auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1900. — 2/4: Ed. Donath und B. M. Margosches, Das Wollfett, seine Gewinnung, Zusammensetzung, Untersuchung, Eigenschaften und Verwertung. — 5/6: A. Lottermoser, Ueber anorganische Kolloide. — 7/8: G. Rohde, Das Chromylchlorid und die Etardsche Reaktion. — 9/11: J. Koppel, Die Chemie des Thoriums. — 12: Giuseppe Bruni, Ueber feste Lösungen.

VII. 1902. 1: F. Giesel, Ueber radioaktive Substanzen und deren Strahlen. — 2/4: K. Grauer, Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861. — 5: Jos. Siegrist, Chemische Affinität und Energieprinzip. — 6: R. Nietzki, Die Entwicklungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe. — 7/8: F. W. Hinrichsen, Ueber den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre. — 9/10: J. Schmidt, Ueber den Einfluss der Kernbeständigkeit auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen. — 11: H. Frhr. v. Jüptner, Ueber die Zersetzung von Zinnverbindungen. — 12: F. B. Ahrens, Ueber die Zersetzung von Zinnverbindungen.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000300669

~~III 47542~~



III - 207131

Elektrochemie der nichtwäßrigen Lösungen.

Von

Dr. R. Müller, Privatdozent an der Universität Graz.

Mit 25 Abbildungen.

I. Teil.

I. Die Lösungsmittel.

Man teilt die Lösungsmittel ein in anorganische und organische, wobei zu letzteren alle Lösungsmittel gerechnet werden, welche Kohlenstoff und Wasserstoff gebunden enthalten. Aber nicht nur die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Stoffe, sondern auch die geschmolzenen Salze und viele verflüssigte Gase sind unter die Lösungsmittel einzureihen.

Wie sich später zeigen wird, ist die Kenntnis der physikalischen und chemischen Beschaffenheit der Lösungsmittel zum Verständnis der elektrolytischen Dissoziation unumgänglich notwendig.

Am wichtigsten für die folgenden Betrachtungen werden sich die dielektrischen Eigenschaften der Lösungsmittel erweisen.

Das Coulombsche Gesetz der elektrostatischen Anziehung zweier elektrischer Körper mit den Ladungen e_1 und e_2 gilt in der einfachen

Form: $P = \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}$ nur im leeren Raum. Mißt man die Kraftwirkung P ,

welche die beiden Elektrizitätsmengen aufeinander ausüben, innerhalb eines von Materie erfüllten Raumes, so wird die Anziehung um einen bestimmten, für den betreffenden Stoff charakteristischen Faktor ϵ

kleiner: $P = \frac{e_1 \cdot e_2}{\epsilon \cdot r^2}$.

ϵ ist die Zahl, welche angibt, wievielmals geringer als im leeren Raum die elektrostatische Anziehung im betreffenden substanzerfüllten Raum (Medium) ist, und heißt Dielektrizitätskonstante (DK).

So eindeutig die DK durch Messung der Kraftwirkungen (Kapazitätsmessung) bestimmt wäre, so ist es doch meistens nicht möglich,

B 2 / 28

Akc. Nr. 2985 51

1002-10-166/2008

11/48

diese Messung praktisch durchzuführen. Die meist vorhandene Leitfähigkeit der Dielektrika verhindert das Bestehenbleiben des elektrostatischen Kraftfeldes und damit die Messung seiner Wirkung. Man ist gezwungen, Umwege einzuschlagen, die aber wieder andere Störungen mit sich bringen.

Die gebräuchlichste Messungsmethode ist die von W. Nernst¹⁾ mit Kompensation des Leitvermögens, welche aber bei steigender Leitfähigkeit sehr bald unbrauchbar wird. Eine zweite Brückenmethode von Nernst²⁾ arbeitet mit Hilfe schneller Hertzscher Schwingungen und erlaubt die Untersuchung etwas besserer Leiter (etwa einfach destilliertes Wasser).

Das Verfahren von Drude³⁾, bei welchem stehende elektrische Wellen vergleichend in Luft und im Dielektrikum gemessen werden, ist auf Stoffe mit höherer Leitfähigkeit (z. B. verdünnte Salzlösungen) anwendbar.

Bei der Messung der DK durch elektromagnetische Schwingungen ändert sich die DK mit der Wellenlänge, doch nur unbedeutend. Störender sind die Abweichungen einer Anzahl Flüssigkeiten, die gerade zu den besten Lösungsmitteln gehören und welche die elektromagnetischen Schwingungen abnormal verschlucken. Bei diesen steigt der Wert für die DK bei zunehmender Wellenlänge, weshalb man in diesen Fällen zu den Grenzwerten der DK bei unendlicher Wellenlänge extrapoliert. (Wellenlängen über 100 Meter werden bereits als unendlich bezeichnet.)

Die folgende Zusammenstellung gibt eine Uebersicht über die wahrscheinlichsten Werte der DK einer größeren Anzahl von anorganischen und organischen Lösungsmitteln⁴⁾.

Organische Lösungsmittel.

Lösungsmittel	DK	Temp.	Lösungsmittel	DK	Temp.
Hexan C ₆ H ₁₄	1,88	17	Zyklohexan C ₆ H ₁₂	2,05	20
Oktan C ₈ H ₁₈	1,93	13,8	Tetranitromethan C(NO ₂) ₄	2,13	23
Dekan C ₁₀ H ₂₂	1,97	13,8	p-Xylol C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	2,15	18

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 622, 1894.

²⁾ Wied. Ann. **60**, 600, 1897 u. Ann. d. Phys. **15**, 836, 1904.

³⁾ Kohlrausch, Prakt. Phys. 1921, S. 621.

⁴⁾ Die Angaben über DK stammen größtenteils aus den Arbeiten von P. Walden, Drude, Dobrosserdow, sowie aus den Zusammenstellungen im Landolt-Börnstein (siehe Literatur am Ende des Abschnitts).

Lösungsmittel	D K	Temp	Lösungsmittel	D K	Temp.
Oktylen C_8H_{16}	2,18	12,6	Aethylpropionat	5,0	20
m-Xylol $C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$	2,2	18	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$		
Tetrachlorkohlenstoff CCl_4	2,25	18	Butylazetat	5,0	20
Benzol C_6H_6	2,29	18	$CH_3 \cdot COO \cdot C_4H_9$		
Mesitylen $C_6H_3 \cdot (CH_3)_3$	2,3	14,2	Isobutylazetat	5,2	20
Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$	2,4	18,3	$CH_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$		
Aethylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_5$	2,42	17	Benzylamin	5,2	20
o-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$	2,5	18	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$		
Schwefelkohlenstoff CS_2	2,6	20	Phenylzimtsäureester	5,2	20
Valeriansäure C_4H_9COOH	2,65	18,4	$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COO \cdot C_2H_5$		
Methylal $CH_2(OCH_3)_2$	2,7	20	Butylamin $C_4H_9 \cdot NH_2$	5,3	21
Buttersäure C_3H_7COOH	2,83	18,5	Aethylphenylazetat	5,3	20
Trimethylamin $(CH_3)_3N$	2,95	4	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$		
Propionsäure C_2H_5COOH	3,12	18,5	Aethylkrotonat	5,4	21
Isobuttersäure	3,2	20	$CH_3 \cdot CH : CH \cdot COO \cdot C_2H_5$		
$(CH_3)_2CHCOOH$			Isopropylamin $C_3H_7 \cdot NH_2$	5,45	20
Aethylkarbonat	3,2	20	Methylpropionat	5,47	19,2
$(C_2H_5O)_2 \cdot CO$			$C_2H_5 \cdot COO \cdot CH_3$		
Dimethyl-o-Toluidin	3,3	20	m-Chlortoluol	5,5	20
$C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$			$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot Cl$		
Aethyljodid $C_{16}H_{33}J$	3,37	20	Butyljodid C_4H_9J	5,5	20
Aethylaldoxim	3,4	20	Diäthylanilin	5,5	18,7
$CH_3 \cdot CH \cdot NOH$			$C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$		
Anisol $C_6H_5O \cdot CH_3$	3,55	18	Propylazetat	5,6	20
Diäthylamin $(C_2H_5)_2NH$	3,58	21	$CH_3 \cdot COO \cdot C_3H_7$		
Azetal $CH_3 \cdot CH \cdot (OO_2H_5)_2$	3,6	20	Brombenzol C_6H_5Br	5,6	20
Aethylbenzyläther	3,8	20	Isobutyljodid	5,8	20
$C_6H_5CH_2O \cdot C_2H_5$			$(CH_3)_2CH \cdot CH_2J$		
Benzylmethylamin	4,3	20	Piperidin $C_5H_{11}N$	5,8	20
$C_6H_5CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$			Chlorbenzol C_6H_5Cl	5,8	20
Benzyläthylamin	4,3	20	Aethylanilin	5,9	20
$C_6H_5CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$			$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$		
Aethyläther $(C_2H_5)_2 \cdot O$	4,37	18	Aethylbenzoat	6,0	20
Isobutylamin	4,43	21	$C_6H_5 \cdot COO \cdot C_2H_5$		
$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2NH_2$			o-Toluidin $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2$	6,0	20
Dimethylanilin	4,48	20	Methylanilin	6,01	20
$C_6H_5N \cdot (CH_3)_2$			$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$		
Aethylbutyrat	4,53	15	Essigsäure $CH_3 \cdot COOH$	6,05	20
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$			Isoamylbromid $C_5H_{11}Br$	6,1	18
Jodbenzol C_6H_5J	4,6	20	Aethylazetat	6,11	20
o-Chlortoluol	4,73	20	$CH_3 \cdot COO \cdot C_2H_5$		
$C_6H_4(CH_3) \cdot Cl$			p-Chlortoluol $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot Cl$	6,2	20
Amylazetat	4,78	20	Dimethylsulfid $(CH_3)_2 \cdot S$	6,2	20
$CH_3 \cdot COO \cdot C_5H_{11}$			Isoamylchlorid	6,3	18
Aethylenbromid C_2H_4Br	4,87	20	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot Cl$		
Chloroform $CHCl_3$	4,88	20	Tertiärbutyljodid $(CH_3)_3CJ$	6,3	20
Oktyljodid $C_8H_{17}J$	4,9	20	Amylbromid $C_5H_{11}Br$	6,31	10
			Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$	6,4	20

Lösungsmittel	D K	Temp.	Lösungsmittel	D K	Temp.
Amylchlorid $C_5H_{11}Cl$	6,5	10	Kreosol	10,3	17
Butylbromid C_4H_9Br	6,6	20	Malonsäuredimethylester $CH_2 \cdot (COO \cdot CH_3)_2$	10,3	20
Benzoesäuremethylester	6,62	18	Aethylchlorazetat $CHCl_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$	10,4	20
Chloral $CCl_3 \cdot COH$	6,67	20	Benzylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$	10,6	20
Isobutylbromid $(CH_3)_2CH \cdot CH_2Br$	6,7	20	Aethylidenchlorid $C_2H_4Cl_2$	10,86	20
Tertiäramylchlorid $(CH_3)_2 \cdot C \cdot Cl$ C_5H_5	7,0	18	Chlorameisensäureester $Cl \cdot COO \cdot C_2H_5$	11,0	20
Álylbromid C_3H_7Br	7,0	20	Phenylsenföl $C_6H_5 \cdot SNC$	11,0	20
Methylazetat $CH_3 \cdot COO \cdot CH_3$	7,03	20	Aethylmonochlorazetat $CH_2Cl \cdot CO \cdot C_2H_5$	11,5	20
Methyljodid $CH_3 \cdot J$	7,1	20	Tertiärer Buthylalkohol $(CH_3)_3COH$	11,4	19
Propylbromid C_3H_7Br	7,2	20	Aethylchlorformiat $C_2H_5O \cdot COCl$	11,5	20
Allylchlorid $CH_2 : CH \cdot CH_2Cl$	7,2	20	Paraldehyd $(CH_3COH)_3$	11,8	20
Brombuttersäure $CH_3CH_2 \cdot CH \cdot Br \cdot COOH$	7,22	20	Bromazethylbromid $CH_2Br \cdot COBr$	12,4	20
Anilin $C_6H_5NH_2$	7,3	20	Pyridin C_5H_5N	12,5	20
Propylchlorid $CH_3CH_2CH_2Cl$	7,7	20	Thioessigsäure $CH_3 \cdot CO \cdot SH$	12,8	20
Propylformiat $HCOO \cdot C_3H_7$	7,72	19	Isobuttersäureanhydrid $(C_2H_7CO)_2 \cdot O$	13,6	20
Aethyltrichlorazetat $CCl_3 \cdot COO \cdot C_2H_5$	7,8	20	Aethylurethan $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$	13,6	60
Merkaptan $C_2H_5 \cdot SH$	7,95	20	Salizylaldehyd $C_6H_4 \cdot OH \cdot COH$	13,9	20
Borsäuremethylester $B(OCH_3)_3$	8,0	20	Messithyloxyd	15,1	20
Allylchlorid C_3H_7Cl	8,2	20	Methylpropylketon $CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_7$	15,1	17
Aethylformiat $HCOO \cdot C_2H_5$	8,27	19	Sekundärer Butylalkohol $C_2H_5 \cdot CH_3 \cdot CH \cdot OH$	15,5	19
Methylformiat $HCOO \cdot CH_3$	8,3	20	Anisaldehyd $C_6H_4O \cdot CH_3 \cdot COH$	15,5	20
Methylenchlorid CH_2Cl_2	8,3	20	Azetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$	15,5	20
Tertiärbutylbromid $(CH_3)_3C \cdot Br$	8,5	20	Kapronitril	15,5	22
Chinolin C_9H_7N	8,8	20	Azethylchlorid $CH_3CO \cdot Cl$	15,6	20
Benzoylessigsäureäthylester $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$	9,2	20	Azethylbromid $CH_3 \cdot CO \cdot Br$	16,2	20
1-Aepfelsäurediäthylester $CH \cdot OH \cdot COO \cdot CH$ $CH \cdot COO \cdot CH$	9,3	20	Benzylcyanid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$	16,7	20
Bromisobuttersäure $(CH_3)_2 \cdot C \cdot Br \cdot COOH$	9,33	ca. 30	Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot COH$	16,9	22
Aethylbromid C_2H_5Br	9,5	20	Valeronitril	17,4	21
Phenol $C_6H_5 \cdot OH$	9,68	48	Methyläthylketon $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$	17,8	17
Aethylchlorpropionat $CH_3 \cdot CHCl \cdot COO \cdot C_2H_5$	10,05	20	Essigsäureanhydrid $(CH_3 \cdot CO)_2O$	17,9	20
Isovaleraldehyd $C_4H_9 \cdot COH$	10,1	17	Isobutylcyanid $C_3H_7 \cdot CN$	17,92	22

Lösungsmittel	D K	Temp.	Lösungsmittel	D K	Temp.
o-Tolunitril $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CN$	18,4	23	Monochlorazeton	29,7	20
Azethylmilchsäurenitril $CH_3 \cdot CH(OCOCH_3)CN$	18,9	20	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$		
Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot OH$	18,9	18	Methylalkohol $CH_3 \cdot OH$	31,2	20
Butylalkohol C_4H_9OH	19,2	19	Azetonitril $CH_3 \cdot CH$	35,8	20
Salpetersäureäthylester $NO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$	19,4	20	Methylrhodanid $CH_3 \cdot SCN$	35,9	20
Methylsenföl $CH_3 \cdot S \cdot NC$	19,7	37	Nitrobenzol $C_6H_5 \cdot NO_2$	37,5	20
Aethylsenföl $C_2H_5 \cdot S \cdot NC$	19,7	20	Milchsäurenitril $CH_3 \cdot CHOH \cdot CN$	37,7	20
Butyronitril $C_3H_7 \cdot CH$	20,3	21	Zitrakonsäureanhydrid $C(CH_3)_2 \cdot CO$	39,5	20
Isopropylcyanid	20,4	22	\parallel $CH \cdot CO$ $\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} O$		
m-Dinitrobenzol	20,6	90	Nitromethan $CH_3 \cdot NO_2$	39,4	20
Azeton $CO(CH_3)_2$	20,7	20	Furfurol $C_5H_4O_2$	39,4	20
Azetaldehyd $CH_3 \cdot COH$	21,0	10	Aethylenglykol $(CH_2 \cdot OH)_2$	41,2	20
m-Nitrotoluol $C_6H_4 \cdot CH_3NO_2$	23,5	20	Ameisensäure $H \cdot COO \cdot H$	47,87	20
Nitranisol	23,8	20	Maleinsäureanhydrid $(CH \cdot CO)_2O$	50,0	20
Azethylazeton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$	25,1	20	Nitrosodimethylin $(CH_3)_2 \cdot N \cdot NO$	53,3	20
Aethylalkohol $C_2H_5 \cdot OH$	25,8	20	Dimethylsulfat $(CH_3)_2 \cdot SO_4$	55,0	20
Benzonitril $C_6H_5 \cdot CN$	26,0	21	Bernsteinsäurenitril $CH_2 \cdot CN$	57,3	58
o-Nitrotoluol $C_6H_4 \cdot CH_3NO_2$	26,0	20	$ $ $CH_2 \cdot CN$		
Zyanessigsäureäthylester $CH_2 \cdot CN \cdot COO \cdot C_2H_5$	26,2	20	Azetamid $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$	59,2	77
Propionitril $C_2H_5 \cdot CN$	27,7	20	Glykolsäurenitril $CH(OH)H \cdot CN$	67,9	20
Zyanessigsäuremethylester $CH_2 \cdot CH \cdot COO \cdot CH_3$	28,8	20	Formamid $H \cdot CO \cdot NH_2$	84	20
Nitroäthan $C_2H_5 \cdot NO_2$	29,5	18	Flüssiger Zyanwasserstoff HCN	95	20
Aethylrhodanid $C_2H_5 \cdot SCN$	29,6	20			

Anorganische Lösungsmittel.

Lösungsmittel	D K	Temp.	Lösungsmittel	D K	Temp.
Flüssiger Sauerstoff O_2	1,49	-182	Chromylchlorid CrO_2Cl_2	2,6	20
Flüssiges Kohlendioxyd CO_2	1,53	15	Stickstoffdioxyd $(NO_2)_2$	2,6	15
Zinnchlorid $SnCl_4$	2	20	Schwefelkohlenstoff CS_2	2,6	20
Nickelcarbonyl $Ni(CO)_4$	2	20	Brom Br_2	3,18	23
Quecksilberdiäthyl $(C_2H_5)_2Hg$	2,1	20	Schwefeltrioxyd SO_3	3,56	21
Flüssiges Chlor Cl_2	2,15	-60	Phosphortrijodid PJ_3	4,12	ca. 65
Flüssiges Zyan $(CN)_2$	2,5	23	Phosphortrichlorid PCl_3	4,7	22
			Chlorschwefel S_2Cl_2	5,0	20

Lösungsmittel	DK	Temp.	Lösungsmittel	DK	Temp.
Arsentrijodid AsJ_3	7,0	ca. 150	Flüssiges Antimontribromid $SbBr_3$	20,9	ca. 100
Thionylchlorid $SOCl_2$	9,05	22	Flüssiges Ammoniak NH_3	21	- 34
Sulfurylchlorid SO_2Cl_2	9,15	22	Antimontrichlorid $SbCl_3$	33,2	75
Arsentribromid $AsBr_3$	9,3	35	Wasser H_2O	81,1	20
Flüssiger Schwefelwasserstoff H_2S	10,2			größer als	
Phosphoroxchlorid $POCl_3$	12,4	22	Schwefelsäure H_2SO_4	84	20
Arsentrichlorid $AsCl_3$	12,8	20			
Flüss. Antimontrijodid SbJ_3	13,9	175			

Bei Betrachtung der vorstehenden Tabelle sieht man bald, daß ganz bestimmte Atomgruppen eine auffallend hohe DK mit sich bringen. Diese sind: $-OH$, $-NO_2$, $=CO$, $=SO_2$, $-CN$, $-SCN$, $-SNC$, ferner die Halogene F, Cl, Br und J, ebenso die Säureradikale wie $>SO_4$, $>NO_3$ usw.

Es sind das lauter ausgeprägt elektronegative Gruppen und Elemente. Walden¹⁾ nennt sie „Dielektrophore“. Doch sind diese Gruppen nicht die alleinige Ursache der dielektrischen Eigenschaften. Will man z. B. die DK durch Vereinigung solcher Dielektrophore möglichst groß machen, so zeigt sich, daß gerade die Anhäufung der Dielektrophore zu Flüssigkeiten von außerordentlich kleiner DK führt, z. B.:

Flüssiges Cl_2	2,15	$(CN)_2$	2,5
Br_2	3,18	$(NO_2)_2$	2,6
$(SO_3)_2$	3,56	$C(NO_2)_4$	2,13

Zum Zustandekommen starker dielektrischer Wirkung muß also noch etwas dazu kommen. Man sieht aus der Tabelle, daß auch die Elemente oder Gruppen, an welche die Dielektrophore gebunden sind, einen entscheidenden Einfluß haben. Es sind dies: $-H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$. . . , C_6H_6 usw., ferner gewisse Metalle wie Sb, As und wahrscheinlich in besonderem Maße Li, Na, K. Diese Gruppen und Elemente nennt Walden „Dielektrogene“; es sind durchwegs elektropositive Gruppen und Elemente, und zwar ist der Wasserstoff von den nichtmetallischen Dielektrogenen das positivste als auch das wirksamste.

Um Stoffe mit hoher DK zu erzeugen, muß man also Gruppen von möglichst starkem elektrischen Gegensatz zur Verbindung bringen.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **70**, 584, 1910.

Diese empirischen Feststellungen fügen sich vorzüglich in die moderne Theorie der Dielektrika ein.

Die alte Ansicht, daß im Molekül der dielektrischen Flüssigkeiten verschiebbare Elektronen vorhanden sind, welche die DK bedingen, ergänzt neuerdings Debye¹⁾ dahin, daß er zur mathematischen Beschreibung der ganz bedeutenden Temperaturabhängigkeit der DK stark dielektrischer Flüssigkeiten noch außerdem das Vorhandensein fertiger elektrischer Dipole annimmt. Es ist naheliegend, die Moleküle der Flüssigkeit als Dipole zu betrachten. Dipolmoleküle sind solche, bei denen die Schwerpunkte der positiven und negativen Teilchen (Atome und Elektronen) nicht zusammenfallen. Als Folge muß die erwähnte Temperaturabhängigkeit sowie anomale Dispersion elektrischer Wellen auftreten²⁾.

Die Existenz dieser Dipole in Flüssigkeiten mit höherer DK ist durch Ratnovsky³⁾ experimentell bestätigt worden. Er ging von der Ueberlegung aus, daß die Dipole einer Flüssigkeit unter Einwirkung eines starken elektrischen Feldes derart festgelegt werden, daß bei der Messung der DK durch Wechselfelder diese Dipole, weil unbeweglich, nicht mehr dielektrisch wirken können und so ein zu niedriger Wert für die DK gemessen wird, was auch wirklich zutrifft. Wenn auch die quantitative Durchführung dieser Ueberlegung nach Herweg⁴⁾ nicht richtig ist, so wurde das Vorhandensein dieser Erniedrigung der DK durch elektrische Felder auch durch Herweg bestätigt. Neuerdings hat Peter Lertes⁵⁾ mit Hilfe von Drehfeldern und der dadurch bewirkten Mitbewegung von Flüssigkeiten mit hoher DK (Dipolrotationseffekt) das Vorhandensein der Dipole bewiesen. Daß diese Dipole die Moleküle der Flüssigkeiten selbst sind, ist durch eine ganze Reihe neuerer Arbeiten wahrscheinlich gemacht worden. Besonders für Wasser hat Rubens und Hettner⁶⁾ aus Messungen langwelliger Absorptionsspektren geschlossen, daß die Atome des Wassermoleküls nicht auf einer geraden Linie, sondern auf den Ecken eines Dreieckes liegen müssen, $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{H} \end{matrix}$, wodurch eine

¹⁾ Phys. Zeitschr. **13**, 97, 1912. Verhandlungen der Phys. Gesellschaft **15**, 777, 1913.

²⁾ P. Debye, Phys. Zeitschr. **22**, 302, 1921.

³⁾ Verh. d. phys. Ges. **15**, 497, 1913.

⁴⁾ Zeitschr. f. Phys. **3**, 36, 1920.

⁵⁾ Zeitschr. f. Phys. **4**, 1921.

⁶⁾ Verh. d. phys. Ges. **1916**, 166.

räumliche Asymmetrie der Ladungsverteilung zustande kommt, welche eben den Dipolcharakter bedingt.

Für diese Wasserformel spricht auch der Hinweis Nernsts, daß die Molekularwärme des Wasserdampfes nicht $\frac{5R}{2}$ ist, wie es sein müßte, wenn das Wassermolekül symmetrisch wäre, sondern $\frac{6R}{2}$, was nur durch das Vorhandensein einer zweiten Rotationsachse im unsymmetrischen Molekül erklärlich ist.

Die beste modellmäßige Darstellung des asymmetrischen Wassermoleküls ergibt die Anwendung des Atommodelles von Lewis¹⁾.

Abb. 1.

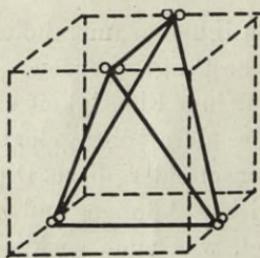
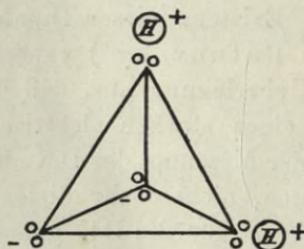


Abb. 2.



Dieser kommt zu dem Schlusse, daß bei den leichteren Elementen die äußere Elektronenschale nicht wie Kossel²⁾ annimmt, Würfelsymmetrie besitzt, sondern tetraederförmig ist. Nach Lewis versagt nämlich bei zu großer Annäherung der Elektronen das Coulombsche Gesetz der Abstoßung, indem sich das Vorzeichen der Kräfte sogar umkehren kann, eine Behauptung, die Lewis auf Grund seines Studiums der mathematischen Theorie des Elektrons für berechtigt hält.

Die bei schweren Atomen vorhandene Würfelsymmetrie der Außenschale würde dann durch Zusammenrücken von je zwei benachbarten Elektronen zu einem Elektronenpaar in ein Tetraeder übergehen (Abb. 1).

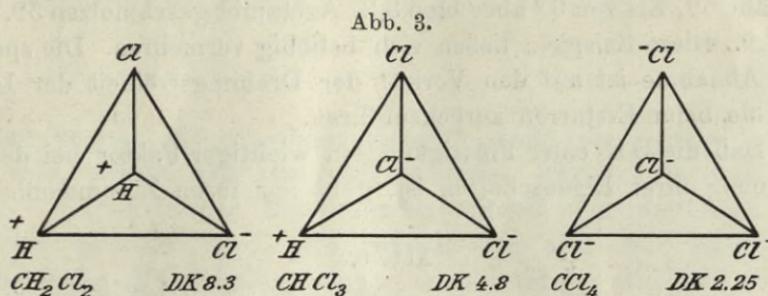
Nimmt man das O-Atom tetraedrisch an, so ergibt sich die Asymmetrie des Wassermoleküls sehr einleuchtend (Abb. 2).

Dieselben Anschauungen können auch auf andere Moleküle angewendet werden, und es ergibt sich für starke Dielektrika stets ein asymmetrischer Molekülbau.

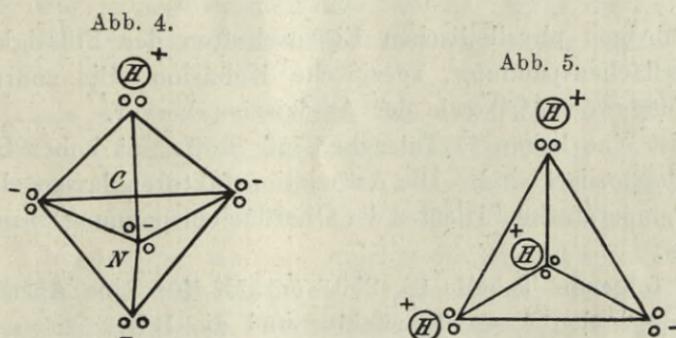
¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 762, 1916.

²⁾ Ann. d. Phys. 49, 223, 1916.

Die Häufung von Dielektrophoren, z. B. von Cl um das Kohlenstofftetraeder, erniedrigt die Dielektrizitätskonstante, denn die Symmetrie der Ladungsverteilung wird mit wachsendem Cl-Gehalt gesteigert (Abb. 3). Die Blausäure ist vielleicht durch das Modell in Abb. 4 darzustellen, welches einen kaum zu übertreffenden Dipolcharakter aufweist. Tatsächlich besitzt die Blausäure die höchste bisher gemessene DK von 95. Ebenso zeigt das Modell des NH_3



eine geringere, aber noch immer deutliche Asymmetrie, welche mit der nicht sehr hohen DK von 22 übereinstimmt (Abb. 5). Welche Bedeutung der Asymmetrie der räumlichen Verteilung der geladenen Gruppen im Molekül für die Größe der DK zukommt, soll schließlich noch an den isomeren Butylalkoholen $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}^1$) gezeigt werden.



Man sieht aus Abb. 6, daß je länger die Kette, je größer also die Asymmetrie ist, desto höher auch die DK wird.

Die Temperaturabhängigkeit der DK von Lösungsmitteln mit hoher DK ist sehr stark. Und zwar nimmt die DK mit fallender Temperatur stark zu.

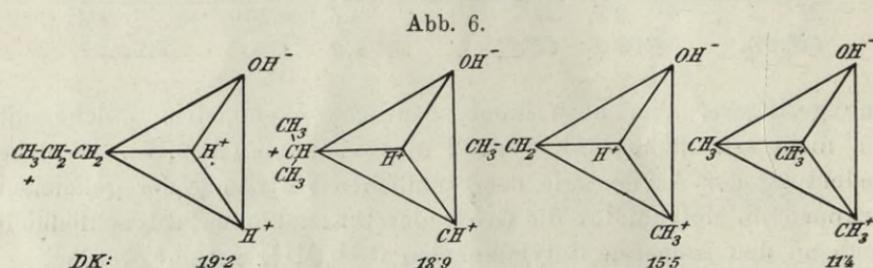
¹⁾ Kaufmann, Beziehungen zwischen phys. Eigenschaften und chem. Konst. Enke, Stuttgart 1920, S. 376.

So findet Abegg¹⁾ z. B. für

C_2H_5OH	bei	$14,8^\circ$	die	DK	26,4
"		$-18,8^\circ$	"	DK	31,2
"		$-86,6^\circ$	"	DK	44,3

Beim Erstarrungspunkt der Flüssigkeit springt sie un stetig auf ganz niedrige Werte. So hat flüssiges Wasser von 0° die DK von ungefähr 89, Eis von 0° aber bloß 3,2. Azetamid geschmolzen 59,2 und fest 4,0. Diese Beispiele ließen sich beliebig vermehren. Die sprunghafte Abnahme ist auf den Verlust der Drehungsfreiheit der Dipolemoleküle beim Erstarren zurückzuführen.

Daß die DK einer Flüssigkeit ein wichtiger Faktor bei der Beschreibung ihrer Eigenschaften ist, geht aus ihren Zusammenhängen



mit den übrigen physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit, wie z. B. Oberflächenspannung, spezifische Kohäsion, Binnendruck und Verdampfungswärme²⁾ sowie der Assoziation hervor.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Stoffe mit hoher DK auch meist hochassoziert sind. Die Assoziationsfaktoren lassen sich (z. B. aus dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung)³⁾ annähernd bestimmen.

Die folgende Tabelle (S. 253) enthält für eine Anzahl Stoffe zum Vergleich den Assoziationsfaktor und die DK.

Dieser Zusammenhang zwischen DK und Assoziation wird begreiflich, wenn man bedenkt, daß die Dipole sich untereinander mit ihren entgegengesetzten Ladungen anziehen müssen. In einer Dipol-

¹⁾ Wied. Ann. **65**, 229, 1895. Abegg u. Seitz, Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 242, 1899. Abegg, **29**, 491. Abegg, Wied. Ann. **60**, 54, 1897.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 433, 1893 u. Journ. Chem. Soc. **63**, 1099; **65**, 167.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 687. 1906.

	Assoziationsfaktor	DK		Assoziationsfaktor	DK
CH ₃ OH	3,34	31,2	H ₂ SO ₄	32	84
C ₂ H ₅ OH	2,7	26	H ₂ O	4	82
(CH ₂ OH) ₂	2,9	41,2	KNO ₃ geschm.	10	— ¹⁾
HCOOH	3,6	47,8	NaNO ₃ „	10	—
CH ₃ COCH ₃	1,3	21	KCl „	50	—
CH ₃ CN	1,7	35,8	NaCl „	50	—
C ₂ H ₅ CN	1,5	27,2			

flüssigkeit können die einzelnen Moleküle nicht voneinander unabhängig sein sondern sind aneinander gekettet, was sich in den vorerwähnten physikalischen Eigenschaften äußert und gewöhnlich als Assoziation gedeutet wird. Es handelt sich aber hier nicht um eine chemische Vereinigung zweier oder mehrerer Moleküle, vielmehr scheint eine Polarisierung benachbarter Moleküle gegeneinander stattzufinden²⁾).

Diese Ansicht hat schon 1907 Traube³⁾ ausgesprochen: „Die assoziierten Stoffe sind keineswegs als atomistische Verbindungen zu deuten, sondern es handelt sich um Flüssigkeiten, deren Moleküle unter einem besonders großen inneren Druck stehen.“

Bisher war es eine offene Frage, welcher Natur die Kohäsionskräfte, d. i. die Anziehung neutraler abgeschlossener Atome untereinander, sind.

Man kann sich nun vorstellen, daß zumindest ein Teil dieser Kohäsionskräfte auf die Dipolanziehung zurückzuführen ist. Auf den Zusammenhang zwischen DK und den kritischen Daten der Flüssigkeit, mithin mit den van der Waalsschen Kohäsionskräften, ist zuerst von Guye⁴⁾ hingewiesen worden, welcher die Formel von Clausius-Mosotti für die DK eines einfachen Körpers mit der van der Waalschen Zustandsgleichung in Verbindung bringt: die Größe *b*, die van der Waals als Konvolumen bezeichnet, ist nämlich einerseits eine Funktion der DK, andererseits proportional dem Quotienten aus kri-

¹⁾ Wahrscheinlich größer als die DK des Wassers.

²⁾ Diese Erscheinungen werden meist durch gleichzeitig vorhandene chemische Assoziation überdeckt, weshalb der Zusammenhang mit der Größe der DK ziemlich verwischt ist.

³⁾ Phys. Zeitschr. **22**, 230, 1921.

⁴⁾ Thèses, p. 105, Paris 1891.

tischer Temperatur und kritischem Druck¹⁾. Tatsächlich ist es Debye²⁾ gelungen, die Kohäsionskräfte auf elektrostatische Influenzanziehung zurückzuführen, wodurch er zu einem Zustandsgesetz in Form der van der Waalsschen Zustandsgleichung kam.

Die Dielektrizitätskonstante entpuppt sich also als eine für das Studium der Lösungsmittel grundlegende Größe, deren volle Bedeutung erst aus den Darlegungen in den folgenden Abschnitten hervorgehen wird.

Zu den Lösungsmitteln kann man in weiterem Sinne auch die geschmolzenen Salze rechnen. Eine strenge Scheidung von den anderen anorganischen Lösungsmitteln wie z. B. H_2SO_4 , SO_2 , H_2S , HCl , HBr , NH_3 gibt es nicht. Hierher gehören vor allem noch die Halogensalze der den Metalloiden schon sehr nahestehenden Metalle Sb, As und auch Al.

$SbCl_3$ ³⁾ ähnelt noch sehr den gewöhnlichen Lösungsmitteln, da seine Eigenleitfähigkeit verhältnismäßig gering ist. Den typischen geschmolzenen Salzen steht $AlBr_3$ ⁴⁾ schon näher. Bestimmungen der DK geschmolzener Salze sind äußerst spärlich, da wegen der guten Leitfähigkeit der Schmelzen diese Größe sehr schwer zu messen ist. Die auffallend hohen Assoziationsfaktoren (Seite 253) deuten aber auf eine sehr hohe DK⁵⁾, welche wohl bedeutend höher als Wasser sein dürfte.

Auch aus theoretischen Ueberlegungen ist eine hohe DK zu erwarten, da in dem Falle geschmolzener Salze, wie etwa KCl , zwei Atome von kaum zu übertreffender elektrischer Gegensätzlichkeit vereinigt sind, welche nach obigem einen sehr starken Dipolcharakter des Moleküls bedingen.

Eine typische Eigenschaft der nichtwäßrigen Lösungsmittel ist ihre oft ganz bedeutende Eigenleitfähigkeit. Walden⁶⁾ hat dieser Erscheinung nähere Beachtung geschenkt und die Eigenleitfähigkeit einer größeren Anzahl Lösungsmittel bestimmt. Er fand, daß

¹⁾ van der Waals, Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 135, 1890.

²⁾ Debye, Phys. Zeitschr. **21**, 178, 1920.

³⁾ Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 385, 1903.

⁴⁾ Isberkov u. Plotnikow, Zeitschr. f. anorg. Chem. **71**, 328, 1911.
O. Sackur, Zeitschr. f. phys. Chem. **78**, I. Teil: kryoskop. Unters. S. 550; II. Teil: Löslichkeitsbestimmungen S. 564, 1911; III. Teil: Dissoziationsgrad d. ges. Salze **83**, 297, 1913.

⁵⁾ Walden, Zeitschr. f. anorg. Chem. **113**, 124, 1920.

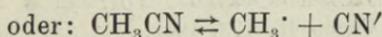
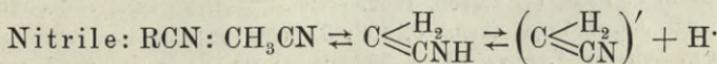
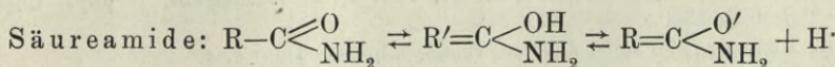
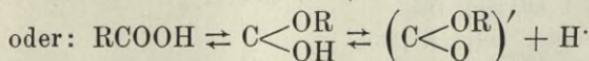
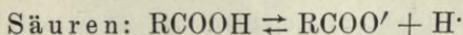
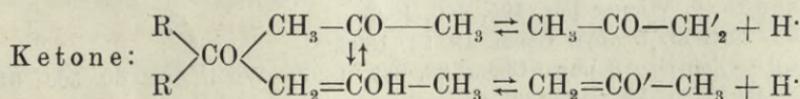
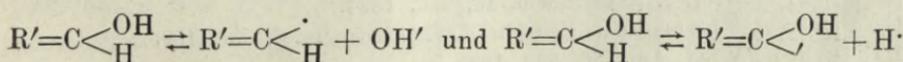
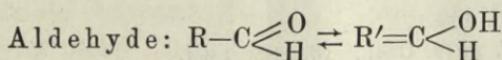
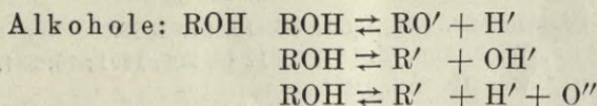
⁶⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 103, 1903.

