

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie

in elementarer Darstellung für Chemiker, Mediziner, Botaniker, Geologen
und Mineralogen

Energetik und Verwandtschaftslehre

**Küster, Friedrich W.
Thiel, Alfred**

1923

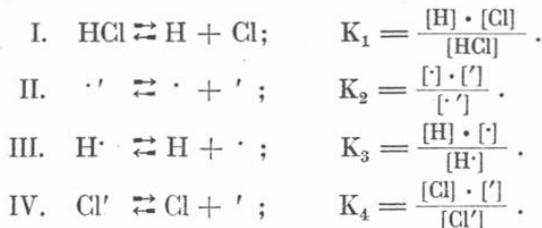
Neuntes Buch. Ionengleichgewichte

Neuntes Buch.

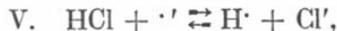
Ionengleichgewichte.

(Elektrolytische Gleichgewichte.)

442. Allgemeines. Von der Ionisation der Gase unterscheidet sich diejenige nicht gasförmiger Systeme grundsätzlich dadurch, daß hier die chemische Natur des Systems eine wesentliche Rolle spielt, während das bei Gasen nicht der Fall ist (s. oben S. 120). Ferner ist die Gasionisation als ein vorübergehender Zwangszustand charakterisiert, der nach einiger Zeit von selbst wieder dem normalen (ionenfreien) Zustande Platz macht. Im Gegensatz dazu ist die Ionisation anderer Systeme dauernd, stellt mithin einen Gleichgewichtszustand dar, der sich auch nach vorübergehenden Störungen durch äußere Einflüsse (Temperatur, Druck) immer wieder in der ursprünglichen Weise einstellt; es handelt sich demnach um echte Gleichgewichte. Daß die Lage dieser Ionengleichgewichte durch die Größe der in Wechselwirkung tretenden Affinitäten bedingt sein muß, war oben (S. 115, 117 und 135) bereits angedeutet worden. Wenn wir das auf S. 135 benutzte Beispiel beibehalten und auf die hier anzunehmenden Verhältnisse das Massenwirkungsgesetz anwenden, erhalten wir die folgenden Beziehungen:



Hierbei bedeuten K_1 usw. die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen I usw. Endlich gilt noch für die Reaktion



die zu dem Ionengleichgewichte im engeren Sinne führt, die Beziehung

$$\frac{[\text{H}\cdot] \cdot [\text{Cl}']}{[\text{HCl}] \cdot [\cdot \cdot]} = K_5 .$$

Drücken wir nunmehr $[\text{H}\cdot]$ mit Hilfe der Gleichung für K_3 , $[\text{Cl}']$ ebenso durch K_4 , $[\text{HCl}]$ durch K_1 und endlich $[\cdot \cdot]$ durch K_2 aus, so heben sich sämtliche Konzentrationen, und es bleibt als Ergebnis

$$K_5 = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_3 \cdot K_4} .$$

Wir erkennen sogleich, daß wir eine Konsequenz der auf S. 730 besprochenen Regel über die Behandlung zusammengesetzter Gleichgewichte vor uns haben. Unsere Gleichgewichtsgleichung wird ja offenbar durch Addition der Gleichungen I und II und Subtraktion der Gleichungen III und IV von dieser Summe erhalten. Dem entspricht die Vereinigung der Konstanten K_1 bis K_4 zur Konstante des zusammengesetzten Gleichgewichtes, K_5 .

Nun hat K_1 , wie leicht einzusehen, einen um so höheren Wert, je mehr von den freien Komponenten im Gleichgewichte neben der Verbindung vorhanden ist — wir sehen jetzt von unserem speziellen Falle ab und betrachten Ionengleichgewichte schlechthin — d. h. je größer die bei der Spaltung der Verbindung vom System geleistete Arbeit oder je kleiner die Affinität der Komponenten zueinander ist. Ganz analog ergeben sich um so größere Werte von K_3 und K_4 , je geringer die Affinität der Ionenbildung, d. h. die Elektroaffinität (S. 118) der Komponenten unserer Verbindung ist. Ferner wird sich in $\frac{1}{K_2}$ die „Affinität“ der Elektronen zueinander ausdrücken, d. h. die gegenseitige Anziehung, die Elementarquanten entgegengesetzter Elektrizität in dem gedachten Medium aufeinander ausüben.

Demnach haben wir in K_5 den Ausdruck der gleichzeitigen Wirkung aller hier in Frage kommenden Affinitätsbeziehungen zu sehen, und zwar ist K_5 um so größer, je größer die Elektroaffinität der Ionensubstrate (je kleiner K_3 und K_4) und je kleiner ihre gegenseitige Affinität (je größer K_1) und die gegenseitige „Affinität“ der Elektronen (je größer K_2) ist. Da nun die letztgenannte „Affinität“ vom Medium abhängt und zwar in der Weise, daß eine hohe Dielektrizitätskonstante des Mediums eine geringe gegenseitige Anziehung der Elektronen (also ein großes K_2) bedingt, so erhellt daraus die Bedeutung der Natur des Lösungsmittels für die Lage von Ionengleichgewichten, wovon bereits auf S. 135 die Rede war.

In K_5 steckt noch $[\cdot]$, die „Konzentration des Neutrons“. Ob man diese überall im Raume gleich oder in verschiedenen Medien verschieden annehmen will, ist im Grunde wohl unwesentlich. In einem gegebenen Medium wird, Konstanz von $[\cdot]$ vorausgesetzt, jedenfalls

$$\frac{[H^+] \cdot [Cl^-]}{[HCl]} = K_5 \cdot [\cdot] = K_6,$$

um wieder auf unser früheres Beispiel zurückzugreifen, und Analoges muß für beliebige Fälle von Ionengleichgewichten gelten.

Da aus der Bedeutung der Größen K_1 bis K_4 sowie $[\cdot]$ zu schließen ist, daß keine von ihnen den Wert 0 oder ∞ annehmen kann, so folgt für K_6 unter allen Umständen ebenfalls ein von 0 und ∞ verschiedener Wert. Mithin müssen in allen Systemen, in denen die oben genannten Affinitätsbeziehungen wirksam sind, nichtionisierter Stoff und Ionen nebeneinander vorkommen, wenigstens bei endlichen Verdünnungen.

Die Lage der Ionengleichgewichte variiert von System zu System außerordentlich stark. Am genauesten erforscht ist sie in flüssigen Systemen, vor allem in wässrigen Lösungen. Auch in festen Systemen sind nach den vorstehenden Überlegungen solche Gleichgewichte anzunehmen. Wenn ihre Messung sich auch bisher — aus den mehrfach erörterten Gründen — nicht hat ausführen lassen, so haben sich doch

in neuerer Zeit die Anzeichen gemehrt, die auf elektrolytische Leitfähigkeit nicht nur im amorphen, sondern auch im kristallisierten Zustande hindeuten. Da quantitative Ergebnisse hinsichtlich der Gleichgewichtslage noch nicht vorliegen, so sei an dieser Stelle nur ganz kurz auf die Untersuchungen von F. HABER (und seinen Mitarbeitern)⁹⁰³, C. DOELTER⁹⁰⁴, M. LE BLANC und F. KERSCHBAUM⁹⁰⁵ sowie A. HEYDWEILLER und F. KOPFERMANN⁹⁰⁶ hingewiesen. Es ist sehr wohl verständlich, daß bei der Wirkung elektrischer Kräfte auf feste Systeme nur eine (mit den Verhältnissen in Flüssigkeiten verglichen) ganz minimale Ionenwanderung erfolgen kann; denn da die Bestandteile solcher Systeme durch die eine jede Kristallstruktur bedingenden, gestaltenden Kräfte an ihren Ort gebannt sind, so wird es immer nur einem vergleichsweise sehr kleinen Bruchteil der Ionen gelingen, sich dem Zwange der „Formenergie“ zu entziehen und der Wirkung der elektrischen Kräfte zu folgen — ganz abgesehen von dem überaus hohen Reibungswiderstande, den die wandernden Ionen hier erfahren. So kann denn auch bei recht weitgehender Ionisation das elektrische Leitvermögen minimal sein, und es erscheint irgendein Rückschluß aus der Kleinheit des Leitvermögens auf die Lage des Ionengleichgewichts in solchen Fällen unzulässig.

Was gasförmige Systeme angeht, so ergibt sich aus der Tatsache, daß sich auch Edelgase (wie Helium oder Argon) ionisieren lassen, die Folgerung, daß die Ionisation (soweit sie merkliches Leitvermögen bedingt) hier ganz anderer Art sein muß, als in nicht gasförmigen Systemen. In solchen Fällen kann natürlich von einem Zusammenwirken der Affinitätsbeziehungen keine Rede sein, da die eben genannte Klasse von Stoffen überhaupt keine Affinität äußert.

443. Einteilung der Ionengleichgewichte. Wie alle Gleichgewichte, lassen sich die Ionengleichgewichte nach der Anzahl der vorhandenen Phasen zunächst in homogene und heterogene Gleichgewichte einteilen. Nach dem Vorausgegangenen muß sich die Behandlung der homogenen Ionengleichgewichte auf flüssige Systeme beschränken. Unter den heterogenen Gleichgewichten spielen die in mehrphasigen flüssigen Systemen herrschenden eine besondere Rolle, weil sich hier die Lage des Gleichgewichts eventuell in beiden (oder allen) Phasen quantitativ bestimmen läßt; jedoch zeigen sich auch hier gewisse Schwierigkeiten, auf die wir noch zurückkommen. Ist neben einer flüssigen Phase eine gasförmige Phase oder eine (bzw. mehr als eine) feste Phase vorhanden, so erstreckt sich die Ionisation, wie erörtert, keinesfalls (in merklichem Umfange) auf das Gas. Wieweit im festen Zustande Ionisation herrscht, ist unbekannt; man kommt jedoch für die meisten Zwecke mit der Vorstellung aus, daß feste Stoffe nicht ionisiert seien. Das Wesentliche ist jedenfalls dabei, daß man in solchen Fällen die Konzentration des ungespaltenen Stoffes in einem festen Bodenkörper als Konstante behandeln darf. Diese Angelegenheit wird uns weiterhin noch beschäftigen.

⁹⁰³ Zusammenfassende Darstellung: Ann. d. Phys. [IV] 26, 927 (1908).

⁹⁰⁴ Z. f. Elektrochem. 14, 552 (1908).

⁹⁰⁵ Z. f. Elektrochem. 16, 242; 680 (1910); Z. f. physik. Chem. 72, 468 (1910).

⁹⁰⁶ Ann. d. Phys. [IV] 32, 739 (1910).

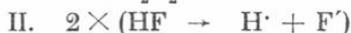
Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die Natur der flüssigen Phase. Ihr Hauptbestandteil ist in den meisten Fällen, die uns beschäftigen werden, ein flüssiges Lösungsmittel, das den ionisierten Stoff (oder mehrere Stoffe dieser Art) enthält. Es bedarf kaum der Erwähnung, daß das Wasser als das gewöhnlichste Lösungsmittel, und noch dazu als solches von besonders hoher Dielektrizitätskonstante, hier die vornehmste Rolle spielt. Ionengleichgewichte in nichtwässerigen Lösungen treten demgegenüber stark in den Hintergrund. Sofern nicht ausdrücklich Gegenteiliges vermerkt ist, sind darum unter Lösungen von Elektrolyten stets wässrige Lösungen zu verstehen.

Endlich sind noch Zahl und Art der beteiligten Elektrolyte zu beachten. Wir werden im Anschluß an die bei sonstigen Gleichgewichten benutzte Bezeichnungsweise die Gleichgewichtssysteme nach Ordnungen und Unterordnungen einteilen entsprechend der Zahl der vorhandenen ionisierbaren Stoffe und der Zahl der auftretenden Phasen. Daneben kommt noch die Natur der Elektrolyte in Frage. Auch sie spielt eine entscheidende Rolle für die Behandlung derartiger Gleichgewichte. Unter binären Elektrolyten verstehen wir solche, deren Molekel bei der Ionisation zwei Ionen liefert, die entweder niedere oder höhere, aber stets unter sich gleiche Wertigkeit haben können. Ternäre Elektrolyte geben in analoger Weise drei, quaternäre vier, quinäre usw. eine entsprechend höhere Zahl von Molen Ionen pro Mol des dissoziierenden Stoffes.

Es ist einleuchtend, daß im allgemeinen die Elektrolyte von höherer „Zähligkeit“⁹⁰⁷ (so möge die soeben gekennzeichnete Eigentümlichkeit der Elektrolyte heißen) Ionen von verschiedener Wertigkeit liefern werden. So entstehen z. B. aus H_2SO_4 die Ionen $SO_4^{2-} + 2H^+$, also ein zweiwertiges und zwei einwertige, aus H_3PO_4 die Ionen PO_4^{3-} und $3H^+$, d. h. ein dreiwertiges und drei einwertige, aus $CaHPO_4$ die Ionen PO_4^{3-} , Ca^{2+} und H^+ , d. h. je ein dreiwertiges, zweiwertiges und einwertiges Ion, usw. Ausnahmsweise kann aber ein höherer (mehrzähliger) Elektrolyt (mit gerader Zähligkeit) auch gleichwertige Ionen liefern, so z. B. der bimolekulare Fluorwasserstoff H_2F_2 die Ionen $2HF + 2F^+$; doch ist dieser Prozeß wohl besser in die beiden Stufen



und



zu zerlegen.

Über Stufenzerfall bei mehrzähligen Elektrolyten, die verschiedenwertige Ionen ergeben, wird noch weiter unten zu sprechen sein.

Nur bei binären Elektrolyten sind wir in größerem Umfange über die Ionengleichgewichte unterrichtet; die allgemeine rechnerische Behandlung der Gleichgewichte von mehrzähligen Elektrolyten ist bisher, mit vereinzelten Ausnahmen, noch nicht durchführbar.

Wir wollen im folgenden hauptsächlich Ordnung und Unterordnung der Ionengleichgewichte als Einteilungsprinzip wählen und die übrigen Gesichtspunkte nur gelegentlich nebenher anwenden. Es erscheint zweck-

⁹⁰⁷ Man könnte also die Bezeichnungen „binär“, „ternär“ usw. zweckmäßig durch die deutschen Worte „zweizählig“, „dreizählig“ usw. ersetzen; jedoch sind die ersteren eingebürgert, und wir werden uns hier im wesentlichen auf die abgeleitete Bezeichnung „mehrzählig“ (neben der oben genannten) beschränken.

mäßig, zunächst die homogenen Gleichgewichte (also diejenigen der ersten Unterordnung) gemeinsam zu betrachten (von niederer zu höherer Ordnung fortschreitend) und dann erst die Besprechung der heterogenen Gleichgewichte folgen zu lassen.

444. Die Messung von Ionengleichgewichten. Die Messung der Konzentration des ionisierten und des nichtionisierten Anteils von Elektrolyten ist eine analytische Aufgabe, deren Lösung die Kenntnis typischer Eigenschaften der genannten Anteile voraussetzt. Es kann sich in unserem Falle nicht um eine direkte chemische Analyse des Systems in gewöhnlichem Sinne handeln, sondern nur um Bestimmungen, die auf der Kenntnis des Zusammenhanges zwischen der Zusammensetzung und geeigneten Eigenschaften beruhen; denn eine chemische (oder mechanisch-physikalische) Trennung der Anteile ist hier unmöglich. Wir haben in derartigen Systemen nämlich Gleichgewichte vor uns, deren Einstellung praktisch momentan erfolgt, jedenfalls so rasch, daß es noch in keinem einzigen Falle, selbst unter an sich günstigen Versuchsbedingungen, gelungen ist, den Verlauf von Trennung oder Vereinigung der Ionen zu verfolgen. Mithin gilt für unsere Gleichgewichte in besonderem Maße das, was auf S. 614 über Gleichgewichte von großer Beweglichkeit gesagt worden ist.

Man kann Bestimmungen aus dem Zusammenhange zwischen Eigenschaften und Konzentration (also ohne eigentliche Trennung) als physikochemische Methoden bezeichnen und kommt dann zu folgender Einteilung der Verfahren zur Messung von Ionengleichgewichten.

I. Indirekte physikochemische Methoden.

Man benutzt Eigenschaften, die dem ungespaltenen und dem gespaltenen Anteile gemeinsam, aber in verschiedenem Maße, eigen sind. In diesem Sinne wird zurzeit nur die molare Konzentration verwandt, die sich aus der Messung der Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktniedrigung ergibt (Messungen von osmotischen Drücken kommen mangels genügend halbdurchlässiger Membranen in der Mehrzahl der Fälle nicht in Frage). Die Ionen verhalten sich wie selbständige Molekelarten, und darum muß die molare Konzentration von Elektrolytlösungen größer sein, als ohne Ionenspaltung zu erwarten wäre. Das Verhältnis der beobachteten zur erwarteten Molarität (Mol-Normalität), $\frac{m_{\text{gef.}}}{m_{\text{theor.}}}$ bezeichnet man auch als „Abnormitätsfaktor“ *i*. Es ist natürlich das Reziproke vom Verhältnis des beobachteten zum erwarteten Molekulargewichte des gelösten Stoffes.

Will man aus *i* den auf den ionisierten Anteil entfallenden Bruchteil der Gesamtkonzentration, den „Spaltungsgrad“ des Elektrolyten (wir werden ihn stets mit γ bezeichnen), berechnen, so bedarf man noch der Kenntnis des Spaltungsschemas, d. h. der Zähligkeit des Elektrolyten. Diese ist nun aber nur bei binären Elektrolyten eindeutig bestimmt. Bei allen mehrzähligen Elektrolyten besteht eine gewisse Unsicherheit über den Grad, bis zu dem die verschiedenen möglichen Spaltungsstufen an dem Gleichgewichte beteiligt sind. Ein Beispiel wird das klar machen.

Wenn der Spaltungsgrad eines binären Elektrolyten, wie z. B. des Chlornatriums, aus dem Werte von i ermittelt werden soll, so braucht man nur zu berücksichtigen, daß gemäß dem Schema



jedes Mol dissoziierender Elektrolyt zwei Mole Ionen liefert. Ist mithin der Bruchteil γ der Gesamtmenge des Chlornatriums ionisiert, so sind 2γ Mole Ionen vorhanden. Dazu kommt der undissoziierte Rest von $1 - \gamma$ Molen NaCl, so daß anstatt eines Mols hier $2\gamma + (1 - \gamma) = 1 + \gamma$ Mole in Lösung vorhanden ist. Folglich gilt:

$$i = \frac{1 + \gamma}{1}$$

oder

$$\gamma = i - 1.$$

Würde demnach gefunden, daß irgendeine Kochsalzlösung in einem gegebenen Volum statt des erwarteten einen Mols 1,75 Mole gelösten Stoffes enthält, so ist in diesem Falle

$$\gamma = 1,75 - 1 = 0,75,$$

d. h. das Kochsalz ist zu 75% ionisiert.