ältere diesbezügliche Literaturwerte nicht richtig waren, daß man vielmehr bei ganz sorgfältiger Reinigung der Lösungsmittel einen minimalen Grenzwert erreichen kann, der allein die Reinheit des Lösungsmittels verbürgt. Die nicht mehr zu verringernde Leitfähigkeit ist der Selbstionisation dieser Flüssigkeiten zuzuschreiben. Es handelt sich hier offenbar um prinzipiell gleiche Erscheinungen wie bei den geschmolzenen Salzen, welche allerdings eine viel höhere Ionisation zeigen, doch dürfte eine scharfe Grenze nicht zu ziehen sein. Dies geht daraus hervor, daß, je salzähnlicher das organische Lösungsmittel ist, es auch eine desto größere Eigenleitfähigkeit besitzt.

Als Beispiel seien einige Zahlen von Walden angeführt:

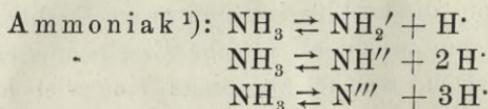
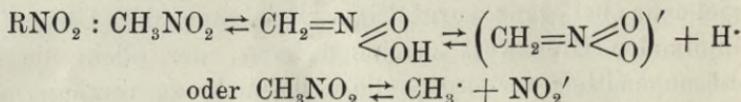
CH ₃ OH	1,5 mal 10 ⁻⁶ rez. Ohm.
C ₂ H ₅ OH	0,1 " 10 ⁻⁶ "
Azetaldehyd	0,12 " 10 ⁻⁵ "
Azethylbromid	0,2 " 10 ⁻⁵ "
Schwefelsäuredimethylester	0,7 " 10 ⁻⁵ "

Was für Ionen bei der Selbstionisation sich möglicherweise bilden, geht aus den folgenden Beispielen hervor¹⁾:



¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 46, 103, 1903.

Nitroverbindungen:



Literatur über den Zusammenhang der DK mit anderen physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel.

- DK und Verdampfungswärme: Obach, Phil. Mag. (5) **32**, 117, 1891. Hesehus, Journ. russ. phys. chem. Ges. (2) **31**, 130, 1899.
 Oberflächenspannung und DK: Walden u. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 563, 1902; **46**, 172, 1903.
 Dipole, Lösungstheorie Bradford Phil. Mag. **38**, 696, 1920.

Literatur über Bestimmungen von Dielektrizitätskonstanten.

- Cohn u. Arons, Wied. Ann. **28**, 454, 1886; **33**, 13, 31, 1888.
 L. Arons u. H. Rubens, Wied. Ann. **42**, 581, 1891; **44**, 206, 1891; **45**, 381, 1892.
 Jahn, Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 289, 1892.
 Borel, C. r. **116**, 1509, 1893.
 L. Arons, Wied. Ann. **53**, 95, 1894.
 Jahn u. Müller, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 385, 1894.
 Thwing, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 293, 1894.
 Goodwin u. Thompson, Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 338, 1895.
 Dieselben, Wied. Ann. **56**, 563, 1895.
 Hasenöhr, Wiener Ber. **105**, 460, 1896.
 Ratz, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 94, 1896.
 Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 267, 1897. Wied. Ann. **60**, 500; **61**, 466. Berl. Ber. **30**, 940, 1897.
 J. C. Philippi, Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 18, 1897.
 Löwe, Wied. Ann. **66**, 390, 1898.
 Augustin, Dissertat. Leipzig, 1898.
 W. D. Coolidge, Wied. Ann. **69**, 125, 1899 u. Zeitschr. f. phys. Chem. **32**, 630, 1900.
 B. Turner, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 385, 1900.
 Calvert, Ann. d. Phys. (4) **1**, 483, 1900.
 H. Schlundt, Journ. Phys. Chem. **5**, 157; **5**, 503, 1901.
 Baedeker, Zeitschr. f. phys. Chem. **36**, 305, 1901.
 Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 173, 1903.

¹⁾ Frenzl, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 290, 1897.

Tangl, Ann. d. Phys. **10**, 748, 1903.

J. H. Mathews, Journ. Phys. Chem. **9**, 641, 1905.

Campbell, Proc. Roy. Soc. **78**, 196, 1906.

Magri, Atti (5) **16**, I, 518, 1907.

Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **70**, 610, 1910 und andere, siehe Landolt-Börnstein, Literatur über Dielektrizitätskonstanten.

II. Teil.

II. Die Lösungen.

1. Allgemeines.

Daß der Lösungsvorgang chemischer Natur ist, war vor hundert Jahren eine allgemein geteilte Meinung. Berthollet¹⁾, Poggen-dorff²⁾ und andere haben diese Ansicht vertreten. Später waren es van t'Hoff und Arrhenius, welche, auf denselben Ansichten fußend, ihre Untersuchungen durchführten.

Zur Vereinfachung des Problems hat van t'Hoff den Grenzfall äußerst verdünnter Lösungen betrachtet und zu einer physikalischen Lösungstheorie ausgebaut, in welcher die chemischen Affinitätskräfte praktisch zu vernachlässigen sind. Doch diese physikalische Lösungstheorie, die, wie van t'Hoff ausdrücklich bemerkte, nur für äußerst verdünnte Lösungen Geltung beansprucht und dort auch glänzende experimentelle Bestätigung erfuhr, wurde im Verein mit der Dissoziationstheorie von Arrhenius vielfach mißverstanden und auf viel zu konzentrierte Lösungen ausgedehnt. Dabei geriet die alte chemische Lösungstheorie fast gänzlich in Mißkredit.

Erst in neuerer Zeit hat dieselbe physikalische Lösungstheorie, welche die chemische Theorie einst verdrängt hat, Fragen aufgeworfen, welche wiederum nur unter Annahme einer chemischen Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem beantwortet werden können.

Der Lösungsvorgang ist eben nicht ein rein physikalischer Vorgang, eine einfache Verteilung des gelösten Körpers im Lösungsmittel. Dagegen sprechen das Auftreten einer Wärmetönung, Aenderung der Oberflächenspannung, der Dichte, der inneren Reibung und anderer physikalischer Eigenschaften.

¹⁾ Essay de Statique chimique, 1803.

²⁾ Handwörterbuch der Chemie, 1037, I. Bd.

Löslichkeit einiger Alkali- und substit. Ammoniumsalze¹⁾ bei 25°
 (wenn nichts anderes angegeben).

Lösungsmittel	I:Cl	LiJ	NaBr	NaJ	KBr	KJ	KSCN	(GH ₃) ₃ NJ	NO ₂ SN ⁺ (H ₃ O) ⁻	(C ₂ H ₅) ₃ N ⁺ C ⁻	(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺ C ⁻
Aethylalkohol	17,0*	1	24,6* 20°	32,6*	0,13*	1,479,0* 1,922	—	0,13	1,08	0,44, 0° 1,113	8,14, 0° 23,23
Aethylrhodanid	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,474	—
Amylalkohol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0890	—
Anisaldehyd	—	—	—	—	—	1,355,0* 0,644	—	—	—	0,59†	5,04, 0° 6,14
Azeton	4,9*	sehr 11	0,35*	34,9*	0,02	2,105,0* 1,302	17,2* 22°	0,187†	0,35	0,316	3,26, 0° 4,9
Azetylazeton	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,27†	—
Azophenon	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,127	—
Azetomtril	—	1	—	18,43†	—	2,259,0* 2,008	—	0,65†	2,91	3,747	15,24, 0° 21,77
Benzaldehyd	—	—	—	—	—	0,328	—	—	—	0,43†	6,67, 0° 9,35
Benzonitril	—	—	—	—	—	0,0506	—	—	—	0,451	8,35
Benzylcyanid	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Butyronitril	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Epichlorhydrin	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Lösungsmittel	I:Cl	LiJ	NaBr	NaJ	KBr	KJ	KSCN	(GH ₃) ₃ NJ	NO ₂ SN ⁺ (H ₃ O) ⁻	(C ₂ H ₅) ₃ N ⁺ C ⁻	(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺ C ⁻
Furfuro	—	45,86†	—	25,10†	0,139†	∞ (140°) 4,94	—	—	—	3,33, 0° 4,55	—
Methylalkohol	14,5* 23°	—	14,5* 18,5°	48,7* 22,5°	1,49	12,95, 0° 14,97	—	0,22, 0° 0,48	∞ 6,0	4,44, 0° 12,233	—
Methylformiat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Methylrhodanid	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,06	—
Nitrobenzol	—	—	—	—	—	∞ 0,002	—	—	—	0,422	4,79
Nitromethan	—	1	—	0,478†	—	0,315, 0° 0,307	—	0,221, 0° 0,308	3,7	4,724	12,52, 0° 19,21
Nitrosodimethylin	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Propionitril	—	—	—	—	—	0,429, 0° 0,404	—	—	—	—	—
n-Propylalkohol	15,86*	—	9,915*	24,2*	0,055*	0,415*	—	—	—	—	—
Pyridin	7,22* 15°	11	1	1	u1	0,26* 10° 20°	5,79* 20°	—	—	—	—
Sauzirinaldehyd	—	—	—	—	—	1,003, 0° 0,483	—	0,265, 0° 0,448	—	11	11
Zyanessigsäureäthylester	—	—	—	—	—	1,021, 0° 0,889	—	—	—	—	—
Zyanessigsäuremethylester	—	—	—	—	—	2,827, 0° 2,165	—	—	1,20	0,98, 0° 1,4	—

Die Zahlen ohne Zeichen bedeuten: g Salz in 100 cem Lösungsmittel,
 Die Zahlen mit * g Salz in 100 g Lösungsmittel,
 † g Salz in 100 g Lösungsmittel.

¹⁾ Das Zeichen ∞ bedeutet „ungefähr“.

Es müssen chemische Kräfte sein¹⁾, welche die Löslichkeit bestimmen. Immerhin wird es von Vorteil sein, auch bei den nichtwäßrigen Lösungen den Grenzfall sehr verdünnter Lösungen zu betrachten.

2. Löslichkeit.

Die in der Literatur vorhandenen Daten über Löslichkeit von Elektrolyten in nichtwäßrigen Lösungen sind ziemlich lückenhaft.

Löslichkeit einiger anderer anorganischer Salze bei 25°
(wenn nichts anderes angegeben).
g Salz in 100 g Lösungsmittel.

Lösungsmittel	AgNO ₃	BaBr ₂	BaJ ₂	CaCl ₂	CaBr ₂	CaJ ₂	Ca(NO ₃) ₂	CdCl ₂	CdJ ₂	Cd(NO ₃) ₂
Aethylalkohol	3,0 19°	3,0 22,5°	—	19,7 20°	—	—	—	1,5 15°	33,0 20°	—
Amylalkohol	0,67	—	—	—	—	—	5,6	1	—	—
Azeton	0,35 14°	1	1	sl	1	1	1	0,79	20,0 18°	—
Methylalkohol	3,59 19°	1	—	—	—	—	—	1,69 15,5°	69 20°	1
Propylalkohol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pyridin	46,9	sl	1	1	1	1	5,9	ul	sl	—

Lösungsmittel	CeCl ₃	Ce(NO ₃) ₃	CoCl ₂	CuCl ₂	HgCl ₂	HgBr ₂	HgJ ₂	MgCl ₂	MgBr ₂	MgJ ₂
Aethylalkohol	1	1	36,0	34,6 15°	32,2 20°	23,1	2,0 23°	—	13,1	16,7 20°
Amylalkohol	—	—	—	—	16,25	—	0,65 13°	1	1	1
Azeton	1	1	8,48 22°	2,8 18°	55,9 18°	1	3,25 18°	—	0,4 30°	3,0 30°
Methylalkohol	—	—	—	40,4 15°	35 20°	50	3,0 20°	—	21,8 20°	31,1 20°
Propylalkohol	—	—	—	—	20,6	14,9	1,75	—	—	—
Pyridin	1,6 0°	—	—	1	Reaktion	1	1	1	0,55	1

¹⁾ Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 55, 683, 1906.

Lösungsmittel	NH ₄ Cl	NH ₄ Br	NH ₄ J	NH ₄ NO ₃	Pb(NO ₃) ₂	SnCl ₂	SnCl ₄	Sr(NO ₃) ₂	ZnCl ₂	ZnBr ₂
Aethylalkohol	0,67 17°	3,21 17°	1	3,7 20°	—	—	—	—	1	1
Amylalkohol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Azeton	—	1	1	1	sl	35,8 18°	1	sl	30,3 18°	1
Methylalkohol	3,24 19,5°	11,1 19,5°	1	14 18°	1,35 20,5°	—	—	—	1	1
Propylalkohol	0,225	1,18	—	—	—	—	—	—	—	—
Pyridin	ul	sl	0,183	23,2 0°	5,6	1	1	0,72	1	1

Die vorstehende Tabelle gibt eine gedrängte Uebersicht über die Löslichkeitsverhältnisse einiger Salze. Wo keine quantitativen Angaben vorliegen, sind die Angaben leichtlöslich ll, löslich l, schwer löslich sl und unlöslich ul eingesetzt.

Vor allem ist es wichtig zu erfahren, in welchem Zusammenhang die physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels mit der Lösungsfähigkeit desselben stehen. Es ist vor allem die DK des Lösungsmittels, welche einen entscheidenden Einfluß zeigt.

Schon Rothmund¹⁾ hat auf einen Zusammenhang zwischen DK und Löslichkeit hingewiesen. Walden²⁾ hat dann im Verlaufe seiner klassischen systematischen Untersuchungen die Löslichkeit seines Normalelektrolyten (C₂HS)₄NJ in einer größeren Anzahl organischer Lösungsmittel untersucht. Er findet, daß die Löslichkeit u in Mol-

prozenten $u = \frac{n \cdot 100}{n + N}$ (n Anzahl der Mole Salz, N Anzahl der Mole

Lösungsmittel) in zwölf verschiedenen organischen Lösungsmitteln sich annähernd verhalten wie die dritten Potenzen der DK des zugehörigen

Lösungsmittels: $u_1 : u_2 : u_3 = \epsilon_1^3 : \epsilon_2^3 : \epsilon_3^3 \dots$ oder $\frac{\epsilon^3}{u} = \text{konstant}$.

Neuerdings hat Walden³⁾ diese Regel auch an dem starken binären Elektrolyten Tetramethylammoniumrhodanid (C₂H₅)₄SCN bestätigt gefunden.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 490, 1898.

²⁾ Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 633, 1908.

³⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. **27**, 35, 1921.

Krüger¹⁾ kam auf Grund strahlungstheoretischer Ueberlegungen zu dem Ergebnis, daß sich die Konzentrationen in Grammäquivalenten in zwei Lösungsmitteln verhalten müssen wie die dritten Potenzen ihrer DK.

Das stimmt nicht ganz mit der von Walden empirisch gefundenen Regel, da letzterer ja mit der Löslichkeit in Molekularprozenten arbeitet.

Krüger führt diese Unstimmigkeit darauf zurück, daß die Lösungen, mit denen Walden arbeitet, zu konzentriert sind, da sich das $(C_2H_5)_4NJ$ in fast allen Lösungsmitteln reichlich löst, während seine Rechnung bloß für verdünnte Lösungen Gültigkeit beanspruchen darf.

Das Tetraäthylammoniumjodid scheint indessen ein besonders günstig gewähltes Salz zu sein. Bei Verwendung von Metallsalzen verwischen sich diese Gesetzmäßigkeiten sehr, um oft ganz individuellen Eigenschaften der Salze Platz zu machen. Das mehr oder minder große Parallelgehen zwischen Lösungsvermögen und Oberflächenspannung, Assoziation und anderen physikalischen Eigenschaften, ist noch unbestimmter.

Was den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit betrifft, so findet Walden²⁾, daß Lösungsmittel mit Hydroxylgruppen, z. B. Wasser und Alkohole, positive, fast alle anderen Lösungsmittel aber negative Temperaturkoeffizienten haben. Da der Lösungsvorgang untrennbar verknüpft ist mit der Dissoziation der Elektrolyte, so kann erst im nächsten Abschnitt in Verbindung mit der Dissoziationstheorie ein tieferer Einblick in den Lösungsvorgang gewonnen werden.

3. Theorie der Lösungen.

Die van t'Hoffsche Theorie der Lösungen fordert, daß Lösungen gleicher räumlicher Konzentration unabhängig vom Lösungsmittel denselben osmotischen Druck haben.

So einfach also die Verhältnisse für nichtwäßrige Lösungen zu liegen scheinen, so verwickelt gestalten sie sich in dem Fall, wo nicht nur einfache Lösung, sondern Verbindung mit dem Lösungsmittel, Assoziation und Dissoziation erfolgt. Beim Auftreten freier elektrischer Ladungen, der Ionen, wird der osmotische Druck nicht mehr vom

¹⁾ Krüger, Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 464, 1911.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 55, 717, 1906.

Lösungsmittel unabhängig bleiben, da die Anziehungskraft zwischen Ionen und Lösungsmittel, welche vermutlich den Lösungsvorgang verursacht, mit der DK des letzteren in Beziehung steht und deshalb verschiedene Größen annehmen wird. Darauf kann jedoch erst bei Besprechung der Dissoziation eingegangen werden.

Die von van t'Hoff theoretisch begründete Methode der Bestimmung des Molekulargewichtes der verdünnten Lösungen mit Hilfe der durch den osmotischen Druck des gelösten Stoffes bedingten Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung wurde frühzeitig auf nichtwäßrige Lösungen ausgedehnt; ja man bevorzugte diese sogar, da sie ein anscheinend normales, der Theorie entsprechendes Verhalten zeigten, indem in den meisten Fällen das berechnete Molekulargewicht mit dem gefundenen gut übereinstimmte, während man mit den zu hohen Molekülzahlen, die man in wäßrigen Salzlösungen erhielt, vor der Aufstellung der Dissoziationstheorie von Arrhenius nichts anzufangen wußte. Die Ergebnisse sind aber bei näherem Zusehen in nichtwäßrigen Lösungen so widersprechend, daß eine theoretische Auswertung derselben kaum möglich ist. So haben beispielsweise Elmer und Kohler ¹⁾ gefunden, daß Aluminiumbromid und Aluminiumjodid in Nitrobenzol normales Molekulargewicht zeigen; nach Werner ²⁾ ist Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid in Piperidin doppelmolekular, Silbernitrat einfach; in Pyridin ist Cuprochlorid schwach assoziiert, Cuprobromid normal, Cuprichlorid etwas größer als normal, Silbernitrat normal; das sind sämtlich Lösungen, die ziemlich gut leiten, deshalb also ein zu kleines Molekulargewicht erwarten lassen.

HgJ₂, Hg(CN)₂, PbNO₃, FeCl₂, FeCl₃, ZnCl₂, ZnBr₂, CdJ₂ in Pyridin geben durchwegs zu niedrige Werte, was auf Dissoziation deuten würde, wenn nicht gerade bei diesen Salzen eine ganz außerordentlich geringe Leitfähigkeit gefunden worden wäre. (Siehe Solvolyse S. 293.)

H. C. Jones ³⁾ findet das Molekulargewicht von KCl, NH₄SCN in Azeton zu hoch, trotzdem leiten diese Lösungen sehr gut; HgCl₂ in Azeton gelöst zeigt normales Molekulargewicht, leitet schlecht, und NaJ mit einem um 5—10 % zu niedrigen Molekulargewicht ist gut leitend.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. **24**, 385, 1900.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 1, 1897.

³⁾ Amer. Chem. Journ. **27**, 16, 1902.

Auch direkte Messungen des osmotischen Druckes von Lösungen in Pyridin mit Hilfe einer Gummimembran wurden von L. Kahlenberg¹⁾, E. Cohen, J. W. Commelin²⁾ und C. Wilcox³⁾ durchgeführt; sie lieferten aber ebenfalls sehr widersprechende Ergebnisse.

Diese angeführten Beispiele ließen sich noch beliebig vermehren. Die Unregelmäßigkeiten werden vielleicht einigermaßen verständlich, wenn man an die wenig beachteten Ergebnisse Traubes⁴⁾ erinnert, welcher durch umfangreiche Kapillaritätsmessungen zeigte, daß dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff ein gegenseitiger Haftdruck zukommt, welcher durch den Unterschied der Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels und der Lösung gemessen wird. Je mehr die Oberflächenspannung eines Lösungsmittels durch Auflösung eines Körpers erhöht wird, desto größer ist der Haftdruck. Der Haftdruck ist demnach gleichbedeutend mit der Anziehung der Lösungsmittelmoleküle zu den gelösten Molekülen und Ionen. Nicht nur die Teilchenzahl steigert also den Siedepunkt, sondern auch erhöhter Haftdruck der Teilchen gegen das Lösungsmittel erhöht ihn, d. h. dieselbe Teilchenzahl verursacht nicht immer denselben osmotischen Druck. Der Haftdruck würde für die osmotischen Messungen bedeutungslos sein, wenn er von Stoff zu Stoff unverändert bliebe, was aber bestimmt nicht immer der Fall ist, wie aus den Kapillaritätsmessungen Traubes hervorgeht.

Walden⁵⁾ hat andererseits durch zahlreiche Molekulargewichtsbestimmungen an seinem Normalelektrolyten $(C_2H_5)_4NJ$ in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt, daß dieses Salz fast durchwegs kleinere als normale Molgrößen aufweist, was also auf Dissoziation deutet. Doch stimmen die daraus berechneten Dissoziationsgrade nicht mit den aus der Grenzleitfähigkeit abgeleiteten überein. Es ist noch zu bemerken, daß der Unterschied zwischen osmotisch und elektrisch bestimmtem Dissoziationsgrad umso größer wird, je größer die Konzentration der Lösung ist.

Allein Azetonitril, Propionitril und auch annähernd Nitromethan ergeben Dissoziationswerte, welche mit den Leitfähigkeitswerten übereinstimmen. Allgemein passen die Dissoziationsgrade, berechnet

¹⁾ Journ. Phys. Chem. **10**, 141, 1906; **13**, 93, 1909.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 1, 1908.

³⁾ Journ. Phys. Chem. **14**, 576, 1910.

⁴⁾ Ber. **42**, 86, 1909.

⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 281, 1906.

aus der Leitfähigkeit und den osmotischen Methoden, umso besser zusammen, je assoziierter das Lösungsmittel bzw. je höher dessen DK ist.

In einzelnen einfachen Fällen hat Walden¹⁾ sogar praktisch vollkommene Uebereinstimmung mit der van t'Hoffschen Theorie gefunden, indem er durch Messung der Lösungs- und Dissoziationswärme feststellte, daß die le Chatelier-van t'Hoffsche Gleichung:

$$\frac{d \ln i c}{d T} = \frac{q}{iRT^2}$$

i = van t'Hoffscher Koeffizient

c = Konzentration der Lösung

q = Lösungswärme

T = Absol. Temperatur

für die binären Salze KJ, $(C_2H_5)_4NJ$, in Methyl- und Aethylalkohol, Azeton, Salizylaldehyd, Azetonitril, Propionitril, Nitromethan erfüllt ist.

Literatur über osmotische Messungen (Molekulargewichtsbestimmungen) in nichtwäßrigen Lösungen.

- Raoult, Compt. rend. **107**, 442, 1888 (in Aethylalkohol).
 Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 532; **6**, 453, 1890 (in Aethylalkohol).
 Skinner, Chem. news. **65**, 93, 1892.
 Carrara, Gazz. chim. ital. **24**, II, 1894 (in Methyl-, Aethylalkohol u. Azeton).
 Wölfer, Gazz. chim. ital. **15**, 510, 1894.
 Schlamp, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 272, 1894 (in Paraldehyd).
 Kerler, Diss. Erlangen, 1894 (in Methylalkohol).
 Piccini, Zeitschr. f. anorg. Chem. **8**, 115, 1895 (in Azeton).
 Andrews u. Ende, Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 136, 1897 (in Isoamylalkohol).
 Zanninovich-Tossarin, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 251, 1896.
 Derselbe, Gazz. chim. ital. **26**, I, 311, 1896 (in Ameisensäure).
 Salvadori, Gazz. chim. ital. **26**, I, 237, 1896.
 Jones u. King, Amer. Chem. Journ. **19**, 753, 1897.
 Franklin u. Kraus, Amer. Chem. Journ. **20**, 836, 1899 (in flüssigem Ammoniak).
 Tollocko, Bull. Ac. d. Sc. d. Cracovie 1901 (in $SbCl_3$ u. $SbBr_3$).
 Garelli u. Basani, Atti R. Ac. Linc. Roma (5) **10**, 255, 1901 (in $AsBr_3$, $SbBr_3$).
 Oddo, Atti R. Linc. Roma (5) **10**, 452, 1901 (in $POCl_3$).
 Walden u. Centnerszwer, Bull. Ac. d. Sc. d. St. Petersburg. 1901.
 Dieselben, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 513, 1902 (in flüss. SO_2).
 Walden, Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, 373, 1902 (in $AsBr_3$).
 Jones, Amer. Chem. Journ. **16**, 1902 (in Azeton).

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 479, 1907; **59**, 193, 1907.

- Jones u. Murray, Amer. Chem. Journ. **30**, 193, 1903 (in Essigsäure).
Auwers, Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 541, 1903.
Hantzsch, Berl. Ber. **38**, 1045, 1905 (in Chloroform).
Schröder, Zeitschr. f. anorg. Chem. **44**, I, 1905 (in Pyridin).
Walden u. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 281, 321, 1906.
Steele u. McIntosh u. Archibald, Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 129, 1906.
Bruni u. Manuelli, Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 60, 1914.
Stueckgold, Journ. d. chim. phys. **15**, 502, 1917.
Bruni, Gazz. chim. ital. **48**, II, 39, 1918.

III. Teil.

Die elektrolytische Dissoziation in nichtwäßrigen Lösungen.

1. Allgemeines.

Vor nicht allzulanger Zeit galten die nichtwäßrigen Lösungen von Körpern, die in Wasser gute Elektrolyte sind, als nichtleitend¹⁾. Diese Ansicht wurde noch bestärkt durch die Molekulargewichtsbestimmungen solcher Elektrolyte (besonders Metallsalze), welche fast durchwegs ein normales oder gar größeres Molekulargewicht ergaben. Das Wasser schien demnach eine Ausnahmestellung in bezug auf die Fähigkeit der Bildung elektrisch leitender Lösungen einzunehmen.

Heute wissen wir, daß gerade unter den nichtwäßrigen Lösungsmitteln die am stärksten dissoziierenden Medien (z. B. HCN) zu suchen sind.

Im Jahre 1880 hat Helmholtz als erster und später (1887) Max Planck²⁾ (gelegentlich seiner theoretischen Behandlung der verdünnten Lösungen) den Gedanken der Dissoziation der Elektrolyte ausgesprochen. Als gleichzeitig Arrhenius³⁾ unabhängig davon seine Theorie der elektrolytischen Dissoziation der wäßrigen Lösungen fest begründete, ging man daran, auch die nichtwäßrigen Lösungen von diesem neuen Standpunkte und mit den neugeschaffenen Methoden zu untersuchen. In einer großen Anzahl von Arbeiten, welche ohne Anspruch der Vollständigkeit, auf S. 269 zusammengestellt sind, wurde

¹⁾ Lenz, Mém. Pét. Acad. **30**, Nr. 1882.

²⁾ Wied. Ann. **32**, 462, 1887.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 631, 1887.

versucht, allgemeine Gesetzmäßigkeiten auch für nichtwäßrige Lösungen aufzudecken.

Das Ergebnis war eine Enttäuschung. Vor allem schien die Dissoziationstheorie sowie überhaupt die Theorie der verdünnten Lösungen nicht anwendbar zu sein. Dies hatte zur Folge, daß einige Forscher die Dissoziationstheorie fallen ließen. Besonders L. Kahlenberg und Patten bemühten sich aus dem Gebiet der nichtwäßrigen Lösungen Beweise gegen die Dissoziationstheorie zu erbringen, die zunächst nicht widerlegt werden konnten.

So scheinen die Kohlrauschschen Gesetze der unabhängigen Wanderung der Ionen nicht zu gelten; die molekulare Leitfähigkeit strebt bei zunehmender Verdünnung sehr oft keinem Grenzwert zu, sondern durchläuft ein Maximum. Der Dissoziationsgrad kann in diesem Falle nicht berechnet werden. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ist natürlich ebenfalls nicht anwendbar, und von einer Dissoziationskonstante kann keine Rede sein.

Die Dissoziationstheorie, welche für die wäßrigen Lösungen glänzende Ergebnisse zeitigte, wurde aber deshalb nicht fallen gelassen, da die Gegner nichts Besseres an ihre Stelle setzen konnten. Es muß sogar gesagt werden, daß schon damals im Gebiete der nichtwäßrigen Lösungen ganz bemerkenswerte Regelmäßigkeiten, ja Uebereinstimmungen mit den Erscheinungen in wäßrigen Lösungen gefunden wurden.

In das umfangreiche und unübersichtliche Beobachtungsmaterial, welches sich bis zum Jahre 1900 aufgestaut hatte, wurde endlich durch die umfangreichen und zielbewußten Arbeiten von Paul Walden Ordnung gebracht.

Im folgenden soll auf die Erscheinungen hingewiesen werden, welche für eine normale elektrolytische Dissoziation in nichtwäßrigen Lösungen sprechen.

2. Reaktionen in nichtwäßrigen Lösungen.

Schon aus der Tatsache, daß Ionenreaktionen auch in nichtwäßrigen Lösungen stattfinden, geht hervor, daß kein prinzipieller Unterschied zwischen wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen bestehen kann.

Auch nichtwäßrige Lösungen zeigen die Farbe des gelösten Ions, wenn dieses gefärbt ist, ein untrügliches Zeichen für das Vorhandensein von Ionen. Methylalkoholische Lösungen von Cuprisalzen beispielsweise

sind blaugrün gefärbt (Rohland)¹⁾; durch Einleiten von Wasserstoff entfärben sie sich entsprechend der Reaktion: $2\text{Cu}^{++} + \text{H}_2 = 2\text{Cu}^+ + 2\text{H}^+$. Dasselbe erreicht man auch, wenn man zur Lösung von Cuprisalz in Methylalkohol eine methylalkoholische Lösung von FeSO_4 zusetzt: $\text{Cu}^{++} + \text{Fe}^{++} = \text{Cu}^+ + \text{Fe}^{+++}$. Naumann²⁾ gibt eine große Anzahl von Fällungsreaktionen zwischen Metallsalzen in den verschiedensten Lösungsmitteln an; z. B. schlägt SnCl_2 in Benzonitril, Aethylacetat, Methylal, Azeton aus Lösungen von HgCl_2 in denselben Lösungsmitteln HgCl nieder.

Aus der Lösung von CuCl in Aethylazetat wird durch H_2S das Cu vollständig als CuS gefällt. Selbst in Aether und Benzol gelöste Salze geben Ionenreaktionen. Auch in flüssigem Ammoniak³⁾ sowie in flüssiger Blausäure⁴⁾ wurden Reaktionen studiert. Die Reaktionen in nichtwäßrigen Lösungen weichen oft von denen in Wasser ab, was auf die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse der Salze zurückzuführen ist. Zum Beispiel wird aus AgNO_3 in Pyridin beim Zusammenbringen mit BaJ_2 in Pyridin nicht wie in wäßriger Lösung AgJ ausgefällt⁵⁾, denn dieses ist in Pyridin leicht löslich, sondern es fällt das in Pyridin schwerlösliche $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ aus.

3. Elektrische Leitfähigkeit.

a) Allgemeines.

Die elektrolytische Leitfähigkeit einer Lösung setzt sich aus zwei Faktoren zusammen:

1. der Anzahl der Ionen (Dissoziationsgrad),
2. der Beweglichkeit der Ionen.

Die Aenderung der Leitfähigkeit eines und desselben Elektrolyten bei verschiedenen Verdünnungen ist demnach von beiden Faktoren abhängig. Die Erfahrung hat gezeigt, daß bei verdünnten wäßrigen Lösungen die Aenderung der Ionenbeweglichkeit zu vernachlässigen ist. Inwieweit dieselben Regeln für nichtwäßrige Lösungen gelten, soll im folgenden gezeigt werden.

Ueber die elektrolytische Leitfähigkeit nichtwäßriger Lösungen

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **18**, 322, 1898.

²⁾ Ber. **32**, 999, 1899; **37**, 3600, 4328, 4609, 1904.

³⁾ Franklin u. Kraus, Amer. Chem. Journ. **21**, 1, 899.

⁴⁾ M. Centnerszwer, Journ. Phys. Chem. **6**, 447, 1902.

⁵⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **44**, 1, 1905.

liegt eine große Anzahl älterer Arbeiten vor. Das große Beobachtungsmaterial erfuhr aber erst durch die Arbeiten Waldens eine Klärung. Dieser Forscher legte sich die Frage vor, in welchem Maße sich die am Wasser gefundenen Gesetzmäßigkeiten und theoretischen Vorstellungen auf andere anorganische und organische Lösungsmittel übertragen lassen. Durch umfangreiche Leitfähigkeitsstudien an den verschiedensten Lösungsmitteln sollte ihre dissoziierende Kraft sowie ihr Zusammenhang mit anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften ermittelt werden. Er verwendete als Elektrolyten meistens Tetraäthylammoniumjodid $(C_2H_5)_4NJ$, seinen „Normalelektrolyten“, welcher, wie sich bald herausstellte, zu vergleichenden Messungen besonders geeignet war, da in Lösungen dieses Salzes anscheinend besonders einfache Verhältnisse vorliegen. Gelegentlich sind auch andere organische Salze wie $(C_2H_5)_4NCl$, $(CH_3)_4NJ(C_2H_5)_4NSCN$ und anorganische Salze KJ , $NaBr$ vergleichsweise als Elektrolyte verwendet worden.

Zunächst sollen jene Arbeiten behandelt werden, welche die Gültigkeit der aus den wäßrigen Lösungen abgeleiteten Gesetze der elektrolytischen Leitung auch für nichtwäßrige Lösungen dartun.

Den Abweichungen ist ein späterer Abschnitt gewidmet (S. 292).

Literatur über Leitfähigkeit nichtwäßriger Lösungen.

Buff, Lieb. Ann. **110**, 272, 1859 (in Aethylalkohol).

Dutoit u. Friedrich, Bull. Soc. Chim. (3) **18**, 321, 1873 (in Ketonen und Nitril).

Vinzentini, Wied. Beibl. **9**, 131, 1885.

Fitzpatrik, Phil. Mag. (5) **24**, 377, 1887 ($LiNO_3$, $LiCl$, $CaNO_3$, $CaCl_2$ in Methylalkohol und Aethylalkohol).

Bouty, Compt. rend. **106**, 595, 1888 (in flüss. Salpetersäure).

Hartwig, Wied. Ann. **33**, 48, 1888; **43**, 1838, 1891 ($HCOOH$, CH_3COOH , Buttersäure in Methyl-, Aethyl- und n-Amylalkohol).

Kablukoff, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 432, 1889; Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **23**, 409, 1891 (HCl in Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol).

Paschkov, Diss. Charkov 1892 (verschiedene Salze in Methyl- und Aethylalkohol).

Holland, Wied. Ann. **50**, 263, 1893 (Nitrate der Leitmetalle in Methylalkohol).

Cattaneo, Wied. Beibl. **17**, 770, 1085, 1893 (anorganische Salze in Chloralhydrat und Amylalkohol).

Kerler, Diss. Erlangen 1894 (Alkalisalze in Methyl- und Aethylalkohol).

Carrara, Gazz. chim. **24**, II, 504, 1894 ($S(C_2H_5)_3J$ in Methyl- und Aethylalkohol und Azeton, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Amyl-, Allyl- und Benzylalkohol, Trimethylkarbinol).

- Zelinsky u. Krapivin, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 705, 1894 (organische Komplexsalze in Aethylalkohol).
- Cattaneo, Wied. Beibl. **18**, 364, 1894 (Kadmiumbromid und Cd-Jodid in Glycerin).
- Jones, Amer. Chem. Journ. **16**, 13, 1894 (H_2SO_4 in Essigsäure).
- Völlmer, Wied. Ann. **52**, 328, 1894 (anorg. Salze in Methylalkohol).
- Schlamp, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 272, 1894 (anorg. Salze und Salizylsäure in Propylalkohol).
- Zanninovich-Tossarin, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 254, 1896 (anorg. Salze und Ameisensäure).
- Schall, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 705, 1894 (HCl, Oxalsäure, Pikrinsäure, Dichloressigsäure in Methyl-Aethyl- und Isobuthylalkohol).
- Wildermann, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 231, 1894 (org. Säuren und HCl in Aethylalkohol).
- Carrara, Gazz. chim. ital. **26**, I, 104, 1896.
- Cattaneo, Wied. Beibl. **20**, 209, 1896 (anorg. Salze in Methyl- und Aethylalkohol, Essigsäure und Amylalkohol).
- Schall, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 700, 1896 (Pikrinsäure in Benzylalkohol).
- N. Zelinsky u. S. Krapiwins, Phys. Chem. **21**, 35, 1896 (Salze und Säuren in Aethylalkohol).
- Novak, Phil. mag. (5) **44**, 9, 1897.
- Dampier u. Wheatham, 1897 (Wasser in Ameisensäure).
- Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 16, 1897.
- Dutoit u. Aston, Compt. rend. **125**, 240, 1897 (anorg. Salze in Propionitril, Azeton, Methyläthylketon und Methylpropylketon).
- Carrara, Gazz. chim. **27**, I, 207, 1897 (org. Komplexsalze in Azeton).
- Walker u. Hambley, Journ. chem. soc. **71**, 66, 1897 ($(NiC_2H_5)_2H_2Cl$ in Aethylalkohol).
- Lemme, Programmschrift Glauchau, 1897.
- Cady, Journ. Pphys. Chem. **1**, 707, 1896/97 (in flüss. Ammoniak).
- Crompton, Journ. Chem. Soc. **71**, 925, 1897.
- Schall, Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 257, 1898 ($NaCO_3$ und benzoesaures Na in Benzoensäure und Nitrobenzoensäure).
- Dutoit u. Friedrich, Bull. Soc. Chim. (3) **19**, 321, 1898 (anorg. Salze in Methylcyanid, Aethylcyanid).
- Cohen, Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 29, 1898 (HJ in Aethylalkohol).
- Hantzsch u. Davidson, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1626, 1898 (Diazoniumchlorid in Aethylalkohol).
- Laszynski u. Gorski, Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 290, 1897/98 (anorg. Salze in Pyridin).
- Euler, Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 622, 1899 (anorg. Salze in Benzonitril und Furfurol).
- Kahlenberg u. Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 27, 1899 (Schwermetallsalze in Methyl- und Aethylalkohol, Benzaldehyd, Aethylazetat, Azetessigsäure-äthylester).
- Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 457, 1899 (Schwermetallsalze in Paraldehyd, Zimtaldehyd, Furfurol, Pyridin, Piperidin, Chinolin, Zyanessigsäureäthylester, Aethylbenzoat und Aethyloxalat und Azetophenon. Nitrobenzol, Benzonitril und Amylnitrit).

- Dennhardt, Wied. Ann. **67**, 329, 1899 (Oelsäure und Oleate in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol).
- Völlmer, Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 187, 1899 (Kaliumazetat in Essigsäure).
- Goodwin u. Kay Thompson, Phys. Rev. **8**, 33, 1899 (Silbernitrat in flüss. NH_3).
- P. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2862, 1899 (in flüss. Schwefeldioxyd).
- Bruni u. Berti, R. Acc. Linc. **9**, 321, 1900 (in flüss. Untersalpetersäure).
- Carrara, Gazz. chim. ital. **30**, II, 1900.
- C. Frenzel, Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 477, 485, 493, 1900 (in flüss. Ammoniak).
- Franklin u. Kraus, Ann. Chem. Journ. **23**, 277, 1900; **24**, 38, 1900 (in flüss. Ammoniak).
- Hardt, Diss. Erlangen, 1901 (Kobaltsalze in Methyl- und Aethylalkohol).
- Koppel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **28**, 461, 1901 (CrCl_3 in Aethylalkohol).
- Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4194, 1901 (in Methylzyanid).
- G. di Ciommo, Nuovo Cim. V, **2**, 81, 1901.
- Carrara, Gazz. chim. ital., **31**, I, 1901.
- H. C. Jones, Amer. Chem. Journ. **25**, 232, 1901.
- Sackur, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1248, 1902 (Salzsäure in Anilin, Toluidin, Benzaldehyd, Zineol, Nitrobenzol).
- Centnerszwer, Phys. Chem. **39**, 317, 1902 (in flüss. Zyanwasserstoff).
- Kahlenberg u. Schlundt, Journ. Phys. Chem. **6**, 447, 1902.
- Carrara u. Lewi, Gazz. chim. ital. **32**, II, 44, 1902 (KJ in Methyl- und Aethylalkohol, Ameisensäure und Pyridin).
- Jones u. Lindsay, Amer. Chem. Journ. **28**, 329, 1902 (anorg. Salze in Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol).
- G. di Ciommo, Jahrb. d. Elektrochem. **8**, 112, 1902 (Na und KOH in Glycerin).
- Stark, Jahrb. d. Elektrochem. **8**, 113, 1902 (in Glycerin).
- Hantzsch u. Vögelen, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1002, 1902 (Säuren in Aethylalkohol).
- Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **6**, 1, 1902 (in Hexan, Benzol und Xylol).
- Cofetti, Gazz. chim. ital. **33**, I, 65, 1903 (Alkalisalze in Methyl-Allylalkohol und Nitromethan und Azetaldehyd).
- Kahlenberg u. Ruhoff, Journ. Phys. Chem. **5**, 348, 1901; **7**, 254, 1903 (Schwermetallsalze in Amylamin).
- Patten, Journ. Phys. Chem. **7**, 161, 1903.
- Bruyn u. Jungius, Akad. v. Wetensch. Amsterdam 1903, 156.
- Archibald u. Mac Intosh, Ref. Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 442, 1904 (flüss. Hydride [H_2S , HP_3 , HCl , HJ] als dissoziierte Lösungen).
- Jones u. Getman, Amer. Chem. Journ. **31**, 34, 1904 (in Pyridin).
- Jones u. Carroll, Amer. Chem. Journ. **32**, 521, 1904 (CdJ_2 in Methyl- und Aethylalkohol).
- Walker, Mac Intosh u. Archibald, Journ. Chem. Soc. **85**, 1098, 1904.
- T. Godlewsky, Bull. Akad. d. Crakovie, 1904, H. 6 (in Alkohol).
- B. Schapire, Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 513, 1904 (in Wasser-Aethylalkoholgemischen).
- Archibald u. Mac Intosh, Proc. Roy. Soc. I, **73**, 450, II, **73**, 454, 1904 (org. Stoffe in flüss. H_2S , PH_3 und Halogenwasserstoff).
- H. F. Sill, Phys. Chem. **51**, 5777, 1905 (org. Salze in org. Lösungsmitteln).

- Franklin u. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 181, 1905 (in flüss. NH_3).
Dempwolff, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 125, 1905.
Plotnikov, Berl. Ber. 1906, 1794.
Dutoit u. Ottiker, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 643, 1906.
E. C. Franklin u. H. D. Gibbs, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1389, 1907 (in Methylamin).
L. Shinn, Journ. Phys. Chem. **11**, 537, 1907 (in Aethylamin).
E. Gyr, Conductibilités limites... Thèse. Lausanne S. 43, 1907.
Beckmann u. Lockemann, Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 385, 1907 (in Nitrobenzol).
Klemensiewicz, Bull. Ac. Soc. Crakovie, Juni 1908.
Turner, Amer. Chem. Journ. **40**, 558, 1908.
Jones u. Veazey, Zeitschr. f. phys. Chem. **62**, 55, 1908.
S. Szerkow, Journ. russ. phys. chem. Ges. **40**, 399, 1908 (in Gemischen von Methyl-Aethylalkohol-Azeton).
Franklin, Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 272, 1909 (in flüss. NH_3).
C. Jones u. G. Mahin, Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 389, 1909 (in Azeton-Alkohol-Wassergemischen).
Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 4, 1909 (Säuren in Aethylalkohol).
Szerkow, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **41**, II, 6, 1909.
Derselbe, Zeitschr. f. phys. Chem. **73**, 566, 1910.
Philip u. Courtman, Journ. Chem. Soc. **97**, 1268, 1910.
Olaf Udby, Zeitschr. f. phys. Chem. **70**, 627, 1910 (Trichlorbuttersäure in Aethylalkohol).
F. Bergius, Zeitschr. f. phys. Chem. **72**, 338, 1910 (in konz. Schwefelsäure).
Lapworth u. Partington, Journ. Chem. Soc. London, **99**, 1419, 1911 (Säuren in Aethylalkohol).
Kremann, Sitzungsber. d. Wiener Ak. 1910, 17. Febr. 119. (H_2SO_4 in Wasser-Alkoholgemischen).
Jones u. Kreider, Amer. Chem. Journ. **45**, 308, 1911.
Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **81**, 30, 1912 (Säuren in Methyl- und Aethylalkohol).
Isgarischew, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 70, 1912.
Moles u. Gomez, Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 531, 1912.
Fischler, Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 127, 1913.
Braune, Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 199, 1913 (Säuren in Alkohol).
H. Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 131, 1914.
Davis, Putnan u. Jones, Journ. Franklin Inst. 567, 1915.
Moles u. Gomez, Zeitschr. f. phys. Chem. **90**, 599, 1915.
W. A. Isbekow, Zeitschr. f. anorg. Chem. **83**, 24, 1915.
Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **91**, 46, 1916 (Säuren in Alkohol).
Lifschitz u. Beck, Helv. Chim. Acta II, 133, 1919.
H. P. Cady u. E. J. Baldwin, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 646, 1921.
Kraus u. Bishop, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1568, 1921 (Kalzium- und Magnesiumnitrat in Propylalkohol).
Dieselben, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2206, 1922 (NaJ in Amylalkohol).

b) Kohlrauschs Gesetze.

Wie eingangs bemerkt, zeigen die nichtwäßrigen Lösungen meistens einen von den wäßrigen Lösungen stark abweichenden Gang der molekularen Leitfähigkeit. Einzelne Salze jedoch, besonders binäre Elektrolyte wie LiCl, NaJ, KJ usw. verhalten sich ebenso wie in wäßrigen Lösungen.

So erhielt z. B. Völlmer¹⁾ für NaJ, KJ, LiCl und K- und Na-Azetat in Methyl- und Aethylalkohol Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit. Ebenso Laszynski und Gorski²⁾, Dutoit und Ottiker³⁾ für einige Salze in Pyridin, Dutoit und Leverrier⁴⁾, Carrara⁵⁾ in Azeton usw.

Endlich ist es Walden⁶⁾ gelungen, bei Verwendung des Tetraäthylammoniums und ähnlicher binärer Salze, nachzuweisen, daß Lösungen dieser Elektrolyte in den verschiedensten Lösungsmitteln sich so verhalten wie in Wasser. Die unabhängige Wanderung der Ionen ist erfüllt, das Streben der molekularen Leitfähigkeit nach einem Grenzwert bei der Verdünnung ist vorhanden und gestattet daraus den Dissoziationsgrad zu berechnen.

Die experimentelle Bestimmung des Grenzwertes bietet bereits in wäßrigen Lösungen bedeutende Schwierigkeiten; die höchsten erreichbaren Verdünnungen betragen 20,000 bis 50,000 Liter, bei höheren Verdünnungen macht sich die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels störend bemerkbar. Wie Walden⁷⁾ gezeigt hat, ist bei diesen Verdünnungen besonders in schwach dissoziierenden Lösungsmitteln der Grenzwert noch keinesfalls erreicht, sondern erst bei etwa 200,000 bis 500,000 Litern. Deshalb hat man sich selbst bei wäßrigen Lösungen seit langem mit empirischen Rechenregeln helfen müssen, die mit mehr oder minder großer Genauigkeit den Verlauf der Leitfähigkeitskurve wiedergeben.

Es sei zunächst das Kubikwurzelgesetz von Kohlrausch⁸⁾ erwähnt:

¹⁾ Wied. Ann. **52**, 328, 1894.

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 290, 1897.

³⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 643, 1906.

⁴⁾ Journ. Chim. Phys. **3**, 547, 1905.

⁵⁾ Carrara, Gazz. chim. ital. **27**, I, 207, 1897.

⁶⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 103, 1903; **54**, 129, 1906; **58**, 507, 1907; **78**, 275, 1911.

⁷⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **115**, 49, 1921.

⁸⁾ Wied. Ann. **26**, 161, 1885.

$$\Lambda_{\infty} - \Lambda_v = k \cdot c^{\frac{1}{3}}$$

wobei Λ = mol. Leitfähigkeit

c = räuml. konzentr.

und k = eine Konstante

bedeutet.

Diese Regel hat auch Walden in seinen Arbeiten zur Berechnung des Grenzwertes der molekularen Leitfähigkeit mit Erfolg benutzt; ebenso ist von Philip und Courtman¹⁾ ihre Brauchbarkeit für Lösungen in Alkoholen, Azetonen und Nitrilen, von Goldschmidt²⁾ sowie Robertson und Acree³⁾ in Alkohol erwiesen worden. Außerdem hat Kohlrausch auch eine Gleichung $\Lambda_{\infty} - \Lambda_v = k \cdot c^{\frac{1}{2}}$ sowie Lorenz³⁾ die Gleichung $\Lambda_{\infty} - \Lambda_v = k \cdot c^{0,45}$ empfohlen.

Eine andere Gleichung, die größere Bedeutung erlangt hat, ist die Ostwald⁴⁾-Walden⁵⁾-Bredig⁶⁾sche Regel: $\Lambda_{\infty} = \Lambda_v + \alpha_v$, worin α_v die Differenz zwischen Λ_v und dem Grenzwert Λ_{∞} darstellt.

Auch diese Regel hat Walden⁷⁾ für nichtwäßrige Lösungen bestätigt gefunden. Schließlich stellte Walden in derselben Abhandlung ein universelles Verdünnungsgesetz auf, welches die folgende Form hat: $\alpha_v \cdot \varepsilon \cdot \eta_{\infty} \cdot v^n = \text{konstant}$, worin ε die Dielektrizitätskonstante, η_{∞} den Reibungskoeffizienten bei ∞ -Verdünnung und n eine Konstante (0,5) bedeuten.

In neuester Zeit hat R. Lorenz⁸⁾ eine graphische Methode der Extrapolation angegeben. Ihre Brauchbarkeit für nichtwäßrige Lösungen ist noch nicht erprobt.

Walden⁷⁾ hat aus seinen und den in der Literatur vorhandenen Leitfähigkeitsmessungen einige Grenzwerte der molaren Leitfähigkeit nach den vorstehenden Regeln berechnet. Die Werte sind in der folgenden Tabelle unter Angabe der Regel, mit welcher Walden die Grenzwerte berechnet hat, zusammengestellt⁹⁾.

¹⁾ Journ. Lond. Chem. Soc. **97**, 1261, 1910.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 131 u. **91**, 46, 1916; Journ. Phys. Chem. **19**, 381, 1915.

³⁾ Journ. Phys. Chem. **89**, 131, 1914.

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 75, 1887; **2**, 843, 1888.

⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 529, 1887; **2**, 49, 1888.

⁶⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 231, 1893; **13**, 191, 1894.

⁷⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **115**, 49, 1921.

⁸⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **118**, 209, 1921.

⁹⁾ Aus: Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit. Leipzig 1922, S. 142.

Salz	Lösungsmittel		Bemerkung	
LiJ	Methylalkohol	105	Walden	
		104,2	0,45	
		104,5	W. O. B.	
	" Azeton	174	W. O. B.	
		184,5	0,45	
	NaJ	Azeton	34,5	Dutoit
			37,5	0,45
		Azetophenon	36,6	0,33
			37,3	W. O. B.
			194	Walden
" Azetonitril	191,8	0,45		
	50,25	0,45		
" Benzonitril	50	W. O. B.		
	71,3	0,45		
" Pyridin	71	W. O. B.		
	117,1	Philip u. Courtman		
KJ	Methylalkohol	113	0,45	
		117,4	Fischler	
		117	W. O. B.	
	" Aethylalkohol	48,5	Turner	
		51,4	Philip	
		52	Walden	
		51,6	W. O. B.	
		50,97	0,45	
	" Nitromethan	50,4	0,5	
		127,8	Philip u. Courtman	
123,6		0,45		
122		0,5		
121		W. O. B.		
" Azeton	185,5	0,45		
	185,3	W. O. B.		
" Azetonitril	200,7	Walden		
	198,7	0,45		
	197,4	0,5		
	197,7	W. O. B.		
RbJ	Formamid	26,4	H. C. Jones	
		27,8	0,45	
LiNO ₃	Methylalkohol	104	W. O. B.	
	KCl	Ameisensäure	65	Zanninovich u. Tessarin
63,1		0,45		
63,9		W. O. B.		
N(CH ₃) ₄ J	Methylalkohol	126	0,5	
		127	0,45	
		127	W. O. B.	

Salz	Lösungsmittel		Bemerkung	
$N(CH_3)_4J$	Zyanessigsäureäthylester	27,53	0,5	
		28	0,45	
		27	W. O. B.	
		29,5	0,33	
	Azetonitril	196,5	0,45	
		205	0,33	
		196,2	W. O. B.	
	$N(C_2H_5)_4J$	Methylalkohol	120	0,5
			121	0,45
			121,9	W. O. B.
Benzonitril		53,5	0,45	
		53	W. O. B.	
		56,5	0,33	
Zyanessigsäureäthylester		26,64	0,5	
		27	0,45	
		28	0,33	
		27,05	W. O. B.	
Aethylalkohol		55,5	Walden	
		59	Walden	
		54	W. O. B.	
Epichlorhydrin		63,9	0,5	
		64,5	0,45	
		64,4	W. O. B.	
Pyridin		71	W. O. B.	
Azetonitril		192,9	0,5	
		194	0,45	
		200	Walden	
	195,1	Philip u. Courtman		
	197	W. O. B.		
Nitromethan	110,7	Walden		
	113,8	Philip u. Courtman		
	118,6	0,5		
	119,8	0,45		
	120	0,33		
	119,4	W. O. B.		
Propionitril	160	Walden		
	158,7	0,5		
	160	W. O. B.		
Benzaldehyd	40	0,45		
	42,5	0,33		
	40,2	W. O. B.		
Nitrobenzol	36,7	0,45		
	37,3	W. O. B.		

Salz	Lösungsmittel		Bemerkung	
N(C ₃ H ₇) ₄ J	Benzonitril	49,5	0,45	
		52,2	0,33	
		49,4	W. O. B.	
	Epichlorhydrin	57,4	0,45	
		66,8	0,33	
		59	0,33	
"	Nitromethan	57,4	W. O. B.	
		112,5	W. O. B.	
"	Propionitril	147	0,45	
		150—165	0,33	
	Nitrobenzol	147	W. O. B.	
		34,5	0,45	
N(C ₄ H ₉) ₄ J	Nitrobenzol	35	0,33	
		34,3	W. O. B.	
		38,5	0,5	
	"	"	38,9	0,45
			40	0,33
			38,8	W. O. B.
N(C ₅ H ₁₁) ₄ J	Zyanessigsäureäthylester	21,6	0,45	
		22,7	0,33	
		22,3	W. O. B.	
N(CH ₃) ₄ NO ₃	Nitromethan	119	0,45	
		125	0,33	
		119,2	W. O. B.	

Literatur zu Kohlrauschs Gesetze.

- Zanninovich Tessarin, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 254, 1896.
Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 183, 1905.
Dutoit u. Leverrier, Journ. Phys. Chem. **3**, 547, 628, 1905.
Dutoit u. Ottiker, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 643, 1906.
Dutoit u. Nicollier, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 643, 1906.
Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 607, 1907.
H. C. Jones u. Veazey, Zeitschr. f. phys. Chem. **62**, 55, 1908.
B. B. Turner, Amer. Chem. Journ. **40**, 558, 1908.
Szerkov, Journ. russ. phys. chem. Ges. **41**, II, 6, 1909.
Derselbe, Zeitschr. f. phys. Chem. **73**, 566, 1910.
Philip u. Courtman, Journ. Chem. Soc. **97**, 1268, 1910.
Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **78**, 275, 1911.
Derselbe, Bull. Ac. St. Petersburg 1913, 435.
Fischler, Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 127, 1913.
H. C. Jones, Putnam u. Daris, Journ. Frankl. Inst. 1915, 567.
Lifschitz u. Beck, Helv. Chim. Acta II. 133, 1919.
Mc Bain u. Coleman, C 1920, III, 370.

Aus den ziemlich bedeutenden Unterschieden der Zahlen sieht man, mit welcher Unsicherheit die Bestimmung des Grenzwertes noch immer behaftet ist. Zahlenangaben, wo ein Name beigegefügt ist, sind Werte, welche durch Extrapolation der experimentell gewonnenen Leitfähigkeitskurven erhalten würden. Es bedeutet:

$$\begin{aligned} 0,33 &= \text{die Regel } c^{\frac{1}{3}} \\ 0,45 &= \text{„ „ } c^{0,45} \\ 0,5 &= \text{„ „ } c^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

W.O.B. = Walden-Ostwald-Berdigsche Regel.

c) Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissoziation der Elektrolyte führt schon bei wäßrigen Lösungen nicht immer zu befriedigenden Ergebnissen (starke Elektrolyte). Es ist daher in nicht-wäßrigen Lösungen noch weniger eine Uebereinstimmung mit der theoretischen Forderung, daß das Verhältnis des dissoziierten Anteils α zum nichtdissoziierten Anteil $(1-\alpha)$, bei jeder Konzentration c konstant bleibt: $\frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha} = \text{konst.}$ zu erwarten. Dies trifft natürlich für alle

Lösungen zu, welche einen abnormalen Gang der molekularen Leitfähigkeit bei der Verdünnung aufweisen. Nach Völlmer steigt in CH_3OH die Konstante bei zunehmender Verdünnung, nach Wölfer fällt sie in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Zu entsprechenden Ergebnissen gelangt auch Cattaneo¹⁾ in methyl-, äthyl- und amyalkoholischen Lösungen. Ebenso Carrara²⁾, welcher das Salz $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ}$ in Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Amyalkohol gelöst untersuchte. Auch in Aethylalkohol-Wasser-Gemischen versagt das Verdünnungsgesetz. Es ist aber bemerkenswert, daß im Gebiete der nichtwäßrigen Lösungen doch auch zahlreiche Fälle bekannt sind, die vorzüglich mit der theoretischen Forderung übereinstimmen.

So finden Schlesinger und Reed³⁾, daß Alkali-Formiate in wasserfreier Ameisensäure sehr stark ionisiert sind und dabei dem Massenwirkungsgesetze gehorchen.

¹⁾ Gazz. chim. ital. **15**, 510, 1894 und Wied. Beibl. **20**, 209, 1896.

²⁾ Gazz. Chim. **24**, II, 512, 1894.

³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1921 (1919).

Das Salz $(C_2H_5)_4NJ$ gehorcht ebenfalls in einer großen Anzahl der verschiedensten Lösungsmittel annähernd dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz. Walden¹⁾ bemerkt aber selbst, daß dieses Salz eine bisher einzig dastehende Ausnahme bildet.

d) Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit.

Die Leitfähigkeit hängt bekanntlich von der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und dem Dissoziationsgrad ab. Erstere nimmt bei Erhöhung der Temperatur zu. Der Dissoziationsgrad hängt wie später (S. 285) gezeigt wird, von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ab.

Die Dielektrizitätskonstante nimmt aber mit steigender Temperatur ziemlich rasch ab (S. 251) und damit auch der Dissoziationsgrad. Es wird dies also schließlich der entscheidende Einfluß sein, und es ist zu erwarten, daß die Leitfähigkeitstemperaturkurve ein Maximum durchläuft, welches umso höher liegt, je höhere Werte die kritischen Daten der betreffenden Lösungsmittel besitzen.

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in nichtwäßrigen Lösungen sind für den gewöhnlichen Temperaturbereich ebenso wie in wäßrigen Lösungen fast immer positiv. Nach Walden²⁾ nimmt die Leitfähigkeit sämtlicher untersuchter Lösungen bei Erniedrigung der Temperatur ab. Beim Gefrierpunkt ergibt sich keine Unstetigkeit im Verlauf der Leitfähigkeitstemperaturkurve; sie nähert sich asymptotisch dem Wert 0.

Nach Eversheim³⁾ nimmt die Leitfähigkeit aller Lösungen bei Erhöhung der Temperatur erst zu, erreicht bei hohen Temperaturen ein Maximum und fällt dann gegen 0 ab, was schon vor dem kritischen Punkt eintritt.

Die Temperaturkoeffizienten zwischen 0 und 25° hat Walden⁴⁾ für Tetraäthylammoniumjodid in 33 verschiedenen organischen Lösungen bestimmt und die Beziehung gefunden, daß der Temperaturkoeffizient c und die Grenzleitfähigkeit Λ_∞ umgekehrt proportional sind: $\Lambda_\infty \cdot c = \text{konstant}$. Lösungen, die schwach dissoziiert sind, haben also einen großen, solche die stark dissoziiert sind, einen kleinen Temperatur-

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **94**, 266, 1920.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. **73**, 257, 1910.

3) Ann. d. Phys. (4) **8**, 539, 1902.

4) Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 227, 1906.

koeffizienten. Diese Beziehung erlaubt die Grenzleitfähigkeit aus dem Temperaturkoeffizienten annähernd zu berechnen.

Literatur über die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit.

- Cattaneo, Beibl. z. Ann. d. Phys. **17**, 1085, 1893.
 Völlmer, Wied. Ann. **52**, 347, 1894.
 Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 466, 1899.
 Legrand, These Paris 1900 (in flüss. Ammoniak).
 Franklin u. Kraus, Amer. Chem. Journ. **24**, 83, 1900 (in flüss. Ammoniak).
 Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 583, 1901.
 Hardt, Diss. Erlangen 1901.
 Carrara u. Levi, Gazz. chim. ital. **32**, II, 36, 1902.
 Cofetti, Gazz. chim. ital. **33**, I, 53, 1903.
 C. A. Kraus, Phys. Rev. **18**, 40, 1904; **18**, 89, 1904 (Methylalkoholische Lösung in der Nähe ihrer kritischen Temperatur).
 Basset, Amer. Chem. Journ. **32**, 409, 1904.
 Rouiller, Amer. Chem. Journ. **36**, 427, 1906.
 Rimbach u. Weitzel, Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 279, 1912.

4. Ionenbeweglichkeit und Ueberführungszahlen.

Aus der Tatsache, daß Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln gleiche Leitfähigkeit bei ganz verschiedenem Dissoziationsgrad aufweisen können, geht hervor, daß außer dem Dissoziationsgrad auch noch ein anderer Faktor die Leitfähigkeit mitbestimmen muß, nämlich die Größe der Ionenbeweglichkeit, die abhängig von der inneren Reibung des Lösungsmittels ist. Völlmer¹⁾ hat bemerkt, daß der Temperaturkoeffizient der inneren Reibung der Lösungsmittel Methyl- und Aethylalkohol praktisch gleich ist dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit der Lösungen von Lithiumchlorid in diesen Lösungsmitteln. In Aethyl- und Propylalkohol (Schlamp)²⁾ sind die Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit umgekehrt proportional der inneren Reibung der reinen Lösungsmittel. Dieses Parallelgehen der Leitfähigkeit mit der Fluidität der reinen Lösungsmittel ist überraschend, da ja die Reibung der Ionen an der Flüssigkeit von vorneherein ganz andere Werte ergeben müßte, als die Reibung der Flüssigkeitsteilchen untereinander. Darauf wird auf S. 297 zurückgekommen werden. Die Beobachtungen über die Proportionalität von innerer

¹⁾ Wied. Ann. **52**, 347, 1894.

²⁾ Compt. rend. **144**, 902, 1907.

Reibung und Leitfähigkeit haben Dutoit und Friederich¹⁾, Jones und Carrol²⁾, Walden³⁾ u. a. bestätigt und erweitert.

Bezeichnet man die Grenzleitfähigkeit mit Λ_{∞} , die innere Reibung des zugehörigen reinen Lösungsmittels mit η , so besteht für Lösungen ein und desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln die Gleichung:

$$\Lambda'_{\infty} : \Lambda''_{\infty} : \Lambda'''_{\infty} \dots = \eta_1 : \eta_2 : \eta_3 \dots \quad \text{oder} \quad \Lambda_{\infty} \cdot \eta = \text{konst.},$$

wobei die Konstante für jedes Salz andere Werte annimmt.

Theoretisch wurde diese Beziehung von Pellat⁴⁾ und Hartley⁵⁾ abgeleitet; ebenso ergibt sie sich aus der Einsteinschen⁶⁾ Theorie suspendierter Teilchen, sobald man diese auf Ionen anwendet.

Nach dieser Theorie ist die absolute Ionenbeweglichkeit

$$U = \frac{K}{N \cdot 6\pi \cdot \eta \cdot \rho},$$

worin K die auf das Teilchen wirkende Kraft, N die Anzahl der Moleküle pro Mol im Lösungsmittel, η den Reibungskoeffizienten des Lösungsmittels und ρ den Radius des Teilchens bedeuten. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Beziehung ist, daß das Teilchen (Ion) groß gegen die Lösungsmoleküle ist, was bei komplexen und organischen Ionen zutrifft.

Setzt man für die absolute Beweglichkeit U die elektrolytische u, welche Größen in der Beziehung $u = U \cdot 96540$ stehen, und schafft das η auf die linke Seite, so erhält man:

$$u \cdot \eta = \frac{K \cdot 96540}{N \cdot 6\pi \cdot \rho} = \text{konst. } c$$

für alle Lösungsmittel.

Bedeutet u die elektrolytische Beweglichkeit für das Kation, so kann man für das Anion mit der Beweglichkeit v dieselbe Ueberlegung anstellen und erhält, wenn ρ' den Radius des Anions bedeutet:

$$v \cdot \eta = \frac{K \cdot 96540}{N \cdot 6\pi \cdot \rho'} = \text{konst. } c' \quad \text{oder} \quad (u + v) \cdot \eta = \Lambda_{\infty} \cdot \eta = \text{konst. } c,$$

eben die Beziehung, die früher auf dem Wege des Versuchs gefunden wurde.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 284, 1894.

²⁾ Bull. Soc. Chim. (3) **19**, 321, 1898.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 207, 1906; **78**, 257, 1912.

⁴⁾ Compt. rend. **144**, 902, 1907.

⁵⁾ Journ. Soc. Chim. **93**, 555, 1908.

⁶⁾ Ann. d. Phys. **17**, 549, 1905.

In der folgenden Tabelle sind einige Zahlenwerte für das Produkt $\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$ verzeichnet.

Mittelwerte aus Lösungen in Azeton, Azetonitril, Propionitril, Methylalkohol, Methylrhodanid, Zyanessigsäureäthylester, Epichlorhydrin, Benzylcyanid u. a.:

	$\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$
$N(C_2H_5)_4J$	0,700
$N(C_3H_7)_4J$	0,624
NaJ 0 bis 50°	0,567
KJ 0 bis 25°	0,650
$N(CH_3)_4J$ 25°	0,745
$N(CH_3)_4NO_3$ 25°	0,762
$N(CH_3)_4CNS$ 25°	0,765
$N(C_5H_{11})_4J$ 25°	0,557
$C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot N(C_5H_{11})$ 25°	0,509
pikrinsaures Piperidin	0,632
In Lösungsmittelgemischen:	
$N(C_2H_5)_4J$	0,700
$N(C_3H_7)_4J$	0,624
KJ	0,66
NaJ	0,567
LiNO ₃	0,5
LiBr	0,5
HCl	1,04
$\frac{1}{2}CoCl_2$	0,468

Eine unmittelbare Folge des Kohlrauschschen Additivgesetzes, nach welchem sich die molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung aus der Summe der beiden Ionenleitfähigkeiten zusammensetzt ($\Lambda_{\infty} = u + v$), ist, daß auch für das Produkt aus Ionenbeweglichkeit und innerer Reibung dieselbe Gesetzmäßigkeit gelten muß:

$$u \cdot \eta_{\infty} = k, \quad v \cdot \eta_{\infty} = k_2$$

Die Ermittlung dieser Werte erfolgt indirekt durch Berechnung der Verhältnisse der Grenzleitfähigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln vom Wasser ausgehend, bei welchem u und v aus den Ueberführungsmessungen bekannt sind:

$$\frac{\Lambda_{\infty} \text{ Wasser}}{\Lambda_{\infty} \text{ Methylalkohol}} = 1,11 \quad \frac{\Lambda_{\infty} \text{ Methylalkohol}}{\Lambda_{\infty} \text{ Aethylalkohol}} = 2,11 \quad \text{usw.}$$

Die folgende Tabelle enthält einige so berechnete Werte von k für das Produkt (in Methyl-, Aethylalkohol, Azetonitril, Azeton) $\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$ bzw. $\nu_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$:

Kationen	k
Ag ⁺	0,273
K ⁺	0,322
N(CH ₃) ⁺	0,355
Na ⁺	0,227
H ⁺	0,720
Anionen	
J'	0,330
Cl'	0,321
NO ₃ '	0,311

Da die Ueberführungszahl für das Kation $n = \frac{u}{u+v}$ ist, folgt

aus dem vorhergehenden: $n = \frac{\eta \cdot c}{\eta \cdot C} = \frac{c}{C} = \text{konst.}$ Es ist also die

Ueberführungszahl unabhängig vom Lösungsmittel und von der Temperatur. Diese Forderungen sind durch die Erfahrungen gut bestätigt worden und zwar fanden Carrara¹⁾, Schlundt²⁾, Sachanov³⁾ und Walden⁴⁾, auf Grund ihrer Messungen, daß die Ueberführungszahl eines und desselben Ions mit zunehmender Verdünnung demselben Wert zustrebt, unabhängig vom Lösungsmittel. Ausnahmen von dieser Regel sind besonders dann zu erwarten, wenn der Radius der Flüssigkeitsmoleküle nicht mehr gegen den der Ionen verschwindet, also bei hochassozierten Flüssigkeiten, da in diesem Falle das Stokes-Einsteinsche Gesetz nicht mehr anwendbar ist.

Die ersten Bestimmungen von Ueberführungszahlen in nichtwäßrigen Lösungen stammen von Hittorf⁵⁾ an ZnJ₂, ZnCl₂, CdJ₂ in Aethylalkohol und CdJ₂ in Amylalkohol und ergaben bedeutende Unterschiede gegenüber den gleich konzentrierten wäßrigen Lösungen.

¹⁾ Gazz. chim. ital. **33**, 241, 1903.

²⁾ Journ. of Phys. Chem. **6**, 159, 1902.

³⁾ Journ. of Phys. Chem. **21**, 169, 1917.

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **113**, 113, 1920.

⁵⁾ Ostwalds Klassiker **23**, 105; Popp. Ann. **106**, 551, 1859.

Diese Unterschiede führt Campetti¹⁾ auf die verschiedene Ionenbeweglichkeit in diesen Lösungsmitteln zurück.

Cattaneo²⁾ fand, daß die Ueberführungszahlen sonst für verschiedene Lösungsmittel praktisch übereinstimmen:

Cl ⁻ Ion(HCl) gelöst in:	H ₂ O,	CH ₃ OH,	C ₂ H ₅ OH,	Amylalk.	Glyzerin,
	0,224;	0,236;	0,205;	0,24;	0,237;
	C ₂ H ₅ OH + CHCl ₃ ,	(C ₂ H ₅) ₂ O + C ₂ H ₅ OH + CHCl ₃			
	0,209		0,217.		

Eine ähnliche Uebereinstimmung findet Bogdan³⁾ für KBr in Aethylalkohol-H₂O-Gemischen:

H ₂ O	25 % Alkohol	50 % Alkohol
0,496	0,502	0,501.

Da die innere Reibung eines Lösungsmittels bei zunehmender Konzentration eines gelösten Elektrolyten nicht gleich bleibt, sondern meistens zunimmt, ist bei Berechnung der molaren Leitfähigkeit in vielen Fällen die Anbringung einer Viskositätskorrektur⁴⁾ erforderlich: $\Delta v_{\text{kor.}} = \Delta v \cdot \eta_a$. Es bedeutet η_a das Verhältnis von innerer Reibung der Lösung η_v zur inneren Reibung des reinen Lösungsmittels η_∞ : $\eta_a = \frac{\eta_v}{\eta_\infty}$.

Auffallend groß sind die Ionenbeweglichkeiten in flüssigem Ammoniak. Die absoluten Geschwindigkeiten sind zwei- bis dreimal größer als in Wasser⁵⁾.

Abnorm große Ionenbeweglichkeiten wurden ferner in Lösungen beobachtet⁶⁾, in welchen Lösungsmittel und gelöster Stoff ein Ion gemeinsam haben. (Formiate in Ameisensäure, Azetate in Essigsäure, Alkoholate in Alkohol, Sulfate in Schwefelsäure u. a.). Die Stromleitung dürfte in diesen Lösungen aber nicht allein durch den physikalischen Vorgang der Ionenwanderung bedingt sein sondern ist wahrscheinlich durch einen chemischen Vorgang vermehrt, den man sich als ein Ueberspringen der betreffenden Ionen auf benachbarte

¹⁾ Wied. Beibl. 18, 942, 1894.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, 137, 1898.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 37, 686, 1901.

⁴⁾ Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 100, 512, 1922.

⁵⁾ Franklin u. Cady, Elektrochem. Ind. 1, 8, 1902. Frenzel, Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 477, 485, 493, 1900.

⁶⁾ Hantzsch u. Caldwell, Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 575, 1907. Dempwolff, Phys. Zeitschr. 5, 637. Tijmstras, Zeitschr. f. phys. Chem. 49, 345, 1904. Danneel, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 249.

undissoziierte Molekeln vorstellen kann, derart, daß sich dieser Vorgang bis zur Stelle der Entladung fortpflanzt.

Literatur über innere Reibung und Ionenbeweglichkeit.

- Thorpe u. Rödger, On the Relation between viscosity usw. 1895, S. 449.
 E. Dorn u. B. Völlmer, Wied. Ann. **60**, 468, 1897.
 H. Schlundt, Journ. Phys. Chem. **6**, 159, 1902 (relative Geschwindigkeit der Ionen in Pyridin und Wasser).
 Jones, Conductivity and Viscosity in mixed Solvents. Wash. 1907, S. 73.
 Jones, Bingham u. Mc Master, Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 193 u. 257, 1907 (Leitfähigkeit und innere Reibung).
 Jones u. Veazey, Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 641, 1908.
 Dieselben, Ebenda **62**, 44, 1908 (Leitfähigkeit und innere Reibung).
 L. Pissarjewsky u. L. Karp, Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 257, 1908 (Beziehung zwischen Diffusionskonst., innerer Reibung u. Leitvermögen).
 Green, Journ. Chem. Soc. **93**, 2029, 1908.
 Dutoit u. Dupertuis, Journ. Chim. Phys. **6**, 699, 1908.
 Schmidt u. Jones, Amer. Chem. Journ. **42**, 95, 1909.
 Jones u. Mahin, Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 404, 1909.
 Euler u. Ugglas, Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 500, 1909.
 Pissarjewsky u. Schapowalenko, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **42**, 905, 1910.
 A. N. Sachanov, Journ. Phys. Chem. **21**, 169, 1917.
 Howard Mc Kee Elsey, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2454, 1920 (Leitfähigkeit und Viskosität).

Literatur über Ueberführungszahlen.

- Lenz, Mem. de l'Acad. d. St. Petersburg **7**, 30, 1882 (KJ in Aethylalkohol-Wassergemischen).
 Campetti, Nuov. Chim. **35**, 225, 1894 (in Alkohol).
 Cattaneo, Nuov. Chim. (4) **6**, 140, 1897 (in Alkohol).
 Mathews, Amer. Chem. Journ. **26**, 486, 1901.
 Eisenstein, Diss. Berlin 1902.
 Schlamp, Journ. Phys. Chem. **6**, 159, 1902.
 Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 115, 1903.
 Walker u. Johnson, Journ. Chem. Soc. **87**, 1597, 1985 (in Azetamid).

5. Zusammenhänge zwischen Dissoziation und physikalisch-chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels.

Das Bestreben, den Dissoziationsvorgang der Elektrolyte dem Verständnis näher zu bringen, ist so alt wie die Dissoziationstheorie selbst. Die Auffindung der Eigenschaften des Lösungsmittels, welche dem Dissoziationsvermögen parallel gehen bzw. mit diesem in quantitativem Zusammenhange stehen, sind wohl am ehesten geeignet, diese Frage zu klären.

Am ausgesprochensten ist der Zusammenhang des Dissoziationsvermögens mit der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels, auf welchen zuerst unabhängig voneinander Nernst¹⁾ und Thomson²⁾ hingewiesen haben: Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante sind immer starke Ionisationsmittel. Da die Dielektrizitätskonstante angibt, wievielmals kleiner die Anziehungskraft entgegengesetzt elektrisch geladener Teilchen im betreffenden Lösungsmittel ist als im Vakuum, leuchtet es ein, daß die Trennung der Ionen in Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante leichter vor sich gehen wird, als in solchen mit niedriger DK.

Es wurde oft versucht, die Dissoziation in Beziehung zum Assoziationsgrad, zur Oberflächenspannung, Verdampfungswärme usw. zu bringen. Diese Eigenschaften sind aber selbst von der Dielektrizitätskonstante abhängig (S. 252). Es genügt deshalb, bloß auf die Zusammenhänge mit letzterer näher einzugehen.

Bei der Spaltung eines Elektrolyten in seine Ionen muß Arbeit gegen die elektrostatischen Anziehungskräfte geleistet werden. Es ist naheliegend anzunehmen, daß es die Wärmebewegung der Moleküle des Lösungsmittels ist, welche die Trennung verursacht.