Liegt ein ternärer Elektrolyt, wie BaCl_2 , vor, so könnte man allerdings auf Grund des Schemas



ebenfalls den Spaltungsgrad berechnen, wenn man (vielleicht mit Rücksicht auf sehr große Verdünnung) keinen Anlaß hat, an der reinen Dreizähligkeit zu zweifeln. Denn hier liefert jedes Mol sich ionisierenden Stoffes drei Mole Ionen, und es ist demnach, falls das vorstehende Schema allein maßgebend ist, die Molzahl gleich $3\gamma + (1 - \gamma) = 1 + 2\gamma$, und mithin

$$i = \frac{1 + 2\gamma}{1}; \quad \gamma = \frac{i - 1}{2}.$$

Aus demselben i -Werte, wie oben, nämlich 1,75 würde sich dann in unserem Falle ein Spaltungsgrad von $\frac{0,75}{2} = 0,375$ oder 37,5% berechnen.

Ganz analog würde man bei n -zähligen Elektrolyten allgemein

$$\gamma = \frac{i - 1}{n - 1}$$

finden, falls die eingeführten Voraussetzungen erfüllt sind.

Das ist nun aber keineswegs immer der Fall. Vielmehr muß man, von äußerst verdünnten Lösungen abgesehen, im allgemeinen ein komplizierteres Spaltungsschema annehmen, das sich z. B. beim Bariumchlorid durch die beiden Spaltungsstufen



und



ausdrücken läßt. Wieweit jede von diesen Stufen am Gleichgewichte beteiligt ist, hat sich nur in einzelnen besonders günstigen Fällen feststellen lassen. Im großen und ganzen muß man daher die Frage der

Ionengewichte in mäßig verdünnten Lösungen mehrzähliger Elektrolyte noch als ungelöst ansehen.

Die Erfahrung lehrt (wie weiter unten noch gezeigt werden wird), daß die Abweichung von der oben angenommenen einfachsten Form des Gleichgewichts um so größer ist, je höher bei n-zähligen Elektrolyten der Wert von n ist.

Zweifellos ließen sich auch noch andere Eigenschaften von Lösungen, sofern sie von der Konzentration des ungespaltenen Anteils und derjenigen der Ionen in verschiedener Weise abhängen, zur Ermittlung von Ionengewichten verwenden. Es sei hier auf Eigenschaften, wie Dichte, Oberflächenspannung, Lichtbrechung, Dispersion, magnetische Drehung der Polarisationssebene u. dgl. aufmerksam gemacht, deren Zusammenhang mit der Konstitution von Elektrolytlösungen vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen ist.⁹⁰⁸ Doch steht eine Verwertung zur quantitativen Bestimmung von Ionengewichten noch aus.

II. Direkte physikochemische Methoden.

Gemeinsames Merkmal dieser Methoden ist, daß sie sich auf die individuellen Eigenschaften entweder nur des ungespaltenen oder nur des gespaltenen Anteils (bzw. nur einer einzigen Ionenart) gründen. In den meisten Fällen werden besondere Ioneneigenschaften benützt. Es lassen sich verschiedene Gruppen solcher Methoden unterscheiden, die im folgenden kurz charakterisiert werden sollen.

1. Elektrische Methoden, und zwar:

a) Bestimmung aus dem Leitvermögen.

b) Bestimmung aus dem elektromotorischen Verhalten.

Wenn auch die Erörterung der Methode unter b) dem folgenden Buche vorbehalten bleiben muß, möge doch hier schon so viel darüber gesagt werden, daß es sich dabei um die Verwertung der Eigenschaften nur einer Ionenart handelt.

Im Gegensatz dazu gründet sich die Methode unter a) auf die elektrischen Eigenschaften des gesamten ionisierten Anteils. Die Grundlage des Verfahrens ist bereits auf S. 126 u. f. gegeben worden. Die dort besprochenen Quotienten $\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$ stellen nämlich nichts Anderes dar, als die Spaltungsgrade der betreffenden Elektrolyte. Das ergibt sich aus folgender Überlegung. Die molekulare (oder auch äquivalente) Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung nähert sich bei immer weiter getriebener Verdünnung einem Grenzwerte, welcher der vollkommenen Spaltung in die Ionen entsprechen muß, weil dieser Zustand nach dem Massenwirkungsgesetze für unendliche Verdünnung zu erwarten ist (s. weiter unten). Macht man dann die weitere Annahme, daß das spezifische Leitvermögen eines bestimmten Elektrolyten der Konzentration seiner Ionen proportional ist, eine Annahme, die unmittelbar auf den Grundlagen der neueren Theorie der elektrolytischen Leitung ruht, so muß der Quotient $\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$ tatsächlich

⁹⁰⁸ Die umfangreiche ältere Literatur findet sich bei S. SMILES und R. O. HERZOG, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften (Dresden, Steinkopff, 1914). Siehe auch neuerdings A. HEYDWEILLER (und Mitarbeiter), Ann. d. Phys. [IV] 30, 873 (1909); 33, 145 (1910); 37, 739 (1912); 41, 499 (1913).

das Verhältnis der vorhandenen zu der maximalen Menge von Ionen sein, die der Elektrolyt bilden kann, d. h. einfach der Spaltungsgrad, γ . Wir erhalten mithin die Beziehung

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}.$$

Soweit sich die Grenzleitfähigkeiten (Λ_{∞}) der (annähernden, extrapolatorischen) Bestimmung entziehen, ist die (stets mögliche) Berechnung aus den Werten für geeignete andere Elektrolyte am Platze, wie bereits auf S. 128 angedeutet.

Die Leitfähigkeitsmethode steht unter den Verfahren zur Messung von Ionengleichgewichten obenan, was allgemeine Verwendbarkeit und Genauigkeit betrifft. Nur in einzelnen besonderen Fällen, vor allem bei sehr schwachen Elektrolyten und in Lösungen mehrerer Elektrolyte, ist dieses direkte Verfahren nicht oder doch nicht gut anwendbar; an seine Stelle treten dann andere Methoden.

2. Stöchiometrische Methoden.

Im Grunde könnte man Meßverfahren auf beliebige spezifische Eigenschaften entweder des ungespaltenen Anteils eines Elektrolyten oder eines seiner Ionen aufbauen. Doch ist hier keine große Auswahl, da vielfach nur graduelle Unterschiede der Eigenschaften beider Teile vorliegen, man dann also wieder auf die indirekten Methoden (unter I) kommt. Eigentlich gibt es nur eine Eigenschaft, die einer direkten Bestimmung günstig ist: die selektive Lichtabsorption, die, falls sie im sichtbaren Teile des Spektrums liegt, eine bestimmte Farbe bedingt. Eine Verschiedenheit der Farbe bei ungespaltenem Stoff und Ion beruht jedoch stets auf der (zufälligen) Erfüllung der Bedingung, daß die genannten beiden Substanzen verschiedene Konstitution besitzen (vgl. S. 583). Ist es nun sicher, daß der Gesamtmenge des ionisierten Stoffes eine andere Konstitution zukommt als derjenigen des ungespaltenen, so kann man allerdings auf colorimetrische Messungen eine Bestimmung des Ionengleichgewichtes gründen, vorausgesetzt natürlich, daß tatsächlich eine Farbverschiedenheit vorhanden ist. Dabei ist es im Prinzip gleichgültig, ob einer der beiden Anteile farblos ist oder ob beide ihre individuelle Farbe haben. Im ersteren Falle kommt man mit dem einfacheren Verfahren der Colorimetrie aus, das auf eine subjektive Messung der Farbstärke und damit der Konzentration der färbenden Substanz hinausläuft; im letzteren Falle kann man aus dem Farbtone der Mischfarbe auf die Lage des Ionengleichgewichtes schließen. Besser bestimmt man dann aber die Lichtabsorption der reinen Farbkomponenten und der Mischung in dem geeignetsten Spektralbereiche quantitativ (Spektralphotometrie). Beide Verfahren sind tatsächlich benutzt worden. Allerdings handelte es sich dabei um sehr wenig gespaltene Elektrolyte, nämlich um „Indikatoren“ (s. weiter unten), und es wurde darum erforderlich, die Konzentration des zweiten Ions in zweckmäßiger Weise zu fixieren, um ein angemessenes Verhältnis der Konzentrationen von Ion und ungespaltenem Stoff zu erhalten.⁹⁰⁹

⁹⁰⁹ Näheres bei A. THIEL, Der Stand der Indikatorenfrage (Enke, Stuttgart, 1911), S. 24 u. f.

Insofern spielt also diese Anwendung der vorstehenden Meßmethode in die statischen Verfahren hinein, die weiter unten behandelt werden. Auf Lösungen reiner Elektrolyte hat sie noch kaum Anwendung gefunden, da hier die Verhältnisse offenbar nicht günstig liegen. Es muß im übrigen betont werden, daß die Voraussetzung, daß ungespaltener Anteil und Ionen sich als verschieden konstituiert und darum verschiedenfarbig reinlich voneinander scheiden lassen, durchaus nicht immer erfüllt zu sein scheint; somit ist Vorsicht bei der Anwendung des obigen Verfahrens am Platze.⁹¹⁰

3. Dynamische Methoden.

Diese Methoden beruhen auf der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Selbstverständlich muß die Gesetzmäßigkeit, die zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration des Stoffes, auf den ein gegebenes System geprüft werden soll, herrscht, bereits bekannt sein. In der Regel ist die Konzentration eines bestimmten Ions die maßgebende Größe, und hat man ihren Zusammenhang mit der Geschwindigkeit einer geeigneten Reaktion einmal festgestellt (unter Benutzung von Systemen mit bekannter, anderweitig gemessener Konzentration an dem betreffenden Ion), so läßt sich aus der Reaktionsgeschwindigkeit die gesuchte Ionenkonzentration in beliebigen Fällen ableiten. Das hat Bedeutung für solche Beispiele, in denen die Ionenkonzentration einer Messung auf einem der sonst üblichen Wege nicht zugänglich ist. Je nachdem nun, ob das Ion im eigentlichen Sinne selbst Reaktionsteilnehmer ist („Teilnehmerreaktionen“) oder die fragliche Reaktion nur katalytisch beeinflusst, lassen sich wieder zwei Gruppen von Methoden unterscheiden.

a) Messungen aus der Dynamik von Teilnehmerreaktionen.

Nach dem Massenwirkungsgesetze ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Konzentrationen aller an der Reaktion beteiligten Stoffe. Kennt man die Art dieser Funktion, so ist es möglich, die Konzentration irgendeines der Reaktionsteilnehmer in einem bestimmten Gleichgewichtssystem zu ermitteln, indem man die gedachte Reaktion unter Mitwirkung dieses Gleichgewichtssystems vor sich gehen läßt. Natürlich ist dabei der durch die Reaktion bewirkten Konzentrationsänderung Rechnung zu tragen oder aber dafür zu sorgen, daß die zu messende Konzentration praktisch konstant bleibt.

Das erste Beispiel einer derartigen Verwendung der Reaktionskinetik sind die Messungen von J. SHIELDS⁹¹¹, der die Konzentration des Hydroxylions in gewissen Salzlösungen aus der Kinetik der Esterverseifung bestimmte. Natürlich ließe sich so, falls eine geeignete Zeitreaktion zur Verfügung steht, die Konzentration jedes beliebigen Stoffes in einem Gleichgewichtssysteme bestimmen. In wässrigen Lösungen, in denen die Reaktionen zwischen den Ionen vorherrschen, könnte man auf diese Weise vor allen Dingen Ionenkonzentrationen messen und so einen Einblick in die Lage von Ionengleichgewichten gewinnen. So würde

⁹¹⁰ Vgl. A. THIEL, Sitzungsber. d. Med. Nat. Ges. zu Münster, Sitzung vom 19. 7. 1913.

⁹¹¹ Z. f. physik. Chem. 12, 167 (1893). Diese Methode ist später noch mehrfach benutzt worden.

z. B. die von S. DUSHMAN⁹¹² studierte Reaktion zwischen H' , JO_3' und J' die Möglichkeit bieten, die Konzentration jeder der beteiligten Ionenarten festzustellen. Es ließe sich ohne Schwierigkeit eine größere Zahl derartiger geeigneter Reaktionen auffinden; namentlich sind solche, an denen Wasserstoffion oder Hydroxylion beteiligt ist, häufig: der erstere Fall trifft auf alle Zeitreaktionen mit sauerstoffabgebenden Oxydationsmitteln zu, der letztere auf solche mit sauerstoffaufnehmenden Reduktionsmitteln (soweit es Ionenreaktionen sind). Praktische Verwendung scheinen diese Methoden jedoch noch nicht in weiterem Umfange gefunden zu haben.

Auch bei Reaktionen in heterogenen Systemen spielen die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer eine wichtige Rolle. Jedoch überlagern sich hier noch andere Einflüsse, die den Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration mehr oder weniger verdecken können, wie die Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe und die Auflösungs geschwindigkeit fester Körper; dazu tritt in denjenigen Fällen, in denen Gase entstehen, die von mancherlei besonderen Umständen abhängige Veränderung der reagierenden Oberfläche infolge der Bedeckung mit Gasblasen. Derartige Momente spielen z. B. eine große Rolle bei der Auflösung von Metallen und von schwerlöslichen Carbonaten u. dgl. in Säuren. Auf die umfangreiche Literatur⁹¹³ über diesen Gegenstand kann hier nicht näher eingegangen werden. Die angedeuteten Verhältnisse tragen jedenfalls dazu bei, daß heterogene Reaktionen sich nicht in derselben Weise zur sicheren Ermittlung von Konzentrationen verwenden lassen wie homogene Reaktionen.

b) Messungen aus der Dynamik katalysierter Reaktionen.

Ungleich häufiger sind die Fälle, in denen die katalytische Wirkung eines bestimmten Stoffes, gewöhnlich eines Ions, zur Messung seiner Konzentration benutzt worden ist. Das beruht wohl einerseits auf der Häufigkeit katalysierter Reaktionen (s. oben S. 485 ff.), andererseits auf dem Umstande, daß der Katalysator ja durch die Reaktion nicht verbraucht wird, in derartigen Fällen also die zu messende Konzentration unverändert bleibt — eine recht erwünschte Vereinfachung.

Der Zusammenhang der Geschwindigkeit einer (positiv) katalytisch beeinflussten Reaktion mit der Konzentration des Katalysators drückt sich formal durch die Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstante und Katalysatorkonzentration aus. Es scheint hier im allgemeinen einfache Proportionalität beider Werte zu herrschen. Kennt man also den Proportionalitätsfaktor, so ergibt sich die gesuchte Katalysatorkonzentration sofort aus einer Messung der Geschwindigkeitskonstante.

Beispiele geeigneter Reaktionen sind die Jodion-Katalyse der Wasserstoffperoxydzersetzung⁹¹⁴, die Cyanion-Katalyse der Benzoinbildung (aus Benzaldehyd: $2C_6H_5 \cdot CHO \rightarrow C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$)⁹¹⁵, vor allem aber

⁹¹² Journ. phys. Chem. 8, 453 (1904); Chem. Zentr. 1904, II, 1489.

⁹¹³ T. ERICSON-AURÉN, Z. f. anorg. Chem. 27, 209 (1901), wo auch ältere Literatur; T. ERICSON-AURÉN und W. PALMAER, Z. f. physik. Chem. 39, 1 (1902); 45, 182 (1903); E. BRUNNER, Z. f. physik. Chem. 47, 56 (1904); 51, 95 (1905); A. THIEL, Sitzungsber. d. Med. Nat. Ges. zu Münster, 1909, 79.

⁹¹⁴ J. H. WALTON, Z. f. physik. Chem. 47, 185 (1904).

⁹¹⁵ G. BREDIG und E. STERN, Z. f. Elektrochem. 10, 582 (1904); E. STERN, Z. f. physik. Chem. 50, 513 (1905).

die Spaltungsreaktion in Frage. Die Verfolgung der Reaktion geschieht einfach dilatometrisch, da eine sehr merkliche Volumänderung auftritt.

Der Rückgang der Multirotation von Zuckern wird gleichfalls durch Hydroxylion katalytisch beschleunigt, jedoch in anderer Weise als durch Wasserstoffion. Diese Reaktion ist mehrfach untersucht⁹²¹, aber noch nicht praktisch angewandt worden.

Endlich sei auch noch die (ebenfalls nicht weiter verwertete) Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin⁹²² als Beispiel einer OH-Katalyse genannt.

Bei der Katalyse der Esterspaltung und der Zuckerinversion durch Säuren sowie beim Multirotationsrückgange in Gegenwart von Basen ist die merkwürdige Beobachtung der Neutralsalzwirkung gemacht worden, von der oben (S. 484) beiläufig bereits die Rede war. Genauere Untersuchungen haben nun das Ergebnis gezeigt, daß es sich hier in der Tat um spezifische Ionenwirkungen handelt, und zwar, da die Natur des Kations ohne wesentlichen Einfluß ist, offenbar um Wirkungen der Anionen. Messungen in Gegenwart bekannter Ionenkonzentrationen gestatteten die Feststellung des Anteils des katalytischen Einflusses, der auf die einzelnen Anionenarten entfällt. Hierbei hat sich gezeigt, daß dieser Einfluß gegenüber dem des Wasserstoffions nicht auffällt, wenn beide Ionenarten in geringer Konzentration vorhanden sind. Mit zunehmender Konzentration beider Ionenarten tritt die Anionenwirkung jedoch immer merklicher in die Erscheinung, indem z. B. in konzentrierten Lösungen die Wirkung des Spaltungsrückganges der Säure infolge der Abnahme der Verdünnung (s. weiter unten) durch diejenige der Vermehrung der Anionkonzentration kompensiert und sogar überkompensiert werden kann; Analoges gilt für Mischungen von Säure und Neutralsalz. Auf derartige Verhältnisse lassen ja in der Tat auch die auf S. 483 mitgeteilten Versuchsdaten schließen. Kennt man nun die Anionkonzentration, so läßt sich auf Grund ihres empirisch bestimmten Zusammenhanges mit der katalytischen Wirkung die auf die H-Konzentration entfallende Wirkung und aus dieser endlich die H-Konzentration selbst berechnen.⁹²³ Diese Komplikationen spielen keine so bedeutende Rolle, wenn man wenig ionisierte (schwache) Säuren untersucht; denn hier ist ja die Konzentration des Anions ebenfalls gering, und man begeht keinen großen Fehler, wenn man hier die katalytische Wirkung einfach der H-Konzentration proportional ansetzt, zumal da die spezifische Wirkung der Anionen schwacher Säuren gering zu sein scheint.