Die Größenordnung der Kräfte, welche zwischen den Atomionen (etwa KCl) bestehen, ergibt folgende Ueberlegung³⁾: Der Radius eines Atomions sei etwa $2,10^{-8}$ cm. Die Arbeit, um die beiden einwertigen Ionen, deren Ladungen im Mittelpunkt der Atome vereinigt gedacht werden dürfen, zu trennen, ist:

$$\frac{e^2}{2r} = \frac{4,65^2}{4} \cdot 10^{-20+8} = 5 \cdot 4 \cdot 10^{-12} \text{ Erg.}$$

Die thermische Energie dreier Freiheitsgrade bei 17°C ist aber:

$$\frac{3}{2} \cdot \nu T = \frac{3}{2} \cdot 1,34 \cdot 290 \cdot 10^{-16} = 5,8 \cdot 10^{-14} \text{ Erg.}$$

Das Mittel der thermischen Stöße im Lösungsmittel ist also weit davon entfernt, die Trennungsarbeit leisten zu können.

Befindet sich aber das Molekül in einem Lösungsmittel, etwa in Wasser, so wird entsprechend seiner Dielektrizitätskonstanten von rund 80 die Trennungsarbeit nur $\frac{1}{80}$ der früheren, nämlich: $6,8 \cdot 10^{-14}$ Erg. betragen, eine Arbeitsgröße, die ziemlich gut mit der Größenordnung der mittleren thermischen Energie übereinstimmt.

¹⁾ Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 521, 1894.

²⁾ Thomson, Phil. Mag. **36**, 320, 1893.

³⁾ Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 268, 1916.

Eine quantitative Beziehung zwischen Dissoziation und Dielektrizitätskonstante hat vor längerer Zeit E. Baur¹⁾ abgeleitet. Nimmt man an, daß die Ionen bei der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln nur elektrostatischen Kräften folgen, so müssen sie, damit Gleichgewicht herrscht, sich so verteilen, daß ihre linearen Entfernungen ($\sqrt[3]{c}$), sich so verhalten wie die zugehörigen Dielektrizitätskonstanten ϵ der Lösungsmittel:

$$\sqrt[3]{\frac{c_1}{c_2}} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \quad \text{oder:} \quad \frac{c_1}{c_2} = \frac{\epsilon_1^3}{\epsilon_2^3}$$

Auch Malmström²⁾ spricht in seinem „Versuch einer Theorie der elektrolytischen Dissoziation“, die Ansicht aus, daß sich die Ionen in zwei Lösungsmitteln proportional den 3. Potenzen der Dielektrizitätskonstanten verteilen müssen.

Zu demselben Ergebnisse kommt Krüger³⁾ auf einem gänzlich anderen Weg. Er geht von der Tatsache aus, daß in Flüssigkeiten mit hoher Dielektrizitätskonstante eine hohe innere Strahlungsdichte besteht, und zwar handelt es sich hierbei um langwellige Wärmestrahlung, sogenannte schwarze Strahlung. Es ist bekannt, daß die Strahlungsdichte E eines Mediums proportional ist dem Quadrate des Brechungsindex n , und dieser ist nach Maxwell wiederum proportional der 3. Potenz der Dielektrizitätskonstante:

$$E = n^2, \quad n = \epsilon^{\frac{1}{3}}$$

Soweit die Maxwellsche Beziehung gilt, ist also die Strahlungsdichte proportional der 1,5ten Potenz der Dielektrizitätskonstante: $E = K \cdot \epsilon^{1,5}$. Es wird somit in Stoffen mit hoher Dielektrizitätskonstante, wie z. B. in Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Strahlungsdichte herrschen, die sonst nur unter Anwendung sehr hoher Temperaturen zu erreichen wäre. Die Ursache der hohen Strahlungsdichte in diesen Medien ist das Vorhandensein schwingungsfähiger Resonatoren, welche nichts anders sind als elektrische Dipole.

Ebenso wie die kurzwellige ultraviolette Strahlung eine Abspaltung von Elektronen aus neutralen Atomen bewirkt, was längst als Gasionisation und lichtelektrische Wirkung bekannt ist, so sollte nach Krüger durch die langwellige Strahlung im Lösungsmittel eine Abspaltung von ganzen Ionen, also Dissoziation erfolgen.

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 936, 1905.

2) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 796, 1905.

3) Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 464, 1911.

Zur weiteren Durchführung dieses Gedankens werden quantentheoretische Vorstellungen benützt. Auf Grund dieser Annahme kommt Krüger mit Hilfe thermodynamischer Ueberlegungen zu einem quantitativen Zusammenhang zwischen DK und Dissoziation. Der Gedankengang ist kurz folgender:

In zwei aneinandergrenzenden Flüssigkeiten verschiedener DK sei in jedem ein Mol eines binären Salzes gelöst, dessen Dissoziationskonstante im Lösungsmittel 1 k_1 und im Lösungsmittel 2 k_2 ist. Mit Hilfe eines Kreisprozesses, bei dem durch osmotische Ueberführung des gelösten Körpers, entsprechend der verschiedenen Dissoziation in den beiden Medien, Strahlung absorbiert bzw. wieder abgegeben wird, kann die osmotische und die Strahlungsarbeit berechnet werden:

$$A_{\text{osmotisch}} = RT \ln \frac{k_1}{k_2}$$

$$A_{\text{Strahlung}} = RT \ln \frac{\epsilon_1^3}{\epsilon_2^3}$$

Da nach den Voraussetzungen Krügers das Dissoziationsgleichgewicht durch Gleichheit der osmotischen und Strahlungsarbeit gegeben ist, erhält man:

$$RT \ln \frac{k_1}{k_2} = RT \ln \frac{\epsilon_1^3}{\epsilon_2^3} \quad \text{oder} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{\epsilon_1^3}{\epsilon_2^3}$$

Nimmt man das Massenwirkungsgesetz als giltig an, so ist:

$$k_1 = \frac{\alpha_1^2 \cdot c_1}{1 - \alpha_1} \quad \text{und} \quad k_2 = \frac{\alpha_2^2 \cdot c_2}{1 - \alpha_2}$$

In die vorige Gleichung eingesetzt liefert:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\alpha_1^2 \cdot c_1}{1 - \alpha_1} \cdot \frac{1 - \alpha_2}{\alpha_2^2 \cdot c_2} = \frac{\epsilon_1^3}{\epsilon_2^3}$$

Wählt man die Konzentration des Salzes in beiden Medien so, daß der Dissoziationsgrad $\alpha_1 = \alpha_2$ ist, so geht die Gleichung über in

$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\epsilon_1^3}{\epsilon_2^3}$ oder da c der reziproke Wert der Verdünnung v ist:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\epsilon_1^3}{\epsilon_2^3} \quad \text{oder} \quad \epsilon \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.}$$

Auch J. von Laar¹⁾ hat dieselbe Beziehung abgeleitet. Es ist sehr bemerkenswert, daß Walden²⁾ bereits 1906 auf experimentellem

¹⁾ J. J. van Laar, Lehrb. d. theoret. Chem. S. 176, Leipzig 1907.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 54, 228, 1906.

Wege dasselbe gefunden hat. Er verglich Lösungen seines „Normal-salzes“ $(C_2H_5)_4NJ$ in verschiedenen Lösungsmitteln, welche derart hergestellt waren, daß sie denselben Dissoziationsgrad hatten. Dann verhalten sich die Verdünnungen annähernd wie die 3. Potenzen der DK der betreffenden Lösungsmittel:

$$v_1 : v_2 : v_3 \dots = \epsilon_1^3 : \epsilon_2^3 : \epsilon_3^3 \dots \text{ oder } \epsilon \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.}$$

Da $\frac{1}{v} = c$ ist, so kann man schreiben: $\frac{\epsilon}{\sqrt[3]{c}} = \text{konst.}$, worin $\sqrt[3]{c}$ die Bedeutung der linearen Konzentration oder der Entfernung der Moleküle hat.

Dieselbe Beziehung fand Walden¹⁾ für die Salze $(C_3H_7)_4NJ$ und $(CH_3)_4NJ$. Diese Ergebnisse hat er später durch umfangreiche Untersuchungen befestigt²⁾ und erweitert³⁾. Er vereinigte die gefundene Beziehung mit dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz und kam so zu einem funktionellen Zusammenhang zwischen Dissoziationskonstante K und der DK: $K = F(\epsilon)$ und zwar ist $K = k \cdot \epsilon^4$. Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich für die typischen binären Elektrolyte die der vollständigen Dissoziation ($\alpha = 1$) zugehörige Dissoziationskonstante annähernd voraus berechnen. Walden betrachtet auch die Abweichungen, welche bei zunehmender Verdünnung entgegen den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes auftreten und findet, daß in einem gegebenen Lösungsmittel die Dissoziationskonstanten bei verschiedenen Verdünnungen K und K' proportional sind den dieser Verdünnung zugehörigen undissoziierten Anteilen:

$$K : K' = (1-\alpha) : (1-\alpha') \quad \text{oder} \quad \frac{K}{1-\alpha} = \text{konst.} = K_1$$

Auf verschiedene Lösungsmittel angewendet folgt:

$$\frac{\epsilon}{K_1} = \text{konst.}$$

¹⁾ Bull. Soc. d. Sc. St. Petersburg 1913, S. 443.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 55, 707, 1906.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 94, 263, 1920.

⁴⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 27, 34, 1921.

6. Zusammenhang der Dissoziation, Löslichkeit und Reaktionsfähigkeit mit der Dielektrizitätskonstante.

Der Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Löslichkeit ist schon im II. Teil erwähnt worden.

Wie innig Löslichkeit, Dissoziation und Dielektrizitätskonstante miteinander verbunden sind, zeigte wiederum Walden¹⁾, der durch Löslichkeitsbestimmungen an seinem Normalelektrolyten zu dem Ergebnis kommt, daß gesättigte Lösungen desselben Salzes in den verschiedensten Lösungsmitteln denselben Dissoziationsgrad haben. Wie schon früher (S. 288) gezeigt wurde, besteht für Lösungen von gleichem Dissoziationsgrad zwischen Verdünnung und DK die Beziehung: $\epsilon \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konstant}$, welche hier also für alle gesättigten Lösungen gewisser binärer Elektrolyten wie: $(C_2H_5)_4NJ$, $(C_2H_5)_4NCl$, $(CH_3)_4NJ$ und ähnlichen ungefähr gilt. Auch bezüglich der Löslichkeit hat Krüger²⁾ analoge Ueberlegungen angestellt, wie sie für die Dissoziation auf S. 287 ausgeführt wurden, und kommt ebenfalls zu dem Ergebnis, daß konzentrierte Lösungen desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln denselben Dissoziationsgrad haben müssen. Van Laar³⁾ leitet auf thermodynamischem Wege dieselben Beziehungen ab. Die Löslichkeit hängt also eng mit der Dissoziation zusammen und dürfte im Wesen auf dieselben Kräfte zurückzuführen sein. Da nach Krüger die Löslichkeit der Salze durch die innere Strahlung des Lösungsmittels bedingt ist, welche die Ionen in Resonanzschwingungen versetzt und schließlich abtrennt, so müssen die Eigenschwingungen der Ionen mit der Schwingungszahl der ultraroten Strahlung übereinstimmen. Ist das nicht der Fall, so wird das Salz schwer löslich sein. Eine Prüfung dieser Vorhersage steht noch aus.

Bereits van t'Hoff⁴⁾ bemerkte, daß die Reaktionsgeschwindigkeit weitgehend vom Lösungsmittel beeinflusst wird, in welchem sie sich abspielt. Aus einer Reihe von Arbeiten⁵⁾ geht hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante im allgemeinen größer ist als in solchen mit niederer.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 55, 683, 1906.

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 463, 1911.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 568; 59, 212, 1907.

⁴⁾ van t'Hoff, Vorlesungen I, 216, 1898.

⁵⁾ Siehe Literaturzusammenstellung am Ende dieses Abschnitts.

Bemerkenswert ist, daß auch aufgelöste Neutralsalze die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößern (S. 304).

Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das größere Dissoziationsvermögen der Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante verursacht wird, denn um den Ablauf einer Reaktion zu ermöglichen, scheint es unumgänglich notwendig zu sein, daß wenigstens Spuren der reagierenden Körper dissoziiert sind.

Auch auf die Verteilung der tautomeren und isomeren Körper hat, wie Brühl¹⁾ und Brunner²⁾ gezeigt haben, das Lösungsmittel einen bedeutenden Einfluß.

Literatur über den Zusammenhang zwischen Dissoziationsvermögen und den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels.

- J. Timmermann, Bull. de la Soc. Chim. de Belgique **20**, 96, 1865 (dissoziierende Kraft und chemische Struktur).
- Ciamician, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 403, 1890 (dissoziierende Kraft u. chem. Konst.).
- Cataneo, Rend. Ac. Linc. (5) **4**, II, 63 u. 73, 1895 (dissoziierende Kraft u. chem. Konst.).
- Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 514, 1895 (Konst. d. Wassers u. Ursache seiner dissoziierenden Kraft).
- Crompton, Journ. Chem. Soc. **71**, 925, 1897 (Proportionalität zwischen Assoziationsgrad und chemischer Konst.).
- Dutoit u. Aston, Compt. rend. **125**, 240, 1897 (Zusammenhang zwischen Polymerie und dissoziierender Kraft).
- Dutoit u. Friedrich, Bull. de Soc. Chim. de Paris (3) **19**, 321, 1898.
- Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 319, 1898; **30**, 42, 1899 (Zusammenhang zwischen dissoziierender Kraft und Schmelzwärme, Verdampfungswärme und spez. Wärme der Lösungsmittel).
- L. Kahlenberg u. A. F. Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 12, 1899 (Dissoziationsvermögen und Dielektrizitätskonstante).
- H. M. Goodwin u. M. de Kay Thompson jun., Phys. Rev. **8**, 38, 1899 (Dissoziationsvermögen und Dielektrizitätskonstante des flüssigen Ammoniaks).
- Euler, Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 619, 1899 (dissoziierende Kraft und Dielektrizitätskonstante und molekulare Beschaffenheit der Lösungsmittel).
- Walden u. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 563, 1902 (Oberflächenspannung und dissoziierende Kraft).

¹⁾ Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 1, 1899; **34**, 31, 1900.

²⁾ Brunner u. Vorbrodt, Bull. d. Sc. d. Cracovie, Feber 1909.
Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. XXVII. 20

- M. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 217, 1902 (dissoziierende Kraft des flüssigen Zyans und der flüssigen Blausäure).
 B. Dutoit, Journ. de Chim. Phys. **1**, 358, 1903 (Polymerisation der Lösungsmittel und Dissoziationsvermögen).
 Winther, Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 701, 1907 (dissoziierende Kraft u. Binnendruck).
 Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 385, 1907 (Lichtbrechung u. Dissoziation).
 Creighton, Journ. Franklin Inst. **187**, 313, 1919 (Dissoziation u. phys. Eigenschaften).

Literatur über den Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen.

- Menschutkin, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 41, 1890.
 Cundal, Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 640, 1892.
 Carrara, Rend. Acc. Linc. **2**, 407, 1893; **3**, 115, 1894.
 Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 531, 1894.
 Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2256, 1896.
 Wislicenus, Liebigs Ann. **291**, 176, 1896.
 Cubdal, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 174, 1896.
 Knorr, Liebigs Ann. **206**, 332, 1899.
 Wislicenus, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2837, 1899.
 Stobbe, Liebigs Ann. **326**, 359, 1903.
 Dimroth, Liebigs Ann. **335**, 1, 1904; **338**, 143, 1904.
 Goldschmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 701, 1906.
 Stobbe, Liebigs Ann. **352**, 132, 1907.
 Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 754, 1907.
 Michael, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1080, 1908.
 Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **81**, 56, 1912.

IV. Teil.

Ursachen für die Abweichungen der nichtwäßrigen Lösungen vom normalen Verhalten.

1. Allgemeines.

Die eingangs erwähnten Abweichungen von den grundlegenden Forderungen der Dissoziationstheorie (S. 267) bleiben natürlich noch immer ungeklärt trotz der Gesetzmäßigkeiten, welche für bestimmte, besonders geeignete Salze im vorigen Abschnitt besprochen wurden und welche die Gültigkeit der in wäßrigen Lösungen bekannten Gesetze auch für nichtwäßrige Lösungen beweisen.

Es war notwendig, tiefer in den Molekularzustand der Lösung

bzw. in das Wesen der Dissoziation einzudringen, um sich Vorstellungen bilden zu können, welche auch das abnorme Verhalten in wäßrigen Lösungsmitteln verständlich machen. Es gibt nun sechs Möglichkeiten, welche bei nichtwäßrigen Lösungen in Rechnung zu stellen sind, nämlich:

1. Elektrolytische Dissoziation.
2. Solvolytische Spaltung des Gelösten.
3. Assoziation von Gelöstem und Lösungsmittel.
4. Assoziation der gelösten Moleküle untereinander.
5. Veränderung der DK durch Auflösung von Elektrolyten bei zunehmender Konzentration.
6. Dissoziation der in Punkt 3 gebildeten Additionsprodukte bzw. der nach Punkt 4 gebildeten Komplexe.

Im folgenden sollen diese Punkte eingehend besprochen werden. Die reine elektrolytische Dissoziation, wie sie Walden an seinen Normalelektrolyten in vielen Lösungsmitteln feststellen konnte, wurde bereits im III. Teil behandelt; es kommt demnach Punkt 2 zur Behandlung.

2. Solvolytische Spaltung des gelösten Körpers.

Bei vielen Lösungsmitteln kann, ähnlich wie in Wasser Hydrolyse, Solvolyse¹⁾ eintreten; darunter versteht man die Spaltung des Salzes unter Anlagerung der Ionen des Lösungsmittels. Die Folge davon ist, daß bei ebullioskopischen oder kryoskopischen Bestimmungen des Dissoziationsgrades viel zu hohe Werte vorgetäuscht werden, da die Molekülzahl durch die solvolytische Spaltung erhöht wird.

Auch die zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit z. B. des in CH_3OH gelösten FeCl_3 ²⁾, muß auf zeitlich fortschreitende Solvolyse (hier Alkolyse) zurückgeführt werden. Ähnliches wurde von Hartung³⁾ an Lösungen schwacher Säuren in Phenol beobachtet, welche kryoskopisch abnorm hohe Dissoziation vortäuschen, was ebenfalls durch Solvolyse erklärbar ist. Die Spaltung kann in Alkohol sogar größer sein als in Wasser; das schwache Salz Anilinzetat z. B. ist nach Hägglund⁴⁾ in Aethylalkohol fast doppelt so stark solvolytisch gespalten als in Wasser.

¹⁾ Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **94**, 295, 1920.

²⁾ Jones u. Lindsey, Amer. Chem. Journ. **28**, 329, 1902.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 87, 1911.

⁴⁾ Journ. Chim. Phys. **10**, 228, 1912.

Solvolytische Spaltung in Aldehyden hat Walden¹⁾ bei Leitfähigkeitsmessungen von KJ und RbJ beobachtet, indem auffallende Aenderungen der Leitfähigkeit mit der Zeit und bei Verdünnung eintreten. Auch in den äußerst schwach dissoziierenden Lösungsmitteln wie Benzol, Naphthalin, Zyklohexan, Schwefelkohlenstoff, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist Solvolyse nachweisbar²⁾, und zwar ist sie gerade bei den am schwächsten dissoziierenden Medien besonders stark hervortretend. Die Ursache der Solvolyse dürfte weniger in der Beschaffenheit der Lösungsmittel als in der chemischen Wechselwirkung von Gelöstem mit dem Lösungsmittel liegen.

Die Solvolyse ist eine über alle Lösungsmittel sich erstreckende Tatsache, welche beim organisch-präparativen Arbeiten mit Lösungen salzartiger Verbindungen in Aether, Alkohol, Benzol usw. mehr beachtet werden sollte.

In Lösungen, welche solvolytisch gespalten sind, ist die Moleküllzahl erhöht. So können auch osmotische Messungen einen zu hohen Dissoziationsgrad vortäuschen. Die Leitfähigkeit kann zu- oder abnehmen, je nachdem die Spaltungsprodukte gute oder schlechte Elektrolyte sind.

Die solvolytische Spaltung nimmt bei zunehmender Verdünnung entsprechend dem Massenwirkungsgesetz zu.

Literatur über Solvolyse.

- Behrend, Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 405, 1892.
Anschütz u. Ghira, Gazz. chim. ital. **23**, I, 341, 1893.
Behrend, Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 183, 1894.
Wislicenus, Ann. d. Chem. **291**, 212, 1896.
Bruni, Gazz. chim. **28**, II, 77, 1898.
Ley, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 193, 1899.
Wislicenus, Berl. Ber. **31**, 3151, 1899.
J. Koppel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **28**, 467, 1901.
Walden, Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, 387, 1902.
Rabe, Berl. Ber. **35**, 3947, 1902.
Wislicenus u. Stoeber, Berl. Ber. **35**, 539, 1902.
Wedekind, Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 242, 1903.
Bruni u. Manuelli, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 554, 1905.
Dempwolff, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 125, 1905.
Walden u. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 332, 1906.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 144, 1905.

²⁾ Walden, Bull. Accad. Sc. St. Petersburg, 1914 u. 1915.

- A. Haller, Compt. rend. **143**, 657, 1906; **144**, 462, 1907.
Acree u. Reid, Amer. Chem. Journ. **41**, 483, 1909.
Halban, Zeitschr. f. phys. Chem. **67**, 152, 1909.
Röhler, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 430, 1910.
Turner, Journ. Chem. Soc. **99**, 884, 1911.
Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 474, 1911.
Schlesinger u. Calvert, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1924, 1911.
Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **81**, 37, 1912.
Sneathlage, Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 225, 1913.
Friedrichs, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 244, 1913.
H. Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **99**, 154, 1921.

3. Assoziation der gelösten Moleküle (Polymerie).

Die Erscheinungen der Polymerie sind sehr verbreitet. Es ist bekannt, daß viele Stoffe unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht einfach sondern polymolekular sind. Für die reinen Lösungsmittel wurde diese Eigenschaft schon S. 252 besprochen.

Es ist eine allgemeine Eigenschaft der Elektrolyte, im ungelösten Zustande mehr oder minder polymer zu sein. Als extremes Beispiel sei auf die Salze KCl, NaNO₃ hingewiesen, welche Polymeriegrade um 50 (S. 253) aufweisen.

Walden¹⁾ hat gefunden, daß ein und dasselbe Salz in Lösungsmitteln verschiedenster Dissoziationskraft sich ganz verschieden verhält. Während es in stark dissoziierten Lösungsmitteln normal dissoziiert, nimmt es in schwachen Dissoziationsmitteln wie z. B. Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und andern die osmotischen Eigenschaften eines Kolloids an (bleibt also hoch molekular); es tritt dann bei der Siedepunktsbestimmung selbst in konzentrierten Lösungen keine Siedepunkterhöhung ein.

Das Depolymerisationsvermögen des Lösungsmittels geht parallel seinem Dissoziationsvermögen bzw. seiner Dielektrizitätskonstante, die Depolymerisation ist als Vorstufe der Dissoziation aufzufassen. Was den quantitativen Zusammenhang zwischen Polymerie des Elektrolyten und der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels betrifft, so hat Walden gezeigt, daß auch hier für die Lösungen desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln, welche so hergestellt sind, daß der Polymeriegrad aller Lösungen gleich ist, zwischen zugehöriger Verdünnung und Dielektrizitätskonstante annähernd die Beziehung: $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.}$ gilt.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **94**, 352, 1920.

Für schlecht ionisierende Medien, in denen ein Minimum der molekularen Leitfähigkeit auftritt, gilt die Beziehung:

$$x \cdot \varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.} \dots (\text{Walden})^1)$$

$x = \text{Assoziationsgrad} \left(\frac{m \text{ osmotisch}}{m \text{ theoretisch}} \right)$; $m = \text{Molekulargewicht}$.

Walden findet ferner, daß für die Verdünnung v , bei welcher das Minimum auftritt, in den verschiedenen Lösungsmitteln

$$v \text{ min} = \left(\frac{\text{konst}}{\varepsilon} \right)^3$$

ist; die Konstante schwankt für verschiedene Elektrolyte zwischen 33 und 38.

Die Erscheinungen werden durch die Möglichkeit noch verwickelter, daß die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels, die nicht ausreicht, einfache Ionen zu bilden, doch die Bildung komplexer Ionen aus den polymeren Molekeln verursachen kann¹⁾.

Literatur über Polymerie.

- Auwers, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 689, 1893; **15**, 33, 1894; **18**, 595, 1895; **21**, 337, 1896.
 Castoro, Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 384, 1899.
 Auwers, Zeitschr. f. phys. Chem. **32**, 39, 1900.
 Bruni u. Berti, Gazz. chim. ital. **30**, II, 151, 1900.
 H. C. Jones, Ann. Chem. Journ. **27**, 16, 1902.
 Auwers, Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 513, 1903.
 Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 281, 1906.
 Walden u. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 321, 1906.
 Nernst, Theoret. Chem. 1921, S. 539.
 Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **100**, 529, 1922.

4. Verbindung des Elektrolyten mit dem Lösungsmittel. Elektrostriktion.

a) Solvatbildung.

Ciamician²⁾ war der erste, welcher lange vor dem Auftauchen der jetzigen Vorstellungen über Ionen und Moleküle die Ionisation eines Salzes auf die Trennung von Anion und Kation durch wasseranziehende Wirkung der Ionen zurückführte, und zwar sollten sich

¹⁾ A. Sachanov, Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 20, 1922.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 404, 1890.

keine Hydrate von bestimmter Zusammensetzung bilden, sondern die Ionen sollten von Wasserstoffmolekeln allseitig umgeben sein, welche dem Anion die „Wasserstoff“-, dem Kation die „Sauerstoffseite“ zuwenden, also polarisiert sind.

Diese Vorstellung, welche im Laufe der folgenden 25 Jahre durch die aufblühende physikalische Lösungstheorie nicht durchzudringen vermochte, gelangt in den neuen Lösungs- und Dissoziations-theorien (S. 309) wieder zu ihrem Rechte.

Die Annahme von Ionenhydraten wurde zwar nie ganz fallen gelassen, doch neigte man mehr der Ansicht zu, solche bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung (entsprechend den Salzhydraten) anzunehmen.

Eine Hauptstütze für die Hydrattheorie ist die auffallende Tatsache, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen Li, Na, K, Rb, Cs in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung zunimmt, während von vorneherein das entgegengesetzte Verhalten zu erwarten wäre, nämlich eine Abnahme der Beweglichkeit mit steigendem Atomvolumen.

Diese Erscheinung wird erklärlich, wenn man sich diese Ionen hydratisiert denkt und zwar das Lithium am stärksten, das Cäsium am schwächsten.

Dies stimmt auch mit der Beobachtung überein, daß die Neigung zu sonstiger Komplexbildung ebenfalls von Lithium zum Cäsium abnimmt. Die Anzahl der gebundenen Wassermoleküle muß eine große sein, damit der Einfluß des Atomvolumens des Ions auf die Wanderungsgeschwindigkeit nicht nur aufgehoben, sondern sogar übertrifft wird.

Kohlrausch¹⁾ stellte auf Grund der Tatsache, daß die Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit und der inneren Reibung praktisch identisch oder mindestens sehr nahe verwandt sind, (S. 280) die Hypothese auf, daß die Ionen von einer Wasserhülle umgeben sind, so daß für die Ionenbeweglichkeit nicht die Reibung des Ions an den Wassermolekülen, sondern praktisch nur die Reibung von Wasser an Wasser in Betracht kommt. Für nichtwäßrige Lösungen hat diese Ansicht Walden²⁾ bestätigt. Eine ganze Reihe von Erscheinungen gestattet es, zumindestens qualitative Schlüsse bezüglich der Solvatisierung der Ionen zu ziehen. Vor allem ist zu nennen: Anomale Leitfähigkeit (Abnahme der molekularen Leitfähigkeit bei

¹⁾ Proc. R. Soc. Lond. **71**, 338, 1903.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 207, 1906.

zunehmender Verdünnung), Viskositätsmessungen, Ueberführungszahl, Oberflächenspannung, anomale elektrische Absorption, spezifische Wärme und Verteilung eines Elektrolyten zwischen zwei Lösungsmitteln¹⁾. Eine größere Anzahl von Arbeiten in den angedeuteten Richtungen, welche am Ende dieses Abschnittes zusammengestellt sind, zeugen alle für das Vorhandensein von Verbindungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper.

So sind beispielsweise Steele, Mc Intosh und Archibald²⁾ beim Studium der Halogenwasserstoffsäuren als dissoziierender Lösungsmittel, deren molekulare Leitfähigkeit anomalen Verlauf zeigt, zu dem Schlusse gekommen, daß die erhaltenen Ergebnisse dann mit der Dissoziationstheorie in Einklang zu bringen sind, wenn man die Existenz von Solvaten annimmt. Die molare Leitfähigkeit in diesen Lösungen ist dann nicht durch $\kappa \cdot v$ gegeben, sondern durch $\kappa \cdot v^n$, wo n die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle in der Verbindung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel bedeutet.

Mit Hilfe der Einsteinschen Formel³⁾ (S. 281) für die Bewegung suspendierter Teilchen in einer ruhenden Flüssigkeit hat Walden⁴⁾ die Ionendurchmesser einer Anzahl elementarer anorganischer sowie komplexer organischer Ionen in nichtwäßrigen und auch teilweise wäßrigen Lösungen berechnet und schließt aus dem Vergleich dieser und den Werten von Lorenz⁵⁾, daß die einfachen anorganischen Ionen stark solvatisiert sind, während die organischen Ionen, je größer ihr Durchmesser wird, desto weniger Lösungsmittel gebunden haben. Daraus erklärt sich der Erfolg, den Walden mit seinem Normal-elektrolyten $(C_2H_5)_4NJ$ beim Studium der nichtwäßrigen Lösungen gehabt hat. Diese Ionen sind wegen ihrer Größe nur in geringem Maße solvatisiert und zeigen deshalb die Störungen nicht, welchen die kleinen und daher stark solvatisierten elementaren Ionen unterworfen sind, welche sonst am häufigsten bei den Untersuchungen verwendet wurden.

Die Erscheinung der Bildung von Ionensolvaten scheint eine über alle Lösungsmittel verbreitete zu sein, ja nach den später (S. 309) zu entwickelnden neueren Ansichten dürfte eine Art Solvatbildung überhaupt die Voraussetzung für jede elektrolytische Dissoziation

¹⁾ N. Dhar, Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 57, 1914.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 129, 1906.

³⁾ Ann. d. Phys. **4**, 17, 549, 1905.

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **113**, 125, 1900.

⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **73**, 253, 1910.

bilden. Dadurch wird der alten Hydrattheorie Mendelejeffs und Ciamicians wieder zu ihrem Recht verholfen, ohne jedoch die Bedeutung und Fruchtbarkeit der Arrheniusschen Dissoziations-
theorie herabzusetzen.

b) Elektrostriktion.

Ein weiterer Beweis für die Anziehung zwischen Lösungsmittel und Ionen ist die Tatsache der Elektrostriktion. Darunter versteht man eine Volumveränderung des Lösungsmittels beim Auflösen eines Elektrolyten, und zwar nimmt die Zusammenziehung bei steigendem Dissoziationsgrad z. B. beim Verdünnen im Verhältnis zu. Diese Erscheinungen der Elektrostriktion haben Nernst und Drude¹⁾ in wäßrigen Lösungen durch die Anziehung der Ionen untereinander erklärt. Es kann aber nur dann zu einer Volumverkleinerung kommen, wenn diese Ionen mit Lösungsmittelmolekülen fest verbunden sind; im anderen Falle würde das Lösungsmittel ja zwischen den Ionen entweichen.

Die erste Untersuchung über die Elektrostriktion nichtwäßriger Lösungen stammt von Carrara und Levi²⁾ und betrifft Lösungen in Methyl-, Aethylalkohol und Azeton. Walden³⁾ hat seinen Normal-
elektrolyten in 15 verschiedenen Lösungsmitteln bezüglich der Elektrostriktion untersucht und ähnliche Verhältnisse wie in Wasser gefunden.

Literatur über Solvatbildung.

- Konowaloff, Wied. Ann. **49**, 733, 1893.
Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 514, 1895; **27**, 321, 1899.
Konowaloff, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **31**, 910 u. 985, 1899.
Reychler, Theor. Phys. Chim. 236, 1901.
Schlundt, Journ. Phys. Chem. **6**, 159, 1903.
Kahlenberg u. Ruhoff, Journ. Phys. Chem. **1**, 254, 1903.
Jones u. Getman, Amer. Chem. Journ. **32**, 338, 1904 (Solvate in Aethyl-
alkohol).
G. Bruni u. A. Manuelli, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 601, 1914 (Molekular-
zustand von Metallsalzen in organischen Lösungsmitteln).
J. Livingstone, R. Morgan u. C. W. Kanot, Zeitschr. f. phys. Chem. **48**,
365, 1904 (Verbindungen des Lösungsmittels mit den Ionen).
H. C. Jones, C. F. Lindsay u. C. G. Carrol, Zeitschr. f. phys. Chem. **56**,
129, 1906.

¹⁾ Nernst u. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 79, 1894.

²⁾ Gazz. chim. ital. **30**, II, 197, 1900.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 87, 1907.

- Shinn, Journ. Phys. Chem. **11**, 537, 1907.
 Archibald, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 665, 1907.
 Franklin, Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 272, 1909.
 S. W. Sêrkov, Zeitschr. f. phys. Chem. **73**, 557, 1910 (Zustand des gelösten Stoffes).
 Bergius, Zeitschr. f. phys. Chem. **72**, 338, 1910.
 H. R. Kreider u. Jones, Am. Chem. Journ. **45**, 282, 1910.
 H. C. Jones, Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 325, 1910 (Anhaltspunkte für die Existenz von Solvaten).
 Sachanow, Journ. Russ. Phys. Chem. Soc. **42**, 463, 1910; **43**, 526, 1911; **44**, 924, 1912.
 Franklin, Journ. Phys. Chem. **15**, 575, 1911.
 Hopfgartner, Monatshefte **33**, 123, 1912.
 Archibald, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 584, 1912.
 N. R. Dhar u. D. N. Bhattacharya, Zeitschr. f. anorg. Chem. **82**, 357, 1913.
 H. C. Jones, Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 552, 1914.
 N. R. Dhar, Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 57, 1914 (zusammenfassende Darstellung).
 A. Sachanow, Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 529, 1914 (Anomalie der elektrolitischen Dissoziation).
 Isgarischew, C 1916, II, 211.
 Krüger, Zeitschr. f. Elektrochem. **22**, 445, 1916.
 Kumreich, Zeitschr. f. Elektrochem. **22**, 446, 1916.
 H. Mc Kee Elsey, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2454, 1920.

5. Die Veränderung der Dielektrizitätskonstanten mit zunehmender Konzentration des Elektrolyten.

Anomalien der starken Elektrolyte.

Die durch Polymerisation und Solvatbildung möglicherweise hervorgerufenen Störungen reichen nicht annähernd aus, die zahlreichen Abweichungen der nichtwäßrigen Lösungen vom normalen Verhalten zu erklären.

Es ist wiederum das Verdienst Waldens, in diese Frage Klarheit gebracht zu haben. So augenscheinlich die Abhängigkeit, ja der anscheinend ursächliche Zusammenhang des Dissoziationsvorganges mit der Dielektrizitätskonstanten in den meisten Fällen ist, so gibt es doch einige Fälle, welche dem zu widersprechen scheinen.

Man kennt Lösungen von Salzen in Lösungsmitteln von sehr kleiner DK, welche, wenigstens wenn sie konzentriert sind, sehr gut leiten (z. B. AlBr_3 in Aethylbromid)¹).

Walden kam auf den Gedanken, die DK nicht nur des Lösungs-

¹) Plotnikov, Journ. Russ. Phys. Chem. Soc. (3) 466, 1902.

mittels, sondern auch die der Lösung zu bestimmen, was allerdings wegen der Leitfähigkeit der Lösungen auf große experimentelle Schwierigkeiten stößt.

Vorher hatten schon Cohn¹⁾ und Smale²⁾ DK von wäßrigen Salzlösungen bestimmt und gefunden, daß diese meist eine höhere DK haben als das reine Lösungsmittel. So zeigte die DK, wenn sie für Wasser gleich 1 gesetzt wird, für die bezeichneten Elektrolytlösungen folgende Werte:

Normalität	KCl	HCl	CuSO ₄
0,001 n	1,013	0,990	—
0,01 n	1,133	1,126	1,086
0,05 n	—	—	1,155

Doch wurden diese Untersuchungen wenig beachtet.

Walden³⁾ hat nun für eine größere Zahl nichtwäßriger Lösungen die DK bestimmt und findet folgendes:

1. Die Dielektrizitätskonstante eines schwach ionisierenden Lösungsmittels wächst unzweifelhaft beim Zusatz irgend eines binären Elektrolyten.

2. Das Anwachsen scheint von der Konstitution des Salzes abzuhängen.

3. Salze, die ein Anwachsen bewirken, besitzen selbst eine große Dielektrizitätskonstante.

Es sei dies an einem Beispiel gezeigt: CHCl₃ hat die DK 4,95, ist also ein sehr schwaches Ionisationsmittel. Löst man Tetraäthylammoniumchlorid darin auf, so steigt die DK mit der Konzentration des Salzes in folgender Weise:

1 Mol (C ₂ H ₅) ₄ NCl in	40	15	10	5	2	1 Liter CHCl ₃
DK =	5,0	6,4	7,05	9,3	15,9	28,8

Die gutleitenderen konzentrierten Lösungen besitzen also eine hohe Dielektrizitätskonstante, und so erklären sich alle Abweichungen von der Nernst-Thomson'schen Regel sehr befriedigend.

Aber auch der anomale Gang der molaren Leitfähigkeit in diesen Lösungen wird jetzt verständlich. Es ist klar, daß bei einer derartigen Zunahme der Dielektrizitätskonstanten mit der Konzentration auch eine entsprechende Zunahme der Dissoziation stattfinden wird.

¹⁾ Wied. Ann. 45, 375.

²⁾ Wied. Ann. 60, 625, 1897.

³⁾ Bull. d. Accad. Imp. d. Sc. d. St. Petersburg 305, 1912.

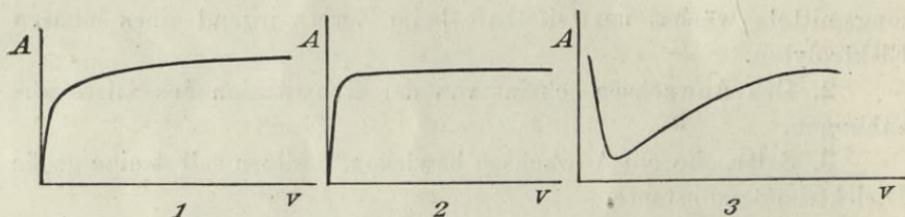
Umgekehrt wird bei zunehmender Verdünnung die DK, mithin die Dissoziation, abnehmen. Die molare Leitfähigkeit muß dann abfallen, statt einem Grenzwert zuzustreben.