Bei der Diazoessigesterspaltung ergeben bestimmte Anionen, nämlich Halogenionen, Sulfation oder Nitration, noch größere Störungen⁹²⁴, jedoch aus einem ganz anderen Grunde: es erfolgt eine das Wasserstoffion verbrauchende Nebenreaktion (Bildung substituierter Essigesters an Stelle des Glykolats). Die genannte Methode ist mithin in Gegenwart derartiger Anionen nicht anwendbar.

⁹²¹ A. LEVY, Z. f. physik. Chem. 17, 301 (1895); H. TREY, Z. f. physik. Chem. 18, 193 (1895); 22, 424 (1897); 46, 620 (1903); an diesen Stellen auch ältere Literatur. Siehe ferner Fußnote 918.

⁹²² W. WILL und G. BREDIG, Berichte 21, 2777 (1888).

⁹²³ Siehe H. LUNDÉN, Z. f. phys. Chem. 54, 544 (1906), wo weitere Literatur; S. ARRHENIUS, Z. f. physik. Chem. 31, 197 (1899); H. EULER, Z. f. phys. Chem. 32, 348 (1900).

⁹²⁴ G. BREDIG und P. F. RIPLEY, Berichte 40, 4015 (1907).

4. Statische Methoden.

Zur Messung von Ionengleichgewichten kann auch die Ermittlung anderer Gleichgewichte dienen. Voraussetzung ist dabei natürlich stets, daß entweder eine der vorhandenen Ionenarten oder aber der ungespaltene Anteil an dem zweiten Gleichgewichte direkt beteiligt ist, und daß man den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtslage und der Konzentration, die ermittelt werden soll, kennt. Es ergibt sich nach der Art des so entstandenen zusammengesetzten Gleichgewichtes ungezwungen die Einteilung in Messungen an homogenen und an heterogenen Systemen.

a) Homogene Systeme.

Wenn auch grundsätzlich geeignete Gleichgewichte mit beliebigen Stoffen, insbesondere Ionenarten, als Teilnehmern im Sinne der vorstehenden Ausführungen zu Messungen einzelner Teilnehmerkonzentrationen benutzt werden können⁹²⁵, so beschränkt sich doch die praktische Anwendung bisher ausschließlich auf die Ermittlung der Konzentration des H^+ - (bzw. OH^- -) Ions. Hierzu wird die empirisch festgestellte $[H^+]$ -Abhängigkeit der Farbstärke oder des Farbtons benutzt, welche geeignete Farbstoffe („Indikatoren“) in Lösung zeigen. Auf die Ergebnisse kann erst weiter unten eingegangen werden. Hier sei nur soviel gesagt, daß es sich zunächst um die subjektive, vergleichende Beurteilung von Färbungen handelt (Coloriskopie), die jedoch im Bedarfsfalle durch das als noch genauer einzuschätzende Verfahren der Spektralphotometrie ersetzt werden könnte. Die bisherigen Ergebnisse sind schon bei der einfachen Form der Meßmethode sehr befriedigend.

Umgekehrt kann man dann, wenn die Konzentration von H^+ oder OH^- bekannt ist, aus der Färbung unter bestimmten Voraussetzungen auf das Ionengleichgewicht des Farbstoffs schließen (vgl. oben unter 2.).

Auch hier ist eine sehr charakteristische Neutralsalzwirkung beobachtet worden, die sich im Sinne einer Verstärkung der Spaltung schwacher Elektrolyte bemerkbar macht.⁹²⁶ Die Ursache dieser Erscheinung ist noch nicht festgestellt. Auf sie sind vermutlich die zum Teil recht großen Differenzen zurückzuführen, die zwischen den Ergebnissen dieser Methode und denen anderer Methoden vorhanden sind.⁹²⁷

b) Heterogene Gleichgewichte.

Dreierlei heterogene Gleichgewichtssysteme können zur Ermittlung von Ionengleichgewichten in wässrigen Lösungen dienen: solche mit einer gasförmigen, einer zweiten flüssigen oder einer festen Phase (bzw. mehreren festen Phasen). Es handelt sich dabei um die indirekte Bestimmung der Konzentration von Teilnehmern an Ionengleichgewichten auf Grund der Kenntnis von Verteilungs- und Löslichkeitsgleichgewichten. Da als Medium der zweiten flüssigen Phase stets eine

⁹²⁵ So könnte z. B. das Gleichgewicht zwischen AsO_3''' , AsO_4''' , J' , J_2 und H^+ (E. W. WASHBURN und Earl K. STRACHAN, Journ. Am. Chem. Soc. 35, 681 (1913)) zur Messung der Konzentration irgend eines dieser 5 Stoffe dienen, wenn die der übrigen bekannt ist.

⁹²⁶ B. VON SZYSZKOWSKI, Z. f. physik. Chem. 58, 420 (1907); 63, 421 (1908); 73, 269 (1910).

⁹²⁷ Vgl. Fußnote 909, S. 32 u. f. der Monographie.

mit Wasser praktisch nicht mischbare und auch keine merkliche Ionisation bewirkende Flüssigkeit benutzt wird, andererseits auch in der Gasphase und in festen Phasen nur nichtionisierter Stoff angenommen werden darf (s. oben S. 959), so stellt das Studium solcher mehrphasiger Systeme ein Mittel dar, um einen Anhalt für die Konzentration des ungespaltenen Anteils von Elektrolyten in wässrigen Lösungen zu gewinnen.

Systeme mit einer gasförmigen Phase haben keine besondere Bedeutung, mehr schon solche mit einer zweiten flüssigen Phase⁹²⁸; am wichtigsten sind aber die Lösungsgleichgewichte mit festen Bodenkörpern. Die Messung der Löslichkeitsbeeinflussung fester Elektrolyte durch gelöste Elektrolyte (auch manche Nichtelektrolyte) gibt sehr wertvolle Aufschlüsse über den Zustand der in Lösung befindlichen Substanzen. Wir werden weiter unten noch ausführlich auf diesen Gegenstand zurückkommen; es sei hier nur kurz erwähnt, daß es sich sowohl um Löslichkeitsverminderungen als auch um Löslichkeitserhöhungen durch gleichzeitig gelöste Stoffe handelt. Die zahlreichen hierauf bezüglichen Untersuchungen finden sich in der vorhandenen Sonderliteratur⁹²⁹ zusammengestellt.

A. Homogene Ionengleichgewichte.

445. Homogene Gleichgewichte erster Ordnung. Die Ionisation des Wassers. Beispiele dieser Art beschränken sich nach den vorausgegangenen Erörterungen auf den Fall eines flüssigen Elektrolyten in reinem Zustande. Genau erforscht ist in dieser Hinsicht bisher nur das Wasser. Diese Erscheinung hat verschiedene Ursachen. Einmal besitzen wir kein allgemein anwendbares Mittel, die Spaltungsverhältnisse reiner Flüssigkeiten mit Sicherheit zu bestimmen, weil in die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen an Flüssigkeiten auch die Wirkung einer etwaigen Assoziation eingeht. Sodann versagen in dem vorliegenden Falle im allgemeinen auch die Methoden, die sich auf die spezifischen Ioneneigenschaften gründen, insbesondere also die Messung des Leitvermögens. Denn die Messung des Spaltungsgrades setzt die Kenntnis des Grenzwertes des molekularen Leitvermögens in dem angewandten Medium voraus; dieser ist aber nur ausnahmsweise der Bestimmung zugänglich. Eine solche Ausnahme bildet eben das Wasser. Hier erfährt man das Leitvermögen, das dem völlig gespaltenen Wasser zukommen würde, aus dem Grenzleitvermögen von Säuren und Basen sowie durch Überführungsversuche, welche die Einzelbeweglichkeiten der beteiligten Ionen liefern. Zu diesem Ergebnis würde man durch Messungen am Wasser allein niemals gelangen, weil hier die Elektrolyse keinerlei Konzentrationsänderungen bewirkt, und überdies das Wasser, sofern man nicht eine Änderung des Mediums — und damit eine völlige Verschiebung aller Grundlagen — vornimmt, nur bei einer

⁹²⁸ Siehe V. ROTHMUND und K. DRUCKER, Z. f. physik. Chem. 46, 827 (1903); K. DRUCKER, Z. f. physik. Chem. 49, 563 (1904).

⁹²⁹ V. ROTHMUND, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung (Leipzig, Barth, 1907). Die Gleichgewichte in Säuren- und Basenlösungen behandelt die ausgezeichnete Monographie von H. LUNDÉN, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen (Samml. chem. und chem.-techn. Vortr., Bd. XIV; Enke, Stuttgart 1908).

einzigsten Konzentration der Messung unterworfen werden kann. So ergeben sich denn beim Wasser besonders günstige Verhältnisse aus der Tatsache, daß man diesen Elektrolyten als Lösungsmittel in denjenigen elektrolytisch leitenden Lösungen vorfindet, die der Messung am leichtesten zugänglich sind, und daß man aus Messungen an derartigen Systemen die Eigenschaften der Ionen des Wassers auch für den Fall der Abwesenheit gelöster Stoffe mit Sicherheit ableiten kann. Wir haben hier den glücklichen Umstand vor uns, daß ein Lösungsmittel von hohem Ionisationsvermögen doch selbst ein so schlechter Leiter der Elektrizität ist, daß man seinen Anteil an dem Leitvermögen wässriger Lösungen im allgemeinen völlig vernachlässigen kann.

Bei anderen Verfahren zur Bestimmung des Ionengleichgewichtes des Wassers ist der Umstand von Nutzen, daß sich das eine Ion des Wassers, H^+ , von einem Element herleitet, der sich als Ionenbildner vortrefflich zum Aufbau von Elektroden eignet, sowie der weitere, daß gerade die Ionen des Wassers vielfach spezifische chemische Wirkungen (namentlich katalytische) ausüben.

Da alle diese günstigen Vorbedingungen bei anderen Flüssigkeiten nicht oder doch nur unvollkommen erfüllt sind, kann es nicht Wunder nehmen, daß wir bisher über die Ionengleichgewichte in anderen flüssigen Elektrolyten, insbesondere auch in Salzschnmelzen, nur mangelhaft unterrichtet sind. Hierüber wird einiges weiter unten bei der Behandlung der nichtwässrigen Lösungen zu sagen sein.

Das Ionengleichgewicht des Wassers.

Die Beweglichkeit der Ionen des Wassers, H^+ und OH^- , ist ungewöhnlich groß, verglichen mit den für andere Kationen oder Anionen geltenden Werten. Wäre das Wasser völlig in Ionen zerfallen, so müßte ein Mol davon nach den Angaben auf S. 133 bei 18° ein Leitvermögen von $318 + 174 = 492$ Einheiten (vgl. S. 122) zeigen, wenn es sich als 1 cm dicke Schicht zwischen den Elektroden befände. Da nun ein Mol Wasser bei 18° ein Volum von $\frac{18,016}{0,99863} = 18,04$ ccm einnimmt, so entfällt auf jedes Kubikzentimeter $\frac{1}{18,04}$ des Leitvermögens, d. h. es wäre das spezifische Leitvermögen völlig gespaltenen Wassers in denselben Einheiten:

$$\kappa = \frac{492}{18,04} = 27,27.$$

Nun fanden aber F. KOHLRAUSCH und A. HEYDWEILLER⁹³⁰ das spezifische Leitvermögen von Wasser, das durch Destillation im Vakuum mit Hilfe jahrelang ausgelaugter Gefäße aufs sorgfältigste gereinigt war, bei 18° zu nur $0,0361 \cdot 10^{-10}$ von demjenigen des Quecksilbers, also (da 1 ccm Quecksilber in Würfelform $\frac{1}{100 \cdot 106,3}$ Ohm Widerstand besitzt) zu

$$\kappa = 100 \cdot 106,3 \cdot 0,0361 \cdot 10^{-10} = 3,83 \cdot 10^{-8},$$

wobei dem Einfluß noch vorhandener minimaler Verunreinigungen bereits Rechnung getragen ist. Mithin ist der Spaltungsgrad des Wassers

⁹³⁰ Z. f. physik. Chem. 14, 329 (1894).

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = \frac{3,83 \cdot 10^{-8} \cdot 18,04}{492} = 1,40 \cdot 10^{-9}.$$

Auf $\frac{1000}{18,04} = 55,43$ Mole Wasser, die in einem Liter bei 18° enthalten sind, kommen demnach $55,43 \cdot 1,40 \cdot 10^{-9} = 0,779 \cdot 10^{-7}$ Mole jeder Ionenart.

Nun gilt nach dem Massenwirkungsgesetze für das Gleichgewicht



die Beziehung

$$K_W = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}']}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{(0,779 \cdot 10^{-7})^2}{55,43} = 1,09 \cdot 10^{-16} \quad (\text{bei } 18^{\circ}).$$

Dadurch ist das Ionengleichgewicht des Wassers eindeutig gekennzeichnet. Der vorstehende Wert besitzt eine große Bedeutung für die überaus zahlreichen Fälle von Gleichgewichten, in welche die Wasserspaltung hineinspielt. In der Regel rechnet man aber nicht mit diesem Werte, sondern einfach mit dem Produkte der Ionenkonzentrationen, dem „Ionenprodukte“ des Wassers. Man kann nämlich in allen verdünnten wässrigen Lösungen die Konzentration des ungespaltenen Wassers (unabhängig auch von der Temperatur) als praktisch konstant ansehen und darum setzen:

$$K_W = K_W \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}'] = (0,779 \cdot 10^{-7})^2 = 0,61 \cdot 10^{-14} \quad (\text{bei } 18^{\circ}).$$

Aus der Konstanz des Ionenproduktes des Wassers bei gegebener Temperatur ergibt sich die Folgerung, daß die Kenntnis der Konzentration der einen Ionenart auch diejenige der andern in sich schließt; es gilt ja stets

$$[\text{OH}'] = \frac{K_W}{[\text{H}^+]} \quad \text{oder} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_W}{[\text{OH}']}.$$

Es sei an dieser Stelle kurz erwähnt, daß die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmethode beim Wasser durch Untersuchungen auf anderem Wege vollauf bestätigt worden sind. Wir kommen darauf an anderer Stelle noch zurück. Hier mag nur hervorgehoben werden, daß auch reaktionskinetische Versuche, die Verseifung des Methylacetats durch reines Wasser (Wirkung des OH') betreffend, für K_W bei 25° den Wert $2,0 \cdot 10^{-14}$ ergaben⁹³¹ in genügender Übereinstimmung mit dem nach der Leitfähigkeitsmethode (KOHLEBAUM und HEYDWEILLER, l. c.) für 25° ermittelten Werte $1,1 \cdot 10^{-14}$.

Die Konstante K , also z. B. beim Wasser der Wert $\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}']}{[\text{H}_2\text{O}]}$, heißt die Ionisationskonstante (Dissoziationskonstante) eines Elektrolyten. Es leuchtet ein, daß das Gleichgewicht um so mehr nach der Ionenseite zu verschoben erscheinen muß, je größer K ist. Von K hängt mithin die Lage des Ionengleichgewichtes ab oder die Betätigung eines Stoffes als Elektrolyt. Man darf darum in K den zahlenmäßigen Ausdruck der Neigung eines Stoffes zur Ionisation oder seiner „Stärke“ als Elektrolyt erblicken. Somit ist Wasser, dessen Ionisationskonstante überaus klein ist, ein sehr schwacher Elektrolyt und daher trotz der großen Beweglichkeit seiner Ionen ein sehr schlechter Leiter, soweit das Eigenleitvermögen in Betracht kommt. Eine Säule reinsten Wassers von nur 3,75 mm Länge hat bei gleichem Querschnitt denselben Wider-

⁹³¹ J. J. A. WILS, Z. f. physik. Chem. 11, 492 (1893); 12, 514 (1893).

stand wie ein Kupferdraht, der von der Erde bis zur Sonne reicht (Entfernung 150 Millionen Kilometer).

446. Homogene Gleichgewichte zweiter Ordnung: Wässrige Lösungen eines binären Elektrolyten. Allgemeines. Während die Gesamtkonzentration einer reinen Flüssigkeit unter gegebenen äußeren Bedingungen immer nur einen ganz bestimmten Wert hat, der auch durch Änderung von Druck und Temperatur nur recht wenig beeinflußt werden kann, läßt sich die Konzentration eines gelösten Elektrolyten sehr weitgehend ändern. Derartige Systeme haben daher für die Erforschung von Ionengleichgewichten bei weitem die größte Bedeutung.

Wir haben bereits an anderer Stelle (S. 126f.) die Tatsache kennen gelernt, daß sich das molekulare (bzw. äquivalente) Leitvermögen Λ bei steigender Verdünnung einem oberen Grenzwerte Λ_∞ nähert, mithin der Quotient $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ gegen den Wert 1 konvergiert. Das heißt, da nach unseren obigen Erörterungen (S. 963) diesem Quotienten die Bedeutung des Spaltungsgrades, γ , zukommt, daß die Spaltung bei zunehmender Verdünnung immer vollständiger wird, und daß bei unendlicher Verdünnung γ dem Werte 1 zustrebt. Das Gesetz, nach dem sich der Spaltungsgrad irgendeines Elektrolyten mit der Verdünnung seiner Lösung verschiebt, leitet sich als Sonderfall aus dem Massenwirkungsgesetze her und zwar folgendermaßen.

Es sei 1 Mol eines binären Elektrolyten in v Litern Lösung enthalten, so daß also v das „Molvolum“ des gelösten Stoffes ist. Ferner sei der Bruchteil γ in Ionen gespalten, $1 - \gamma$ also der ungespaltene Anteil. Nennen wir die Konzentration des Kations, $[Kt]$, a , die des Anions, $[An']$, b , die des ungespaltenen Anteils, $[KtAn]$, endlich c , so folgt mit Rücksicht auf das Gleichgewichtsschema



aus dem Massenwirkungsgesetze die Beziehung

$$\frac{a \cdot b}{c} = K.$$

Nun ist die Konzentration jeder der Ionenarten hier gleich $\frac{\gamma}{v}$, die des ungespaltenen Anteils gleich $\frac{1-\gamma}{v}$, und es nimmt mithin der Ausdruck für K die Gestalt an

$$\frac{\frac{\gamma}{v} \cdot \frac{\gamma}{v}}{\frac{1-\gamma}{v}} = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma) \cdot v} = K.$$

In der Form

$$\frac{\gamma^2}{1-\gamma} = K \cdot v$$

oder

$$\gamma^2 + K v \cdot \gamma = K v$$

$$\gamma = \frac{-K v + \sqrt{4 K v + K^2 v^2}}{2}$$

zeigt diese Gleichung mit aller Deutlichkeit, daß der Spaltungsgrad bei einem bestimmten Elektrolyten mit der Verdünnung steigt, und zwar in einer gesetzmäßigen Weise, die durch den Zahlenwert der Ionisationskonstante K geregelt ist.