Ueber die DK der Salze ist leider noch sehr wenig bekannt. Messungen der DK fester Salze sind für diesen Fall nicht maßgebend, da diese sicher viel zu niedrige Werte liefern. Es müßten Bestimmungen der DK geschmolzener Salze vorgenommen werden, denn nur der geschmolzene Zustand ist mit dem Lösungszustand vergleichbar.

Daß aber die Dielektrizitätskonstante geschmolzener Salze sehr hoch ist, vielleicht die höchsten Werte von allen Stoffen erreicht (über 100), geht aus den hohen Assoziationsfaktoren (S. 253) der geschmolzenen Salze hervor.

Der Einfluß der Dielektrizitätskonstanten der gelösten Salze auf die Dielektrizitätskonstante der Lösungen tritt bei Lösungen mit hoher DK (Wasser) im allgemeinen zurück. Doch auch im Wasser gibt es

Abb. 7.



Erscheinungen, deren Erklärung bisher große Schwierigkeiten bereitete. Es handelt sich um die Anomalie starker Elektrolyte. Diese besteht darin, daß ihre Lösungen dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze nicht gehorchen, indem bei zunehmender Konzentration des Salzes die Dissoziation nicht in dem Maße zurückgeht, wie dies nach dem Massenwirkungsgesetz der Fall sein sollte.

Es soll im folgenden gezeigt werden, daß diese Abweichungen in wäßrigen Lösungen sich nur dem Grade nach von der anomalen Leitfähigkeit vieler nichtwäßriger Lösungen unterscheiden, im Grunde also auch hier kein Unterschied besteht. In Abb. 7 sind drei Typen von Kurven der molaren Leitfähigkeit bei zunehmender Verdünnung dargestellt.

1 zeigt den normalen Verlauf der Leitfähigkeitskurve, welcher dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz entspricht und dann auftritt, wenn das Salz bei zunehmender Konzentration keinen merklichen Einfluß auf die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ausübt, das

gelöste Salz also ungefähr dieselben Dielektrizitätskonstante hat wie das Lösungsmittel. Dieser Fall ist annähernd in wäßrigen Lösungen organischer Säuren oder Basen verwirklicht, auf welche das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz auch mit größtem Erfolg angewendet werden kann.

Dasselbe gilt für Lösungen solcher Elektrolyte in anderen Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante.

2 stellt den Verlauf einer Leitfähigkeitskurve eines starken Elektrolyten in Wasser oder auch in vielen nichtwäßrigen Lösungsmitteln dar.

Die molare Leitfähigkeit strebt wohl einem Grenzwerte zu, doch entspricht der Verlauf der Kurve nicht dem Massenwirkungsgesetze, doch nur scheinbar, denn die Zunahme der Dielektrizitätskonstante bei abnehmender Verdünnung bewirkt eine höhere Dissoziation und somit ein langsamerer Abfallen der molaren Leitfähigkeit.

Der Fall 3 endlich ist bezeichnend für sehr viele nichtwäßrige Lösungen mit Lösungsmitteln von niederer Dielektrizitätskonstante. Die molare Leitfähigkeit fällt mit zunehmender Verdünnung stark ab und strebt, wie Walden sowie P. Dutoit und Leverrier¹⁾ gezeigt haben, bei sehr großen Verdünnungen doch einem Grenzwert zu. Derselbe Fall kann übrigens auch in wäßrigen Lösungen eintreten und ist, wie Sachanov und Rabinowitsch²⁾ fanden, für konzentrierte Lösungen sogar die Regel, wenn man die Viskositätskorrektur einführt. Die Abnahme der Dielektrizitätskonstante und somit der Dissoziation mit steigender Verdünnung ist in diesem Falle so bedeutend, daß die durch das Massenwirkungsgesetz bedingte Zunahme der Dissoziation bei steigender Verdünnung weit überwogen wird. Bei höheren Verdünnungen, wo die Abnahme der DK nicht mehr merklich ist, verhält sich die Lösung „normal“, d. h. die molare Leitfähigkeit strebt einem Grenzwerte zu.

Man sieht also, daß die „Dissoziationskonstante“ nur im idealen Grenzfall eine Konstante sein kann, nämlich wenn sich die Dielektrizitätskonstante der Lösung mit der Konzentration nicht verändert. In allen anderen Fällen ist K mit der Dielektrizitätskonstante der Lösungen veränderlich und zwar nimmt K mit abnehmender Dielektrizitätskonstante zu.

Daß es nicht die Ionen des Salzes sind, welche die DK er-

¹⁾ Journ. Chim. Phys. 3, 435.

²⁾ Journ. Russ. Chem. Ges. 47, 859, 1915.

höhen, geht aus den theoretischen Vorstellungen über die dielektrischen Medien hervor; denn Ionen können keine Dipole sein. Es ist vielmehr der undissoziierte Anteil des Salzes, welcher die Dielektrizitätskonstante erhöht.

Durch Walden¹⁾ ist diese Auffassung quantitativ bestätigt worden, welcher findet, daß der undissoziierte Anteil $(1-\alpha)$ in verschiedenen Lösungsmitteln einerseits direkt proportional ist der Größe der Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz andererseits annähernd umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

Würde statt der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels diejenige der Lösungen gesetzt werden, so wäre die Proportionalität wahrscheinlich vollständig.

Ein weiteres hierher gehöriges Gebiet ist das der Neutralsalzwirkung. Schon Arrhenius²⁾ bemerkte, daß die Erhöhung der Dissoziationskonstante schwacher Säuren durch Neutralsalze gänzlich der Zunahme der Dissoziationskonstante von starken Salzen bei steigender Konzentration, also bei weiterem Salzzusatz, entspricht. Daß die Neutralsalzwirkung nicht auf eine Konzentration der wirksamen Wasserstoffionen zurückzuführen ist, indem durch Bildung von Ionenhydraten das Lösungsmittel verbraucht wird, geht daraus hervor, daß gerade KCl, welches kaum hydratisiert ist, die stärkste Neutralsalzwirkung zeigt, während BaBr_2 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, welche mit mehreren Wassermolekülen kristallisieren und jedenfalls auch in Lösung stark hydratisiert sind, einen viel kleineren Einfluß ausüben³⁾.

Besonders bei Lösungsmitteln mit kleiner DK ist eine deutliche Erhöhung der Dissoziationskraft durch gelöste Salze zu bemerken⁴⁾. Die einleuchtendste Erklärung scheint auch hier die Annahme zu sein, daß die DK und mithin das Dissoziationsvermögen bei Salzzusatz zunimmt und so die Wasserstoffionenkonzentration der schwachen Säuren erhöht wird.

Literatur über Veränderung der Dielektrizitätskonstante und Neutralsalzwirkung.

Euler, Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 626, 1899.

Mathews, Journ. Phys. Chem. **9**, 657, 1905.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **94**, 374, 1920.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 197, 1899.

³⁾ G. Poma, Mitteil. d. Nobelinst. Stockholm Bd. 2, Nr. 11.

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 441.

Southerland, Phil. Mag. (6) **14**, 19, 1907.

Mc Coy, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1074, 1908.

A. Sachanow, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **42**, 688, 1910; **43**, 534, 1911.

Derselbe, Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 129, 1913.

H. C. S. Snethlage, Diss. Karlsruhe 1913 (Neutralsalzwirkung in verschiedenen Lösungsmitteln).

Nil Ratan Dhar, Zeitschr. f. Elektrochem. **22**, 245, 1916.

B. T. Lattey, Phil. Mag. (6) **41**, 829, 1921 (Dielektrizitätskonstante von Elektrolytlösungen).

6. Anomale Elektrolyte.

Mit diesem Ausdruck sollen nicht die in den vorhergehenden Abschnitten besprochenen Abweichungen vom normalen Verhalten der Elektrolyte gemeint sein, sondern es wird hier eine Gruppe von elektrolytischen Leitern besprochen, welche in bezug auf Lösungsmittel und gelösten Körper von der gewöhnlichen Zusammensetzung abweichen.

Es handelt sich hier meist um Lösungen von organischen Substanzen wie z. B. Aether, Nitrobenzol in den flüssigen Halogenen Cl, Br und J oder umgekehrt. Diese Lösungen leiten oft sehr gut, die Leitfähigkeit nimmt aber bei der Verdünnung rasch ab. Ueber die Natur der Ionen ist in den meisten Fällen nichts bekannt.

Walden¹⁾ untersuchte zahlreiche Fälle dieser Art. Als Lösungsmittel verwendete er flüssiges SO₂, AlCl₃, Sulfurylchlorid und andere, als Elektrolyte freie Halogene, Verbindungen der Halogene untereinander sowie zahlreiche organische Substanzen wie Säurehalogenide usw.

In zahlreichen Fällen ergab sich eine ganz bedeutende Leitfähigkeit, welche besonders merkwürdig bei den reinen Halogenen als Elektrolyten ist und Walden veranlaßte, eine Ionenspaltung des Brommoleküls $\text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Br}' + \text{Br}'$ anzunehmen.

L. Brunner und A. Galecki²⁾ bemerken, daß trockene Lösungen der Halogene in Nitrobenzol nicht leiten, wohl aber in Jodtrichlorid und Jodtribromid (Chlor leitet auch in feuchten Lösungen nicht). An der Anode scheidet sich ein Äquivalent Halogen ab, an der Kathode geschieht anscheinend nichts. Mit der Zeit wird das gesamte Halogen an der Anode abgeschieden und es bleibt reines Nitrobenzol zurück.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 274, 1900; **29**, 371; **43**, 385, 1903.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **84**, 513

Eine scharfe Grenze zwischen diesen anomalen Elektrolytlösungen und den übrigen nichtwäßrigen Lösungen läßt sich nicht ziehen.

Während die Dissoziation von Komplexen aus Elektrolyt und Lösungsmittel in den andern Lösungen nur neben der echten Dissoziation auftritt, scheint es sich bei diesen Lösungen bloß um die Dissoziation von solchen Komplexen zu handeln, über deren Zusammensetzung in den meisten Fällen aber nichts bekannt ist.

Einen besonderen Fall bildet die Leitfähigkeit der Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak¹⁾, wobei ein Mittelding zwischen elektrolytischer und metallischer Leitung vorzuliegen scheint. Die Leitung erfolgt wahrscheinlich durch positive Alkaliionen und freie negative Elektronen, welche, mit einigen NH_3 -Molekülen verbunden, wandern.

Literatur über abnorme Elektrolyte.

- Walden u. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 513, 1902.
 W. A. Plotnikov, Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 220, 1904 (Lösungen in flüss. Brom).
 G. N. Lewis u. Plumer Wheeler, Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 179, 1906 (Lösungen in flüss. Jod).
 Plotnikov, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **40**, 1247, 1908 (Leitfähigkeit u. Struktur d. Komplexe von AlBr_3 mit Benzol und Toluol).
 Johnson u. Mc Intosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1138, 1909 (Leitfähigkeit in flüssigem Chlor).
 Brunner u. Galecki, Zeitschr. f. phys. Chem. **84**, 513, 1913.
 Derselbe u. Shabill, Ebenda **84**, 558, 1913.
 Derselbe u. Beckier, Ebenda **84**, 570, 1913.
 Plotnikov, Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 211, 1913.

V. Teil.

Neue Theorien.

In den vorigen Abschnitten wurde versucht, einen Ueberblick über das reiche Tatsachenmaterial des Verhaltens nichtwäßriger Lösungen zu bieten.

Theoretische Gesichtspunkte wurden überall besonders hervorgehoben; doch die Theorie der nichtwäßrigen Lösungen oder besser aller elektrolytischen Lösungen überhaupt fehlt uns noch.

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 749, 1921.

Es ist schwer möglich, ein einheitliches Bild zu gewinnen, da sich gegenwärtig alle Fragen noch in lebhaftem Flusse befinden. Es bleibt also nichts übrig, als die neuesten theoretischen Vorstöße der Reihe nach wiederzugeben. Die neue Atomtheorie hat vor allem den Anstoß gegeben, weiter in das Wesen der elektrolytischen Dissoziation einzudringen.

Das Bestreben geht gegenwärtig dahin, die Valenzkräfte im Molekül auf elektrostatische Anziehungskräfte zurückzuführen eine Annahme, die vorwiegend Kossel¹⁾ vertritt, und welche heute als bestes Bild gelten darf, welches wir uns vom Aufbau der Moleküle machen können.

Nach Kossel enthalten die Edelgase eine besonders stabile Elektronenanordnung derart, daß in der äußersten Zone 8 Elektronen räumlich und zwar nach der Symmetrie des Würfels angeordnet sind. Diese Elektronen ruhen natürlich nicht, sondern laufen um den positiven Atomkern herum. Daß dadurch die Würfelsymmetrie nicht verloren geht, hat Landé²⁾ bewiesen. Es wird angenommen, daß bei Beginn jeder neuen Periode im periodischen System ein neuer Elektronenring in der Atomperipherie gebildet wird, und daß jedes folgende Element in der äußersten Schale ein Elektron mehr enthält, bis beim Edelgas in der 8. Gruppe der Ring von 8 Elektronen voll ist und mit dem nächsten Alkalimetall wieder ein neuer beginnt.

Alle Elemente (der ersten beiden Perioden) zeigen nun das Bestreben, in diese Edelgasform mit 8 Elektronen im Außenring überzugehen. Dies ist nur möglich durch Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen.

Es ist klar, daß die Elemente der ersten drei Gruppen, etwa Na, Mg und Al leichter 1, 2 und 3 Elektronen abgeben werden, als daß sie 7, 6, 5 aufnehmen. Gibt aber Na 1, Mg 2, Al 3 Elektronen ab, so haben wir diese Elemente als positive Ionen vor uns. Der Kohlenstoff der 4. Gruppe muß unbestimmten Charakter haben, denn er kann ebenso leicht 4 Elektronen abgeben als aufnehmen, woraus sich die Zwitternatur desselben erklärt. Die Elemente der 5., 6. und 7. Gruppe werden bestrebt sein, 3, 2 und 1 Elektronen an sich zu ziehen, sich also negativ aufzuladen, d. h. negative Ionen zu bilden.

¹⁾ Ann. d. Phys. **49**, 250, 1916.

²⁾ A. Landé, Verh. d. phys. Ges. **21**, 653, 1919.

In Verbindungen (wenigstens den heteropolaren) sind die gebundenen Elemente in der stabilen Edelgasform vorhanden, z. B.: NaCl. Na hat sein überschüssiges Elektron an das Cl abgegeben, welches ein Elektron zu wenig hatte, dabei wird aber das Na positiv, das Cl negativ, da die Kernladungen nach der Elektronenabgabe bzw. Aufnahme nicht mehr vollkommen abgesättigt sind. Die beiden „Atomionen“ ziehen sich also vermöge dieser entgegengesetzten Ladungen an, und diese Anziehung ist nichts anderes als die chemische Bindung.

Es wurde S. 250 gelegentlich der Besprechung der Konstitution der Lösungsmittel berichtet, daß es wahrscheinlich ist, daß die leichteren Elemente C, N, O, F nicht Würfel sondern Tetraedersymmetrie besitzen, was an den vorhergehenden Ausführungen nichts ändert.

Das Tetraedermodell der leichteren Atome gestattet die Dipoleigenschaften der Lösungsmittel leichter zu erklären. Kossel nimmt als Ursache der elektrolytischen Dissoziation die Wärmebewegung der Moleküle an, doch ist diese Annahme wenig befriedigend, da in diesem Falle die Dissoziation mit der Temperatur zunehmen müßte, was durchaus nicht der Fall ist. Auch sollte beim Lösen eines Salzes, welches dissoziiert, stets Abkühlung eintreten; in Wirklichkeit erfolgt aber in sehr vielen Fällen Erwärmung. Kossel folgert daher eine Hydratation der gelösten Ionen, bei welcher Wärme frei wird. Diese Auffassung baute Fajans¹⁾ weiter aus. Die Lösungswärme (Hydratations- bzw. Solvatationswärme) ist ein Maß für die Lösungsmittel anziehende Wirkung der Ionen. Sie steigt mit fallendem Ionenradius. Elektrostatisch ist die Hydratationswärme²⁾ als Energie zu deuten, die bei der Annäherung zweier entgegengesetzt geladener Teilchen frei wird; diese wird mit der Größe der Ionenladung und der Annäherungsmöglichkeit des Ions an das Wassermolekül (also mit abnehmendem Ionenradius) größer. Daher ist die Solvatationswärme der leichtesten und zugleich der mehrwertigen Ionen wie Mg, Al am größten.

Wie schon früher erwähnt, machte die Anomalie der starken Elektrolyte der Arrheniusschen Dissoziationstheorie von jeher die größten Schwierigkeiten. Aus dem Bedürfnisse, diese zu beheben, bildete sich in neuerer Zeit eine Ansicht heraus, welche sich haupt-

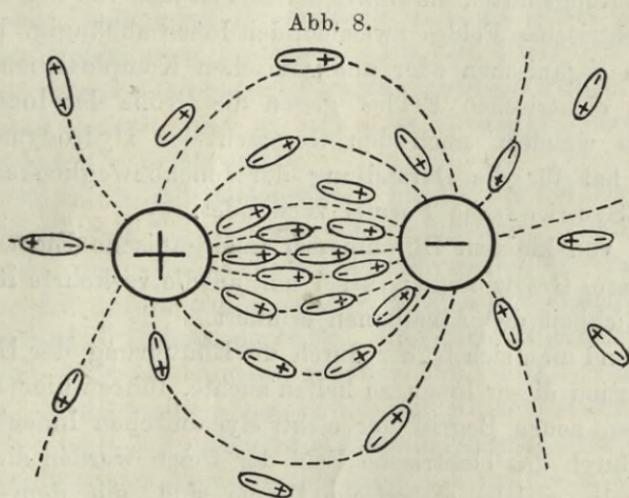
¹⁾ Ann. d. Phys. 49, 268, 1916.

²⁾ Verh. d. phys. Ges. 21, 549, 709, 714, 1919.

sächlich an die Namen Kjellin, Milner, Hertz, Bjerrum, R. Lorenz und Born knüpft¹⁾).

Wenn auch diese Theorie bis jetzt kaum auf nichtwäßrige Lösungen ausgedehnt wurde, so muß sie doch wegen ihrer großen Bedeutung für wäßrige Lösungen, welche ja ganz ähnliche „Anomalien“ zeigen wie die nichtwäßrigen, hier berücksichtigt werden. Die Gedankengänge dieser Forscher sind dadurch gekennzeichnet, daß sie das Problem von der elektrostatischen Seite anpacken, indem sie die elektrischen Kräfte berücksichtigen, mit welchen die Ionen untereinander und auf das Lösungsmittel einwirken.

Unter der Annahme, daß die Valenzkräfte, welche die Moleküle



der Elektrolyte zusammenhalten, elektrostatischer Natur sind, gelangen sie zu dem Schluß, daß, sobald ein Elektrolyt in ein Lösungsmittel gebracht wird, das elektrostatische Feld zwischen den Atomen der Elektrolyten das Bestreben hat, das Dielektrikum mit der DK größer als 1, also das Lösungsmittel, zu den Stellen der größten Feldstärke, nämlich in die Verbindungslinie der elektrostatisch gebundenen Atome, zu ziehen und die in weiterer Umgebung befindlichen Lösungsmittelmoleküle zu richten (polarisieren). Diese Auffassung setzt voraus, daß die Lösungsmittelmoleküle elektrische Dipole sind (Abb. 8).

Dieses Zwischenschieben des Dielektrikums zwischen die Ionen wäre demnach gleichbedeutend mit der Dissoziation. Es werden so

¹⁾ Literaturzusammenstellung am Ende des Abschnitts.

alle Moleküle des Elektrolyten „dissoziieren“ und von einem undissoziierten Anteil könnte nicht mehr gesprochen werden.

Der Dissoziationsgrad, oder besser die Aktivität der Ionen (Bjerrum) wäre demnach der Grad der Trennung der Ionen durch das Lösungsmittel. Unabhängig voneinander werden die Ionen dann natürlich nie, außer bei unendlicher Verdünnung.

Die Vorstellung der klassischen Theorie von einem bestimmten dissoziierten Anteil verschwindet somit, und an ihre Stelle tritt die Ionenbeweglichkeit, welche nun nicht mehr wie in der alten Theorie konstant, sondern mit der Verdünnung veränderlich sein muß. Die Veränderlichkeit ist bedingt durch den Grad der Trennung der Ionen durch das Lösungsmittel, die Beweglichkeit ist also von der Beschaffenheit des elektrischen Feldes zwischen den Ionen abhängig. Bei großen Ionen, etwa organischen oder anorganischen Komplexionen, tritt der Einfluß des elektrischen Feldes gegen die Größe der Ionen zurück. Diese Ionen wandern nach den Gesetzen der Hydrodynamik, und Lorenz¹⁾ hat für die Darstellung der Ionenbeweglichkeit mit viel Erfolg die Stockessche Formel verwendet.

Ionen von kleinem Durchmesser (anorganische Elementarionen) befolgen dieses Gesetz nicht; es sei nur an die verkehrte Reihenfolge der Beweglichkeit der Alkaliionen erinnert.

Während man sich früher durch die Einführung der Hydratation oder Solvatation dieser Ionen zu helfen suchte, führen hier Born und Lorenz den neuen Begriff der elektrodynamischen Ionenbeweglichkeit ein. Durch das elektrische Feld der Ionen werden die Lösungsmittelmolekeln, welche elektrische Dipole sind, mit dem entgegengesetzten Pol zum Ion gedreht.

Wandert das Ion unter dem Einflusse eines äußeren elektrischen Feldes, so müssen sich die Lösungsmitteldipole der Umgebung gegen das Ion richten. Dieser Vorgang verbraucht wegen der inneren Reibung der Lösungsmittel Arbeit, die Dipole werden daher immer etwas gegen die augenblickliche Richtung des Feldes zurückbleiben, wodurch eine Bremswirkung rein elektrostatischer Natur auf das Ion ausgeübt wird.

Born ist es gelungen²⁾, die Größe dieser Bremswirkung zu berechnen, und er gelangt der Größenordnung nach zu einer befriedigenden Uebereinstimmung mit der Erfahrung; es ergibt sich auch zwanglos die verkehrte Reihenfolge der Beweglichkeit der Alkaliionen.

¹⁾ Lorenz, Raumerfüllung u. Ionenbeweglichkeit. Leipzig 1922, S. 197.

²⁾ Zeitschr. f. Phys. 1, 221, 1920.

In der neuen Theorie erhalten also die molekularen Leitfähigkeiten bei verschiedener Verdünnung die Bedeutung von Beweglichkeitsgrößen.

Der Ausdruck der klassischen Theorie, $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = \alpha$, welcher den Dissoziationsgrad α bedeuten sollte, kann nun dem folgenden gleichgesetzt werden: $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = \frac{u + v}{u_\infty + v_\infty}$ (u, v Beweglichkeit des Anions bzw. Kations) und ist nichts als eine Beweglichkeitsgröße, welche dem Massenwirkungsgesetze nicht gehorcht, weil sie mit ihm überhaupt nichts zu tun hat.

Eine weitere Folgerung ist, daß die Ueberführungszahlen ebenfalls mit der Verdünnung veränderlich sind und einem Grenzwert bei unendlicher Verdünnung zustreben. Die auf diesen Grundlagen von P. Hertz¹⁾ aufgestellten Stromleitungsgleichungen wurden von Lorenz experimentell geprüft, und es ergab sich bemerkenswerte Uebereinstimmung mit der Erfahrung¹⁾.

Da die Dielektrizitätskonstante in die Formel eingeht, ist es möglich, daß diese Theorie auch für nichtwäßrige Lösungen Bedeutung erhält. Immerhin behält diese Trennung der Elektrolyte in starke, die der neuen, und schwache, welche der klassischen Theorie gehorchen, etwas Unbefriedigendes. Ueberdies zeigen sich gelegentlich bedeutende Abweichungen von der Erfahrung. Gegen die Auffassung der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte spricht auch die Tatsache, daß zweiwertige Ionen im Durchschnitt eine kleinere Beweglichkeit haben als einwertige Ionen, die aus gleich vielen Atomen bestehen. Der Einfluß der Ladung auf die Beweglichkeit und somit die Abweichung vom Massenwirkungsgesetz müßten also mit zunehmender Ionenladung größer werden, die höherwertigen Ionen also die „stärksten“ Elektrolyte sein. Das ist aber nicht der Fall; gerade die einwertigen Ionen zeigen die größten Abweichungen. Dies spricht vielmehr für die S. 300 entwickelte Auffassung, nach welcher die Anomalie der starken Elektrolyte durch die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante verursacht wird. Denn gerade die Salze mit einwertigen Ionen haben die höchsten Dielektrizitätskonstanten. (Sie haben auch die höchsten Schmelzpunkte und die geringste Flüchtigkeit, weil die van der Waalsschen Kohäsionskräfte bei ihnen am größten sind.)

¹⁾ Ann. d. Phys. (4) 37, 1, 1912.

Das S. 301 besprochene Ansteigen der Dielektrizitätskonstanten bei zunehmender Konzentration des aufgelösten Salzes spricht übrigens geradezu gegen die Auffassung von der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte, denn ein vollständig in Ionen gespaltener Elektrolyt könnte die DK nicht erhöhen, da er im Zustande vollständiger Spaltung keine Dipolmoleküle mehr enthält.

Eine andere Theorie der elektrolytischen Stromleitung, welche der eben besprochenen in den Ausgangspunkten sehr ähnlich ist, hat kürzlich J. Ch. Ghosh¹⁾ entwickelt.

Er geht ebenfalls von der Annahme aus, daß starke Elektrolyte in Lösungen vollständig in Ionen aufgespalten sind. Doch sollen vermöge ihrer elektrischen Anziehungskräfte nicht alle Ionen frei beweglich sein, sondern nur jene, welche das durch die Anziehung der Ionen gegebene Selbstpotential A (d. i. die Arbeit, welche aufgewendet werden muß, um alle Ionen vollständig voneinander zu trennen), vermöge ihrer kinetischen Energie überwinden können. Der Bruchteil der frei beweglichen Ionen ist durch den Ausdruck $e^{-\frac{A}{nRT}}$ gegeben. Dieser Ausdruck erhält die Bedeutung des Dissoziationsgrades oder des Aktivitätskoeffizienten.

Unter der Annahme, daß immer ein Paar entgegengesetzt geladener Ionen eines binären Elektrolyten bei der Verdünnung unter Leistung von Arbeit im Betrage von $\frac{E^2}{\epsilon \cdot r}$ voneinander entfernt werden müssen (E = Ladung des einzelnen Ions), die Ionen also in einer Art von Kristallgitter angeordnet sind, wird für das Selbstpotential A der Ausdruck $A = \frac{N \cdot E^2}{\epsilon \cdot r}$ angegeben.

N = Loschmidsche Zahl.

E = Elementarquantum der Elek. (4,7mal 10^4 el. stat. Einh.).

ϵ = Dielektrizitätskonstante.

V = Anzahl der Kubikzentimeter Lösung, die 1 g Mol enthalten.

r = Entfernung zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Ionen.

Da $A = n \cdot RT \ln \frac{\Delta v}{\Lambda_\infty}$ ist, läßt sich obiger Ausdruck experimentell prüfen, und es wurde gute Uebereinstimmung gefunden. Da in der Gleichung die DK des Lösungsmittels eingeht, muß diese Formel auch für nichtwäßrige Lösungen gelten. Dies ist auch tatsächlich der

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 98, 211, 1921.

Fall, und J. Ch. Ghosh hat die experimentellen Ergebnisse, welche Walden gefunden hat, berechnet.

Der Begriff des Dissoziationsgrades, der durch die Theorie von Hertz, Bjerrum und Lorenz eigentlich aus der Welt geschafft werden sollte, tritt in der Theorie von Ghosh in etwas verhüllter Gestalt wieder in seine alten Rechte, denn es ist lediglich eine Frage der anschaulichen Deutung, ob man die zu Paaren vereinigten entgegengesetzt geladenen Ionen, welche nicht beweglich sind, da sie die kinetische Energie nicht besitzen, um das Selbstpotential zu überwinden, zwar als dissoziiert aber unbeweglich oder aber einfach als undissoziierten Anteil deutet.

Die Theorie von Ghosh erlaubt aber auch, tiefer in die Zusammenhänge zwischen elektrolytischer Dissoziation und osmotischem Druck einzudringen.

In unendlich verdünnten Lösungen, in der nur freie Ionen vorhanden sind, gilt $p \cdot v = nRT$ streng.

In endlichen Verdünnungen verhalten sich die Lösungen so wie unvollkommene Gase, da Anziehungskräfte zwischen den Ionen bestehen. Unter Heranziehung des Clausiusschen Virialtheorems¹⁾, welches eine Zustandsgleichung ergibt, die auch die molaren Anziehungskräfte berücksichtigt, ist $p v = n R t - \frac{1}{3} A_v$. ($A_v =$ Arbeit um ein Grammoll des Salzes in Ionen zu trennen). Da $A_v = n R T \ln \alpha$, so ist

$$A_v = n \cdot R T + \frac{1}{3} + n R T \ln \alpha$$

$$n \left(1 + \frac{1}{3} \ln \alpha \right) = i \text{ (Vant'Hoffscher Koeffizient).}$$

Bei unendlicher Verdünnung führt dieser Ausdruck, sowie der alte von Arrhenius ($1 = 1 + [n - 1]$) zum Grenzwert $i = n$.

Dieser neue Ausdruck wurde ebenfalls in guter Uebereinstimmung mit den experimentellen Tatsachen gefunden.

Trotz dieser bemerkenswerten Erfolge darf jedoch nicht verschwiegen werden, daß die Ghoshsche Theorie einige nicht einwandfreie Voraussetzungen enthält²⁾. Auch wurden in letzter Zeit von Arrhenius³⁾ an einem größeren Zahlenmaterial zahlreiche Unstimmigkeiten aufgedeckt.

¹⁾ Phil. Mag. (IV) 40. 122, 1870.

²⁾ Nernst, Theor. Chem. 10. Aufl. 1921, S. 614.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 100, 9, 1922.

Ebenso weist Ch. A. Kraus¹⁾ auf Fälle hin, wo die Ghoshsche Theorie versagt, und er beanstandet die Anwendung des Maxwell'schen Verteilungssatzes und des darauf fußenden Clausiusschen Virialtheorems.

Endlich sei noch auf eine Arbeit Fredenhagens²⁾ über eine Theorie des elektrolytischen Ionenzustandes verwiesen. Auch Fredenhagen geht von der Annahme aus, daß die Valenzkräfte elektrostatischer Natur sind. An Stelle der Debyeschen Dipolmoleküle der Lösungsmittel setzt er jedoch den wenig anschaulichen Begriff der „binär-äquivalenten Koppelung“, womit er den Austausch der Zerfallsteile (der Ionen des Lösungsmittels) meint, welcher im „van der Waalsschen Kraftfeld der Lösungsmittelmoleküle“ so vor sich geht, daß die Zerfallsteile vor ihrer neuen Vereinigung nicht wie im Gasraum in den neutralen Zustand übergehen sondern elektrisch bleiben.

Die darauf aufgebaute Theorie führt jedoch zu bemerkenswerten Ergebnissen bezüglich des Zusammenhanges der Dissoziation und der chemischen Verwandtschaft der Ionen zum Lösungsmittel und schlägt im weiteren Verlauf eine Brücke zu den Erscheinungen des elektrolytischen Lösungsdruckes. Die Bedeutung dieses letzten Vorstoßes kann erst bei eintretender Klärung der ganz neuen Begriffe weiter ausgewertet werden.

Schließlich muß hier nochmals auf die bereits auf S. 287 entwickelten strahlungstheoretischen Anschauungen Krügers hingewiesen werden, welche, obgleich sie schon 1911 ausgesprochen wurden, durchaus zu den modernsten Ansichten auf diesem Gebiete gehören.

Die besprochenen Theorien vermögen noch lange nicht, ein einheitliches Bild vom Wesen des Dissoziationsvorganges zu liefern, welches erlaubt, alle elektrolytischen Erscheinungen quantitativ vorherzusagen.

Es liegt das daran, daß wir den Mechanismus der chemischen Vorgänge, zu welchem auch die Ionenbildung gehört, noch nicht beherrschen.

Alle Versuche, der chemischen Dynamik mit Hilfe der statistischen Mechanik beizukommen, sind letzten Endes mißglückt, und erst die in letzter Zeit aufblühende Quantentheorie vermag hier vielleicht Wandel zu schaffen. Die Quantentheorie hat die alten Ansichten über die Gleichverteilung der Energie und den stetigen Energieaus-

¹⁾ Ch. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2514, 1921 (siehe auch Kendall, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 717, 1922.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 38, 1921.

tausch bei molekularen und atomaren Vorgängen hinweggefegt, und es ist zu erwarten, daß sie auch in das Gebiet der elektrolytischen Dissoziation Eingang finden wird, sowie dies kürzlich von Polany¹⁾ für die thermische Dissoziation durchgeführt wurde. Damit würde allerdings die von Bjerrum und Lorenz vertretene Richtung von der vollständigen und stetigen Dissoziation der Elektrolyte auf ein totes Geleise gelangen. Gegenwärtig fehlt diesen Vermutungen freilich noch jede feste Grundlage.

Literatur.

- N. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 321, 1918.
J. Ch. Ghosh, Journ. Chem. Soc. London **113**, 449, 627, 707, 790, 1918.
K. Fajans, Verh. d. d. phys. Ges. **21**, 549, 709, 714, 1919.
M. Born, Ebenda **21**, 679, 1919.
F. Haber, Ebenda **21**, 750, 1919.
Lorenz, Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 424, 1920.
N. Bjerrum, Zeitschr. f. anorg. Chem. **109**, 275, 1920.
Nernst, Theor. Chem. 8./10. Aufl. Stuttgart 1921, S. 613.
Fajans u. Sachtleben, Zeitschr. f. Elektrochem. **27**, 1921.
Fajans, Naturwissenschaften **9**, 729, 1921.
Lorenz, Ionenbeweglichkeit und Raumerfüllung. Leipzig 1922.

VI. Teil.

Galvanische Potentialdifferenzen in nichtwäßrigen Lösungen.

1. Allgemeines.

Es ist schon lange bekannt, daß nicht nur an der Berührungsstelle von wäßrigen Lösungen mit Metallen oder solchen Lösungen untereinander Potentialdifferenzen auftreten, sondern daß Aehnliches auch bei der Berührung mit nichtwäßrigen Lösungen der Fall ist. Allgemein dürfte bei der Berührung irgend welcher verschiedenartiger Körper an der Grenzfläche immer eine Potentialdifferenz erscheinen.

Es sollen hier jedoch bloß jene Potentialdifferenzen betrachtet werden, welche bei der Berührung von Lösungen mit nachweisbaren Ionenmengen entstehen und die man kurz „galvanische Potentialdifferenzen“ nennt.

Die Entstehung dieser als Phasengrenzkräfte bezeichneten Poten-

¹⁾ Zeitschr. f. Physik **1**, 337, 1920; **2**, 90, 1920.

tialdifferenzen erklärt man sich durch vorwiegenden Uebertritt der einen Ionengattung aus der einen Phase in die berührende andere. Dadurch wird die Elektroneutralität der beiden Phasen gestört, sie werden entgegengesetzt geladen erscheinen. Der Uebertritt von Ionen erfolgt solange, bis die entstehende Potentialdifferenz der Kraft, welche die Ionen aus der einen Phase in die andere treibt, das Gleichgewicht hält. Die Natur der treibenden Kraft ist offenbar von derselben Art wie die Kräfte, welche den Lösungsvorgang bewirken. Die Tatsache des vorwiegenden Uebertrittes einer Ionenart bei der Berührung zweier Phasen, z. B. zweier Lösungen, macht die Annahme spezifischer Teilungskoeffizienten der Löslichkeit der Ionen in den betreffenden Lösungsmitteln notwendig.

Diese spezifischen Teilungskoeffizienten der Ionen lassen sich nicht unmittelbar bestimmen, doch kann man für Lösungen aus der Löslichkeit von Salzen in den Lösungsmitteln Schlüsse darauf ziehen.

So hat Beutner¹⁾ beobachtet, daß ein Salz mit organischem Kation in die organische Phase des Paares: Wasser/organ. Lösungsmittel leichter eindringt und dieses somit stärker positiv ladet, wenn das Salz in der organischen Flüssigkeit leicht löslich ist.

Ueber die mögliche Ursache der treibenden Kraft der Ionenüberführung soll später (S. 321) die Rede sein; für die Berechnung der Größe der elektromotorischen Kraft ist sie gleichgültig.

2. Berechnung der Potentialdifferenzen an der Grenzfläche zweier Phasen.

a) An der Phasengrenze Metall-Lösung.

Die Entstehung der Potentialdifferenzen bei der Berührung von Metallen mit Lösungsmitteln ist ein besonderer Fall der oben besprochenen elektromotorischen Kräfte, welche bei der Berührung zweier ionenhaltiger Phasen auftreten.

In jedem Metall ist ein geringer Anteil von Atomen in Ionen gespalten, und zwar in positive Metallionen und frei bewegliche Elektronen. Diese Ionen müssen nun der Lösung gegenüber, in welche das Metall taucht, spezifische Teilungskoeffizienten der Löslichkeit aufweisen, derart, daß vorwiegend das positive Metallion zum Uebertritt aus dem Metall in die Lösung oder umgekehrt (wenn die Ionen in großer Konzentration in der Lösung zugegen sind), befähigt ist.

¹⁾ Erzeugung galv. Ströme in lebenden Geweben. Stuttgart 1920, S. 25.

Taucht ein Metall in eine Lösung seiner Ionen von bestimmter Konzentration, so läßt sich die entstehende Potentialdifferenz formell berechnen, indem man die elektrische Arbeit ermittelt, welche von der Elektrizitätsmenge 1 Farad ($1 F = 96500$ Coulomb) und der damit verbundenen Metallmenge von 1 Grammol bei der isothermen und umkehrbaren Ueberführung aus der Elektrode in die Lösung geleistet wird¹⁾.

Nimmt man die van t'Hoff'schen Gesetze des osmotischen Druckes für den vorliegenden Fall als gültig an d. h. stellt man sich vor, daß die gelösten Ionen den gleichen Teildruck besitzen, als wenn sie bei gleicher Temperatur denselben Raum als Gas erfüllen würden, so ist zur isothermen Ueberführung der Ionen aus einem Zustand bestimmter Konzentration (Metall) in einen Zustand anderer Konzentration (Lösung) dieselbe Arbeit E notwendig, als wenn dieselbe Verwandlung im Gaszustande vorgenommen worden wäre; man darf zur Berechnung also dieselben Gesetze verwenden wie für analoge Vorgänge im Gaszustand. Voraussetzung ist, daß der Molekularzustand (Molgröße) in den beiden Phasen derselbe bleibt.

Für die Arbeitsleistung E , welche beim isothermen und umkehrbaren Uebergang aus dem einen Konzentrationszustand in den andern verbraucht bzw. frei wird, darf man also auch hier schreiben: $dE = -vdp$, worin p den osmotischen Teildruck der Metallionen und v das zugehörige Volumen bedeuten. Setzt man für $v = \frac{RT}{p}$ und integriert, so erhält man: $E = \int -\frac{RT}{p} \cdot dp$ oder $E = -RT \ln p + c$; setzt man für die Integrationskonstante c den natürlichen Logarithmus einer andern Konstante P , also $c = \ln P$, so ist $E = \ln P - RT \ln p = RT \ln \frac{P}{p}$.

Da $E = \varepsilon \cdot n \cdot F$ ist ($\varepsilon =$ Elektr.-potential, $n =$ Wertigkeit der Ionen), so ist $\varepsilon = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{P}{p}$.

Die Integrationskonstante $\ln P$ ändert sich nicht, wenn sich der osmotische Druck p , also die Konzentration der Lösung ändert, sie ist bloß abhängig von der Natur der Metallelektrode. Da sie, wie p , die Dimension eines Druckes hat, bezeichnet man diese Größe als „elektrolytischen Lösungsdruck“ des betreffenden Metalles (Nernst).

¹⁾ Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 613, 1888; 4, 150, 1889.

Es ist der zahlenmäßige Ausdruck für das Bestreben des Metalles als Ion in Lösung zu gehen.

Die Vorstellung einer Kraft, welche die Ionen aus dem Metall in die Lösung treibt oder umgekehrt und von deren Ursache weiter unten die Rede sein wird, vermittelt ähnlich wie der Begriff des Dampfdruckes eines Körpers oder des Lösungsdruckes eines Salzes eine anschauliche Vorstellung der Tatsache des Inlösengehens des Metalls, erhebt aber durchaus nicht den Anspruch, mehr als ein Bild zu sein, welches diese Tatsachen möglichst kurz und verständlich darstellt.

Diese von Nernst entwickelte grundlegende Formel hat besonders im Gebiet der wäßrigen Lösungen ausgedehnte Anwendung gefunden und wird kurz als Nernstsche Formel bezeichnet.

Vereinigt man zwei gleiche Metallelektroden, welche von Lösungen verschiedener Metallionenkonzentration umspült sind (deren p verschieden ist), zu einer Kette, so wird die EMK dieser Kette die Differenz aus den Einzelpotentialen ε_1 und ε_2 der beiden Metalle in den betreffenden Lösungen darstellen:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{P}{p_1} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{P}{p_2} \quad \text{oder} \quad \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Da sich die osmotischen Drucke p_1 und p_2 so verhalten wie die zugehörigen Konzentrationen c_1 und c_2 , so ist: $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$.

Ändert man die Ionenkonzentration um eine Zehnerpotenz und ersetzt den natürlichen Logarithmus durch den dekadischen, so wird $\log \frac{c_1}{c_2} = 1$ und $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{nF} \cdot 2,3026$ ($\ln x = 2,306 \cdot \log x$); für die

Temperatur von 18°C ausgerechnet erhält man $\frac{0,058}{n}$ Volt.

Bei einwertigen Metallen ändert sich das Potential bei Aenderung der Metallionenkonzentration um eine Zehnerpotenz somit um 0,058 Volt.

Die oben entwickelte Grundformel kann zahlenmäßig nicht ausgerechnet werden (wegen des unbekanntes P) und ist auch aus Gründen, die weiter unten besprochen werden, nicht unmittelbar durch Versuche prüfbar.

Mit Hilfe der Formel für Konzentrationsketten jedoch lassen sich die Werte für die Potentialdifferenz ohne weiteres berechnen, wenn man die Ionenkonzentrationen kennt. Die Messung der Konzentrationsketten ist ebenfalls nicht schwierig.

Nimmt man an Stelle gleicher Metalle verschiedene Metallelektroden und taucht sie in Lösungen ihrer Salze von gleicher Ionenkonzentration, so ist auch hier die elektromotorische Kraft durch die Differenz der Teilkräfte an den beiden Elektroden gegeben:

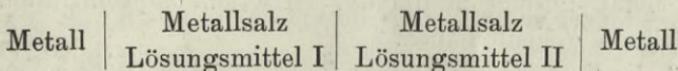
$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{P_1}{p_1} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{P_2}{p_2} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

Für die Potentialdifferenz dieser Kette ist also nur das Verhältnis der Lösungsdrucke der beiden Metalle maßgebend. Bestimmt man die Potentialdifferenz durch Versuche und setzt den Wert in die Gleichung ein, so läßt sich das Verhältnis der Lösungsdrucke $\frac{P_1}{P_2}$ zahlenmäßig ausrechnen.

b) Andere Phasengrenze zweier Lösungen.

Die an der Phasengrenze zweier unmischbarer Lösungen auftretende Potentialdifferenz kann formell ebenso berechnet werden, wie der Potentialsprung an der Grenzfläche Metall/Lösung. Bedingung ist, daß die beiden Lösungen mindestens ein Ion gemeinsam haben.

Stellt man sich eine Kette von folgendem Bau her:



bei der das Salz in den beiden Lösungsmitteln sich im Verteilungsgleichgewicht befindet, so kann man aus thermodynamischen Gründen sofort sagen, daß die EMK dieser Kette Null sein muß, denn die beiden Lösungen sind untereinander im Gleichgewicht, das Metallsalz hat über den Lösungen denselben Dampfdruck; ein Vorgang welcher Arbeit leistet, ist somit nicht möglich.

Da die Metallionenkonzentration in den beiden Lösungen durchaus nicht gleich groß ist, so haben wir eine Konzentrationskette vor uns. Daß trotzdem nach außen keine EMK bemerkbar wird, liegt daran, daß wegen der Unmischbarkeit der Lösungen kein Konzentrationsausgleich stattfinden kann.

Diese Tatsache macht die Annahme einer Phasengrenzkraft notwendig, welche gleich groß und von entgegengesetztem Vorzeichen ist, wie die Differenz der beiden elektromotorischen Teilkräfte ε_1 und ε_2 an den Berührungsstellen der beiden Metallstücke mit den Lösungen

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2} \cdot \text{konst.}$$

Natürlich müssen c_1 und c_2 die Konzentrationen desselben Ions sein.

Nimmt man zwei mischbare Lösungen, so erreicht man durchaus nicht dasselbe. Die Kräfte der Diffusion bewirken sehr bald eine Durchmischung. Auch dabei treten elektromotorische Kräfte auf, welche von den wäßrigen Lösungen her als sogenannte Diffusionspotentiale bekannt sind. Für nichtwäßrige Lösungen, besonders wenn es sich um zwei verschiedene Lösungsmittel handelt, sind diese Diffusionspotentiale noch so gut wie unerforscht¹⁾.

3. Ursache der Lösungstension und Aenderung derselben in verschiedenen Lösungsmitteln.

Wäre der osmotische Druck allein durch die thermischen Stöße der gelösten Moleküle verursacht und wäre andererseits der Lösungsdruck ebenfalls nur bedingt durch die kinetische Energie der Metallionen, so kann das Lösungsmittel keinen Einfluß sowohl auf die Lösungstension als auch auf den osmotischen Druck ausüben; es ist bloß der Raum, in welchem sich der gelöste Körper wie ein Gas ausbreitet. Es müßte in diesem Falle der Lösungsdruck und somit die Potentialdifferenz Metall/Lösung bestimmter Metallionenkonzentration in allen Lösungsmitteln gleich bleiben. /

Daß die Verhältnisse anders liegen müssen, geht schon aus dem Seite 264 Gesagten hervor. So wie der osmotische Druck auf eine Anziehung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem zurückgeführt wird, ebenso verhält es sich mit dem elektrolytischen Lösungsdruck, welchen man sich ebenfalls durch die Anziehung zwischen Metall und Lösungsmittel bedingt vorstellen kann, ja es zeigt sich, daß sogar kein prinzipieller Unterschied zwischen osmotischem und Lösungsdruck besteht; denn auch beim elektrolytischen Lösungsdruck handelt es sich wie beim osmotischen Druck um eine Anziehung zwischen Ionen (welche ja auch im Metall vorhanden sind) und dem Lösungsmittel.

Wenn man ferner bedenkt, daß die Anziehung eines bestimmten Lösungsmittels nach Traube durchaus nicht für alle löslichen Stoffe gleich sein muß, so daß 1 Mol des gelösten Stoffes nicht immer denselben osmotischen Druck verursacht, so kann man sich im Grunde nicht genug wundern, daß die Nernstsche Formel für wäßrige Lösungen ein so ausgedehntes Gültigkeitsbereich besitzt. Man muß wohl

¹⁾ Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 617, 1888; 4, 129, 1889. Planck, Ann. d. Phys. (3) 40, 56, 1890.

annehmen, daß diejenigen Ionen, welche bei elektromotorischen Messungen in Betracht kommen (Metallionen), zum Wasser dieselbe Anziehung zeigen, also nach Traube denselben Haftdruck besitzen.

Dies scheint in nichtwäßrigen Lösungen durchaus nicht der Fall zu sein, wie aus den zahlreichen osmotischen Messungen solcher Lösungen, die zu keinem einheitlichen Ergebnis geführt haben, hervorgeht.

Aus diesem Grunde sind auch für die Gültigkeit der Nernst'schen Formel in nichtwäßrigen Lösungen keine großen Erwartungen berechtigt. Im günstigsten Falle ist anzunehmen, daß sich der Potentialsprung Metall/Elektrolyt bei gleichbleibender Ionenkonzentration in verschiedenen Lösungsmitteln sich zwar ändern wird, der Einfluß der Ionenkonzentration auf die Potentialdifferenz Metall/Lösung wird aber, wenn die Gesetze des osmotischen Druckes gelten, in jedem Lösungsmittel durch die Nernst'sche Formel dargestellt werden.

Beim Uebergang von einem zum anderen Lösungsmittel wäre dann in der Formel bloß eine additive Konstante hinzuzufügen:

$$\epsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} + C, \text{ die für jedes Lösungsmittel einen eigentümlichen}$$

Wert hat.

Geradeso wie die gewöhnliche Löslichkeit der Salze vom Lösungsmittel sehr stark abhängt, wird auch der „Lösungsdruck“ der Metalle nicht unabhängig vom Lösungsmittel sein. Dieser wird sich vielmehr in Lösungsmitteln, welche die Ionen verschieden stark anziehen, verändern müssen. Und zwar wird die Potentialdifferenz zwischen Metall/Lösung bestimmter Me-Konzentration beim Uebergang zu Lösungsmitteln mit größerer Anziehungskraft größer werden. Ist der Lösungsdruck aber negativ, d. h. haben die Ionen das Bestreben sich aus der Lösung niederzuschlagen, so erschwert die erhöhte Anziehungskraft diesen Vorgang, die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung wird also kleiner (Kjellin)¹⁾.

Die Frage nach der Natur der Anziehungskräfte zwischen den Ionen des Metalles und den Lösungsmitteln muß ganz gleich beantwortet werden wie die Frage der Anziehung von Elektrolyt und Lösungsmittel (S. 309).

Es sind wieder die Dipolmoleküle der Lösungsmittel, welche die Fähigkeit besitzen, geladene Teilchen an sich zu ziehen. Die Dipolstärke oder besser die Größe des elektrischen Momentes in den Lö-

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 77, 210, 1911.

sungsmolekülen bedingt die Stärke der Anziehung. Und da bekanntlich die Dielektrizitätskonstante der Dipolstärke parallel geht, wird bei Lösungsmitteln mit größerer Dielektrizitätskonstante die Anziehung und mithin der Lösungsdruck größer werden.

Es muß hier noch eine von Krüger¹⁾ erdachte Möglichkeit erwähnt werden. Da die innere Strahlungsdichte im Lösungsmittel mit steigender Dielektrizitätskonstante zunimmt (S. 287), so ist ein der lichtelektrischen Wirkung ähnlicher Vorgang zu erwarten, welcher darin besteht, daß positive Metallionen durch diese Strahlung zu Resonanzschwingungen angeregt und schließlich abgeschleudert werden. Wenn dieser Vorgang eine Rolle spielt, muß auch aus diesem Grunde der Lösungsdruck mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zunehmen.

Für die gesamten Erscheinungen der galvanischen Potentialdifferenzen scheint eine Zurückführung auf elektrostatische Kräfte möglich. Da andererseits auch die chemische Valenz elektrostatischer Natur sein dürfte, indem bloß die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den Atomionen für die Bindung maßgebend sind, ist die Größe der Anziehungskraft der Metallionen zum Lösungsmittel, also die Spannungsreihe der Metalle, bedingt durch die Differenz der chemischen Verwandtschaft der Metalle zu den Atomionen des Lösungsmittels (den beiden Hälften des Dipols, beim Wasser also zum H- und OH'-Ion)²⁾.

Es ist deshalb möglich, daß die Spannungsreihe nicht für alle Lösungsmittel die gleiche bleibt. Sie hätte dann nur einen Sinn in bezug auf ein bestimmtes Lösungsmittel. Wegen der verschieden großen Affinität der Ionen zum Lösungsmittel wird z. B. ein Wasserstoffatom in Wasser nicht dasselbe chemische Individuum sein wie in Alkohol; die beiden Ionen werden sich durch ihre thermodynamischen Potentiale unterscheiden. Zusammenfassend ist also zu sagen, daß die Ionen nicht zu allen Lösungsmitteln dieselbe Affinität haben; deshalb muß der Potentialsprung Me in Metallionenlösung für verschiedene Lösungsmittel verschieden groß sein, und zwar wird er für solche mit kleinerer Affinität kleiner als für solche mit großer. Nur in Fällen, wo die Affinität zu den Lösungsmitteln gleich ist, wird auch der Potentialsprung derselbe bleiben³⁾.

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 453, 1911.

²⁾ Fredenhagen, Theorie d. elektrolyt. Ionenzustandes, Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 38, 1921.

³⁾ Lapworth, Journ. Chem. Soc. London **107**, 857, 1915.

④ Experimentelle Messungen von Potentialdifferenzen in nichtwäßrigen Lösungen.

a) Metallpotentiale.

Die experimentelle Prüfung der im vorigen Abschnitt entwickelten theoretischen Vorstellungen über das elektromotorische Verhalten der Metalle in nichtwäßrigen Lösungen ist noch weit im Rückstand. Der Grund liegt in einigen Schwierigkeiten, welche bis jetzt noch nicht überwunden werden konnten. Alle bisherigen Versuche sind deshalb nicht ganz einwandfrei.

Vor allem läßt sich die Ionenkonzentration in nichtwäßrigen Lösungen nicht sicher angeben; die Berechnung aus der Grenzleitfähigkeit ist besonders bei Schwermetallsalzen meist nicht möglich. Ferner ist, um vergleichbare Werte in verschiedenen Lösungsmitteln zu erhalten, die Messung von sogenannten absoluten Potentialen notwendig; darunter versteht man den Potentialsprung Metall/Lösung. Aus bekannten Gründen läßt sich zurzeit dieses absolute Potential nicht einwandfrei bestimmen, da immer eine zweite metallische Ableitung notwendig ist, um die Lösung mit dem Elektrometer bzw. der Erde zu verbinden. Dadurch wird aber immer ein zweiter unbekannter Potentialsprung mitgemessen.

Ein Ausweg wäre durch die Anwendung einer zweiten Elektrode, welche gegen die Lösung das Potential Null hat, gegeben. In wäßrigen Lösungen ist dieser Fall bei Anwendung von tropfendem Quecksilber als Elektrode manchmal zu verwirklichen, doch sind selbst dort die Ergebnisse nicht gesichert. Bei nichtwäßrigen Lösungen ist die Verwendung der Tropfelektrode noch viel unverlässlicher. Diesbezügliche Versuche haben ohne wesentlichen Erfolg Campetti¹⁾ sowie Furneß und Newbery²⁾ angestellt³⁾.

Versuche, den Potentialsprung Metall/Lösung aus der Lippmannschen Elektrokapillarkurve zu bestimmen⁴⁾, sind mit denselben Fehlerquellen behaftet wie die mit der Tropfelektrode. Potentialmessungen nichtwäßriger Halbelemente gegen die wäßrigen Normalelektroden geben wegen des ganz unbekanntes Potentialsprunges an der Grenz-

¹⁾ Atti. Acc. Torino **29**, 62, 228, 1893.

²⁾ Journ. Chem. Soc. London **99**, 1417, 1911.

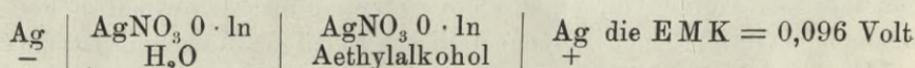
³⁾ Siehe auch Gony, Ann. de Chim. et de Phys. **9**, 75, 1906. Paaschen, Wied. Ann. **40**, 44, 1890. Bouty, An. Chim. Phys. **3**, 195, 1894.

⁴⁾ Newbery, Journ. Chem. Soc. London **99**, 1417, 1911. Luther, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 529, 1896.

fläche zwischen nichtwäßriger und wäßriger Lösung gleichfalls keinen Aufschluß über den Potentialsprung Metall/Lösung. Aus diesen Gründen ist eine sichere Entscheidung der Frage, ob Aenderung der Lösungstension sowie der Reihenfolge der Metalle in der Spannungsreihe eintritt, gegenwärtig nicht möglich; die im folgenden aufgezählten Versuche können deshalb nur unsichere Andeutungen ergeben.

Zur Messung von Potentialdifferenzen in nichtwäßrigen Lösungen verwendet man mit Vorteil elektrostatische Meßinstrumente, wie das Thomsonsche Quadrantelektrometer oder das Binantenelektrometer von Dolezalek¹⁾, da bei den sonst üblichen Kompensationsmethoden mit Galvanometer oder Kapillarelektrometer als Nullinstrument wegen der merklichen Stromentnahme leicht Polarisierung der sehr empfindlichen nichtwäßrigen Ketten eintritt.

H. C. Jones²⁾ hat zahlreiche nichtwäßrige Ketten gemessen und findet, daß die Lösungstension in Alkohol geringer sein muß als in Wasser, da die Kette:



ergibt, wobei das Ag in Wasser negativ ist.

Da im Wasser die Dissoziation stärker, der osmotische Druck also größer sein muß als in Alkohol, so kann nur die Lösungstension in Alkohol geringer geworden sein, damit sich diese Vorzeichenverteilung erklären läßt.

Jones findet für die angegebene Kette bei verschiedenen Verdünnungen folgende Potentialdifferenzen:

— Ag	AgNO ₃ in Wasser	AgNO ₃ in Aethylalkohol	+ Ag Volt
	0,1	0,1	0,096
	0,05	0,05	0,105
	0,01	0,01	0,119
	0,005	0,005	0,128
	0 001	0,001	0,130

¹⁾ Ann. d. Phys. **26**, 312, 1908.

²⁾ H. C. Jones, Lösungstension von Metallen. Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 346, 1894.

- Ag	AgNO ₃ in Wasser	AgNO ₃ in Methylalkohol	+ Ag Volt
	0,1	0,1	0,0906
	0,05	0,05	0,100
	0,01	0,01	0,113
	0,005	0,005	0,118
	0,001	0,001	0,123

+ Ag	AgNO ₃ in Azeton	AgNO ₃ in Wasser	- Ag Volt
	0,01	0,01	0,152
	0,005	0,005	0,169
	0,001	0,001	0,182

Die Potentialdifferenz steigt also bei zunehmender Verdünnung, was auf steigende Dissoziation hinweist.

Luther¹⁾ schließt aus seinen Messungen von Metallpotentialen in Alkohol und Alkoholwassergemischen, die er durch Aufnahme der Elektrokapillarkurve bestimmte, daß die Lösungsdrucke der Metalle mit abnehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abnehmen.

Kahlenberg²⁾ hat eine große Anzahl von Potentialdifferenzen von Metallen gegen nichtwäßrige Lösungen von LiCl und auch von Lösungen, welche die Ionen des Metalles enthalten, gegen die wäßrige Kalomelnormalelektrode bestimmt.

Die Werte sind auf die Kalomelnormalelektrode $E_0 + 0,56$ Volt bezogen. Die Salzkonzentration ist immer 0,1 n, wenn nichts anderes angegeben ist.

AgNO ₃ in:	AgNO ₃ in:
Ag/H ₂ O . . . - 1,005	Ag/CH ₃ OH . . - 1,108
Ag/C ₂ H ₅ OH . . - 1,112	Ag/Allylalkohol - 0,97
Ag/C ₆ H ₅ CH ₂ OH - 1,05	Ag/Glykol . . . - 1,009
Ag/Glycerin . . - 0,97	Ag/Pyridin . . - 0,573

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 529, 1896.

²⁾ Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **4**, 709, 1900.

Zn/ZnCl ₂ n/10 Alkohol	- 0,339	Zn(NO ₃) ₂ Anilin	- 0,174
Zn/ZnCl ₂ ges. Anilin	- 0,383	Zn/ZnCl ₂ Pyridin	- 0,272
Zn(NO ₃) ₂ Pyridin	- 0,5	Zn/ZnCl ₂ ges. Chinolin	+ 0,071
Mg/Mg(NO ₃) ₂ Pyridin	- 0,39	Mg/Mg(NO ₃) ₂ Anilin	- 0,405

Cd n/10 Cd(NO₃)₂ in Pyridin - 0,20 Volt

Tl " Tl(NO₃)₃ " " - 0,126 "

Rb " Rb(NO₃)₂ " " + 0,34 "

Cu " Cu(NO₃)₂ (?) " + 0,237 "

Kette: Me | Pyridin H₂O | 0,1 n AgNO₃ | Ag
 0,1 n LiCl | Pyridin

Metall	Pyridin	3 Vol. Pyr. 1 Vol. H ₂ O	1 Vol. Pyr. 1 Vol. H ₂ O	3 Vol. H ₂ O 1 Vol. Pyr.	H ₂ O
Mg	- 0,630	- 1,124	- 1,096	- 1,089	- 1,093
Zn	- 0,470	- 0,871	- 0,674	- 0,615	- 0,358
Cd	- 0,393	- 0,064	- 0,086	- 0,173	- 0,209
Mn	- 0,235	- 0,496	- 0,555	- 0,639	- 0,579
Al	- 0,132	- 0,321	- 0,281	- 0,255	- 0,204
Pb	- 0,09	- 0,077	- 0,125	- 0,096	- 0,124
Sn	- 0,044	- 0,037	+ 0,124	+ 0,137	+ 0,170
Cu	- 0,022	+ 0,005	+ 0,045	+ 0,088	+ 0,345
Co	+ 0,025	+ 0,031	+ 0,014	+ 0,025	+ 0,123
Ni	+ 0,129	+ 0,208	+ 0,237	+ 0,257	+ 0,384
Sb	+ 0,135	+ 0,189	+ 0,203	+ 0,257	+ 0,302
Bi	+ 0,148	+ 0,208	+ 0,255	+ 0,276	+ 0,300
Hg	+ 0,102	+ 0,379	+ 0,467	+ 0,517	+ 0,593
Ag	+ 0,175	+ 0,404	+ 0,506	+ 0,498	+ 0,442

Dazu ist zu bemerken, daß Zn, Cd und Mg auch in nichtwäßrigen Lösungen, selbst wenn dieselben wasserfrei sind, Passivierungserscheinungen zeigen¹⁾.

Die Verwendung von Nitraten als Elektrolyte, insbesondere Mg(NO₃)₂, zeigt, daß Kahlenberg kein besonderes Gewicht auf Wasserfreiheit der Lösungen gelegt hat, da letzteres sich überhaupt nicht wasserfrei herstellen läßt. Kahlenberg weist darauf hin, daß zwischen Metall und Lösungsmittel eine spezifische Affinität bestehen

¹⁾ Passivierungserscheinungen einiger Metalle hat Isgarischew studiert. Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 491, 1913.

muß. Er zieht aus seinen Messungen den Schluß, daß die Nernstsche Theorie der galvanischen Potentialdifferenzen sowie überhaupt die Dissoziationstheorie falsch sein müsse. Doch ist dem weder auf Grund der theoretischen Auseinandersetzungen Kahlenbergs noch auf Grund seiner nicht einwandfreien Versuche zuzustimmen.

Carrara und Agostini¹⁾ haben die Potentialdifferenzen einer Anzahl Metalle in wäßrigen und methylalkoholischen Lösungen bestimmt:

Metalle	Wäßrige Lösung	Volt	Methylalkoholische Lösung	Volt
Zn ZnCl ₂	1 -norm.	-0,503	0,8 -norm.	-0,395
	0,1 "	-0,522	0,4 "	-0,368
Cd CdCl ₂	1 "	-0,174	0,06 "	-0,09
CdBr ₂	0,9 "	-0,170	0,3 "	-0,08
CdJ ₂	1 "	-0,171	0,4 "	-0,07
Cd(NO ₃) ₂	1 "	-0,122	0,056 "	-0,008
Cu CuSO ₄	1 "	+0,585	0,053 "	+0,716
Cu(ClO ₃) ₂	0,3 "	+0,596	0,4 "	+0,701
Cu(NO ₃) ₂	1 "	+0,615	0,1 "	+0,7
Ag AgNO ₃	1 "	+1,055	0,15 "	+1,102
AgNO ₃	0,01 "	+0,977	0,01 "	+1,023

Aus diesen Ergebnissen kommt Sackur²⁾ zu dem Schluß, daß die Verhältnisse der Lösungsdrucke in den verschiedenen Lösungsmitteln für alle Metalle gleich bleiben, daß sich der absolute Wert des Lösungsdruckes aber ändert.

Mortimer und Pearce³⁾ haben das Potential des Silbers in Wasser, Pyridin, Methylalkohol, Aethylalkohol und in Mischungen je zwei dieser Lösungsmittel gemessen und finden eine auffallende Ähnlichkeit der Kurven Potential-Lösungsmittel und Dielektrizitätskonstante-Lösungsmittel.

Neustadt und Abegg⁴⁾ haben die Normalpotentiale einer größeren Anzahl von Metallen in Methyl-, Aethylalkohol und vergleichsweise auch in Wasser gemessen:

¹⁾ Carrara u. Agostini, Gazz. chim. ital. **35**, I, 132, 1905.

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 385, 1905.

³⁾ Journ. Phys. Chem. **21**, 275, 1917.

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 486, 1909 u. Diss. Breslau 1909.

	Wasser	Methylalkohol	Aethylalkohol
Zn	-1,55	-1,54, -1,55	-1,43, -1,44
Cd	-1,20	-1,96, -1,20	-1,14, -1,16
Pb	-0,90	-0,97, -0,98	-0,93, -0,98
Cu	-0,45	-0,43,	-0,56, -0,57
Hg	-0,03	-0,03, -0,05	-0,00, -0,01
Ag	0	0	0

(Bezogen auf eine Ag-Elektrode: Ag/AgNO₃ 0,1 n im betreffenden Lösungsmittel).

Diese Messungen sind deshalb nicht streng vergleichbar, weil der Dissoziationsgrad des Silbernitrats in den verschiedenen Lösungen von 0,1 n-Salzkonzentration in den verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt nicht derselbe ist. Es scheint aber wenigstens ungefähr die Beziehung erfüllt zu sein, daß die Abstände der Normalpotentiale in den verschiedenen Lösungsmitteln die gleichen bleiben.

Es ist wichtig bei der Potentialmessung nichtwäßriger Ketten konstante Bezugselektroden zu verwenden.

Abegg hat als Bezugselektrode für Pyridin das Halbelement Ag/AgNO₃ 0,1 n empfohlen, welches zwar nicht gänzlich unpolarisierbar ist, aber bei vorsichtiger Verwendung lange konstant bleibt.

Kürzlich hat R. Müller¹⁾ Versuche bezüglich seiner Konstanz angestellt und es als sehr brauchbar befunden. Im folgenden ist eine der Meßreihen, welche sich über mehrere Tage erstreckt, wiedergegeben. (Unsichere Dezimalstellen sind durch kleingedruckte Zahlen angedeutet):

Ag/AgNO ₃ 0,1 n in Pyridin/Kalomelnormalelektrode	0,000 ₀ Volt
Ersch hergestellt	0,008 ₀ "
" <i>weiterer Tag</i>	0,005 ₆ "
Nach einem " Tag	0,000 ₀ "
" " weiteren Tag	0,003 ₀ "
" " " "	0,020 ₀ "
" " " "	0,017 ₀ "

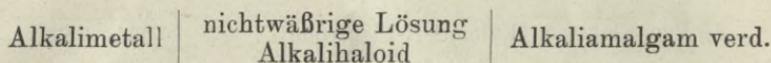
Im Mittel 0,007 Volt

Hierbei ist die Silberelektrode negativ gegen die Normalelektrode.

Die Kalomelnormalelektrode, auf Wasserstoff gleich Null bezogen, ist +0,286 Volt; somit hat die Ag-Elektrode, ebenfalls auf Wasserstoff bezogen, unter Vernachlässigung der Flüssigkeitspotentiale den Wert +0,278 oder rund 0,28 Volt.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 43, 1. Heft 1922.

lyten nicht möglich sind. Als Lösungsmittel verwendet Lewis Aethyl- und Propylamin und mißt die Potentialdifferenz:



Dann mißt er das verdünnte Alkali amalgam in einem wäßrigen Elektrolyten gegen die Normalelektrode. Unter Berücksichtigung der Ionisation der wäßrigen Lösung erhält er durch Addition der beiden Werte das gesuchte Normalpotential.

Auch von wasserzersetzenden Metallegierungen wurden häufig Potentialdifferenzen in nichtwäßrigen Lösungen zu dem Zwecke ermittelt, um die Konstitution der Legierungen aufzuklären¹⁾.

Amalgamkonzentrationsketten in Pyridin und Alkohol hat Cady²⁾ gemessen.

Die bekannte Formel für Amalgamketten: $\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2}$, worin c_1 und c_2 die Konzentrationen der beiden Amalgamelektroden bedeuten, fordert, daß die elektromotorische Kraft solcher Ketten unabhängig von der Konzentration des Metallsalzes im Elektrolyten sowie vom Lösungsmittel sein muß. Cady hat die Ketten:

Zn-amalg./ZnCl₂ in Wasser, Alkohol und Pyridin
 Ca-amalg./CaJ₂ in Pyridin
 Ca-amalg./CaCl₂ in Alkohol
 Ba-amalg./BaJ₂ in Pyridin
 Li-amalg./LiCl in Pyridin
 Na-amalg./NaJ in Pyridin
 K - amalg./KJ in Pyridin

gemessen und die Forderung der Unabhängigkeit von Konzentration und Lösungsmittel voll bestätigt gefunden.

Die Frage, ob sich die Lösungstensionen mit dem Lösungsmittel ändern, kann aus dem vorhandenen Tatsachenmaterial mit ziemlicher Sicherheit bejaht, über die Größe der Änderungen jedoch derzeit noch nichts ausgesagt werden. Ein Parallelgehen mit der Dielektri-

¹⁾ Sack, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 246, 1902. Cambi u. Speroni, Atti Acc. d. Linc. 23, 599, 1914 (Kalziumamalgam in Methylalkohol). Kremann, Zeitschr. f. Metallkunde 12, 257, 273, 414, 444, 1920; 13, 19, 66, 1921 (Natrium und Kaliumlegierungen in Pyridin). Kremann, Wostall u. Schöpfer, Forschungsarb. z. Metallkunde Heft 5, S. 17. Berlin 1922 (Ca-Amalgame in Aethylalkohol).

²⁾ Cady, Journ. Phys. Chem. 2, 551, 1898.

zitätskonstante scheint aber sehr wahrscheinlich. Die Frage der Aenderung der Spannungsreihe mit dem Lösungsmittel bleibt unentschieden.

Wenn auch die Versuche Sackurs und Neustadts für ein Gleichbleiben des Verhältnisses der Lösungsdrucke in den verschiedenen Lösungsmitteln hindeuten, so dürfte dies an der chemischen Aehnlichkeit der verwendeten Lösungsmittel liegen. Bei Anwendung von ganz unähnlichen Lösungsmitteln dürfte wohl ein Unterschied in der Spannungsreihe erscheinen.

So vermutet Fredenhagen¹⁾, daß es möglich sein müßte, ein Lösungsmittel ausfindig zu machen, in welchem Elemente wie Kohlenstoff, welche zum H- und OH-Ion nahezu gleiche Verwandtschaft haben und deshalb in Wasser nicht zur Ionenbildung neigen, doch elektromotorisch wirksam in Lösung gehen. Es käme vielleicht eine Lösung von Carbiden in geschmolzenem Lithiumhydrid in Betracht.

b) Konzentrationsketten.

Zur Prüfung, ob die Nernstsche Formel in verdünnten nichtwäßrigen Lösungen anwendbar ist, können Messungen von Konzentrationsketten in nichtwäßrigen Lösungen herangezogen werden.

Nach Nernst muß bei Aenderung der Ionenkonzentration um eine Zehnerpotenz bei Zimmertemperatur sich die Potentialdifferenz um $\frac{0,058}{n}$ Volt ändern, wobei n die Wertigkeit des elektromotorisch wirksamen Metalles bedeutet.

Solche Ketten haben Abegg und Neustadt²⁾ in größerer Anzahl gemessen:

Methylalkohol: Ag/AgNO₃/AgNO₃/Ag 0,013 Volt

0,1 0,05

Cu/Cu(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂/Cu 0,014 Volt

0,01 0,0025

Zn/ZnCl₂/ZnCl₂/Zn 0,028 Volt

1,175 0,107

Aethylalkohol: Ag/AgNO₃/AgNO₃/Ag

0,1 0,05 0,011 Volt

0,05 0,0125 0,026 "

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 98, 38, 1921.

²⁾ Abegg u. Neustadt, Zeitschr. f. phys. Chem. 69, 416, 1909.

Azeton: . .	Zn 0,2/0,018	0,030 Volt
	0,1/0,018	0,027 "
Pyridin: . .	Ag 0,25 /0,025	0,039 Volt
	0,025/0,0025	0,039 "

Sachanow¹⁾ findet dagegen für dieselbe Silberkonzentrationskette $\text{Ag}/0,1 \text{ n AgNO}_3/0,01 \text{ n AgNO}_3/\text{Ag}$ den Wert 0,053 Volt, der sich bei höheren Verdünnungen noch mehr dem theoretischen Wert (0,058 Volt) nähert.

Er schließt daraus, daß die Nernstsche Theorie auch für Lösungen in Pyridin anwendbar ist. In letzter Zeit hat aber R. Müller²⁾ Silberkonzentrationsketten in Pyridin bis zu sehr hohen Verdünnungen geprüft und die Angaben von Abegg und Neustadt bestätigt gefunden. Er findet für die Ketten:

$\text{Ag}/0,1 \text{ n AgNO}_3/1,0 \text{ n AgNO}_3/\text{Ag}$. .	0,034 Volt	Unterschied	0,034 Volt
$\text{Ag}/0,1 \text{ n AgNO}_3/0,01 \text{ n AgNO}_3/\text{Ag}$. .	0,04	"	0,04 Volt
$\text{Ag}/0,1 \text{ n AgNO}_3/0,001 \text{ n AgNO}_3/\text{Ag}$.	0,085	"	0,045 "
$\text{Ag}/0,1 \text{ n AgNO}_3/0,0001 \text{ n AgNO}_3/\text{Ag}$		0,124	"	0,04 "
$\text{Ag}/0,1 \text{ n AgNO}_3/0,00001 \text{ n AgNO}_3/\text{Ag}$		0,154	"	0,03 "

Der Wert, um welchen das Silberpotential bei der Verdünnung um eine Zehnerpotenz unedler wird, schwankt wenig um 0,04 Volt. Obwohl, wie aus der nebenbei bestimmten Grenzleitfähigkeit des Silbernitrates in Pyridin hervorgeht, Silbernitrat bei der Verdünnung von 1 Mol auf 10,000 L als vollständig dissoziiert angenommen werden darf, ergibt sich auch in diesen Gebieten nicht der nach der Nernstschen Formel zu erwartende Wert. Diese Ergebnisse würden demnach gegen die Anwendbarkeit derselben sprechen, doch darf natürlich aus dieser geringen Anzahl von Versuchen noch kein abschließendes Urteil gefällt werden.

c) Oxydations-Reduktionspotentiale in nichtwäßrigen Lösungen.

Die Potentialbildung an unangreifbaren Elektroden in Oxydations- und Reduktionsmitteln (Salze verschiedener Oxydationsstufen) erfolgt in wäßrigen Lösungen nach Nernst³⁾ in der Weise, daß durch Reaktion mit dem Wasser durch das Oxydationsmittel Sauerstoff, durch das Reduktionsmittel Wasserstoff von bestimmtem Drucke entwickelt

¹⁾ Journ. Phys. Chem. **21**, 169, 1917.

²⁾ Mon. f. Chem. **43**, 48, 1922.

³⁾ Nernst, Theor. Chem. (10. Aufl.) 847.

wird, welche Gase an den unangreifbaren Elektroden elektromotorisch wirksam werden.

Die Vorbedingung für die Potentialbildung ist also nach dieser Auffassung an die Möglichkeit der Entwicklung eines elektromotorisch wirksamen Gases gebunden. Die Frage, ob auch in anderen Lösungsmitteln, wo die Entwicklung solcher Gase kaum möglich ist, Oxydations-Reduktionspotentiale auftreten können, haben A begg und Neustadt¹⁾ durch Messung von Cupro- und Cupri- sowie Ferro- und Ferripotentialen in Pyridin als Lösungsmittel zu beantworten versucht. Die Messungen erfolgten gegen eine Ag/AgNO₃-Elektrode in Pyridin. Die Aenderung der Konzentration der elektromotorisch wirksamen Salze bewirkt in allen Fällen den von der Theorie geforderten Aenderungssinn des Potentials.

Die ungefähren Normalpotentiale (unter Vernachlässigung der Flüssigkeitspotentiale) bezogen auf die wäßrigen H₂-Elektroden betragen für die Vorgänge: $\text{Cu}'' \rightarrow \text{Cu}' + 0,37 \text{ Volt}$; $\text{Fe}''' \rightarrow \text{Fe}'' + 0,66 \text{ Volt}$.

Die Potentialbildung scheint also ohne Beteiligung des Pyridins vor sich zu gehen, das Elektrodenmetall ist demnach bloß die Umladungsstelle für die verschiedenwertigen Ionen. Es handelt sich hier im Wesen um dieselbe Frage wie bei der Potentialbildung von Metallelektroden, welche in Lösung gehen. Auch hier hat man für wäßrige Lösungen versucht, die Potentialbildung durch Vermittlung des Wasserstoffes zu erklären, welcher bei der Reaktion des Metalles mit dem Wasser unter ganz bestimmtem Druck frei wird und so eine Gas-elektrode bildet. Die Tatsache, daß die Potentialbildung durchaus nicht an das Vorhandensein von Wasser oder ähnliche, elektromotorisch wirksamere Gase entwickelnde Lösungsmittel gebunden ist²⁾, macht die erwähnte Auffassung auch für Wasser überflüssig.

equivale cellule (d) Flüssigkeitsketten.