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung von Spaltungsgraden für verschiedene Größenordnungen von K und von v .

Spaltungsgrade (γ) in Abhängigkeit von der Ionisationskonstante (K) und der Verdünnung (v).

K:	10	1	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001	0,000001	0,0000001
v: 1	0,92	0,62	0,27	0,095	0,031	0,00995	0,0032	0,0010	0,00032
10	0,99	0,92	0,62	0,27	0,095	0,031	0,00995	0,0032	0,0010
100	0,999	0,99	0,92	0,62	0,27	0,095	0,031	0,00995	0,0032
1000	> 0,999	0,999	0,99	0,92	0,62	0,27	0,095	0,031	0,00995
10000	"	> 0,999	0,999	0,99	0,92	0,62	0,27	0,095	0,031
100000	"	"	> 0,999	0,999	0,99	0,92	0,62	0,27	0,095
1000000	"	"	"	> 0,999	0,999	0,99	0,92	0,62	0,27

Wir sehen, wie bei gleicher Ionisationskonstante (in derselben Vertikalspalte) γ mit der Verdünnung steigt, um in den vier ersten Reihen schließlich sehr nahe gleich 1 zu werden, daß ferner bei gleicher Verdünnung (in derselben Horizontalreihe) die Spaltung um so größer ist, einen je höheren Wert K besitzt. Insbesondere fällt auch auf, daß bei genügend kleinem Produkte $K \cdot v$ (etwa $\leq 0,001$) der Spaltungsgrad praktisch mit dem Werte $\sqrt{K \cdot v}$ zusammenfällt. Das läßt sich auch sehr leicht aus der Gleichung

$$\frac{\gamma^2}{1-\gamma} = K \cdot v$$

ableiten. Denn in den genannten Fällen ist γ sehr klein, nämlich \leq etwa 0,03, mithin $1-\gamma$ nur wenig von 1 verschieden; daraus resultiert dann jene Vereinfachung.

Wir leiten also aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Ionisationsphänomen die folgenden Gesetzmäßigkeiten ab:

Bei binären Elektrolyten in wässriger Lösung ist

1. für denselben Stoff der Spaltungsgrad um so größer, je höher die Verdünnung ist;
2. bei verschiedenen Stoffen in derselben Verdünnung der Spaltungsgrad um so höher, je größer K ist, d. h. je stärker der Elektrolyt ist;
3. bei genügend schwachen Elektrolyten und in mäßiger Verdünnung ($K \cdot v \leq 0,001$) der Spaltungsgrad $\gamma = \sqrt{K \cdot v}$, d. h. bei demselben Stoff (gleichem K) der Spaltungsgrad proportional der Quadratwurzel aus der Verdünnung ($\gamma = \sqrt{K} \cdot \sqrt{v} = K' \cdot \sqrt{v}$);
4. der Spaltungsgrad von Elektrolyten verschiedener Stärke

dann gleich, wenn die Verdünnungen der Stärke (K) umgekehrt proportional sind ($\frac{\gamma^2}{1-\gamma} = K_1 v_1 = K_2 v_2$ oder $\frac{v_2}{v_1} = \frac{K_1}{K_2}$).

Man kann eine annähernde Einteilung der Elektrolyte in starke, mittelstarke und schwache vornehmen⁹³², indem man für die erste Gruppe bei gewöhnlicher Konzentration, also etwa in einfach-normaler Lösung, Spaltungsgrade über 10%, für die zweite Gruppe solche zwischen 1% und 10% und für die letzte endlich unter 1% fordert. Das würde also bedeuten, daß man Elektrolyte mit $K > 0,01$ als stark, solche mit einem K zwischen 0,01 und 0,0001 als mittelstark und solche mit $K < 0,0001$ als schwach bezeichnet. Diese Einteilung entspricht ungefähr dem schon vor Aufstellung der Ionentheorie geübten Brauche hinsichtlich der Charakterisierung der Säuren. Erst die Kenntnis der Ionengleichgewichte hat aber an die Stelle des mehr Gefühlsmäßigen die exakte Definition der Stärke durch den Zahlenwert der Ionisationskonstante K gesetzt.

447. Die Ionisationsverhältnisse der Säuren, Basen und Salze. Ergebnisse der Messung. Das Verdünnungsgesetz. Die in wässriger Lösung sich ionisierenden Stoffe lassen sich sämtlich in die Stoffklassen Säuren, Basen und Salze einordnen. Von diesen zeichnen sich die Säuren durch Abspaltung von Wasserstoffion, H^+ , die Basen durch Bildung von Hydroxylion, OH^- , aus, während die Salze unmittelbar keine dieser beiden Ionenarten liefern, soweit sie wenigstens „Neutralsalze“ sind. Es gibt allerdings auch Salze, die neben anderen Ionen Wasserstoffion bzw. Hydroxylion bilden: saure Salze (wie z. B. $NaHSO_4$) bzw. basische Salze (wie z. B. $Bi(OH)_2NO_3$).

Schon oben (S. 281) war kurz erwähnt worden, daß die wässrigen Lösungen von Vertretern der genannten Stoffklassen bemerkenswerte Ausnahmen von den RAOULT'schen Gesetzen und dem aus den Erscheinungen des osmotischen Druckes abgeleiteten Gesetze von VAN'T HOFF⁹³³ über die Analogie zwischen gelösten und gasförmigen Stoffen zu bilden schienen. S. ARRHENIUS hat nun gezeigt⁹³⁴, daß sich diese Abweichungen von den Lösungsgesetzen in einfacher und befriedigender Weise erklären lassen, wenn man einen partiellen Zerfall der gelösten Elektrolyte in diejenigen Produkte annimmt, denen im Sinne der neueren Anschauungen⁹³⁵ über das Wesen der elektrolytischen Leitung der Transport der Elektrizität in Leitern zweiter Klasse zufällt: in freie Ionen. Er berechnete aus Leitfähigkeitsdaten den Spaltungsgrad („Aktivitätskoeffizienten“) der untersuchten Elektrolyte (Kap. 444, Methode II, 1, a) und fand, daß sich hieraus nach der (oben genannten) Beziehung

$$\gamma = \frac{i-1}{n-1} \quad \text{oder} \quad i = \gamma \cdot (n-1) + 1$$

die Abnormitätsfaktoren i für die verschiedensten Elektrolyte in sehr

⁹³² W. OSTWALD, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie (2. A.) S. 52.

⁹³³ Siehe die grundlegenden Erörterungen in Z. f. physik. Chem. 1, 481, (1887); vgl. auch M. PLANCK, Z. f. physik. Chem. 1, 577 (1887).

⁹³⁴ Z. f. physik. Chem. 1, 631 (1887).

⁹³⁵ R. CLAUSIUS, Pogg. Ann. 101, 338 (1857). Siehe auch weiter unten (10. Buch) H. v. HELMHOLTZ, Wied. Ann. 11, 737 (1880).

befriedigender Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Gefrierpunktsbestimmungen nach **RAOULT** ergeben.

In der folgenden Tabelle sind für eine Reihe von Elektrolyten diese i -Werte aus Gefrierversuchen (i_1) und aus Leitfähigkeitsmessungen (i_2) zusammengestellt. Die aufgeführten Elektrolyte sind zwar nicht nur binäre, sondern zum Teil auch mehrzählige, und es wurde bei den letzteren die einfachste Art des Zerfalls (also nicht stufenweise, s. Kap. 444) angenommen; angesichts der meist recht großen Verdünnung (überall 1 g Substanz in 1 l Lösung) sind aber aus dieser vereinfachenden Annahme keine erheblichen Fehler zu erwarten.

Abnormitätsfaktoren i verschiedener Elektrolyte in 0,1%iger wässriger Lösung (nach **ARRHENIUS**).

Stoff	i_1	i_2	Stoff	i_1	i_2
KOH	1,91	1,93	KCl	1,82	1,86
NaOH	1,96	1,88	NaCl	1,90	1,82
LiOH	2,02	1,83	NH ₄ Cl	1,88	1,84
Ca(OH) ₂	2,59	2,59	KBr	1,90	1,92
Sr(OH) ₂	2,61	2,72	KJ	1,90	1,92
Ba(OH) ₂	2,69	2,67	NaNO ₃	1,82	1,82
			KC ₂ H ₃ O ₂	1,86	1,83
HCl	1,93	1,90	NaC ₂ H ₃ O ₂	1,73	1,79
HBr	2,03	1,94	KClO ₃	1,78	1,83
HJ	2,03	1,96	K ₂ SO ₄	2,11	2,33
HNO ₃	1,94	1,92	Na ₂ CO ₃	2,18	2,22
HClO ₃	1,97	1,91	BaCl ₂	2,63	2,54
HClO ₄	2,09	1,94	Ba(NO ₃) ₂	2,19	2,13
H ₂ SO ₄	2,06	2,19	HgCl ₂	1,11	1,05

Die vorstehende Tabelle, die nur einen kleinen Teil des Materials bringt, enthält — bis auf das HgCl₂ — lauter starke Elektrolyte. Bei schwachen Elektrolyten ist die Übereinstimmung der beiden Reihen von i -Werten meist sehr viel unvollkommener als in unserer Tabelle, und auch bei manchen starken Elektrolyten kommen erhebliche Differenzen vor. Man kann fast durchweg feststellen, daß dabei der Fehler im Werte von i_1 liegt; das ist auch verständlich, weil bei der Methode der Gefrierpunktsbestimmung als einer indirekten Methode (vgl. Kapitel 444, I) viel höhere Ansprüche an die Genauigkeit gestellt werden müssen, denen sie namentlich bei schwachen Elektrolyten nicht genügen kann.

Das mitgeteilte Material ist jedoch mehr als ausreichend, um den Parallelismus zwischen der Abnormität der molaren Konzentration (nach Gefrierversuchen) und der Ionenspaltung zu beweisen.

Weitere Untersuchungen haben dann die Richtigkeit der **ARRHENIUS**-schen Theorie der elektrolytischen Dissoziation auf das glänzendste bestätigt. Insbesondere hat sich die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Lösungen mäßig starker und schwacher Elektrolyte als überaus fruchtbar erwiesen, wie sogleich noch gezeigt werden soll.

Wir betrachten zunächst noch eine Zusammenstellung von i -Werten, die **J. H. VAN'T HOFF** und **L. Th. REICHER** geben.⁹³⁶ Sie entstammen

⁹³⁶ Z. f. physik. Chem. 3, 198 (1889).

den osmotischen Messungen von H. DE VRIES⁹³⁷, den Gefrierpunktsbestimmungen von S. ARRHENIUS⁹³⁸ sowie Leitfähigkeitsmessungen von F. KOHLRAUSCH und von VAN'T HOFF und REICHER selbst. Die folgende Tabelle gibt die Resultate wieder.

i-Werte verschiedener Elektrolyte bei wechselnder Konzentration.

Stoff	Konzentration Äqu.-Norm.	i			
		osmotisch	aus dem Gefrierpunkt	aus dem Leitvermögen (KOHLRAUSCH) (V'T. H. u. R.)	
KCl	0,14	1,81	—	1,85	1,86
LiCl	0,099	—	1,94	1,80	1,85
"	0,13	1,92	1,94	1,79	1,84
"	0,165	—	1,94	1,78	1,82
NH ₄ Cl	0,148	1,82	—	1,84	1,89
CaCl ₂	0,095	—	2,74	—	2,51
"	0,184	2,78	2,67	—	2,42
"	0,238	—	2,62	—	2,34
SrCl ₂	0,086	—	2,84	—	2,62
"	0,18	2,69	2,52	—	2,51
"	0,214	—	2,59	—	2,48
MgCl ₂	0,106	—	2,71	—	2,57
"	0,19	2,79	2,68	—	2,48
"	0,266	—	2,66	—	2,42
Ca(NO ₃) ₂	0,128	—	2,50	—	2,50
"	0,18	2,48	2,47	—	2,46
"	0,215	—	2,45	—	2,40
"	0,358	—	2,42	—	2,31
MgSO ₄	0,128	—	1,37	1,44	1,44
"	0,318	—	1,22	1,38	1,36
"	0,38	1,25	1,20	1,35	1,35
"	0,796	—	1,07	1,28	1,29
K ₄ Fe(CN) ₆	0,356	3,09	—	—	3,07
CaCl ₂	0,075	—	2,71	—	2,57
"	0,188	—	2,56	—	2,41

Wie man sieht, läßt die Übereinstimmung der i-Werte nach dem osmotischen und dem kryoskopischen Verfahren mit den auf elektrischem Wege gewonnenen bei den binären Elektrolyten wenig zu wünschen übrig, und auch für einen ternären Elektrolyten, das Calciumnitrat, trifft dies zu. Bei den übrigen finden sich etwas stärkere Abweichungen, die sich mit zunehmender Konzentration vergrößern. Hier ist also vermutlich die Voraussetzung der Spaltung nach dem einfachsten Schema nicht mehr in genügendem Maße erfüllt; daraus entstehen Unsicherheiten hinsichtlich der Verwertung des Leitvermögens (s. weiter unten). Um so bemerkenswerter ist die vorzügliche Übereinstimmung bei dem fünfzähligen Ferrocyanium.

⁹³⁷ Z. f. physik. Chem. 3, 103 (1889).

⁹³⁸ Z. f. physik. Chem. 2, 491 (1888).

Später sind dann ähnliche Untersuchungen von anderen Forschern angestellt worden, nachdem die Zuverlässigkeit der Gefriermethode durch Anwendung des BECKMANN-Thermometers und durch die Auswertung etwaiger Konzentrationsverschiebungen beim Gefrieren wesentlich gesteigert worden war. Dabei zeigte sich eine noch viel bessere Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen von Kryoskopie und Leitfähigkeitsmessung, und zwar bei binären starken Elektrolyten sogar bis zu einer Konzentration von 0,2n herauf, bei mehrzähligen wenigstens in starker Verdünnung. Die Differenzen in den i -Werten beschränken sich im Höchsthalle auf wenige Prozente. Die folgende Tabelle⁹³⁹ legt davon Zeugnis ab.

i -Werte für KCl.

Normalität	i aus Gefrierversuchen	i aus dem Leitvermögen
0,01	1,946	1,943
0,02	1,915	1,923
0,03	1,900	1,911
0,035	1,909	1,907
0,05	1,890	1,891
0,10	1,862	1,864

Auch aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß die Kryoskopie der elektrischen Methode immer noch etwas unterlegen ist; denn bei dieser ist der Anstieg der i -Werte mit der Verdünnung ganz regelmäßig, während bei jener gelegentlich kleine Störungen der Reihenfolge auftreten.

Jedenfalls erscheint es nach dem vorliegenden Material als durchaus zulässig, die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen in erster Linie zur Ergründung der Lage von Ionengleichgewichten heranzuziehen.

Wir treffen eine Auswahl aus dem reichhaltigen Material, das von F. KOHLRAUSCH und L. HOLBORN⁹⁴⁰ gesammelt worden ist, und finden in den folgenden Tabellen die Spaltungsgrade einer Reihe typischer Elektrolyte, nach Leitfähigkeitsdaten berechnet, zusammengestellt. Alle Werte gelten für die Temperatur von 18°.

Spaltungsgrade von Neutralsalzen bei verschiedener Verdünnung

$$\left(v = \frac{1}{\text{Aqu.-Norm.}} \right)$$

v	KCl	NaNO ₃	AgNO ₃	NH ₄ Cl	NaAc	K ₂ SO ₄	K ₂ C ₂ O ₄	BaCl ₂	Ba(NO ₃) ₂	MgSO ₄	CuSO ₄
0,333	0,673	0,437	0,413	0,678	0,279	—	—	0,425	—	0,136	0,134
0,50	0,706	0,518	0,479	0,708	0,384	—	—	0,489	—	0,181	0,169
1,0	0,748	0,627	0,582	0,746	0,528	0,532	0,574	0,571	0,378	0,245	0,217
2,0	0,780	0,705	0,668	0,779	0,633	0,583	0,627	0,630	0,480	0,300	0,259
5,0	0,821	0,782	0,756	0,819	0,731	0,659	0,691	0,704	0,603	0,373	0,329
10	0,853	0,831	0,813	0,851	0,782	0,710	0,737	0,748	0,684	0,425	0,378
20	0,883	0,869	0,859	0,885	0,822	0,760	0,783	0,786	0,750	0,483	0,432
100	0,934	0,923	0,933	0,939	0,899	0,870	0,879	0,874	0,862	0,649	0,607
500	0,965	0,957	0,970	0,970	0,951	0,936	0,933	0,933	0,936	0,800	0,785
1000	0,973	0,968	0,978	0,978	0,963	0,956	0,947	0,949	0,955	0,849	0,854
5000	0,984	0,982	0,989	0,990	0,978	0,983	0,969	0,972	0,984	0,921	0,934
10000	0,987	0,986	0,991	0,993	0,983	0,989	0,974	0,978	0,992	0,936	0,952

⁹³⁹ Aus der übersichtlichen Zusammenstellung bei K. DRUCKER, Die Anomalie der starken Elektrolyte (Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. 10 [1905]).

⁹⁴⁰ Das Leitvermögen der Elektrolyte (Leipzig, Teubner, 1898), S. 159 u. f.; 146; 200.

v	ZnCl ₂	CdCl ₂	Cd(NO ₃) ₂	HgCl ₂ *)
0,333	0,265	0,088	0,294	—
0,50	0,354	0,129	0,385	—
1,0	0,487	0,200	0,507	—
2,0	0,575	0,275	0,597	0,0092 (v = 2,55)
5,0	0,673	0,368	0,693	—
10	0,726	0,446	0,755	0,013 (v = 13,3)
20	0,770	0,527	0,807	—
50	0,832	0,652	0,865	0,022 (v = 58,8)
100	0,867	0,741	0,897	—
200	0,894	0,813	0,935	—

*) Die Beweglichkeit des Ions Hg⁺⁺ bei unendlicher Verdünnung wurde zu rund 50 geschätzt.