Für die Messung der Potentialdifferenzen an der Berührungsstelle zweier Lösungen bestehen dieselben Schwierigkeiten wie für die Messung der absoluten Metallpotentiale.

Man könnte die Berührungspotentialdifferenz der beiden Lösungen so messen, wie man diese an der Grenzfläche des Quecksilbers gegen eine Lösung mißt, indem man ein Lippmannsches Kapillarelektro-

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 264, 1909.

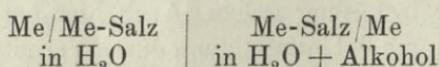
²⁾ Potentialdifferenzen in geschmolzenen Salzen, siehe Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, II. Teil, Halle 1906.

meter zusammenstellt, welches statt Quecksilber das eine Lösungsmittel enthält, welches mit dem andern nicht mischbar sein darf. Die Aufnahme der Grenzflächenspannungs-Potentialkurve würde die gesuchte Potentialdifferenz aus dem Maximum der Kurve erkennen lassen.

Krouchkoll¹⁾ stellte einen solchen Versuch mit Aethyläther und Wasser an, welche beide Lösungsmittel mit Urannitrat gesättigt waren. Tatsächlich zeigte die erhaltene Grenzflächenspannungs-Potentialkurve ein Maximum. Der Versuch ist jedoch wegen der bei Stromdurchgang an der Grenzfläche eintretenden Konzentrationsänderungen nicht einwandfrei²⁾.

Campetti³⁾ hat mit Hilfe von Tropfelektroden in absolut alkoholischen Chloridlösungen die elektromotorische Kraft gegen wäßrige Lösungen gemessen. Die alkoholischen Lösungen sind stets positiv gegen die wäßrigen, und zwar bewegen sich die Werte in der Größenordnung von Zehntelvolt, sind also ziemlich merkliche Größen.

Luther⁴⁾, der versucht hat, die absoluten Potentiale der Metalle Kupfer, Cadmium, Quecksilber und Zink gegen Lösungen der betreffenden Salze in Wasser und in verschiedenen Gemischen von Wasser mit Methyl- und Aethylalkohol mit Hilfe der Elektrokapillarkurve zu bestimmen, hat durch Vergleich der direkten Messungen der Ketten:



und der algebraischen Summe der vorher bestimmten Einzelpotentiale in denselben Lösungen Schlüsse auf die Größe der Potentialdifferenzen an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten ziehen können.

Es scheint der Satz zu gelten, daß je größer der Unterschied in den Dielektrizitätskonstanten der beiden Lösungsmittel ist, desto größer auch der Potentialsprung an der Grenzfläche ausfällt.

A. Lapworth, R. T. Hardman, R. Furness und E. Newbery⁵⁾ haben in einer Reihe von Arbeiten versucht, Flüssigkeitspotentiale an der Grenzfläche Wasser/Alkohol mit Hilfe einer alkoholischen Kalomelnormalelektrode gegen eine wäßrige und eine alkoholische Tropfelektrode zu messen. Da die mit verschiedenen Nulllösungen erhaltenen

¹⁾ Ann. de Chim. et Phys. (6) **17**, 129, 1889.

²⁾ Nernst u. Riesenfeld, Drud. Ann. **8**, 600, 1902.

³⁾ Atti Acc. Torino **29**, 1893.

⁴⁾ R. Luther, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 529, 1896.

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. London **99**, 1417, 1911; **99**, 2242, 1911; **101**, 2249, 1912; **105**, 2302, 1914; **107**, 852, 1919.

Werte schon in wäßrigen Lösungen nicht übereinstimmen, sind die Werte in den alkoholischen Lösungen noch unsicherer¹⁾.

e) Elektrokinetischer Potentialsprung.

Neben dem Potentialsprung an der Grenzfläche zweier Phasen, die durch den Uebertritt von Ionen verursacht wird, ist noch ein anderer davon ganz unabhängiger Potentialsprung vorhanden, welcher bei kapillarelektischen Versuchen störend wirken kann. Es ist der sogenannte elektrokinetische Potentialsprung (Freundlich)²⁾.

Dieser ist die Ursache der Erscheinungen, welche unter dem Namen Elektroosmose, Kataphorese und Strömungspotentiale bekannt sind.

Die Doppelschicht ist aber nicht in der Grenzfläche der Phasen selbst gelegen, sondern liegt zwischen der an der Grenzfläche festhaftenden adsorbierten Haut und der angrenzenden frei beweglichen Flüssigkeit, die Ursache der Potentialdifferenz sind die an der Grenzfläche adsorbierten Ionen.

Der elektrokinetische Potentialsprung ξ wird berechnet aus der mikroskopisch beobachteten kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit von Flüssigkeitströpfchen welche in einer andern Flüssigkeit suspendiert sind:

$$\xi = \frac{4 \pi \cdot u \cdot \eta}{\varepsilon \cdot H}$$

η = Zähigkeit

ε = Dielektrizitätskonstante

H = Potentialgefälle.

Während der elektrokinetische Potentialsprung bei der Berührung einer festen mit einer flüssigen Phase ungefähr um eine Zehnerpotenz geringer ist als der gleichzeitig vorhandene Nernstsche Potentialsprung, scheint bei der Berührung zweier flüssiger Phasen das Potential ungefähr die Hälfte der gesamten Potentialdifferenz auszumachen³⁾.

Die Größe des ξ -Potentials scheint von der Größe des Unterschiedes der Dielektrizitätskonstanten der sich berührenden Flüssigkeiten abzuhängen.

Welche Rolle der elektrokinetische Potentialsprung in galvanischen

¹⁾ Siehe auch: H. Wild, Zeitschr. f. phys. Chem. **103**, 1, 1923.

²⁾ Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 222. Derselbe u. Rona, Ber. d. Preuß. Akad. **20**, 397, 1920. Derselbe, Kolloidzeitchrift **28**, 240, 1921. Derselbe u. Gyemont, Zeitschr. f. phys. Chem. **100**, 182, 1922.

³⁾ Gyemont, Zeitschr. f. phys. Chem. **102**, 75, 1922.

Ketten nichtwäßriger Lösungen spielt, ist noch nicht bekannt; jedenfalls muß derselbe als mögliche Fehlerquelle im Auge behalten werden.

Literatur über Potentialdifferenzen in nichtwäßrigen Lösungen.

- Luggin, Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 686, 1895 (Konzentrationsketten).
 R. Salvadori, Gazz. chim. **29**, 498, 1899.
 Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 496, 1902.
 Kučera, Drud. Ann. **71**, 704, 1903.
 Brunner, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 415, 1905.
 Cremer, Zeitschr. f. Biologie **47**, 1, 1906.
 E. Abel, Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 612, 1906.
 Rebout, Ann. Chim. Phys. **14**, 433, 1908; Compt. Rend. **148**, 221, 617, 1909.
 Derselbe, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 305, 1911 (elektrolytischer Lösungsdruck und Ionenverteilung).
 Baur, Zeitschr. f. phys. Chem. **92**, 81, 1912; Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 590, 1913.
 H. Kumreich, Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 622, 1913 (Tropfelektrodenpotentiale in Wasser-Alkoholgemischen).
 Betman & Zibbons, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1648, 1914.
 Löb u. Beutner, Biochem. Zeitschr. **59**, 195, 1914.
 Donnan, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 572, 1911.
 Derselbe, Proc. R. Soc. London **90**, 450, 1914 (Membranpotentiale).
 Polara u. Marerka, Atti R. Acc. Linc. Roma (5), **26** II, 91 u. 122, 1917.
 V. Polara, Atti R. Acc. Linc. Roma (5), **27** I, 294, 1918 (elektrische Doppelschicht zwischen Hg und organischer Flüssigkeit).
 Pearce u. Mortimer, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 509, 1918 (Konzentrationsketten in Alkohol).
 A. Lapwoth, Journ. Chem. Soc. London **107**, 857, 1915.
 E. Baur, Zeitschr. f. phys. Chem. **103**, 39, 1923.
 A. Frunkin, Zeitschr. f. phys. Chem. **103**, 43, 1923.

VII. Teil.

Elektrolyse der nichtwäßrigen Lösungen.

①. Allgemeines.

So eingehend auch das Verhalten der nichtwäßrigen Lösungen in bezug auf Leitfähigkeit, Molekulargewicht, Dissoziation sowie der Zusammenhänge dieser Größen mit der Dielektrizitätskonstanten untersucht wurde, so spärlich sind die Arbeiten, welche sich mit der Elektrolyse der nichtwäßrigen Lösungen beschäftigen. Besonders solche quantitativer Art sind sehr selten.

Die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes der Elektrolyse

wurde bei allen Untersuchungen über Leitfähigkeit, Ueberführungszahlen u. a., meist stillschweigend vorausgesetzt. Widersprüche haben sich in diesem Punkte nie gezeigt.

Versuche zur direkten Bestätigung dieses Gesetzes hat L. Kahlenberg¹⁾ angestellt, indem er nach der Elektrolyse von Silbernitratlösungen in Azeton, Benzotrinitril, Anilin, Pyridin und Chinolin sowie von Lithiumchlorid- und Bleinitratlösungen in Pyridin allein die abgeschiedene Metallmenge mit den theoretischen Werten verglich. Die Metallabscheidung entsprach im allgemeinen den theoretischen Mengen; in einzelnen Fällen wurde jedoch ein Ueberschuß bis zu 1 % erhalten, was Kahlenberg auf die reduzierende Wirkung der organischen Lösungsmittel zurückführt.

Speransky und Goldberg²⁾ bestätigten die Angaben Kahlenbergs für Lösungen von Silbernitrat in Pyridin.

Trotz dieser geringen Zahl von direkten Versuchen, darf das Gesetz doch mit großer Sicherheit als gültig angenommen werden.

Eine Ausnahme bilden die blauen Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak, doch dürfte es sich hierbei teilweise um metallische Leitung handeln (S. 306).

Vor allem ist wichtig zu erfahren, ob für die Entladung der Ionen an den Elektroden dieselben Gesetze wie in wäßrigen Lösungen gelten, ob also den Ionen auch in nichtwäßrigen Lösungen ein bestimmtes Entladungspotential eigen ist (Le Blancs Gesetz).

Die bei steigender angelegter Spannung aufgenommene Stromspannungskurve muß ähnliche Knickpunkte aufweisen wie in wäßriger Lösung, sogenannte Zersetzungspunkte, welche das Potential bezeichnen, bei dem die Ionenentladung eben beginnt und welches nach Le Blanc gleich dem Lösungspotential des betreffenden abgeschiedenen Stoffes sein muß.

Die zur Aufnahme von Zersetzungsspannungskurven in wäßrigen Lösungen übliche Versuchsanordnung ist für nichtwäßrige Lösungen meist nicht brauchbar. Dies liegt vor allem an dem großen Widerstand dieser Lösungen, welcher die Verwendung langer Heberrohre, wie sie als Verbindung zur Bezugselektrode verwendet werden, verbietet. Auch ist es in den meisten Fällen schwierig, ein gut an die Elektrode anliegendes Heberrohr herzustellen. Nichtanliegen dieses Hebers stört zwar bei den wäßrigen Lösungen kaum, da bei ihrer

1) Journ. of Phys. Chem. 4, 349, 1900.

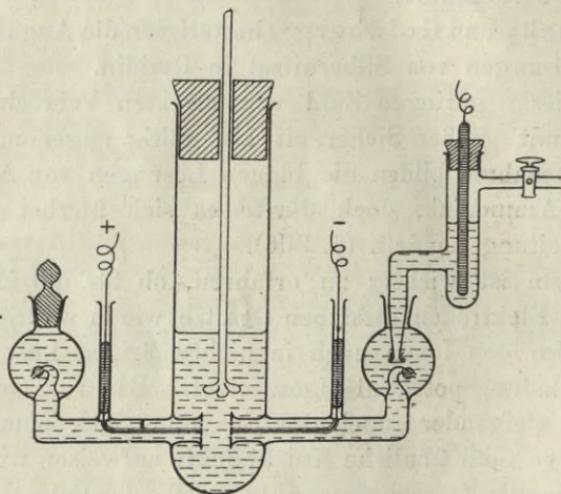
2) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 32, 797, 1900.

guten Leitfähigkeit nur ein geringfügiger Spannungsabfall in die Bezugselektrode hineinverlegt wird. Bei den schlechtleitenden nicht-wäßrigen Lösungen kann der Fehler aber ganz bedeutend werden.

Der Verfasser hat deshalb eine neue Form für ein Elektrolysiergefäß angegeben und verwendet, welches die vorerwähnten Mängel nicht besitzt (Abb. 9)¹⁾. In eine starkwandige Proberöhre werden nahe dem untern Ende zwei Glasröhren eingeschmolzen, auf welchem runde Platinbleche von bekannter Oberfläche angeschmolzen sind. Die Zuleitungen erfolgen durch verglaste Platindrähte.

Die Elektrodenbleche sind mit einigen feinen Nadelstichen ver-

Abb. 9.



sehen, welche die Verbindung mit der Normalelektrode vermitteln. Die eingeschmolzenen Röhrrchen, welche die Verbindungsheber zur Normalelektrode darstellen, haben Kugeln, in welche das Heberende, durch Glaswolle verstopft, hineinragt. Der Heber der Bezugselektrode wird einfach in die mit Elektrolyt gefüllte Kugel eingetaucht. ✓

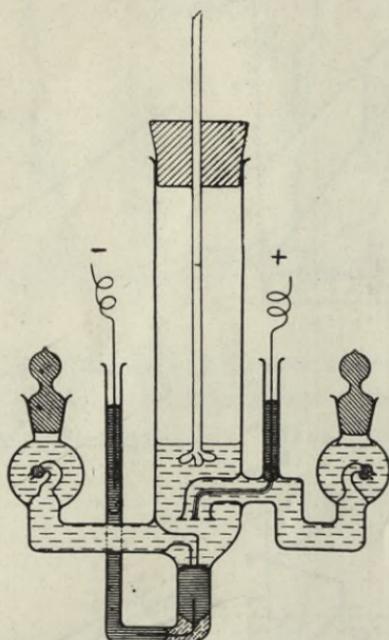
Für die Untersuchung der Abscheidung der Metalle auf Quecksilber wurde ein Gefäß gebaut, welches in Abb. 10 dargestellt ist.

Als Anode diente wieder ein Platinblech wie bei dem vorherbeschriebenen Elektrolysiergefäß. Die Kathode bildet eine Quecksilberoberfläche, die ein Heberrohr, welches zur Normalelektrode führt, gerade berührt. Die Zuleitung erfolgt durch einen eingeschmolzenen Platindraht. Das Rühren des Elektrolyten besorgt ein schiffsschrauben-

¹⁾ R. Müller, Monatsh. f. Chem. 43, -1. Heft, 1922.

artiger Rührer aus Glas. Der Rührer wird einfach durch die Bohrung des Korkes in die Elektrolysezelle geführt. Zur Fernhaltung von Feuchtigkeit und Sauerstoff wird trockener Wasserstoff eingeleitet, der durch die Bohrung des Korkes entweichen kann.

Abb. 10.



Dieses Gefäß wurde durch Messungen an wäßrigen Lösungen erprobt, und die Ergebnisse befanden sich in scharfer Uebereinstimmung mit den bekannten Zersetzungswerten dieser Lösungen.

Ueber die bei solchen Messungen notwendigen Bezugselektroden wurde schon S. 328 berichtet.

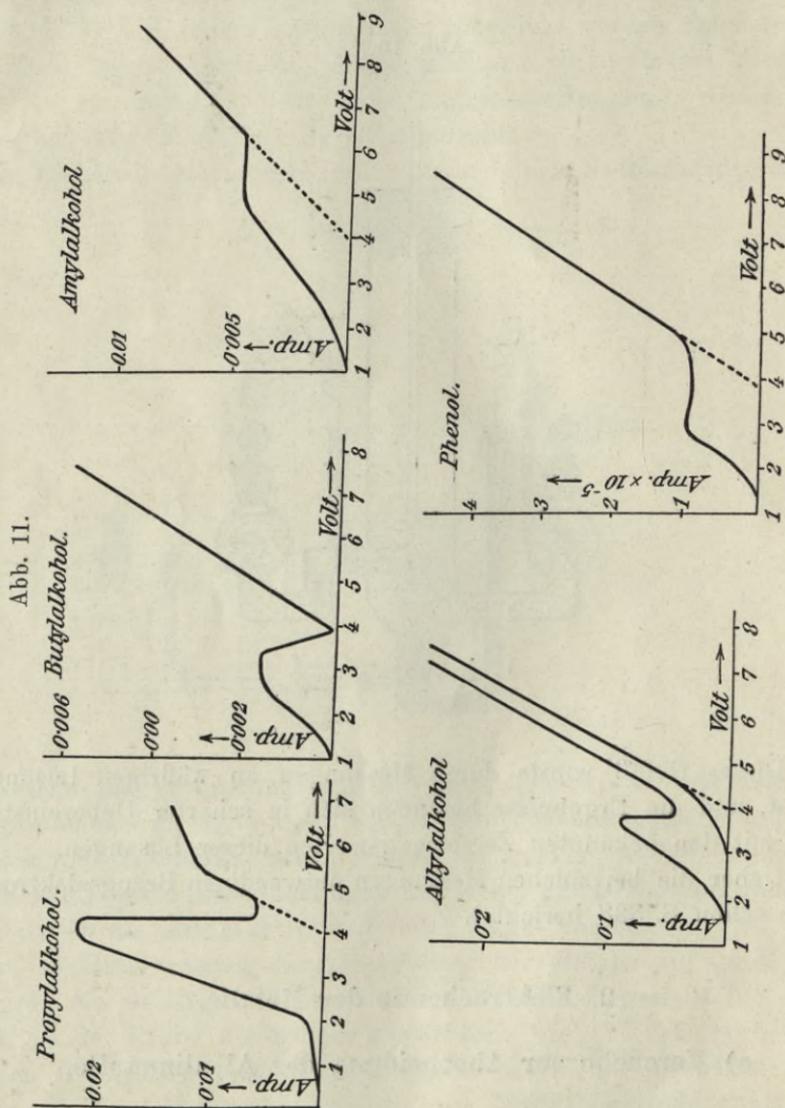
2. Elektrochemie der Metalle.

a) Versuche zur Abscheidung der Alkalimetalle.

Die Alkalimetalle lassen sich aus wäßrigen Lösungen bekanntlich nicht rein abscheiden. Deshalb reichen die Bemühungen verhältnismäßig weit zurück, die Abscheidung der Alkalimetalle aus nichtwäßrigen Lösungen zu bewerkstelligen.

Lithium.

Dieses Metall dürfte zuerst von Laszinsky¹⁾ aus einer Lösung von Lithiumchlorid in Azeton abgeschieden worden sein. Die Ab-



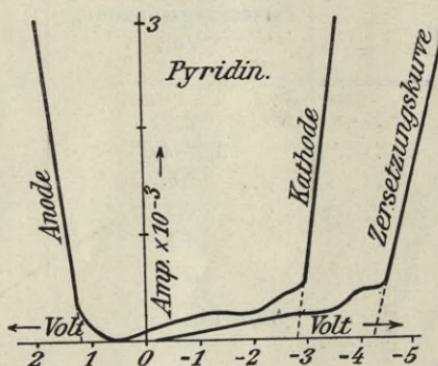
scheidung aus Azeton hat Kahlenberg²⁾ wiederholt; außerdem gelang ihm die Abscheidung aus Lösungen von Lithiumchlorid in Anilin,

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 55, 1895.

²⁾ Journ. phys. Chem. 4, 394, 1900.

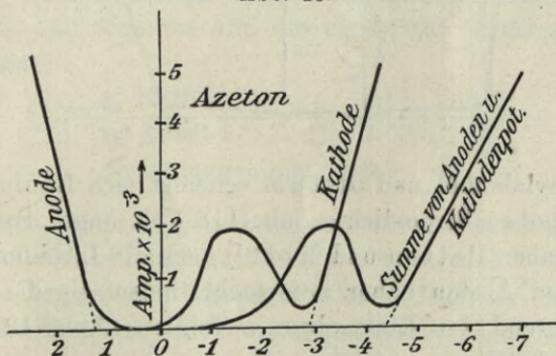
Benzonitril, Chinolin und Pyridin. Die Abscheidung aus letzterem hat Kahlenberg sogar zur präparativen Darstellung des Lithiums verwendet. Vorher haben Laszinski, Gorski¹⁾ und Levi und Voghera²⁾

Abb. 12.



Lithium ebenfalls aus Pyridin und Azeton abgeschieden. Siemens³⁾ gibt an, daß die Lithiumabscheidung aus Azeton erst bei einer angelegten Spannung von mindestens 8 Volt beginnt; zu hohe Span-

Abb. 13.



nungen (100 Volt) verschlechtern die Abscheidung, da das Azeton zu Pinakon reduziert wird.

Die ersten quantitativen Versuche bezüglich der Abscheidungs-
spannung des Lithiums haben Patten und Mott⁴⁾ angestellt, indem

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 292, 1897.

²⁾ Gazz. chim. ital. 35, 277, 1905.

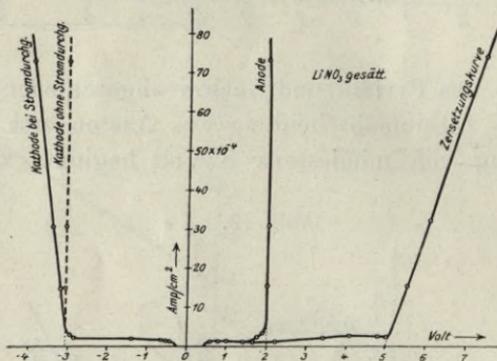
³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 41, 249, 1904.

⁴⁾ Journ. Phys. Chem. 8, 153, 1904.

sie durch Aufnahme der Stromspannungskurven bei der Elektrolyse von Lithiumchloridlösungen in Propyl-, Butyl-, Amyl- und Allylalkohol sowie in Phenol die Zersetzungspunkte bestimmten.

Lösungsmittel	Zersetzungsspannung Volt	Konzentration (% LiCl)
Propylalkohol	2,3	3,7
Butylalkohol	3,9—4,05	9,56
Amylalkohol	3,85	8,26
Allylalkohol	3,9	4,20
Phenol	4,1	1,89 bei 53°

Abb. 14.



Aus Aethylalkohol und Glycerin scheidet sich Lithium jedenfalls erst bei sehr hohen Stromdichten ab (118 Volt angel. Spannung).

Später haben Patten und Mott¹⁾ auch die Lithiumabscheidung aus Pyridin und Azeton näher untersucht, indem sie die Elektrodenpotentiale während der Elektrolyse verfolgten (Abb. 12 u. 13). Es wurden folgende Werte gefunden:

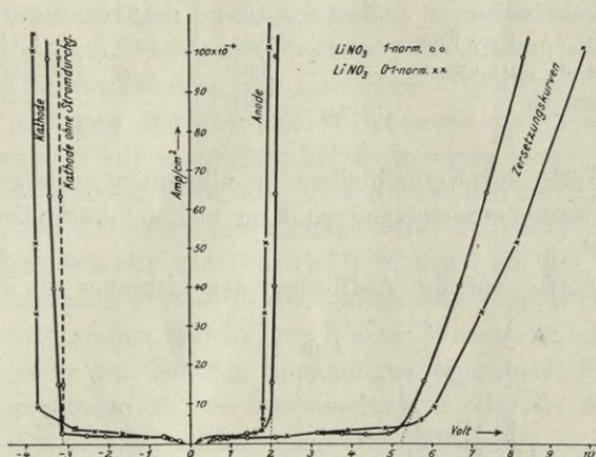
LiCl	0,04 % in Azeton	1,35 % in Pyridin
Zersetzungsspannung.	ca. 4 Volt	4,0 Volt
Kathode ϵ_h	-2,87 "	-2,87 "
Anode ϵ_h	+1,33 "	+1,125 "

(umgerechnet auf die Wasserstoffelektrode). Da die Messungen gegen eine wäßrige Kalomelnormalelektrode vorgenommen wurden und weil

¹⁾ Journ. Phys. Chem. **12**, 49, 1908.

der Heber der Normalelektrode einfach in den Elektrolyten tauchte, ohne an die Elektrode angepreßt zu sein, haben der Verfasser, P o n t o n i und H ö l z l¹⁾ mit der auf S. 338 beschriebenen Versuchsanordnung die Abscheidung des Lithiums aus Pyridin wiederholt. Die Potential-

Abb. 15.



messungen wurden mit einem Dolozalekschen Binantenelektrometer durchgeführt, und ergaben für die einnormale Lithiumchloridlösung folgende Werte:

ϵ_h Kathode . . .	2,83 Volt
ϵ_h Anode . . .	1,03 "
Zersetzungspunkt .	3,9 "

Außerdem haben die Genannten auch die Abscheidung des Lithiums aus Lösungen von Lithiumnitrat in Pyridin versucht. Es zeigte sich, daß diese Lösungen ein besonders klares Bild der elektrolytischen Lithiumabscheidung zu geben vermögen (Abb. 14, 15 u. 16).

Als Bezugselektrode diente eine Silber-Pyridin-Elektrode (S. 328).

Außer der angelegten Spannung und Stromdichte, sowie den Elektrodenpotentialen während des Stromdurchganges, wurde auch das jeweilige Kathodenpotential ohne Stromdurchgang gemessen und ist in der folgenden Tabelle als kathodische Polarisation verzeichnet. Zum Vergleich wurde auch die Kette: Lithium/LiNO₃ (wechselnder Konzentration)/Silber-Pyridin-Elektrode gemessen, wobei auf Platin elektrolytisch abgeschiedenes Lithium als Elektrode diente.

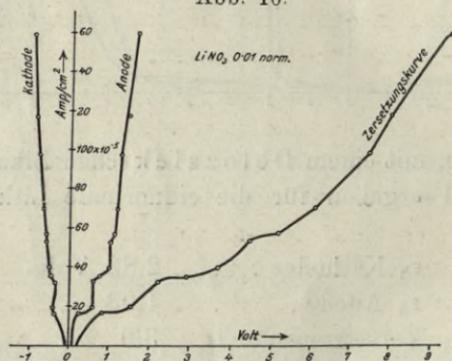
¹⁾ Monatsh. f. Chem.

	LiNO ₃			
	gesättigt	1-n	0,1-n	0,01-n
Anodischer Zersetzungspunkt . . .	2,00	1,90	1,76	unbest.
Kathodischer Zersetzungspunkt . . .	3,06	3,09	—	"
Kathodische Polarisation	3,06	3,09	3,10	"
Kette Li/LiNO ₃ /Ag-Pyr. Elektr. . . .	2,86	3,05	3,10	3,15
Summe Anode + Kathode	5,01	4,09	4,86	—
Zersetzungsspannung	5,01	—	—	—

Die Werte der Kette bleiben im allgemeinen etwas hinter den gefundenen Kathodenzerlegungspunkten und der kathodischen Polarisation zurück.

Dies dürfte auf die Auflösung des Lithiums an der Lithium-

Abb. 16.



elektrode in Pyridin zurückzuführen sein, wodurch sich die Lithiumionenkonzentration erhöht und somit das Potential edler wird.

Die Werte der Kathodenzerlegungspunkte dürften deshalb dem wahren Lithiumpotential näher kommen. Bei der 0,1-n-Lösung erfolgte der Anstieg der Zersetzungskurve nicht geradlinig, weshalb die Konstruktion des Zersetzungspunktes nicht möglich war.

Die 0,01-n-Lösung (Abb. 16) ergibt keine Lithiumabscheidung, da offenbar die Lösungsgeschwindigkeit des Lithiums in Pyridin größer ist als die Geschwindigkeit der Abscheidung aus solchen verdünnten Lösungen.

Da die Zersetzungskurven in einigen Fällen gekrümmt ansteigen, war die Konstruktion des Zersetzungspunktes ohne Willkür nicht möglich. Die in der vorigen Tabelle angegebenen Summen von Ka-

thoden- und Anodenpotential dürften aber, da diese Werte sehr gut reproduzierbar waren, den Werten für die Zersetzungspunkte sehr nahe kommen.

Natrium und Kalium.

Die Abscheidung dieser Alkalimetalle gelingt ungleich schwieriger als die des Lithiums und wurde wiederholt vergeblich versucht.

So von Laszinsky¹⁾ und Patten²⁾ aus Azeton, von Steele³⁾ aus flüssigem Schwefeldioxyd, von Levi und Voghera⁴⁾ aus Pyridin und Azeton und von Müller und Wintersteiner⁵⁾ aus Pyridin.

Siemens⁶⁾ will allerdings bei Anwendung von 72 Volt aus Lösungen von Natriumnitrat aus Azeton metallisches Natrium, aus Kaliumnitrat und Kaliumhydroxyd metallisches Kalium erhalten haben.

Auch Laszynski und Gorski⁷⁾ fanden nach der Elektrolyse von Rhodankalium in Pyridin in dem gelbgrauen kathodischen Niederschlag Kaliumfitterchen, welche mit Wasser Wasserstoff entwickelten.

Wenn auch bei höheren Spannungen tatsächlich Kalium bzw. Natrium abgeschieden zu werden scheint⁸⁾, so ist die Abscheidung bei niederen Spannungen sicher nicht durchführbar.

Bei der Elektrolyse von Kaliumsalzen, welche in flüssigem Ammoniak gelöst sind, erhält man an der Kathode einen grauen Niederschlag, welcher in Wasser gebracht lebhaft Wasserstoffgas entwickelt und wahrscheinlich aus Kaliumamid besteht⁹⁾.

Die Aufnahme von Zersetzungskurven in den bisher untersuchten Lösungsmitteln ergibt Zersetzungspunkte, welche einer durch Reaktion mit dem Lösungsmittel sehr stark depolarisierten Natrium- bzw. Kaliumabscheidung entsprechen¹⁰⁾.

Hierher gehören auch die Versuche zur Darstellung des hypothetischen Ammoniums. Moissan¹¹⁾ hat Lösungen von NH_4Cl , NH_4Br

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. **2**, 55, 1895.

²⁾ Jahrb. f. Elektrochem. 1903, S. 427.

³⁾ Chem. News. **96**, 224.

⁴⁾ Gazz. chim. ital. **35**, 277, 1905.

⁵⁾ Monatsh. f. Chem.

⁶⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, 249, 1904.

⁷⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 292, 1897.

⁸⁾ Patten u. Mott, Chem. News. **100**, 319.

⁹⁾ Cady, Journ of Phys. Chem. I, 707, 1897.

¹⁰⁾ Carrara u. Bringhetti, Gazz. chim. ital. **38**, I, 698, 1908 (N-Alkoholate in den entsprechenden Alkoholen).

¹¹⁾ Monatsh. f. Chem. **43**, 419. 1922.

und NH_4J in flüssigem Ammoniak unter Kühlung auf -60 bis -80° elektrolysiert, ohne Erfolg, ebenso Levi und Voghera¹⁾, welche Ammoniumjodid in Azeton elektrolysierten und dabei an der Kathode nur Ammoniak und Wasserstoff erhielten²⁾.

In Form von Legierungen hat man die Abscheidung der Alkalimetalle aus nichtwäßrigen Lösungen in mehreren Fällen beobachten können.

So erhält man vor allem bei Anwendung von Quecksilberkathoden³⁾ die Amalgame des Lithiums, Natriums, Kaliums und des Ammoniums.

Lithium läßt sich bei Verwendung der Lösung des Gemisches von Lithiumchlorid mit Silberchlorid in Azeton als Legierung mit dem Silber abscheiden; bei Verwendung von Kaliumsalzen an Stelle des Lithiumsalzes konnten im Silberniederschlag bloß Spuren von Kalium nachgewiesen werden⁴⁾.

b) Versuche zur Abscheidung der Erdalkalimetalle.

Auch die Erdalkalimetalle lassen sich aus wäßrigen Lösungen nicht abscheiden. Eine Ausnahme macht nur das Magnesium, welches sich aus ganz konzentrierten Lösungen von Magnesiumchlorid, welche sirupartig sind und schon mehr einer Schmelze gleichen, ziemlich unvollkommen abscheiden läßt. An Quecksilberkathoden lassen sich aus wäßrigen Lösungen nur die Erdalkalimetalle mit hohem Atomgewicht niederschlagen, die leichten, nämlich Beryllium, Magnesium und Kalzium haben ein auffallendes Widerstreben gegen die Vereinigung mit Quecksilber.

Die Versuche zur Abscheidung aus nichtwäßrigen Lösungen bieten deshalb ein gewisses Interesse.

Magnesium haben aus nichtwäßrigen Lösungen erstmalig R. Müller und F. Hölzl⁵⁾ abgeschieden, und zwar aus Lösungen von Magnesiumbromid in Pyridin, wobei sie die Zersetzungskurve sowie die Stromdichtepotentialkurven der einzelnen Elektroden aufgenommen haben. Es wurde eine bei 18° und eine bei 60° gesättigte Lösung verwendet⁶⁾.

¹⁾ Compt. rend. **133**, 713, 1901.

²⁾ Gazz. chim. ital. **35**, 277, 1905.

³⁾ Laszynski, Zeitschr. f. Elektrochem. **2**, 55, 1895. Müller u. Wintersteiner, Hölzl. Monatsh. f. Chem. **43**, 419, 1922.

⁴⁾ Siemens, l. c.

⁵⁾ Noch nicht veröffentlicht.

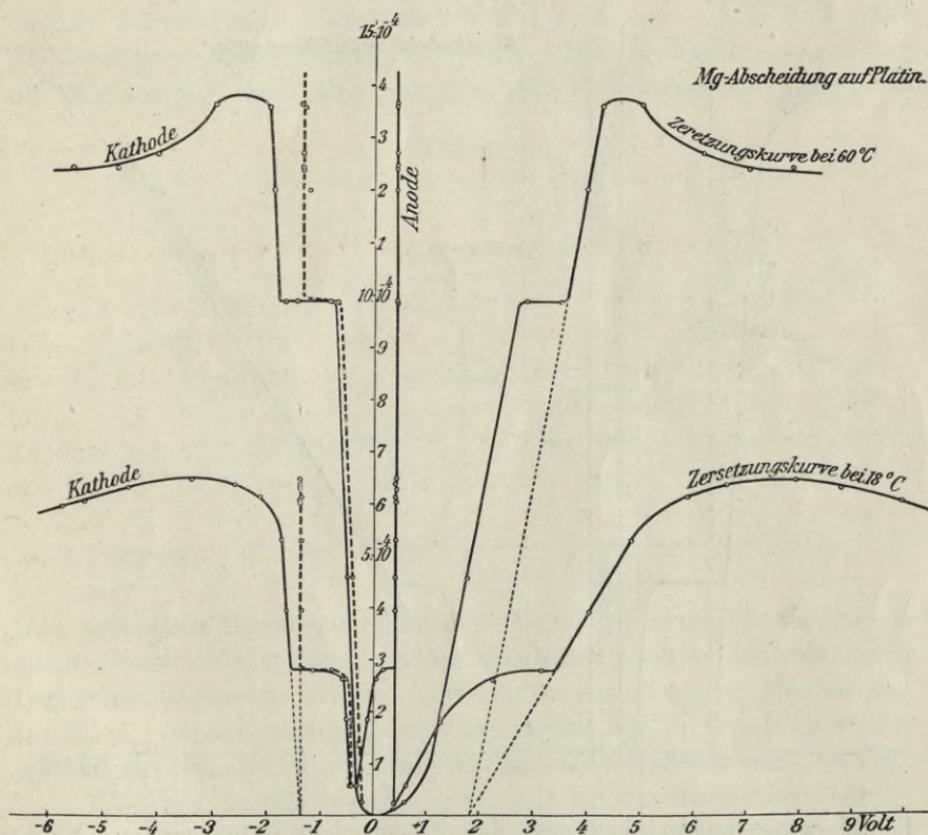
⁶⁾ Die Löslichkeit beträgt für MgBr_2 bei 18° 0,5 g, bei 60° 2,6 g in 100 g Pyridin.

Die Abscheidung des Magnesiums erfolgt erst bei höheren Stromdichten, da dasselbe sich im Pyridin ziemlich leicht löst (Abb. 17).

Dies kommt in der Kurve durch einen großen Reststrom zum Ausdruck.

Der Knick der Magnesiumabscheidung liegt erst bei ungefähr $3,10^{-4}$ Amp./cm². Bei 60° ist die Abscheidung noch länger verzögert

Abb. 17.



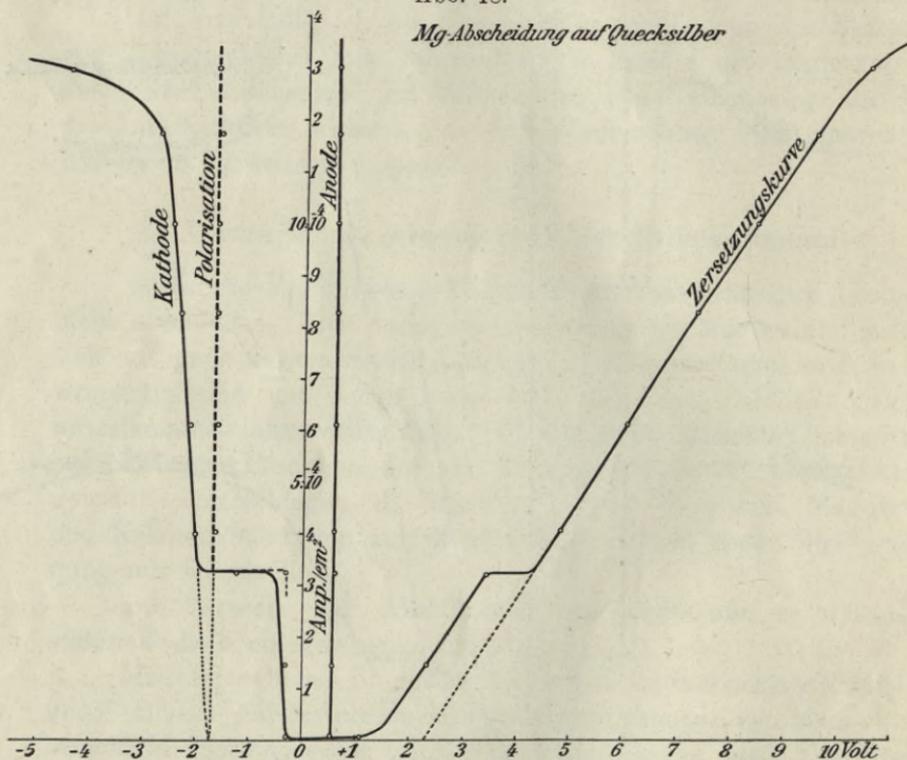
und tritt erst bei einer Stromdichte von 10^{-3} Amp./cm² ein, da die Reaktion des abgeschiedenen Magnesiums mit dem Pyridin bei erhöhter Temperatur jedenfalls noch lebhafter ist.