Spaltungsgrade von Säuren und Basen bei verschiedener Verdünnung ($v = \frac{1}{\text{Äqu.-Norm.}}$).

v	HCl	HNO ₃	HAc	KOH	NaOH	NH ₃ (hydrat.)
0,333	0,560	0,581	0,00154	0,588	0,495	0,00153
0,50	0,662	0,681	0,00227	0,672	0,602	0,00223
1,0	0,784	0,818	0,00375	0,769	0,733	0,00374
2,0	0,852	0,855	0,00572	0,823	0,788	0,00567
5,0	0,891	0,898	0,00921	0,861	0,815	0,00966
10	0,914	0,924	0,0131	0,890	0,838	0,0139
20	0,938	0,942	0,0184	0,915	0,870	0,0195
100	0,964	0,972	0,0407	0,953	0,916	0,0403
500	0,979	0,987	0,0859	0,974	0,943	0,0865
1000	0,982	0,990	0,117	0,978	0,952	0,118
5000	—	—	0,227	—	—	0,223
10000	—	—	0,304	—	—	0,277

Das Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung, das zur Berechnung des Spaltungsgrades $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$ erforderlich ist, kann bei starken Elektrolyten durch rechnerische oder graphische Extrapolation gefunden werden (KOHLRAUSCH und HOLBORN, l. c., S. 107 f.), bei schwachen Elektrolyten jedoch nur auf indirektem Wege (vgl. S. 127), wovon sogleich noch die Rede sein wird.

Bei der Betrachtung der Tabellen fällt sogleich folgendes ins Auge. Die Spaltungsgrade binärer Elektrolyte aus einwertigen Ionen unterscheiden sich, soweit es sich um Neutralsalze handelt, bei gleicher Verdünnung nur wenig, abgesehen von den Lösungen größter Konzentration. Derartige Neutralsalze gehören ausnahmslos zu den starken Elektrolyten. Aber auch Neutralsalze aus mehrwertigen Ionen und mehrzählige Neutralsalze sind in der Regel starke Elektrolyte. Eine Ausnahme bilden nur die relativ schwachen Haloide von Zink, Cadmium und (zweiwertigem) Quecksilber; auch einige Ferrisalze, nämlich das Fluorid, Rhodanid und Acetat, sind schwache Elektrolyte. Die Nitrate sind dagegen ganz allgemein in normaler Weise ionisiert und daher für vergleichende Leitfähigkeitsmessungen besonders geeignet. Die allgemeine Stärke der Neutralsalze als Elektrolyte ist um so bemerkenswerter,

als die Stärke der Basen und Säuren, von denen sie sich ableiten, demnach ohne grundsätzliche Bedeutung für die Ionisation der Salze ist, eine Tatsache, für die eine plausible Erklärung noch fehlt. Was die Neutralsalze mit mehrwertigen Ionen (mehrzählige wie binäre) angeht, so erweisen sie sich in den niederen Verdünnungen als wesentlich schwächer gespalten als binäre Neutralsalze mit einwertigen Ionen; in den höheren Verdünnungen verwischen sich die Unterschiede. Je höher die Gesamtzahl der Wertigkeiten der Ionen ist, desto größer ist der Unterschied der Spaltungsgrade zwischen denselben zwei Verdünnungen. Der Vergleich z. B. des K_2SO_4 mit dem $MgSO_4$ läßt das deutlich erkennen: jenes als Elektrolyt mit $(1+2)$ -wertigen Ionen ist in 1-n-Lösung zu rund 53%, dieses mit $(2+2)$ -wertigen Ionen in derselben Verdünnung nur zu rund 25% ionisiert, während z. B. KCl in 1-n-Lösung einen Ionisationsgrad von rund 75% aufweist; andererseits ist die Ionisation in $\frac{1}{10000}$ n-Lösung bei allen drei Salzen sehr nahe gleich.

Nachdem auf diese Eigentümlichkeit bereits von F. KOHLRAUSCH aufmerksam gemacht worden war, zeigte W. OSTWALD⁹⁴¹, daß man hierauf eine Wertigkeitsbestimmung bei Säuren bzw. Basen gründen kann. Genaue Messungen⁹⁴² an Salzen verschiedenartiger Säuren und Basen lieferten das Ergebnis, das die Differenz der Äquivalentleitvermögen für $v=1024$ und $v=32$ (bei 25°) sich im allgemeinen durch die Gleichung

$$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = k \cdot n_1 \cdot n_2$$

darstellen läßt, worin n_1 und n_2 die Wertigkeiten der Kationen bzw. Anionen der betreffenden Elektrolyte bedeuten. Für k ergibt sich ein Wert, der fast überall nur wenig um 10 herum schwankt. Allerdings kommen bei Salzen mehrsauriger Basen, und namentlich bei solchen, die sich gleichzeitig von mehrbasischen Säuren ableiten, gelegentlich größere Abweichungen vor. Dagegen gilt die genannte Regel, die „OSTWALD-WALDEN'sche Verdünnungsregel“ mit großer Genauigkeit für Salze mehrbasischer Säuren mit einsäurigen Basen, insbesondere die Alkalisalze. Aus dieser Erfahrung ergibt sich als einfache Methode zur Bestimmung der Basizität beliebiger Säuren die Messung der äquivalenten Leitfähigkeit eines Alkalisalzes, z. B. des Natriumsalzes, wobei die Konzentration nach Äquivalenten Na bemessen wird: die Differenz der Leitfähigkeiten bei den Verdünnungen 1024 und 32, durch 10 geteilt, ist die Wertigkeit der Säure. Auf diese Weise wurde z. B. die Entscheidung zwischen den zur Diskussion gestellten Formeln der Überschwefelsäure, HSO_4 und $H_2S_2O_8$, zugunsten der zweiten Formel herbeigeführt.⁹⁴³

Auch für die Spaltungsgrade von Neutralsalzen bei derselben Verdünnung scheint in besonderen Fällen eine einfache Gesetzmäßigkeit zu gelten. Wenn der Spaltungsgrad eines Salzes, das zwei einwertige Ionen liefert, γ ist, so ist der Spaltungsgrad eines Salzes, das in ein n -wertiges und n einwertige Ionen zerfällt, bei derselben Verdünnung $\gamma' = \gamma^n$. Wie weit diese Regel, die von G. BODLÄNDER und W. EBERLEIN^{943a} her-

⁹⁴¹ Z. f. physik. Chem. 1, 101 u. f. (1887).

⁹⁴² Siehe besonders P. WALDEN, Z. f. physik. Chem. 1, 529 (1887); 2, 49 (1888); W. OSTWALD, Z. f. physik. Chem. 2, 901 (1888); Lehrbuch, II, 1, S. 696.

⁹⁴³ G. BREDIG, Z. f. physik. Chem. 12, 230 (1893).

^{943a} Z. f. anorg. Chem. 39, 201 (1904).

rührt, den Tatsachen gerecht wird, zeigt die folgende Tabelle. In dieser sind unter γ' diejenigen Spaltungsgrade mehrzähliger Salze angegeben, die sich aus dem Leitvermögen unter der Annahme des rein mehrzähligen Spaltungsschemas (also ohne Berücksichtigung der Stufendissoziation) herleiten.

Gemessene (γ') und berechnete (γ^n) Ionisationsgrade mehrzähliger Neutralsalze, verglichen mit denen des binären Salzes KCl (γ).

v	KCl	Na ₂ SO ₄		K ₃ Fe(CN) ₆		K ₄ Fe(CN) ₆		Na ₆ C ₁₂ O ₁₂ *)	
	γ	γ'	γ^2	γ'	γ^2	γ'	γ^4	γ'	γ^6
32	0,90	0,81	0,78	0,75	0,74	0,67	0,67	0,50	0,55
64	0,93	0,86	0,83	0,80	0,80	0,74	0,74	—	—
128	0,95	0,90	0,88	0,85	0,85	0,81	0,81	0,65	0,73
256	0,96	0,92	0,90	0,89	0,89	0,87	0,86	—	—
512	0,97	0,94	0,92	0,92	0,92	0,91	0,89	0,74	0,83
1024	0,98	0,96	0,96	0,95	0,94	0,94	0,93	0,89	0,89

v	KCl	BaCl ₂	
	γ	γ'	γ^2
2	0,78	0,60	0,61
10	0,85	0,74	0,73
20	0,88	0,77	0,77
100	0,94	0,87	0,88

*) mellithsaures Natron.

Im Gegensatz zu den Neutralsalzen, die, wie oben ausgeführt, bis auf wenige Ausnahmen im allgemeinen starke Elektrolyte sind, zeigen die Säuren und Basen sehr große Unterschiede in ihrer Stärke als Elektrolyte. Wir finden hier alle Abstufungen zwischen ganz starken, die den stärksten Neutralsalzen zum mindesten gleichen, und äußerst schwachen, die sich in wässrigen Verdünnungen schon nahezu wie Nichtleiter verhalten. Die Tabelle auf S. 979 bringt eine Zusammenstellung von Spaltungsgraden je zweier starker und je eines schwachen Elektrolyten aus den Klassen der Säuren und der Basen. Wir erkennen daraus, daß Essigsäure wie Ammoniak noch in $\frac{1}{10000}$ n-Lösung von praktisch völliger Ionisation und damit vom Grenzwerte des Leitvermögens weit entfernt sind (vgl. auch oben S. 127), daß mithin keine Möglichkeit besteht, diesen Grenzwert an Lösungen derartiger Elektrolyte selbst — und es gibt noch sehr viel schwächere — zu messen. In diesen Fällen macht man nun von der oben mitgeteilten Erfahrung Gebrauch, daß die binären Neutralsalze starke Elektrolyte sind. Man bestimmt also z. B. in unseren Fällen den Grenzwert des Leitvermögens eines geeigneten Acetats (NaC₂H₃O₂) bzw. eines geeigneten Ammoniumsalzes (NH₄Cl) und berechnet daraus den direkt nicht zugänglichen Grenzwert für HC₂H₃O₂ und NH₄OH, indem man die Differenz in den Beweglichkeiten von H' und Na' bzw. OH' und Cl' berücksichtigt⁹⁴⁴ (vgl. S. 133). Diese Methode ist bei beliebigen (wenn nur nicht allzu schwachen) Elektrolyten anwendbar.

⁹⁴⁴ Näheres darüber bei W. OSTWALD, Lehrbuch, II, 1, S. 692; G. BREDIG, Z. f. physik. Chem. 13, 191 (1894); siehe auch KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen, S. 107 u. f.

Bei mäßig schwachen binären Säuren und Basen hat nun das Massenwirkungsgesetz, auf das Phänomen der Ionenspaltung angewandt, eine glänzende Bestätigung gefunden. Es seien hier in erster Linie die grundlegenden Messungen von J. H. VAN'T HOFF und L. TH. REICHER⁹⁴⁵, W. OSTWALD⁹⁴⁶ und G. BREDIG⁹⁴⁷ genannt. Es zeigte sich, daß die oben (im Kapitel 446) abgeleitete Beziehung

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma) \cdot v} = K$$

hier in sehr vollkommener Weise erfüllt ist. Drückt man γ durch den Quotienten $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ aus, so resultiert die Gleichung

$$\frac{\Lambda^2}{\Lambda_\infty^2 \cdot \left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right) \cdot v} = \frac{\Lambda^2}{\Lambda_\infty \cdot (\Lambda_\infty - \Lambda) \cdot v} = K$$

als Ausdruck der Abhängigkeit des äquivalenten Leitvermögens von der Verdünnung bei einem bestimmten binären Elektrolyten. Es ist dies das OSTWALD'sche Verdünnungsgesetz.

Aus dem umfangreichen Material, das namentlich die Untersuchungen OSTWALDS beigebracht haben, sei nur ein Beispiel, nämlich das der Essigsäure, hier mitgeteilt, das zeigen möge, wie weit die geforderte Konstanz des Wertes K tatsächlich erfüllt ist. Die Messungen gelten für 25°; v bedeutet, wie stets, die äquivalente (hier gleichzeitig molare) Verdünnung.

Ionengleichgewicht der Essigsäure. $\Lambda_\infty = 364$.

v	Λ	$\gamma \left(= \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \right)$	$K \left(= \frac{\gamma^2}{(1-\gamma) \cdot v} \right) \times 10^5$
8	4,34	0,0119	1,80
16	6,10	0,0167	1,79
32	8,65	0,0238	1,82
64	12,09	0,0333	1,79
128	16,99	0,0468	1,79
256	23,82	0,0656	1,80
512	32,20	0,0914	1,80
1024	46,00	0,1266	1,77

Mittel: 1,80

Wie man sieht, verhält sich die Essigsäure genau so, wie es das Massenwirkungsgesetz, auf das Ionengleichgewicht angewandt, verlangt. Diese Beobachtung wird nun an mäßig starken und schwachen Elektrolyten ausnahmslos gemacht, und zwar findet sie — das möge hier gleich zugefügt werden — auch bei Verwendung anderer Methoden an Stelle der Leitfähigkeitsmethode, z. B. der kinetischen Methoden oder der Colorimetrie, ihre Bestätigung. Man darf darum sagen, daß die Konstante des Ionengleichgewichtes, K, das Verhalten eines solchen Stoffes als Elektrolyt in wässriger Lösung eindeutig bestimmt. Sie ist der zahlenmäßige Ausdruck der Stärke.

⁹⁴⁵ Z. f. physik. Chem. 2, 777 (1888).

⁹⁴⁶ Z. f. physik. Chem. 2, 36; 270 (1888); 3, 170; 241; 369 (1889).

⁹⁴⁷ Z. f. physik. Chem. 13, 289 (1894).

Versucht man das Massenwirkungsgesetz in derselben Weise auch auf die starken Elektrolyte anzuwenden, so findet man, daß der Ausdruck $\frac{\gamma^2}{(1-\gamma) \cdot v}$ hier in der Regel nicht konstant ist, sondern bei fortschreitender Verdünnung eine Änderung in bestimmtem Sinne, einen „Gang“, zeigt. Auf diese Erscheinung wird im nächsten Kapitel eingegangen werden. Jedoch fügen sich auch einige starke Elektrolyte, z. B. Trichloressigsäure ($K=0,3$), Pikrinsäure ($K=0,16$), Dichloressigsäure ($K=0,0514$), Maleinsäure ($K=0,0117$) sowie einige Sulfosäuren (mit Konstanten bis zu 0,079), als einziges Neutralsalz ferner das Cäsiumnitrat ($K=0,34$) dem Massenwirkungsgesetze.⁹⁴⁸ Im allgemeinen bedarf man also bei starken Elektrolyten des empirisch ermittelten Zusammenhanges zwischen Spaltungsgrad und Verdünnung, wenn man die Ionenkonzentration in einer gegebenen Lösung erfahren will, während man bei schwächeren und schwachen Elektrolyten (ganz vorwiegend also nur bei Säuren und Basen) die Ionenkonzentration direkt nach dem Massenwirkungsgesetze berechnen kann, falls man nur den Zahlenwert der Stärke, K , kennt. Für K ist bei Basen und Säuren auch die Bezeichnung Affinitätskonstante gebräuchlich (über den Grund dieser Bezeichnung s. weiter unten).

Die vorstehend gekennzeichneten Gesetzmäßigkeiten sind zunächst nur bei binären Elektrolyten zu beobachten. Einer entsprechenden Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf mehrzählige Elektrolyte steht zurzeit noch das Hindernis entgegen, daß hier die Ionisation in verschiedenen Stufen erfolgt, und daß über deren Beteiligung an der Ionenbildung im allgemeinen nur wenig bekannt ist. Doch gibt es auch hier einige der Berechnung günstige Fälle, auf die wir noch gelegentlich zurückkommen.

448. Die Anomalie der starken Elektrolyte. Wie soeben erwähnt, fügen sich die binären starken Elektrolyte in der Mehrzahl dem Massenwirkungsgesetze nicht. In welcher Weise sich das ausprägt, möge die folgende Tabelle zeigen, zu deren Aufstellung die oben (auf S. 978) mitgeteilte Messungsreihe an KCl-Lösungen gedient hat. Die Spaltungsgrade sind nach den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen berechnet.

Das Ionengleichgewicht des Chlorkaliums.

v	i	$\gamma (= i - 1)$	$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma) \cdot v}$	$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma) \cdot \sqrt{v}}$	$\frac{\gamma^3}{(1-\gamma)^2 \cdot v}$	$\frac{\gamma^{3/2}}{(1-\gamma) \cdot \sqrt{v}}$
10	1,864	0,864	0,549	1,74	3,49	1,87
20	1,891	0,891	0,364	1,63	2,98	1,73
28,6	1,907	0,907	0,309	1,65	3,02	1,74
33,3	1,911	0,911	0,280	1,62	2,86	1,69
50	1,923	0,923	0,221	1,56	2,65	1,63
100	1,943	0,943	0,156	1,56	2,58	1,61

Man erkennt deutlich das starke Fallen des Wertes von $\frac{\gamma^2}{(1-\gamma) \cdot v}$

⁹⁴⁸ Nach einer Zusammenstellung in der vortrefflichen Monographie von R. ABEGG, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation (Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. 8), S. 84.

(4. Spalte), der nach dem Massenwirkungsgesetze konstant sein sollte, mit steigender Verdünnung. Das bedeutet also, daß das Chlorkalium in den konzentrierteren Lösungen relativ zu stark ionisiert ist. Dieser Art ist die Anomalie der starken Elektrolyte ganz allgemein.

Die 5., 6. und 7. Spalte unserer Tabelle enthalten weitere Reihen von Werten, deren Konstanz wesentlich besser ist. Die betreffenden Funktionen wurden von M. RUDOLPHI⁹⁴⁹ (5. Spalte) sowie von J. H. VAN'T HOFF⁹⁵⁰ (6. und 7. Spalte) angegeben; die der letzten beiden Spalten laufen auf dasselbe hinaus, nur daß die 7. Spalte, die Quadratwurzeln aus den Werten der 6. enthaltend, einen durchsichtigeren formalen Anschluß an die Werte der 5. Spalte gibt.