Der Kathodenzersetzungspunkt und die Kathodenpolarisation nach Ausschalten des Elektrolysierstromes, also das reversible Mg-Potential in dieser Lösung, gemessen gegen die Ag/Pyridinelektrode beträgt $-1,35$ Volt, der anodische Zersetzungspunkt $+0,4$ Volt. Die Summe

der beiden von 1,75 stimmt mit der gefundenen Zersetzungsspannung von 1,8 Volt gut überein.

Wenn nach Einsetzen der Mg-Abscheidung der Elektrolysestrom längere Zeit unterbrochen wird, überzieht bald eine zusammenhängende Haut einer Magnesium-Pyridinverbindung die Kathode und verhindert den weiteren Stromdurchgang. Dies äußert sich in der Zersetzungskurve durch Umbiegen derselben. Um zu höheren Strom-

Abb. 18.

Mg-Abscheidung auf Quecksilber

dichten zu gelangen, darf man den Strom nicht unterbrechen. Nach Eintreten der Magnesiumabscheidung tritt an der Kathode schwache Gasentwicklung auf.

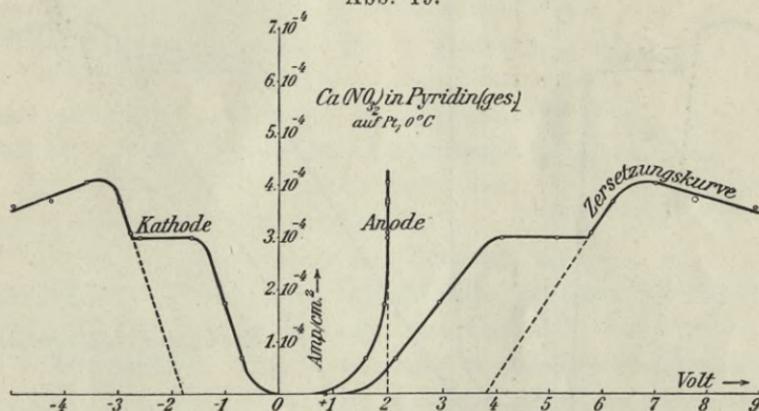
Das abgeschiedene Magnesium ist als grauer Ueberzug sichtbar, welcher mit Salzsäure Wasserstoff entwickelt. Daß der Niederschlag wirklich aus metallischem Magnesium besteht, geht auch daraus hervor, daß die Messung des Potentials der beschlagenen Platinelektrode gegen die Ag/Pyridinelektrode dasselbe Potential ergibt, wie blankgeputztes Magnesium, nämlich 1,33 Volt.

Die Abscheidung des Magnesiums auf einer Quecksilberkathode gelingt viel schwieriger als auf Platin, und viele Versuche waren notwendig, um die Bedingungen festzustellen, bei welchen regelmäßige Abscheidungskurven erhalten werden.

Die Abscheidung tritt erst bei einer Stromdichte von $4\text{mal } 10^{-4} \text{ Amp./cm}^2$ ein, also später als am Platin (Abb. 18).

Der kathodische Zersetzungspunkt sowie die kathodische Polarisation liegen bei $-1,7$ Volt, die Anode gibt bei verschiedenen Messungen schwankende Werte zwischen $+0,45$ und $+0,55$ Volt. Die Zersetzungsspannung beträgt $2,3$ Volt. Die Abscheidungsspannung des Mg am Hg liegt also um rund $0,3$ Volt höher als am Platin.

Abb. 19.



Das reversible Magnesiumamalgampotential ist demnach unedler als das des reinen Magnesiums, ein Fall, der bisher noch bei keiner anderen Legierung beobachtet wurde. Messungen von flüssigem Magnesiumamalgam, welches durch Lösen von etwas Mg in Quecksilber hergestellt wurde, ergaben gut übereinstimmende Potentiale von $1,68$ Volt.

Während der Elektrolyse bildet sich an der Kathodenoberfläche bald eine Haut, die durch fortwährendes Klopfen am Elektrolysegefäß entfernt werden muß. Nur dann erhält man regelmäßige Kurven.

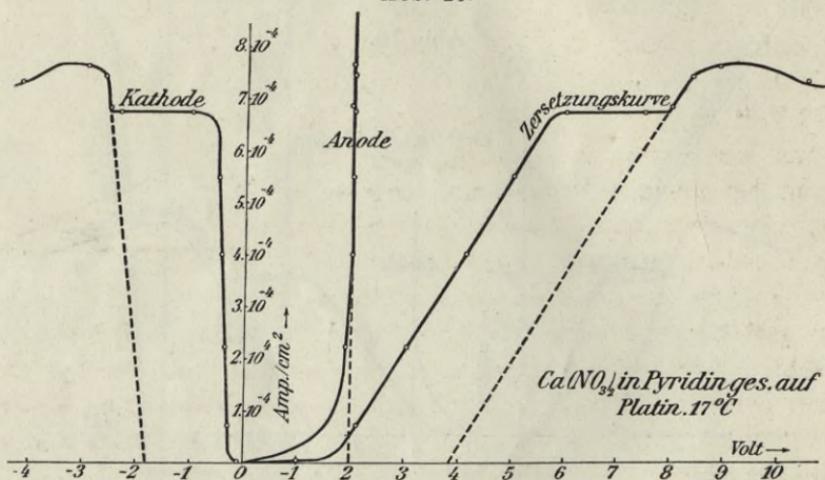
Bei $12 \cdot 10^{-4} \text{ Amp./cm}^2$ tritt, wahrscheinlich infolge Ionenverarmung, ein Grenzstrom auf.

Verfasser hat in letzter Zeit auch die Abscheidung des Berylliums aus Lösungen von BeBr_2 in Pyridin versucht, Berylliumabscheidung ist jedoch, ähnlich wie beim verwandten Aluminium (S. 352) nicht zu beobachten, das abgeschiedene Metall scheint sofort unter heftiger Gasentwicklung mit dem Pyridin zu reagieren.

Versuche zur Abscheidung von Kalzium, Strontium und Baryum aus Pyridin hat Hevesy¹⁾ gemacht und findet, daß die Abscheidung dieser Metalle sehr bald durch Bildung einer nichtleitenden Haut an der Kathode unterbrochen wird, welche durch den Wassergehalt des Pyridins verursacht sein soll, indem das abgeschiedene Metall unter Hydroxydbildung reagiert. Jedoch auch mit ganz sorgfältig getrocknetem Pyridin reagieren die Metalle lebhaft unter Gasentwicklung. Temperaturerniedrigung soll die Reaktion nicht verlangsamen, sondern eher beschleunigen.

Die Abscheidung des Kalziums aus Pyridin haben später Müller

Abb. 20.



und Knaus²⁾ eingehender studiert und die Zersetzungskurven bestimmt (Abb. 19 u. 20).

Die Zersetzungspunkte lassen sich wegen des kurzen Anstieges nicht sehr genau ermitteln, sie betragen für die Kathode 1,8 Volt, für die Anode 2,0 Volt. Die Summe stimmt mit der Zersetzungsspannung von 3,8 Volt überein. Daß tatsächlich Abscheidung von metallischem Kalzium eintritt, geht aus der Messung des Potentials von Ca-Metall in derselben Lösung gegen die Ag/Pyridinelektrode hervor, bei welcher der Wert 1,84 Volt gefunden wurde. Allerdings mußte das Kalzium amalgamiert werden, um diese hohen Werte zu erhalten, denn reines Ca, das offenbar Deckschichtenpassivierung zeigt, gibt bloß 1,2 Volt.

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 672, 1910.

²⁾ Erscheint demnächst in den Monatsh. f. Chem.

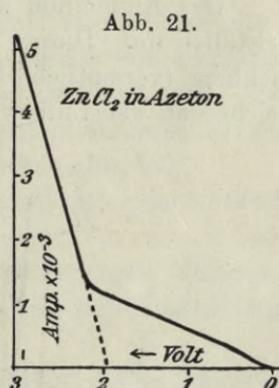
Wie früher bemerkt, soll nach Hevesy die Erniedrigung der Versuchstemperatur keine Verzögerung der Geschwindigkeit der Reaktion des Ca mit dem Pyridin bewirken. Müller und Knaus haben bei tiefer Temperatur (0°C) eine Stromdichtepotentialkurve erhalten, welche jedoch deutlich für eine Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeit spricht, indem die Abscheidung des Ca bei 0° früher eintritt, und zwar schon bei einer Stromdichte von $3\text{mal } 10^{-4}\text{ Amp./cm}^2$ gegen $7\text{mal } 10^{-4}$ bei 18° . Im übrigen ist der Verlauf der Kurven sowie die Lage der Zersetzungspunkte ganz gleich wie bei 18° .

Strontium läßt sich aus einer Lösung von SrJ_2 ¹⁾ und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ in Azeton²⁾ bei höheren Spannungen abscheiden. Ebenso läßt sich Kalzium aus Kalziumchlorid²⁾ in Azeton bei 72 Volt ausfällen. Die Abscheidung des Baryums aus Azeton in Pyridin gelingt sehr schlecht, bei niederen Stromdichten überhaupt nicht. Aus flüssigem Ammoniak läßt sich Baryum jedoch sehr gut abscheiden³⁾.

Versuche zur Abscheidung von Zink aus einer gesättigten Lösung von Zinkchlorid in Azeton hat Patten⁴⁾ gemacht. Auch die Abscheidung von Cadmium ist Patten aus Azeton gelungen. Für Zinkchlorid findet er eine Zersetzungsspannung von 1,9 Volt (Abb. 21). Bei 0,002 Ampere erhielt er einen schönen Zinkniederschlag. Aus Pyridin läßt sich Zink nicht abscheiden, ebensowenig Cadmium⁵⁾, wohl aber aus Formamid⁶⁾, in welchem Zinkoxyd oder Zinkchlorid aufgelöst wurden.

c) Versuche zur Abscheidung der Erdmetalle.

Es ist bekannt, daß sich Erdmetalle im allgemeinen aus Lösungen nicht elektrolytisch abscheiden lassen. Der bis jetzt einzig bekannte Fall, ein Erdmetall aus einer Lösung niederzuschlagen, ist das Aluminium aus einer Lösung von Aluminiumbromid in Aethylbromid,



¹⁾ Patten u. Mott, Chem. News. **100**, 319.

²⁾ Siemens, Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, 249, 1904.

³⁾ Cady, Journ. of Phys. Chem. I, 707, 1897.

⁴⁾ Journ. of Phys. Chem. **8**, 483, 1904.

⁵⁾ Müller, erscheint demnächst in den Monatsh. f. Chem.

⁶⁾ Röhler, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 419, 1910.

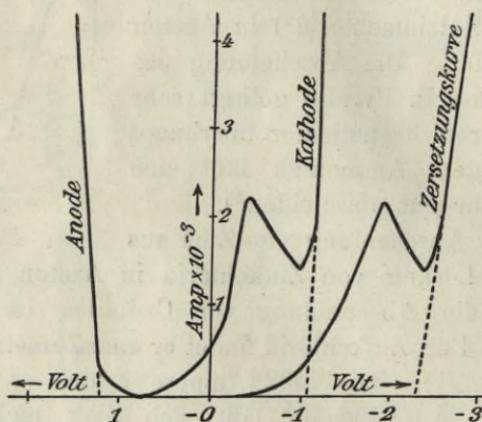
welche das erstmal von Plotnikow¹⁾ durchgeführt wurde. Patten hat später die Stromdichtespannungskurven aufgenommen²⁾ und findet folgende Werte:

Zersetzungsspannung	2,3 Volt
Kathodenzersetzungsspannung -	1,1 „
Anodenzersetzungsspannung . +	1,2 „

bezogen auf die Kalomelnormalelektrode gleich 0,56 Volt (Abb. 22).

Das Aluminium scheidet sich an den Kanten der Elektrode in Kristallen ab. Dieses reagiert mit dem Aethylbromid unter Gasentwicklung (vermutlich C_4H_2). Es ist bemerkenswert, daß Aluminium, welches an der Luft war, nicht dasselbe Potential zeigt, sondern ein

Abb. 22.



um etwa 0,2 Volt edleres, während amalgamiertes Aluminium das Abscheidungspotential erreicht. Ebenso erhält man das hohe Potential, wenn man das passivierte Aluminium in Aethylbromid anodisch löst. Diese Tatsachen sprechen für eine Hydroxydhautpassivierung des Aluminiums. Abscheidung des Aluminiums aus Pyridin gelingt nicht.

d) Versuche zur Abscheidung der Schwermetalle und einiger Metalloide.

Die Abscheidung der Schwermetalle hat naturgemäß weniger Interesse als die Abscheidung der wasserzersetzenden Metalle. Auch sind die Lösungen ihrer Salze in nichtwäßrigen Lösungen vielfachen Störungen wie Polymerie, Komplexbildung und Solvolyse unterworfen,

¹⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. (3) 466. 1902.

²⁾ Journ. Phys. Chem. 8, 548. 1904.

welche das Arbeiten erschweren. Deshalb sind die Abscheidungsbedingungen dieser Elemente auch weit schlechter bekannt als die der Leichtmetalle.

Kupfer.

Dieses Metall scheidet sich aus nichtwäßrigen Lösungen mit Vorliebe schwammig, nicht festhaftend und samtartig ab.

Patten und Mott¹⁾ haben es aus Azeton ausgefällt, Cady²⁾ aus Lösungen in flüssigem Ammoniak, Röhler³⁾ aus Formamid, in welchem Lösungsmittel die Abscheidung durch Zusatz von Ameisensäure kristallinisch und festhaftend wird, und Müller und Konetschnigg⁴⁾ aus Pyridin, welche die Strompotentialkurven bei der Zersetzung des Kupferjodürs aufgenommen haben (Abb. 23).

Bei der Zersetzungskurve bemerkt man einen Anstieg bei 0,5 Volt, welcher wohl der Reduktion der immer vorhandenen Spuren von Cu_2J_2 entsprechen dürfte. Die Kurve durchläuft ein ausgeprägtes Maximum und steigt bei 2,8 Volt zum zweiten Male an, was der Abscheidung von metallischem Kupfer entspricht.

Noch ausgeprägter ist das Maximum bei der Kathodenkurve. Die Anodenkurve zeigt es nicht, woraus hervorgeht, daß es sich lediglich um einen Kathodenvorgang, nämlich die Reduktion von Cu^{++} zu Cu^0 handeln kann.

Der erste Anstieg der Kathodenpotentiale befindet sich bei +0,4 Volt, der zweite bei -0,2 bis -0,3 Volt (bezogen auf die wäßrige Wasserstoffnormalelektrode).

Cu zeigt in Pyridin ein weit unedleres Potential als in Wasser, wo das Normalpotential +0,3 Volt beträgt. Dies ist auf eine sehr geringe Cu-Ionenkonzentration zurückzuführen. An der Anode scheidet sich ein grüner Niederschlag ab. Auffallend ist der Verlauf der anodischen Zersetzungskurve. Bei 0,5 bis 0,6 Volt bemerkt man eine Andeutung eines Anstieges, welcher wohl dem J-Potentiale entsprechen könnte. Der zweite deutliche Anstieg findet sich aber erst bei +2,0 bis +2,35 Volt, also außerordentlich hoch. Um Jodabscheidung kann es sich hier offenbar nicht handeln, vielmehr scheint ein komplexes Ion, welches bei der Entladung sehr viel Energie verbraucht, abgeschieden zu werden.

¹⁾ Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **15**, 529 u. Chem. News. **100**, 319.

²⁾ Journ. of Phys. Chem. **I**, 707, 1897.

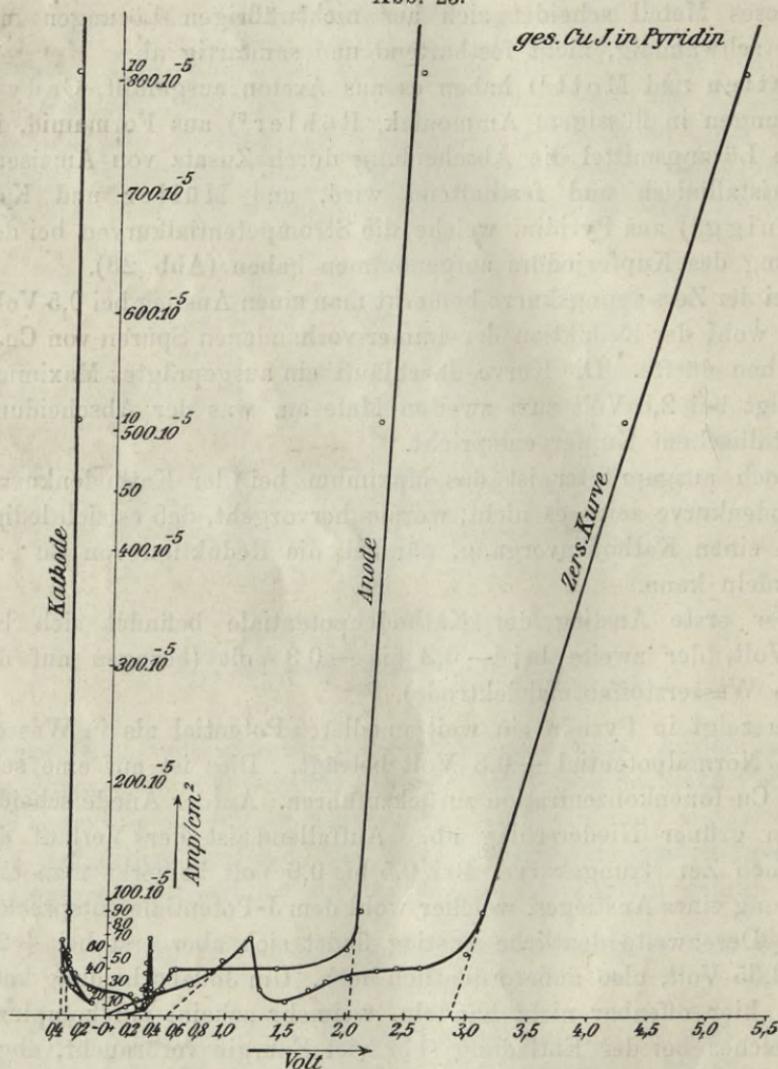
³⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 419, 1910.

⁴⁾ Erscheint demnächst in den Monatsheften für Chemie.

Silber.

Dieses Metall läßt sich aus nichtwäßrigen Lösungen leicht abscheiden, weshalb hier die Bedingungen ziemlich gut bekannt sind.

Abb. 23.



Kahlenberg¹⁾ hat Lösungen von Silbernitrat in Azeton, Anilin, Benzonnitril, Pyridin und Chinolin elektrolysiert und Silberabscheidung erhalten, welche die theoretische Menge bis zu 1% übertraf. Er

¹⁾ Journ. Phys. Chem. 4, 349, 1900.

führt dies auf die reduzierende Wirkung der organischen Lösungsmittel zurück.

Speransky und Goldberg¹⁾ haben ebenfalls Silber aus Lösungen in Pyridin abgeschieden und finden die Angaben Kahlenbergs bestätigt.

Cady²⁾ hatte schon vorher Silber aus Lösungen in flüssigem Ammoniak erhalten. In letzter Zeit haben R. Müller und A. Duschek³⁾ die Silberabscheidung aus Lösungen in Pyridin bezüglich der Zersetzungsspannung und der Elektrodenpotentiale genauer untersucht.

Bei niederen Stromdichten scheidet es sich als kristallinischer Ueberzug, bei höheren Stromdichten schwammig ab. Die Zersetzungspunkte ergaben sich für

- AgNO₃ 0,1-norm. zu 2,15 Volt
- AgNO₃ 1,0-norm. zu 2,05 Volt
- AgNO₃ gesättigt zu 1,95 Volt,

wie man aus der Stromspannungskurve (Abb. 24) entnehmen kann.

Daraus, daß die Zersetzungsspannung von 1,0-norm. AgNO₃ in Wasser nur 1,4 Volt beträgt, ersieht man, daß die Ionenkonzentration sowohl für Silber als auch für das Nitration in Pyridin offenbar bedeutend geringer sein muß als in gleich konzentrierter wäßriger Lösung, was auch aus der Betrachtung der Einzelpotentiale hervorgeht.

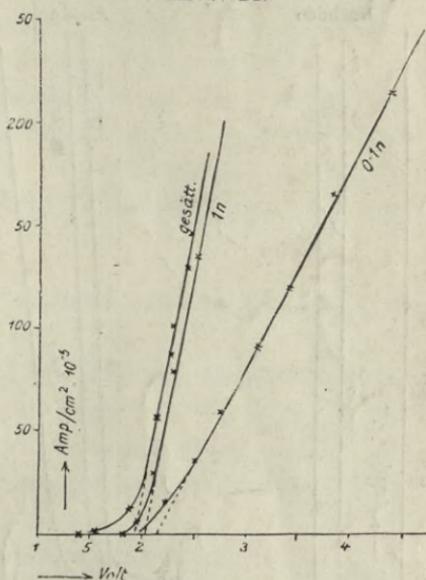
In Abb. 25 ist der Verlauf der anodischen sowie kathodischen Einzelpotentiale bei Stromdurchgang als Stromspannungskurve veranschaulicht.

Es zeigt sich, daß das umkehrbare Silberpotential für

- Ag/10,1-norm. AgNO₃ . . E_h gleich + 0,24 Volt
- Ag/ 1,0-norm. AgNO₃ + 0,33 Volt
- Ag/ gesättigt AgNO₃ + 0,33 Volt

beträgt.

Abb. 24.



¹⁾ Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 32, 797, 1900.

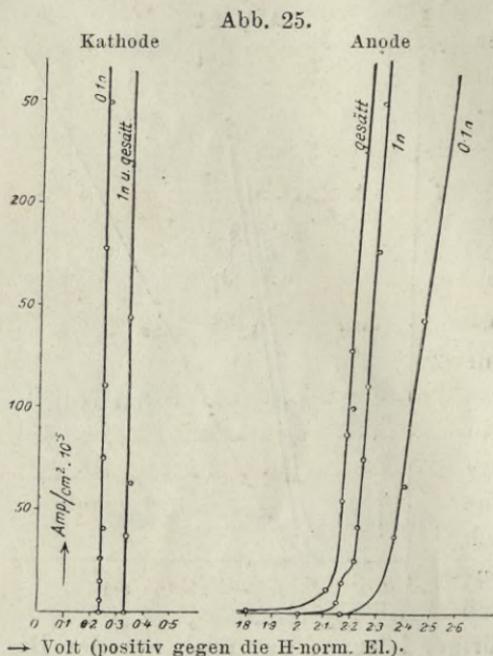
²⁾ Journ. Phys. Chem. I, 707, 1897.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 43. 2. Heft, 1922.

Das Lösungspotential des Silbers in 1,0-norm. AgNO_3 bezogen auf die Wasserstoffelektrode wurde zu $+0,28$ Volt bestimmt. Wie man sieht, ist das Abscheidungspotential etwas unedler, was auf Wasserstoffbeladung und Ionenverarmung zurückzuführen ist.

Quecksilber, Blei und Zinn.

Die Abscheidung dieser Metalle gelingt meist nicht befriedigend, wegen der sehr geringen Leitfähigkeit fast aller Quecksilber-, Blei- und Zinnsalzlösungen. Quantitative Untersuchungen liegen deshalb auch nicht vor. Abgeschieden wurde das Quecksilber aus Lösungen in flüssigem Ammoniak¹⁾, aus Aethylalkohol²⁾, das Blei aus Azeton, Anilin, Benzonitril, Pyridin und Chinolin³⁾ und aus Formamid⁴⁾; aus letzterem scheidet es sich besonders schön ab.



schlecht, andererseits neigen gerade die Salze dieser Metalle sehr zur Komplexbildung mit dem Lösungsmittel und zur Solvolyse, welche Umstände störend wirken. Außerdem scheinen diese Metalle, ebenso wie in wäßrigen Lösungen, manchmal in den passiven Zustand überzugehen. Die Abscheidung von Eisen gelang aus Azeton⁵⁾ und aus Pyridin⁶⁾.

¹⁾ Cady, Journ. of Phys. Chem. **1**, 707, 1897.

²⁾ Buff, Lieb. Ann. **110**, 272, 1859.

³⁾ Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **4**, 349, 1900.

⁴⁾ Röhler, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 419, 1910.

⁵⁾ Patten u. Mott, Chem. News. **100**, 319 u. Trans. Amer. Elektrochem.

Soc. **15**, 529.

⁶⁾ Müller u. Konetschigg, noch nicht veröffentlicht.

Im letzteren Lösungsmittel wurden gesättigte Lösungen von Ferrobromid bezüglich der Abscheidungspotentiale untersucht.

Die Zersetzungsspannung dieses Salzes liegt bei 1,05 Volt, der kathodische Zersetzungspunkt bei 0,4 Volt; doch zeigt sich schon vorher ein schwach ausgeprägter Anstieg, der durch Spuren von Ferrobromid verursacht sein dürfte.

Das Anodenpotential beträgt + 0,6 bis 0,65 Volt, was dem Brompotential entspricht.

Bei höheren Stromdichten zeigen sich Unregelmäßigkeiten.

Die Kathode zeigt nach der Elektrolyse einen grauen Beschlag, welcher sich nur sehr schwer in verdünnter Salz- und Salpetersäure löst, was für das Vorhandensein passivierten Eisens spricht.

Ueber die Abscheidung von Kobalt ist nur eine Angabe von Speransky und Goldberg¹⁾ aufzufinden, welche angeben, daß es sich aus Lösungen von Kobaltchlorid in Methylalkohol abscheiden läßt. Auch aus Azeton scheint es sich niederschlagen, doch sind die Ergebnisse nicht gesichert.

Wismut, Antimon und Arsen und einige andere Elemente.

Wismut wurde von Patten und Mott²⁾ aus Azeton erhalten, ebenso Antimon und Arsen. Antimon ist ferner von Kahlenberg³⁾ aus Methylalkohol und endlich von Isberkov und Plotnikov⁴⁾ aus Lösungen in geschmolzenem Aluminiumbromid bei 100 ° C abgeschieden worden.

Uransalze hat Ch. A. Pierlé in Pyridin und Azeton der Elektrolyse unterworfen; doch gelingt die Abscheidung von reinem Uran nicht⁵⁾.

Interessant ist die kathodische Abscheidung von Schwefel bei der Elektrolyse reiner wasserfreier Schwefelsäure⁶⁾, was für das Vorhandensein eines S^{////}-Ions spricht. Der abgeschiedene Schwefel, in CS₂ unlöslich, ist vermutlich eine metallische Modifikation. Die Zersetzungsspannung heißer konzentrierter Schwefelsäure⁷⁾ ist nahe der des Wassers.

¹⁾ Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **32**, 797, 1900.

²⁾ Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **15**, 529.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 349, 1900.

⁴⁾ Isberkov u. Plotnikov, Zeitschr. f. anorg. Chem. **71**, 328, 1911.

⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 317, 1919.

⁶⁾ Abegg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 338, 1904 u. Warburg, Ann. d. Phys. **135**, 124, 1863.

⁷⁾ H. Hoffmann, Zeitschr. f. Elektrochem. **27**, 442, 1921.

Schwefel läßt sich kathodisch auch aus flüssigem SO_2 ¹⁾ abscheiden, was auf das Vorhandensein von S''' -Ionen deutet.

3. Metallfällungen.

Ebenso wie in wäßrigen Lösungen haben auch in nichtwäßrigen Lösungen unedlere Metalle die Fähigkeit, edlere aus ihren Salzlösungen zu verdrängen, also auszufallen.

Naumann ²⁾ hat aus Lösungen von Mercurichlorid in Benzotrinitril das Quecksilber durch Kupfer, Zink, Aluminium und Zinn sofort, mit Magnesium, Eisen, Antimon, Wismut, Nickel und Blei langsam ausfällen können.

Dabei bildet sich auch etwas schwerlösliches Quecksilberchlorür.

Kahlenberg ³⁾ fällte aus Lösungen von AgNO_3 in Pyridin das Silber durch Magnesium, Zink, Cadmium, Thallium, Kupfer und unvollständig durch Quecksilber aus.

Ueber die Fällung von Silber aus Silbernitratlösungen in Pyridin mit Quecksilber haben Müller und Hönig ⁴⁾ berichtet, welche die unvollständige Fällung mit Quecksilber durch Zusatz von Cuprochlorid begünstigten. Das Cuprochlorid oxydiert sich zu Cuprichlorid und fällt die entsprechende Menge Silber aus, welches mit dem Quecksilber ein wohldefiniertes schön kristallisierendes Amalgam von der Zusammensetzung Hg_3Ag_2 bildet.

¹⁾ Bagster u. Steele, Chem. News. 183, 157—60, 4/4, 169—73, 12/4.

²⁾ Naumann, Ber. 32, 1001, 1899.

³⁾ Jahrb. d. Elektrochem. 6, 156, 1899.

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 121, 344, 1922.



VIII. 1903. 1/2: A. Hantzsch, Die Diazoverbindungen. — 3/4: E. v. H. Jelt, Ueber die Anomale. — 5/7: R. Abegg, Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. — 8: G. Rauter, Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie. — 9: E. Wedekind, Die Antoningruppe. — 10: W. Herz, Chemische Verwandtschaftslehre. (Die Lehre von den Gleichgewichten in homogenen und heterogenen Systemen und von der Reaktionsgeschwindigkeit.) — 11: J. Schmidt, Die Nitroverbindungen. — 12: A. Ladenburg, Ueber Racemie. E. Baur, Von den Hydraten in wässriger Lösung.

IX. 1904. 1/2: G. Rudolf, Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie. — 3/5: F. Ephraim, Das Vanadin und seine Verbindungen. — 6/7: G. Rauter, Das Deutsche Patentgesetz und die Vorschläge des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums. — 8: H. Kauffmann, Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen. — 9/10: W. Bertelsmann, Der Stickstoff der Steinkohle. — 11/12: H. Frhr. v. Jüptner, Beiträge zur Theorie des Generator- (oder Luft-) und des Wassergases.

X. 1905. 1/2: K. Drucker, Die Anomalie der starken Elektrolyte. — 3/4: J. Schmidt, Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. — 5/6: W. Vieweg, Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904. — 7/9: B. M. Margosches, Der Tetrachlorkohlenstoff unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. — 10: J. Meyer, Die Phasentheorie und ihre Anwendung. — 11/12: P. Cohn, Die Verwendung von Chemikalien als Heilmittel.

XI. 1906. 1/2: H. Kauffmann, Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. — 3: W. Herz, Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse). — 4: H. W. Fischer, Der Auerstrumpf. — 5: H. Frhr. v. Jüptner, Beiträge zur Theorie der Eisenhüttenprozesse. Ein Versuch zur Einführung der physikalisch-chemischen Anschauungen in die Technik. — 6/7: H. Rühle, Die Kennzeichnung (Deklaration) der Nahrungs- und Genussmittel. — 8/9: Fr. N. Schulz, Allgemeine Chemie der Eiweißstoffe. — 10/11: J. Schmidt, Ueber Chinone und chinoide Verbindungen. — 12: M. Scholtz, Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliziums und Stickstoffs.

XII. 1907. 1/3: H. Kauffmann, Die Auxochrome. — 4/6: C. G. Schwalbe, Neuere Färbetheorien. — 7/8: W. Bertelsmann, Die Entwicklung der Leuchtgaszerzeugung seit 1890. — 9/10: D. Vorländer, Kristallinisch-flüssige Substanzen. — 11: G. Carrara, Elektrochemie der nichtwässrigen Lösungen. Uebersetzt von K. Arndt. — 12: E. v. H. Jelt, Berzelius — Liebig — Dumas. Ihre Stellung zur Radikaltheorie 1832—1840.

XIII. 1908. 1/2: A. Angeli, Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Experimentelle Untersuchungen. Uebersetzt von K. Arndt. — 3/9: K. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen. — 10: A. Skrabal, Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie. Die Reaktion Ferrosalz-Permanganat in salzsaurer Lösung. — 11/12: J. Schmidt, Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. II.

XIV. 1909. 1/3: Harald Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. — 4: S. M. Jörgensen, Die Entdeckung des Sauerstoffes, aus dem Dänischen von Vilhelm Ortved und Max Speter. — 5: E. Wedekind, Die Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt. — 6/7: R. Kremann, Ueber die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen. — 8/10: L. Spiegel, Chemische Konstitution und physiologische Wirkung. — 11/12: J. Wieland, Die Knallsäure.

XV. 1910. 1: W. Herz, Der Verteilungssatz. Mit einer Zusammenstellung der richtigsten Verteilungs-Koeffizienten zwischen flüssigen Schichten. — 2/3: J. Meyer, Die Allotropie der chemischen Elemente. — 4/6: M. Speter, Lavoisier und seine Vorläufer. Eine historisch-kritische Studie. — 7: M. Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe. — 8/12: P. Walden, Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge.

XVI. 1911. 1/3: A. Beythien, Die Nahrungsmittelverfälschung, ihre Erkennung und Bekämpfung. — 4/7: Ezio Comanducci, Die Konstitution der Chinaalkaloide. — 8/10: Thiel, Der Stand der Indikatorenfrage. Zugleich ein Beitrag zur chemischen Theorie der Farbe. — 11/12: Juan Fages y Virgili, Die indirekten Methoden der analytischen Chemie. Mit Genehmigung des Verfassers deutsch herausgegeben von W. Mecklenburg.

XVII. 1911. 1/5: K. Jellinek, Das Hydrosulfit. Teil I. Grundzüge der physikalischen Chemie des Hydrosulfits im Vergleich zu analogen Schwefelsauerstoffderivaten. — 2/3: J. Thiel, Die chemischen Wirkungen des Lichts. — 9: F. Ehrlich, Ueber die Bedeutung des Stickstoffwechsels für die Lebensvorgänge in der Pflanzenwelt. A. Angeli, Ueber die Indol- und Pyrrolgruppe. Deutsch von W. Roth. — 10/12: F. Polak, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernst'schen Wärmetheorem.



III-307131

XVIII. 1912. 1/6: K. Jellinek, Das Hy-
nische und technische Chemie des Hydrosulfits.
tutionsforschung der wichtigsten Opiumalka-
amine und ihre Isomeren.

XIX. 1913. 1: P. Ruggli, Die Valenz-
Standpunkt. — 2/3: M. Nierenstein, Organismen-
therapeutische Bedeutung. — 4/6: E. Donath und A. ... 452/57 ...
niaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure. — 7: Edv. Hjelt, Der Streit über
Substitutionstheorie 1834—1845. — 8/10: R. Kremann, Die periodischen Erscheinun-
in der Chemie. — 11: W. Herz, Verbindungen, Lösungen, Gemenge. In element
Darstellung. Giacomo Ciamician, Die Photochemie der Zukunft. Deutsch
H. Grossmann. — 12: Angelo Angeli, Ueber die Konstitution der Azoxyver-
bindungen. Experimentelle Studien. Deutsch von W. Roth.

XX. 1913. 1/4: St. Cannizzaro †, Historische Notizen und Betrachtungen
die Anwendung der Atomtheorie in der Chemie und über die Systeme der Konstituti-
formeln von Verbindungen. Aus dem Italienischen mit einer biographischen Einleit
Von B. Lino Vanzetti und M. Speter. — 5/7: G. Grube, Die elektrolytische
stellung des Ferricyankaliums. — 8/9: H. Bauer, Analytische Chemie des Methyl-
hols. — 10: Tad. Estreicher, Über die Kalorimetrie der niedrigen Temperaturen
11/12: G. Fester, Die chemische Technologie des Vanadins.

XXI. 1914. 1/3: Niels Bjerrum, Die Theorie der alkalimetrischen und a-
metrischen Titrierungen. — 4: E. Hägglund, Hefe und Gärung in ihrer Abhängig-
von Wasserstoff- und Hydroxylionen. — 5/7: J. Lifschitz, Die Änderungen der I-
absorption bei der Salzbildung organischer Säuren. — 8/11: G. Pellini, Ueber
Atomgewicht des Tellurs und seine Beziehungen zu den Gruppenhomologen. De-
von B. L. Vanzetti. — 12: Victor Samter †, Physikalische Chemie und Patente
Aus dem Nachlaß herausgegeben und eingeleitet von H. Grossmann.

XXII. 1915. 1/2: G. Cohn, Geschmack und Konstitution bei organischen Verbindu-
— 3/10: A. Hesse und H. Grossmann, Englands Handelskrieg und die Chemische
strie. — 11: Erik Hägglund, Die Hydrolyse der Zellulose und des Holzes. — 12: F.
mann, Die Chemie der Cerealien in Beziehung zur Physiologie und Pathologie.

XXIII. 1916. 1/6: R. Kremann, Die Eigenschaften der binären Flüssig-
gemische. — 7/8: W. Palmaer, Elektrolyse von Kochsalzlösungen in Verbindung
der Zelluloseindustrie. Vortrag in der Versammlung schwedischer Chemiker in Go-
burg 1913. — 9/10: G. Heller, Ueber die Konstitution des Anthranils. — 1
Englands Kampf um den naturwissenschaftlichen Unterricht. Aus dem Englischen
tragen und eingeleitet von H. Grossmann.

XXIV. 1917. 1/7: V. K. Löffl, Die chemische Industrie Frankreichs. Eine ind-
wirtschaftliche Studie über den Stand der chemischen Wissenschaft und Indust-
Frankreich. — 8/12: H. Simonis, Die Chromone.

XXV. 1919. 1/6: Prof. Dr. C. Bülow, Eine neue Theorie vom Bau chemische
bindungen. — 7: G. Schuchardt, Die technische Gewinnung von Stickstoff, Am-
und schwefelsaurem Ammonium nebst einer Uebersicht der deutschen Patente
8/12: Prof. Dr. A. Hesse und Prof. Dr. H. Grossmann, Englands Handelskrieg u
Chemische Industrie. III.

XXVI. 1920/21. 1: Dr. E. Ott, Neuere Untersuchungen über Laktone. (1907—19
2/4: Prof. Ed. Donath und Dr. techn. A. Lissner, Kohle und Erdöl. — 5/6: Dr. S.
forss, Die Aethylenoxyde. Ihre Darstellung und Eigenschaften. — 7: Dr. M. C.
burger, Neuere Ergebnisse der Forschung über die Radioaktivität des Kaliums un-
diums im letzten Dezennium. A. Chaston Chapman, Einige Fortschritte auf dem
der analytischen Chemie. Deutsch von Dr. O. Baudisch. — 8/9: Prof. Dr. H. Gross-
und Dr. M. Wreschner, Die anomale Rotationsdispersion. — 10/11: Dr. M. C. N-
ger, Das Problem der Genesis des Actiniums. — 12: Dr. F. V. v. Hahn, Ueber
stellung und Stabilität kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. (Mit besonde-
rücksichtigung der Sulfidsole.)

XXVII. 1922/23. 1: Dr. W. Fuchs, Der gegenwärtige Stand des Gärungsprobl-
2/6: Prof. Dr. R. Kremann, Die Restfeldtheorie der Valenz auf Grund der organ-
Molekülverbindungen. — 7/9: Dr. R. Müller, Elektrochemie der nichtwässrigen L-

Die Grundza
Ladenpre

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000300669

eins multipliziert erg...
Auslandpreise in Sch...
esellschaft in Stuttgart.

5.61