Bisher ist es jedoch trotz mehrfacher Versuche⁹⁵¹ noch nicht gelungen, eine befriedigende physikalisch-chemische Deutung für die sehr annähernde Gültigkeit der modifizierten Formeln an Stelle der dem Massenwirkungsgesetze entsprechenden einfachen zu finden. Wir haben also vorläufig nur eine empirische Übereinstimmung vor uns. Man könnte daran denken, daß in derartigen Fällen das Leitvermögen kein exaktes Maß der Ionenspaltung bilde, indem die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen ihrerseits von der Konzentration abhängig sind. In der Tat ist der letztgenannte Zusammenhang der Beobachtung zu entnehmen, daß die Überführungszahlen (S. 132) mit der Konzentration variieren; demnach müssen die Wanderungsgeschwindigkeiten in verschiedener Weise — und damit offenbar auch jede von ihnen einzeln — von der Konzentration beeinflußt werden. Andererseits werden aber die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung von denen der Kryoskopie oft (wie auch in dem Beispiele des Chlorkaliums, s. S. 978) aufs beste bestätigt. Es müßte somit ein Einfluß wirksam sein, der beide Erscheinungen vielfach gleichsinnig trifft. Über seine Art lassen sich vorläufig nur Vermutungen äußern. Die Annahme, daß die Hydratbildung des gelösten Stoffes hierbei im Spiele sei, wird gestützt durch die Tatsache, daß gerade ein Stoff, bei dessen Ionen eine minimale Tendenz zur Addition von Wassermolekeln vorausgesetzt werden kann⁹⁵², nämlich das Cäsiumnitrat, eine Sonderstellung unter den gleichstarken Elektrolyten einnimmt⁹⁵³, indem es dem Massenwirkungsgesetze nach den Ergebnissen der Kryoskopie praktisch vollkommen gehorcht. Freilich zeigen sich gerade bei diesem Stoffe Differenzen zwischen den Ergebnissen von Leitfähigkeitsmessung und Kryoskopie, was die Sachlage doch recht kompliziert erscheinen läßt.

449. Die Affinitätskonstanten der Säuren und Basen in ihrem Zusammenhange mit der chemischen Natur und Konstitution. Wenn man die Stärkeverhältnisse der Säuren und Basen überblickt⁹⁵⁴, findet man, wie schon kurz erwähnt, eine große Mannigfaltigkeit, ganz im Gegensatz zu der Einförmigkeit, die bei den Neutralsalzen herrscht. Es ist nun

⁹⁴⁹ Z. f. physik. Chem. 17, 385 (1895).

⁹⁵⁰ Z. f. physik. Chem. 18, 300 (1895).

⁹⁵¹ Vgl. F. KOHLRAUSCH, Z. f. physik. Chem. 18, 662 (1895). Siehe ferner die ausführliche Behandlung bei K. DRUCKER, l. c. (Fußnote 939, S. 978).

⁹⁵² Nach R. ABEIG und G. BOBLÄNDER, Z. f. anorg. Chem. 20, 465 (1899).

⁹⁵³ W. BILTZ, Z. f. physik. Chem. 40, 217 (1902).

⁹⁵⁴ Siehe die übersichtliche Zusammenstellung der schwachen Säuren und Basen bei H. LUNDÉN, l. c. (Fußnote 929).

interessant zu sehen, wie sich die verschiedenen Grade der Stärke auf die verschiedenen Typen saurer und basischer Stoffe verteilen. Hierbei werden wir vielfach auch mehrwertigen Säuren und Basen begegnen; doch ist dann unter ihrer Stärke immer nur diejenige der ersten Spaltungsstufe zu verstehen. Daß diese wenigstens einer annähernden Bestimmung zugänglich ist, beruht auf der (weiter unten noch eingehender zu besprechenden) Erscheinung, daß die Spaltung in den höheren Stufen gegenüber derjenigen in der ersten Stufe in der Regel stark in den Hintergrund tritt.

Bei den starken Elektrolyten läßt sich, wie nun bereits bekannt, in der Regel kein bestimmter Zahlenwert für die Affinitätskonstante angeben.

Anorganische Säuren.

Starke anorganische Säuren ($K > 0,01$) sind:

HCl, HBr, HI, HClO₃, HBrO₃, HJO₃, HClO₄ usw., HNO₃, H₂SO₄, H₂S₂O₃, H₂S₂O₄, H₂S₃O₃, die Polythionsäuren, H₂SeO₄, HCNS, H₄Fe(CN)₆, H₂PtCl₆, H₂SiF₆, HMnO₄, H₂CrO₄, H₃PO₃, H₃PO₂. Sie alle sind in 1 n-Lösung über (meist weit über) 10⁰/₁₀ ionisiert.

Den Übergang zu den mittelstarken Säuren bilden:

H₃PO₄ ($K_{18} = 0,011$), H₂SO₃ ($K_{25} = 0,017$).

Mittelstark (K zwischen 0,01 und 0,0001) sind:

H₃AsO₄ ($K = 0,005$), HF(H₂F₂), HNO₂ ($K = \text{ca. } 5 \cdot 10^{-4}$).

Schwache Säuren ($K < 0,0001$) sind:

HN₃ ($K_{25} = 1,9 \cdot 10^{-5}$), H₂CO₃ ($K_{18} = 3,04 \cdot 10^{-7}$), H₂S ($K_{18} = 5,7 \cdot 10^{-8}$), HClO ($K_{18} = 3,7 \cdot 10^{-8}$), HCN ($K_{25} = 7,2 \cdot 10^{-10}$), H₃BO₃ ($K_{25} = 6,6 \cdot 10^{-10}$), H₃AsO₃ ($K_{25} = 6 \cdot 10^{-10}$).

Als sehr schwache Säure fungiert auch das Wasser ($K_{25} = 1,9 \cdot 10^{-16}$).

Anorganische Basen.

Starke Basen sind die Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle (Beryllium und Magnesium ausgenommen), ferner TiOH.

Mittelstark ist AgOH ($K_{25} = 1 \cdot 10^{-4}$); vermutlich sind es auch Mg(OH)₂, Be(OH)₂ und manche Erden.

Schwache Basen sind wahrscheinlich die Hydroxyde der meisten Schwermetalle, sodann vor allem Ammoniumhydroxyd ($K_{25} = 1,87 \cdot 10^{-5}$) und „Hydrazinhydrat“, N₂H₅OH ($K = 2,7 \cdot 10^{-6}$).

Das Wasser, das sich ebenso wie als Säure auch als Base betätigen kann, hat natürlich auch in dieser Funktion die gleiche minimale Stärke ($K_{25} = 1,9 \cdot 10^{-16}$).

Über die Stärke der meisten schwachen anorganischen Basen ist nichts Genaueres bekannt; es spielt bei darauf abzielenden Messungen die Schwerlöslichkeit dieser Stoffe eine sehr störende Rolle. Betont sei noch, daß hier wie überhaupt bei allen sehr schwachen Säuren oder Basen an Stelle der direkten Stärkebestimmung mit Hilfe der Leitfähigkeit indirekte Verfahren benutzt werden müssen, von denen noch die Rede sein wird.

Bei der Durchmusterung der vorstehend mitgeteilten Ergebnisse fallen verschiedene Eigentümlichkeiten ins Auge.

Auffällig ist zunächst die Sonderstellung des Fluorwasserstoffs unter den Halogenwasserstoffsäuren. Es liegt sehr nahe, diese Erscheinung mit der Tatsache in Zusammenhang zu bringen, daß der Fluorwasser-

stoff in wässriger Lösung vorzugsweise Doppelmolekeln (H_2F_2) bildet (s. S. 702). Es erscheint verständlich, daß die Affinitätskonstante hier zu klein gefunden werden muß, wenn man sie unter der (unrichtigen) Annahme berechnet, aller gelöster Fluorwasserstoff entspreche der Formel HF. Da der Zerfall der Doppelmolekeln in einfache mit steigender Verdünnung zunehmen muß, erhält auch die auffällige Beobachtung eine plausible Deutung, daß die in gewöhnlicher Weise berechnete Konstante der Fluorwasserstoffsäure bei zunehmender Verdünnung stark wächst.

Eine weitere Absonderlichkeit ist die Schwäche der Kohlensäure, für die eine Konstante ganz anderer Größenordnung zu erwarten wäre. Mit dieser Erscheinung werden wir uns noch weiter unten eingehender zu beschäftigen haben.

Ferner ist die relativ geringe Stärke verschiedener sauerstoffärmerer Säuren (HNO_2 , $HClO$, H_3AsO_3 , H_2SO_3) gegenüber den sauerstoffreicheren Derivaten desselben Grundelements (HNO_3 , $HClO_3$, H_3AsO_4 , H_2SO_4) zu beachten.

Endlich zeichnet sich der Schwefelwasserstoff vor der analogen Sauerstoffverbindung, dem Wasser, durch sehr viel größere Stärke aus. Diese Eigentümlichkeit findet Seitenstücke auf dem Gebiete der organischen Verbindungen.

Organische Säuren und Basen.

Am übersichtlichsten ist der Zusammenhang zwischen Stärke und chemischer Zusammensetzung bei den organischen Substanzen von Säure- und Basencharakter. Hier finden sich auch unverkennbare konstitutive Einflüsse, die von großer Bedeutung für die Verwendung der Stärkemessung als Mittel zur Konstitutionsbestimmung geworden sind.

Die grundlegenden Messungen sind diejenigen von W. OSTWALD⁹⁵⁵ (Säuren) und von G. BREDIG⁹⁵⁶ (Basen); daneben ist noch eine Reihe anderer Forscher an der Bearbeitung dieses Gebietes beteiligt.⁹⁵⁷

Die organischen Säuren enthalten bekanntlich als charakteristischen Bestandteil die Carboxylgruppe ($COOH$). Saure Natur zeigt aber auch der Hydroxylwasserstoff der Alkohole und vor allem der Phenole, sowie der an den Kohlenstoff einer Carbonylgruppe (CO) gebundene Wasserstoff (in Ketonen und Aldehyden) namentlich unter dem Einflusse gewisser Substituenten, ferner der Imidwasserstoff ($:NH$) und der Wasserstoff der Gruppe $:NOH$ in den Oximen. Auch Kohlenwasserstoffe können als Säuren auftreten, wenn sie nitrosubstituiert sind; doch handelt es sich hier offenbar um die Wirkung von Konstitutionsänderungen bei dieser Art von Substitution (s. weiter unten).

Am genauesten untersucht sind die Carbonsäuren, deren relativ beträchtliche Stärke die direkte Messung nach der Leitfähigkeitsmethode (mit indirekter Bestimmung des Grenzwertes) gestattet.

Einige wichtige Gesetzmäßigkeiten lassen die folgenden Zusammenstellungen erkennen.

⁹⁵⁵ Z. f. physik. Chem. 3, 170; 241; 369 (1889).

⁹⁵⁶ Z. f. physik. Chem. 13, 289 (1894).

⁹⁵⁷ Die umfangreiche ältere Literatur findet sich bei KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen, S. 137 u. f., die neuere bei H. LUNDÉN l. c. (s. Fußnote 923), S. 103, sowie bei SMILES-HERZOG l. c. (s. Fußnote 908), S. 525 u. f.

Homologe Säuren der Fettsäurereihe.

(K bei 25°)

Ameisensäure	HCOOH	21,4 · 10 ⁻⁵
Essigsäure	CH ₃ ·COOH	1,80 · 10 ⁻⁵
Propionsäure	CH ₃ ·CH ₂ ·COOH	1,34 · 10 ⁻⁵
n-Buttersäure	CH ₃ ·(CH ₂) ₂ ·COOH	1,52 · 10 ⁻⁵
n-Valeriansäure	CH ₃ ·(CH ₂) ₃ ·COOH	1,59 · 10 ⁻⁵
n-Caprinsäure	CH ₃ ·(CH ₂) ₄ ·COOH	1,42 · 10 ⁻⁵
n-Heptylsäure	CH ₃ ·(CH ₂) ₅ ·COOH	1,39 · 10 ⁻⁵
n-Caprylsäure	CH ₃ ·(CH ₂) ₆ ·COOH	1,44 · 10 ⁻⁵
Pelargonsäure	CH ₃ ·(CH ₂) ₇ ·COOH	1,12 · 10 ⁻⁵

Homologe Oxysäuren der Fettsäurereihe und Isomere.

(K bei 25°)

Glykolsäure	CH ₂ (OH)·COOH	15 · 10 ⁻⁵	(1,8 · 10 ⁻⁵ *)
Milchsäure	CH ₃ ·CH(OH)·COOH	13,8 · 10 ⁻⁵	(1,34 · 10 ⁻⁵)
α-Oxyisobuttersäure	(CH ₃) ₂ C(OH)·COOH	10,6 · 10 ⁻⁵	(1,5 · 10 ⁻⁵)
β-Oxypropionsäure	CH ₂ (OH)·CH ₂ ·COOH	3,1 · 10 ⁻⁵	(1,34 · 10 ⁻⁵)
γ-Oxybuttersäure	CH ₂ (OH)·(CH ₂) ₂ ·COOH	1,93 · 10 ⁻⁵	(1,52 · 10 ⁻⁵)

*) Die in Klammern beigefügten Zahlen sind die Ionisationskonstanten der nicht-substituierten Säuren (Grundverbindungen).

Halogensubstituierte Fettsäuren und andere Substitutionsprodukte.

(K bei 25°)

Monochloressigsäure	CH ₂ Cl·COOH	155 · 10 ⁻⁵	(1,8 · 10 ⁻⁵ *)
α-Chlorpropionsäure	CH ₃ ·CHCl·COOH	147 · 10 ⁻⁵	(1,34 · 10 ⁻⁵)
α-Chlorbuttersäure	CH ₃ ·CH ₂ ·CHCl·COOH	139 · 10 ⁻⁵	(1,52 · 10 ⁻⁵)
β-Chlorpropionsäure	CH ₂ Cl·CH ₂ ·COOH	8,6 · 10 ⁻⁵	(1,34 · 10 ⁻⁵)
β-Chlorbuttersäure	CH ₃ ·CHCl·CH ₂ ·COOH	8,9 · 10 ⁻⁵	(1,52 · 10 ⁻⁵)
γ-Chlorbuttersäure	CH ₂ Cl·(CH ₂) ₂ ·COOH	3 · 10 ⁻⁵	(1,52 · 10 ⁻⁵)
β-Nitropropionsäure	CH ₂ (NO ₂)·CH ₂ ·COOH	16,2 · 10 ⁻⁵	(1,34 · 10 ⁻⁵)
Aminoessigsäure	CH ₂ (NH ₂)·COOH	1,8 · 10 ⁻¹⁰	(1,8 · 10 ⁻⁵)
Phenylessigsäure	CH ₂ (C ₆ H ₅)·COOH	5,0 · 10 ⁻⁵	(1,8 · 10 ⁻⁵)
Monochloressigsäure	CH ₂ Cl·COOH	155 · 10 ⁻⁵	(1,8 · 10 ⁻⁵)
Dichloressigsäure	CHCl ₂ ·COOH	5000 · 10 ⁻⁵	
Trichloressigsäure	CCl ₃ ·COOH	30000 · 10 ⁻⁵	
Propionsäure	CH ₃ ·CH ₂ ·COOH	1,34 · 10 ⁻⁵	(1,8 · 10 ⁻⁵)
Isobuttersäure	(CH ₃) ₂ CH·COOH	1,5 · 10 ⁻⁵	
Trimethylessigsäure	(CH ₃) ₃ C·COOH	0,98 · 10 ⁻⁵	
Thioglykolsäure	CH ₂ (SH)·COOH	29,1 · 10 ⁻⁵	(15 · 10 ⁻⁵)

*) Die Bedeutung der eingeklammerten Werte ist die gleiche wie in der vorigen Gruppe.

Zweibasische Säuren der Oxalsäurereihe.

(K bei 25°, erste Stufe)

Oxalsäure	COOH·COOH	ca. 10000	·10 ⁻⁵
Malonsäure	COOH·CH ₂ ·COOH	165	·10 ⁻⁵
Bernsteinsäure	COOH·(CH ₂) ₂ ·COOH	6,7	·10 ⁻⁵
Glutarsäure	COOH·(CH ₂) ₃ ·COOH	4,7	·10 ⁻⁵
Adipinsäure	COOH·(CH ₂) ₄ ·COOH	3,7	·10 ⁻⁵
Pimelinsäure	COOH·(CH ₂) ₅ ·COOH	3,2	·10 ⁻⁵
Korksäure	COOH·(CH ₂) ₆ ·COOH	2,9	·10 ⁻⁵

Geometrisch isomere zweibasische Säuren.

(K bei 25°, erste Stufe)

	HC·COOH		
Maleinsäure	H $\overset{\cdot\cdot}{C}$ ·COOH	1200	·10 ⁻⁵
	HC·COOH		
Fumarsäure	HOOC·CH	90	·10 ⁻⁵

Aromatische Säuren.

(K bei 25°, bei zweibasischen nur erste Stufe)

Benzoessäure	C ₆ H ₅ ·COOH	6,7	·10 ⁻⁵
Salicylsäure	C ₆ H ₄ (OH)·COOH (2:1)	104	·10 ⁻⁵
m-Oxybenzoessäure	C ₆ H ₄ (OH)·COOH (3:1)	8,3	·10 ⁻⁵
o-Chlorbenzoessäure	C ₆ H ₄ Cl·COOH (2:1)	132	·10 ⁻⁵
o-Nitrobenzoessäure	C ₆ H ₄ (NO ₂)·COOH (2:1)	630	·10 ⁻⁵
o-Aminobenzoessäure	C ₆ H ₄ (NH ₂)·COOH (2:1)	1,06	·10 ⁻⁵
o-Phthalsäure	C ₆ H ₄ (COOH) ₂ (1:2)	121	·10 ⁻⁵
m-Phthalsäure	C ₆ H ₄ (COOH) ₂ (1:3)	29	·10 ⁻⁵
β-Resorcyssäure	C ₆ H ₃ (OH) ₂ ·COOH (2:4:1)	52	·10 ⁻⁵
γ-Resorcyssäure	C ₆ H ₃ (OH) ₂ ·COOH (2:6:1)	5000	·10 ⁻⁵

Die nichtsubstituierten Säuren der Fettsäurereihe sind mäßig schwache Säuren bis auf das erste Glied, die Ameisensäure, die zu den mittelstarken Säuren zählt. Einführung einer Methylgruppe statt eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs schwächt merklich, wenn es sich um α -Substitution handelt; die Wirkung des Eintritts an entfernteren C-Atomen besteht teils in einer (geringeren) Schwächung, teils in einer geringen Verstärkung. Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Hydroxyl verstärkt sehr bedeutend, und zwar wiederum um so mehr, je näher der Ort der Substitution an der Carboxylgruppe liegt (in den vorstehenden Tabellen sind zum Teil die Konstanten der nichtsubstituierten Grundsubstanzen zum Vergleiche in Klammern beigefügt). Noch

stärker wirkt Halogensubstitution, und zwar ebenfalls in ähnlicher Abstufung nach der Entfernung; sie wird noch übertroffen durch die Nitrosubstitution. Einführung der Amidogruppe bedingt eine außerordentliche Erniedrigung der Stärke. Die Phenylgruppe verstärkt erheblich. Bei mehrfacher Substitution am gleichen Kohlenstoffatom sind die Wirkungen nicht gleich: beim Chlor z. B. wirkt der Eintritt des ersten Atoms ungleich stärker als derjenige der folgenden (relativ); bei der Methylgruppe ergibt sich zuerst eine Schwächung, dann wieder eine geringe Verstärkung, schließlich nochmals eine Schwächung. Die Gruppe SH übertrifft in ihrer Wirkung beträchtlich das Hydroxyl (Analogon: $H_2S - H_2O$). Es ist nicht zu verkennen, daß manche der verstärkenden Substituenten Elemente oder Gruppen sind, die selbst elektronegativer sind, d. h. eine ausgeprägte Tendenz zur Anionenbildung äußern (negativierende Substituenten); jedoch ist in dieser Hinsicht kein vollkommener Parallelismus vorhanden, wie besonders auffällig das (allerdings der aromatischen Reihe angehörige) Beispiel der relativ schwachen m-Fluorbenzoesäure zeigt ($K = 14 \cdot 10^{-5}$ gegen $155 \cdot 10^{-5}$ bei der m-Chlorbenzoesäure).

Eine enorme Verstärkung erfährt die Carboxylgruppe durch die Nachbarschaft einer zweiten Carboxylgruppe; dieser Einfluß nimmt ab, wenn die Carboxylgruppen auseinanderrücken, erst rapide, weiterhin allmählich. Auch die große Verschiedenheit in der Stärke von Maleinsäure und Fumarsäure illustriert die wesentliche Bedeutung räumlicher Verhältnisse.

Derartige Gesetzmäßigkeiten lassen sich auch bei aromatischen Säuren erkennen. Ganz ungewöhnlich groß ist der Unterschied, der sich bei aromatischen Dioxycarbonsäuren zeigt, wenn sich einmal nur eine und das andere Mal beide Hydroxylgruppen zum Carboxyl in Orthostellung befinden; die Reihe: Benzoesäure \rightarrow Salicylsäure \rightarrow β -Resorcylsäure \rightarrow γ -Resorcylsäure gibt davon Zeugnis.

Die an dem vorliegenden Material festgestellten Gesetzmäßigkeiten lassen sich folgendermaßen zusammenfassen (Faktorengesetz von W. OSTWALD):

Substitution eines (nichtcarboxylischen) Wasserstoffatoms einer Carbonsäure beeinflusst die Stärke in bestimmter Weise, und zwar erfährt die Affinitätskonstante eine Multiplikation mit einem Faktor, dessen Zahlenwert sich richtet

1. nach der Natur des Substituenten,
2. nach dem Orte der Substitution, insbesondere der Entfernung von der Carboxylgruppe,
3. nach der Natur der Atome oder Gruppen, die sonst noch an dem Kohlenstoffatom (oder in der Nachbarschaft des Kohlenstoffatoms) sitzen, an dem die Substitution erfolgt, d. h. nach der Konstitution der Ausgangsverbindung.

Demnach wird jener Faktor im allgemeinen eine komplexe Größe, d. h. aus mehreren Faktoren zusammengesetzt sein, von denen jeder einem der genannten drei Einflüsse Rechnung trägt. Für gleichartig konstituierte Stoffe lassen sich aber immerhin mit ziemlicher Sicherheit bestimmte Faktoren angeben, die in jedem Einzelfalle anzuwenden sind. Auf diese Weise kann man aus der Affinitätskonstante (oft schon aus ihrer bloßen Größenordnung) recht sichere Schlüsse auf die Kon-

stitution der untersuchten Säure ziehen. Ein bekanntes Beispiel dieser Art ist die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Konstitutionsformeln der Paraorsellinsäure, nämlich $C_6H_2(OH)_2(CH_3) \cdot COOH$ 2:4:6:1 und 2:6:4:1. Die Konstante wurde zu $41 \cdot 10^{-5}$ ermittelt⁹⁵⁸, womit auf Grund der Analogie mit den Resorcylsäuren die letztere Konstitutionsformel bewiesen war. Spätere Versuche haben auf anderen Wegen dieses Ergebnis bestätigt.

Die Faktoren, mit denen man die Affinitätskonstante einer Carbonsäure multiplizieren muß, um diejenige eines Derivats zu finden, das durch Substitution von direkt an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff entsteht, sind in der folgenden Tabelle enthalten.⁹⁵⁹

Zahlenwerte zum Faktorengesetz.

Substituent	Stellung							
	in gesättigten Ketten der Fettreihe					im aromatischen Kern		
	α	β	γ	δ	ϵ	o	m	p
Cl	90	6,2	2,0	1,27	—	22	2,58	1,55
Br	76	7,3	1,76	1,19	—	24	2,28	—
J	42	6,72	1,53	1,06	—	—	2,72?	—
F	—	—	—	—	—	—	2,3	—
CN	205	—	—	—	—	—	3,3	—
NO ₂	—	12,5	—	—	—	103	5,75	6,60
OH	8,4	2,31	—	—	—	17	1,45	0,48
OCH ₃	18,6	—	—	—	—	1,36	1,08	0,53
OC ₂ H ₅	13	—	—	—	—	—	—	—
SH	12,5	—	—	—	—	—	—	—
CH ₃ I.	0,74	1,12	1,00	0,90	0,90	2,0	0,86	0,85
" II.	1,10	—	—	—	—	—	—	—
" III.	0,62	—	—	—	—	—	—	—
C ₂ H ₅ I.	0,83	1,20	0,98	0,81	—	—	—	—
" II.	1,31	—	—	—	—	—	—	—
" III.	0,66	—	—	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅	3,1	1,7	—	—	—	—	—	—
SO ₂ CH ₃	—	—	—	—	—	—	11	—
COOH	34	2,41	1,67	1,2	1,2	10,2	2,39	2,62
COOCH ₃	—	2,4	—	—	—	11	—	2,8
COOC ₂ H ₅	27	2,25	—	1,55	—	9,2	—	—

Die römischen Ziffern bei den Gruppen CH₃ und C₂H₅ deuten an, zum wievielten Male die Substitution an derselben Stelle erfolgt; der Faktor gilt für die Konstante des nächstniedrigeren Substitutionsproduktes.

Einem gleichsinnigen Einflusse unterliegt die Affinitätskonstante bei Phenolen, was die Art der Substituenten und die räumlichen Verhältnisse angeht. Hier ist das Material, da es sich fast durchweg um viel schwächere Elektrolyte, zum Teil auch um höhere Spaltungsstufen mehrbasischer Säuren handelt, noch nicht in abschließender Weise quantitativ bearbeitet. Immerhin haben sich in qualitativer Hinsicht vielfach nahe Analogien zum Verhalten der Carbonsäuren herausgestellt.⁹⁶⁰

⁹⁵⁸ W. OSTWALD, Z. f. physik. Chem. 3, 254 (1889).

⁹⁵⁹ Nach R. WEGSCHEIDER, Monatsh. f. Chem. 23, 290 (1902).

⁹⁶⁰ A. THIEL und H. ROEMER, Z. f. physik. Chem. 63, 711 (1908); dort auch ältere Literatur.

Die auffälligste Erscheinung ist wohl die aus der folgenden Tabelle ersichtliche abnorm große Verstärkung des Phenols durch den Eintritt der dritten Nitrogruppe.

Substituierte Phenole.

	K	
o-Chlorphenol . . .	$7,7 \cdot 10^{-10}$	(Phenol:
2, 4-Dichlorphenol . .	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$K = 1,3 \cdot 10^{-10}$)
2, 4, 6-Trichlorphenol	$2,6 \cdot 10^{-8}$	
o-Nitrophenol . . .	$7,5 \cdot 10^{-8}$	
2, 4-Dinitrophenol . .	$8 \cdot 10^{-5}$	
2, 4, 6-Trinitrophenol	$1,6 \cdot 10^{-1}$	
(Pikrinsäure)		

Während sonst wiederholte Substitution schwächer wirkt als die erstmalige (wie am Beispiele der Halogenderivate deutlich zu erkennen), verhalten sich die Faktoren bei dreimaliger Einführung der Nitrogruppe wie 600:1000:2000. Wir haben hier also ein ganz unerwartetes Verhalten, auf das wir in anderem Zusammenhange noch zu sprechen kommen.

Aliphatische Säuren mit Doppelbindungen sind relativ stark und einem Einfluß der Lage der Doppelbindung zum Carboxyl unterworfen. In einigen Fällen erwies sich die labile Form einer Carbonsäure gegenüber der stabilen Form als die stärkere Säure⁹⁶¹; es bleibt abzuwarten, ob sich hieraus eine quantitative Gesetzmäßigkeit wird entwickeln lassen.

Die stärksten organischen Säuren sind Oxalsäure, Pikrinsäure, Trichloressigsäure, Maleinsäure, die aromatischen 2,6-Dioxy-carbonsäuren (und Derivate davon), endlich die Sulfonsäuren. Ihre Stärke reicht zum Teil nahe an die der starken Mineralsäuren heran.

Was die organischen Basen angeht, so handelt es sich hier mit Ausnahme der Diazoniumderivate vorwiegend um Abkömmlinge des Ammoniumhydroxyds, d. h. um quaternäre Ammoniumbasen (denen sich andere quaternäre Basen, wie die Phosphonium- und Arsoniumbasen, sehr nahe anschließen) und die durch Auflösung von Aminen und Iminen in Wasser entstehenden Basen.

Die quaternären Ammoniumbasen usw. sind starke Elektrolyte, den Hydroxyden der Alkalimetalle vergleichbar. Von da ist ein gewaltiger Sprung zu den niederen Substitutionsprodukten des Ammoniumhydroxyds. Auch hier findet man ganz entsprechende Einflüsse der Natur des Substituenten und des Ortes der Substitution wie auch der Konstitution der Grundsubstanz. Die folgende Tabelle läßt einiges der Art erkennen.

Stärke organischer Basen (25°).

(Die Basen entstehen durch Wasseraddition an die Amine usw.)

(Ammoniak	NH_4OH	$1,87 \cdot 10^{-5}$)
Methylamin	$\text{NH}_3(\text{CH}_3)\text{OH}$	$50 \cdot 10^{-5}$
Dimethylamin	$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	$74 \cdot 10^{-5}$
Trimethylamin	$\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$
Tetramethylammonium-		
hydroxyd	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$	ca. 10000 $\cdot 10^{-5}$

⁹⁶¹ W. A. ROTH und R. STOERMER, Berichte 46, 260 (1913).

Anilin	$\text{NH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$. . .	$4,6 \cdot 10^{-10}$
p-Chloranilin	$\text{NH}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{OH}$. . .	$1,3 \cdot 10^{-10}$
p-Nitroanilin	$\text{NH}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{OH}$	$1 \cdot 10^{-12}$
Hydrazin	$\text{NH}_2\text{NH}_3\text{OH}$. . .	$3 \cdot 10^{-6}$
Äthylendiamin	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\text{OH}$	$85 \cdot 10^{-6}$
Trimethylendiamin	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3\text{OH}$	$350 \cdot 10^{-6}$
Tetramethylendiamin	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\text{OH}$	$510 \cdot 10^{-6}$
Pentamethylendiamin	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3\text{OH}$	$730 \cdot 10^{-6}$

Schon die vorstehende Auswahl genügt zur Feststellung der Tatsache, daß Substituenten auf die Stärke von Basen gerade in entgegengesetztem Sinne wirken, wie auf Säuren: CH_3 verstärkt erheblich, C_6H_5 schwächt bedeutend, Halogen und besonders NO_2 noch mehr. Die Reihe der Diamine zeigt ebenfalls ein Verhalten, das dem in der Oxalsäurereihe beobachteten genau entgegengesetzt ist, indem an Stelle einer Abschwächung eine Verstärkung der Wirkung auftritt, wenn die beiden einander beeinflussenden Gruppen (hier die Amidgruppen) voneinander wegrücken. Wie man sieht, ist bei den Basen alles gerade umgekehrt wie bei den Säuren. Die Festsetzung von Zahlenwerten für die entsprechenden Faktoren ist allerdings bisher noch nicht möglich gewesen.

Auf die besonderen Verhältnisse der quaternären Basen kommen wir sogleich noch zurück.

450. Das Neutralisationsphänomen und die Stärke der Säuren, Basen und Salze. Thermoneutralität der Salze. Nunmehr sind wir auch in der Lage, den Zusammenhang der Neutralisationswärme von Basen und Säuren mit ihrer Stärke zu übersehen. Da die Neutralsalze (soweit binär) sämtlich starke, und zwar nahezu gleichstarke Elektrolyte sind, erfolgt bei der Neutralisation starker Säuren und Basen in genügend verdünnter Lösung keine irgendwie in Betracht kommende Änderung des Ionisationsgrades; die ganze Reaktion beschränkt sich hier vielmehr auf die Vereinigung der Ionen H' und OH' zu ungespaltenem Wasser. Der sich hieraus ergebende thermische Effekt beträgt 13,7 Cal. pro Grammäquivalent (vgl. S. 917). Bilden schwache Säuren oder Basen (oder beide Arten von Stoffen miteinander) Neutralsalze, so tritt zu der genannten Reaktion noch die Aufspaltung des schwachen Elektrolyten zu Ionen, die der Bildung des Wassers vorangeht. Ihr thermischer Effekt gibt sich in der Abweichung von jenem Grundwerte der Neutralisationswärme zu erkennen. Die beobachtete Differenz ist somit gleich der Ionisationswärme (für ein g-Äquivalent, wenn der schwache Elektrolyt als praktisch ungespalten gerechnet werden kann, für einen entsprechenden Bruchteil, wenn nur ein kleinerer Teil davon noch ungespalten war). Hierauf gründet sich die oben (S. 918) besprochene Methode zur Bestimmung von Ionisationswärmen. Daß auch starke Elektrolyte in konzentrierten Lösungen individuelle Abweichungen vom Grundwerte der Neutralisationswärme geben können, bedarf nun kaum mehr der Erörterung.

Auch die Thermoneutralität der Salze ist nun völlig verständlich. Sie ist eine einfache Folgerung aus der Lehre von den Ionen-

gleichgewichten. Ausnahmen können nur eintreten in solchen Fällen⁹⁶², in denen die Bildung eines der wenigen schwachen Neutralsalze durch wechselseitige Umsetzung in Frage kommt, also z. B. bei der Vermischung von KCNS mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ mit KCl, und außerdem natürlich stets dann, wenn Niederschläge entstehen.

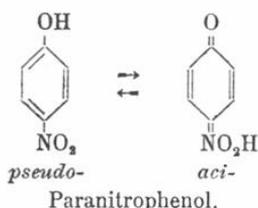
Schließlich läßt die Ionentheorie auch voraussehen, daß es (wie tatsächlich gefunden wurde) gleichgültig sein muß, in welcher Weise man verdünnte wässrige Lösungen von Neutralsalzen herstellt, ob man also KCl mit NaNO_3 oder NaCl mit KNO_3 mischt — vorausgesetzt, daß dabei immer die gleiche Zusammensetzung hinsichtlich der einzelnen Ionenarten gewahrt bleibt. Damit fallen Schwierigkeiten weg, die man früher bei der Darstellung der Ergebnisse von Analysen natürlicher Wässer fand, indem man über die Zusammengehörigkeit der basischen und sauren Bestandteile zum Teil nicht ins klare kommen konnte. Es kommt eben nur auf die Konzentration der Ionenarten an, während ihre Kombination zu Neutralsalzen vielfach lediglich Zweckmäßigkeitsfrage ist.

451. Wahre und scheinbare Affinitätskonstanten. Pseudosäuren und Pseudobasen. Amphotere Elektrolyte. Schon oben (S. 540) war von Stoffen die Rede, die durch tautomere Umwandlung ausgesprochenen Säurecharakter erlangen (Pseudosäuren). Es handelt sich hier um Gleichgewichtszustände zwischen zwei Substanzen gleicher Zusammensetzung, jedoch verschiedener Konstitution. In dem oben angeführten Falle des Phenylnitromethans läßt sich die gegenseitige Umwandlung wegen ihrer Langsamkeit bequem verfolgen; in den meisten Fällen trifft das jedoch nicht zu, geht vielmehr die Umlagerung beiderseits mit so großer Geschwindigkeit vor sich, daß das System eine einheitliche Substanz vortäuscht. Wir finden dann also jene der analytischen Bestimmung unzugänglichen Verhältnisse bei Gleichgewichtssystemen, die im Kapitel 336 gekennzeichnet worden sind. Derartige Fragen sind nun aber für die Beurteilung des Zusammenhanges zwischen Stärke und chemischer Natur bei Säuren und Basen von großer Bedeutung. Wir wollen darum noch etwas dabei verweilen. Man bezeichnet nach dem Vorgange von A. HANTZSCH⁹⁶³ die nicht oder doch wesentlich schwächer saure bzw. basische Verbindung zweckmäßig als *pseudo*-Verbindung, das Tautomere mit ausgesprochenem Säure- bzw. Basencharakter als *aci*- bzw. *baso*-Verbindung. Dann ergibt sich die wichtige Folgerung, daß im Falle genügend rascher Gleichgewichtseinstellung zwischen beiden Formen die Messung der Affinitätskonstante keinen direkten Aufschluß über die Stärke des einen oder andern Tautomeren geben kann, daß ihr Ergebnis vielmehr sehr wesentlich auch von dem (gewöhnlich unbekanntem) Mengenverhältnis abhängt, in dem sich die beiden Formen befinden. So kann die gemessene Verstärkung der Säurenatur, z. B. beim Phenol durch die Nitrogruppe, teils zwar durch die gewöhnliche Substituentenwirkung (wie bei Halogen) hervorgerufen werden, teils aber auch durch die partielle Umlagerung in eine an sich stärker saure Form.

⁹⁶² Bei binären Neutralsalzen mit einwertigen Ionen sind überhaupt keine Ausnahmen zu erwarten, sofern keine neue Phase auftritt.

⁹⁶³ Vollständiger Literaturnachweis über die Frage der Pseudosäuren usw. bei A. THIEL, Indikatorenfrage (Enke, 1911).

Die letztere würde sich z. B. beim p-Nitrophenol durch das Schema ausdrücken lassen:



Die genannten beiden Einflüsse lassen sich gewöhnlich nicht trennen, und so kann man denn auf Grund der Messung von Affinitätskonstanten zu Anschauungen über die Wirkung einer Substitution gelangen, die unzutreffend sind, weil der Einfluß der etwaigen Umlagerung die Substituentenwirkung durch Superposition weitgehend verdeckt. Dieser Gesichtspunkt hat zweifellos wesentliche Bedeutung für die Beurteilung der Stärkeverhältnisse der Trinitrophenole. Es ist nämlich anzunehmen, daß drei Nitrogruppen in den Stellungen 2, 6, 4 zum Hydroxyl (Pikrinsäure) die „chinoide“ Konstitution der *aci*-Form besonders begünstigen und somit das *pseudo-aci*-Gleichgewicht ungewöhnlich stark in der Richtung auf die *aci*-Form verschieben. So würde sich die abnorm starke Wirkung der dritten Nitrogruppe (s. oben S. 991) erklären lassen.

Ganz ähnliche Erwägungen drängen sich bei der Vergleichung der quaternären Ammoniumbasen mit den niederen Substitutionsprodukten auf. Die Aminbasen entstehen ja dadurch, daß bei der Auflösung in Wasser sich Lösungsmittel an das Amin addiert. Diese Reaktion führt z. B. zu dem Gleichgewichte:



Seine Lage ist unbekannt, und darum hängt auch hier die gemessene Affinitätskonstante der Base nicht nur von deren Stärke sondern auch von der Lage des Hydratationsgleichgewichtes ab. Macht man die plausible Annahme, daß ein großer Teil der Alkylamine in Lösung frei (nicht als fertige Base) vorhanden ist, so kann man zu ganz anderen Schlüssen hinsichtlich der Wirkung von Alkylsubstitution auf die Stärke des Ammoniaks und analog hinsichtlich der Stärke des letzteren selbst kommen. Es ist dann auch nicht weiter wunderbar, daß die quaternären Basen so außerordentlich viel stärker basisch sind, als die niedriger substituierten Aminbasen scheinen; denn da bei ihnen wegen der Unmöglichkeit der Wasserabspaltung die Einstellung des Gleichgewichtes mit dem *pseudo*-Stoff wegfällt, kann sich hier alle gelöste Substanz als *baso*-Verbindung betätigen, während das bei den Aminen nur auf einen Bruchteil davon zutrifft.

Wir haben also in derartigen Fällen zwischen der direkt der Messung zugänglichen scheinbaren Affinitätskonstante und der (vom *pseudo-aci*- bzw. *pseudo-baso*-Gleichgewichte befreiten) wahren Affinitätskonstante zu unterscheiden. Die letztere entzieht sich aus den bekannten Gründen in der Regel der Messung. Nur in einem Falle ist es bisher gelungen, einen Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen, nämlich bei der Kohlensäure, deren Schwäche wir ja oben (S. 986) bereits als eine abnorme Erscheinung bezeichneten. Man sollte nämlich annehmen, daß die Kohlensäure als Oxyssäure in Wahrheit noch stärker sei als Ameisen-

säure, und vermutete daher schon längst, daß hier ebenfalls ein stark nach der *pseudo*-Seite verschobenes Hydratationsgleichgewicht vorliege. Erst neuerdings konnten A. THIEL und R. STROHECKER⁹⁶⁴ den experimentellen Beweis dafür erbringen, daß tatsächlich über 99% der gelösten Kohlensäure aus Anhydrid bestehen. Für den Rest, die fertig gebildete Kohlensäure (H_2CO_3), berechnet sich dann aber eine Affinitätskonstante von der Größenordnung der Ameisensäure bzw. noch höherer Größenordnung. In dem vorliegenden Falle wurde die Bestimmung der wahren Stärke durch den besonderen Umstand ermöglicht, daß sich die fertige Kohlensäure von ihrem Anhydrid (auf Grund der Trägheit der Reaktion des letzteren mit Basen) unter geeigneten Bedingungen analytisch trennen läßt. Leider besteht wenig Aussicht, in den anderen oben genannten Fällen auf ähnlichem Wege zum Ziele zu kommen.

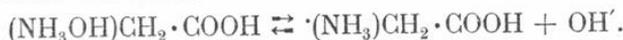
Eine andere Klasse von Stoffen, bei denen die Bestimmung des Leitvermögens in der gewöhnlichen Weise keinen sicheren Einblick in die Ionisationsverhältnisse gibt, bilden die amphoteren Elektrolyte.⁹⁶⁵ Darunter werden Substanzen verstanden, die gleichzeitig als Säure und als Base fungieren können, wie z. B. die Aminosäuren. Ein Stoff dieser Art, wie etwa das Gykokoll, $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, wird sich in wässriger Lösung zunächst durch partielle Hydratation in eine Ammoniumverbindung verwandeln im Sinne des Schemas



Diese kann sich als Säure betätigen:



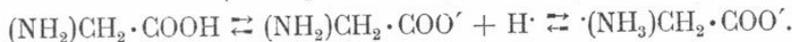
aber ebenso auch als Base:



Beide Funktionen werden gleichzeitig in die Erscheinung treten können, und man erhält dann auch Gebilde der Form



die man als Ionen eines „inneren Salzes“ auffassen, auch als „Zwitterionen“⁹⁶⁶ bezeichnen und formal ebensogut durch Wanderung des ionisierten Säurewasserstoffs an den Stickstoff der Aminogruppe entstanden denken kann (ohne primäre Hydratation):



Solche Gebilde werden sich in Lösungen aller Elektrolyte vorfinden, die in analoger Weise gleichzeitig als Säure und als Base fungieren. Zur Leitfähigkeit der Lösung können sie natürlich nichts beitragen, da sie wegen ihrer doppelten Ladung (· und ') nach keiner der beiden Elektroden hin wandern werden. Ihre Gegenwart müßte jedoch bei der Verwertung der gemessenen Leitfähigkeit zur Feststellung des Ionengewichtes berücksichtigt werden. Durch einen besonderen Kunstgriff, nämlich durch Untersuchung von Lösungen, die größere Überschüsse

⁹⁶⁴ Berichte 47, 945 (1914).

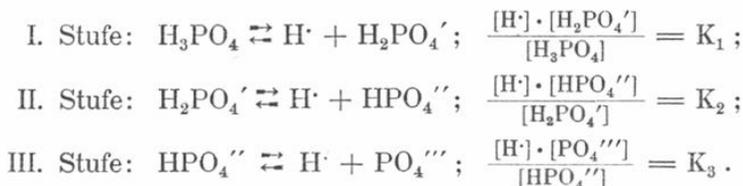
⁹⁶⁵ G. BREDIG, Z. f. Elektrochem. 6, 33 (1899); K. WINKELBLECH, Z. f. physik. Chem. 36, 546 (1901).

⁹⁶⁶ F. W. KÜSTER, Z. f. anorg. Chem. 13, 136 (1897).

einerseits anderer (stärkerer) Säuren, andererseits stärkerer Basen enthalten, kann man die gleichsinnige Ionisation praktisch vollkommen unterdrücken und so z. B. in salzsaurer Lösung die Affinitätskonstante der basischen Funktion, in alkalischer Lösung die der sauren ermitteln (WINKELBLECH, l. c.). Die so gewonnenen Werte gestatten, das Verhalten der amphoteren Elektrolyte, wenn sie sich allein in Lösung befinden, zu übersehen bzw. vorherzusagen. Es erklärt sich so auch die zunächst überraschende Tatsache, daß die in gewöhnlicher Weise gemessene „Bruttostärke“ keinen konstanten Wert besitzt, sondern von der Verdünnung in bestimmter Weise abhängt. Die Veränderlichkeit des Bruttowertes der Affinitätskonstante ist der Berechnung zugänglich.⁹⁶⁷

452. Die Ionisationsverhältnisse mehrzähliger Elektrolyte. Es ist schon mehrfach erwähnt worden, daß über die Ionisationsverhältnisse mehrzähliger Elektrolyte noch wenig Sicheres bekannt ist. Für genügend verdünnte Lösungen darf man allerdings mit einiger Berechtigung annehmen, daß der Zerfall direkt nach dem einfachen mehrzähligen Schema erfolgt (s. Kapitel 444); bei geringerer Verdünnung tritt aber, zum Teil ganz überwiegend, der Zerfall nach einzelnen Ionisationsstufen auf.

Die Spaltungsverhältnisse der Phosphorsäure werden z. B. nach folgendem Schema geregelt sein:



Für die Beteiligung der verschiedenen Ionen an dem Gesamtgleichgewicht wird somit die Affinitätskonstante (Stärke) jeder einzelnen Stufe maßgebend sein.

Ganz Analoges gilt für mehrzählige Basen und ebenso auch für mehrzählige Elektrolyte von Salzcharakter (wie oben bereits erwähnt [S. 962]).

Es scheint nun eine allgemein gültige Gesetzmäßigkeit, auf die zuerst W. OSTWALD⁹⁶⁸ aufmerksam machte, zu existieren, wonach von mehreren Spaltungsstufen die erste die stärkste ist, und ebenso von den weiteren Stufen jede vorhergehende stärker als die nachfolgenden. Man kann dieser Beobachtung einen bestimmten physikalischen Sinn unterlegen, indem man (mit OSTWALD) annimmt, daß die beim Auftreten höherer Spaltungsstufen erfolgende Aufnahme weiterer Ladungen durch Atome oder Atomgruppen um so schwieriger vor sich geht, je mehr Ladungen bereits vorhanden sind (elektrostatische Wirkung der Ladungsdichte).

Diese Umstände ermöglichen es, in günstigen Fällen die Stärke der ersten Stufe mehrzähliger Elektrolyte zu bestimmen. Die bisher erzielten Ergebnisse beschränken sich im wesentlichen auf mehrbasische Säuren. Man benutzt Messungen bei geringeren Verdünnungen, in denen sich die Spaltung praktisch allein auf die erste Stufe erstreckt. In dieser Weise

⁹⁶⁷ Alles Nähere bei H. LUNDÉN, l. c. (Fußnote 929, S. 970).

⁹⁶⁸ Z. f. physik. Chem. 9, 553 (1892); Lehrbuch, II, 1, S. 797.

sind die oben (im Kapitel 449) mitgeteilten Affinitätskonstanten mehrbasischer Säuren gefunden worden.

Bei zweibasischen organischen Säuren äußert sich der praktisch ausschließliche Einfluß der ersten Stufe darin, daß die „Affinitätskonstante“ bei niederen Verdünnungen einen bestimmten, konstanten Wert behält; weiterhin erfolgt von einer gewissen Verdünnung ab ein Ansteigen des Wertes, das darauf hinweist, daß sich nun auch die zweite Stufe an der Ionisation beteiligt. Je nach der größeren oder geringeren Stärke der zweiten Stufe muß diese Grenze bei kleineren oder größeren Verdünnungen liegen. Es ergibt sich hieraus ein Anhalt für die Stärke zweiter Säurestufen. Auch hier erweisen sich konstitutive und räumliche Verhältnisse als wirksam, und zwar ist die zweite Stufe (auf der Betätigung einer Carboxyl- oder Hydroxylgruppe beruhend) um so schwächer, je näher einander die Bindungsstellen der Säurewasserstoffe in der Molekel sind.⁹⁶⁹ Genauere Messungen der Stärke der zweiten Stufe sind möglich in solchen Fällen, in denen genügend große Stärkeunterschiede zwischen beiden Stufen bestehen, die zweite also genügend schwach ist. Man mißt dann die Abspaltung von H⁺ durch die primären Alkalisalze im Zusammenhange mit der Verdünnung. Derartige Beispiele sind die günstigsten. Größere Schwierigkeiten treten auf, wenn beide Stufen relativ stark sind. Aber auch hier haben sich zum Teil befriedigende Ergebnisse erzielen lassen. Auf Einzelheiten des komplizierten Verfahrens kann jedoch nicht eingegangen werden. Aus dem vorliegenden Material⁹⁷⁰ sei einiges in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Affinitätskonstanten mehrbasischer Säuren.⁹⁷¹
(25⁰)

Säure	1. Stufe	2. Stufe	3. Stufe
Malonsäure	158 · 10 ⁻⁵	0,10 · 10 ⁻⁵	
Bernsteinsäure	6,65 · 10 ⁻⁵	0,23 · 10 ⁻⁵	
Glutarsäure	4,73 · 10 ⁻⁵	0,27 · 10 ⁻⁵	
Adipinsäure	3,76 · 10 ⁻⁵	0,24 · 10 ⁻⁵	
n-Pimelinsäure	3,23 · 10 ⁻⁵	0,26 · 10 ⁻⁵	
Korksäure	2,99 · 10 ⁻⁵	0,25 · 10 ⁻⁵	
Äpfelsäure	39,9 · 10 ⁻⁵	0,83 · 10 ⁻⁵	
Weinsäure	97,0 · 10 ⁻⁵	5,9 · 10 ⁻⁵	
Maleinsäure	1170 · 10 ⁻⁵	0,039 · 10 ⁻⁵	
Fumarsäure	93 · 10 ⁻⁵	1,80 · 10 ⁻⁵	
o-Phthalsäure	121 · 10 ⁻⁵	0,17 · 10 ⁻⁵	
Citronensäure	82 · 10 ⁻⁵	3,2 · 10 ⁻⁵	0,07 · 10 ⁻⁵

⁹⁶⁹ Vgl. A. A. NOYES, Z. f. physik. Chem. 11, 500 (1893).

⁹⁷⁰ Von der umfangreichen Literatur sei hervorgehoben: W. OSTWALD, Z. f. physik. Chem. 9, 553 (1892); J. E. TREVOR, Z. f. physik. Chem. 10, 321 (1892); W. A. SMITH, Z. f. physik. Chem. 25, 144; 193 (1898); R. WEGSCHEIDER, Monatsh. f. Chem. 23, 599 (1902); 26, 1235 (1905); K. JELLINEK, Z. f. physik. Chem. 76, 257 (1911) (wo viele weitere Literaturangaben); K. DRUCKER, Z. f. Elektrochem. 17, 398 (1911).

⁹⁷¹ Die organischen Säuren nach W. A. SMITH, l. c. (Fußnote 970).

Säure	1. Stufe	2. Stufe	3. Stufe
H ₂ SO ₄	0,45	0,015	
H ₂ S ₂ O ₃ ⁹⁷²	ca. 0,45	0,0104	
H ₂ S ₂ O ₄	> 0,45	0,0035	
H ₂ S ⁹⁷²	0,91 · 10 ⁻⁷	1,2 · 10 ⁻¹⁵	
H ₂ CO ₃	> 10 ⁻⁴ (wahre Stärke) ⁹⁷³	6 · 10 ⁻¹¹ ⁹⁷⁴	

Wir erkennen an der Reihe der Säuren vom Typus der Malonsäure, ebenso bei Maleinsäure und Fumarsäure deutlich die anfangs starke, dann immer geringere Wirkung der gegenseitigen Entfernung der Carboxylgruppen, bei der Citronensäure sehr schön auch die Abstufung in allen drei Spaltungsstufen. Die größte Differenz der Stärke in der 1. und 2. Stufe zeigt sich, wie zu erwarten, bei solchen Säuren, in denen die Säurewasserstoffe einander räumlich besonders nahe stehen, d. h. beim Schwefelwasserstoff und bei der Kohlensäure. Im Hinblick darauf muß der geringe Unterschied der Stärke in den beiden Stufen der Schwefelsäure recht auffällig erscheinen.

Man kann sich aus diesen Erfahrungen ungefähr eine Vorstellung davon bilden, wie außerordentlich schwach die zweite Spaltungsstufe des Wassers im Sinne des Schemas



sein muß. Daß Sauerstoffionen existieren, ist als sehr wahrscheinlich anzunehmen (wegen der elektromotorischen Betätigung des Sauerstoffs); doch werden sie wegen ihrer verschwindend geringen Konzentration bei Reaktionen in wässrigen Lösungen im allgemeinen keine wesentliche Rolle spielen. Das könnte nur bei größeren OH'-Konzentrationen, d. h. nur in stark alkalischen Lösungen in Frage kommen.

453. Homogene Gleichgewichte dritter Ordnung: zwei gleich-ionige Elektrolyte in gemeinsamer (wässriger) Lösung. Isohydrie. Schon auf S. 720 f. war die Frage der Bestandteile in Systemen mit Ionenspaltung erörtert worden. Danach verhalten sich nur Lösungen zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion wie Systeme dreier Komponenten (einschließlich des Lösungsmittels), während zwei verschieden-ionige Elektrolyte drei unabhängige Bestandteile mitbringen und demgemäß in gemeinsamer Lösung Gleichgewichtssysteme vierter Ordnung bilden. Wir wollen uns jedoch immer dessen bewußt bleiben, daß die Zahl der Bestandteile eigentlich um eins größer ist, und das Verhalten derartiger Systeme zu der Annahme der kleineren Komponenten-zahl nur deswegen stimmt, weil die notwendige Äquivalenz der Anionen und Kationen die Verfügung über eine der natürlichen Freiheiten ausschließt.

Die wichtigsten hierher gehörigen Fälle sind gemeinsame Lösungen schwächerer Säuren oder Basen mit ihren Neutralsalzen oder mit

⁹⁷² Nach K. JELLINEK, l. c. (Fußnote 970).

⁹⁷³ Nach A. THIEL und R. STROHECKER, Berichte 47, 945 (1914).

⁹⁷⁴ Nach FR. AUERBACH und H. PICK, Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamte 38, 243 (1911).

stärkeren Säuren bzw. Basen. Das Massenwirkungsgesetz läßt in einfacher Weise die in solchen Systemen obwaltenden Verhältnisse übersehen.

Wir wählen als Beispiel zunächst ein System aus einer schwächeren und einer stärkeren Säure, etwa Essigsäure neben Monochloressigsäure. Grundlage der Betrachtung solcher Systeme ist stets die Überlegung, daß das Ionisationsgleichgewicht jedes der beteiligten Elektrolyten erfüllt sein muß. Es muß also für jede unserer beiden Säuren der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes, nämlich

$$\frac{[\text{H}\cdot][\text{A}_I']}{[\text{HA}_I]} = K_1 \quad (\text{für Essigsäure}) \quad (\text{I.})$$

und

$$\frac{[\text{H}\cdot][\text{A}_{II}']}{[\text{HA}_{II}]} = K_2 \quad (\text{für Monochloressigsäure}) \quad (\text{II.})$$

genügt werden, und zwar gleichzeitig.

Wir können den Zustand der beiden Säuren in der gemeinsamen Lösung folgendermaßen ermitteln. Wir denken uns die gemeinsame Lösung entstanden durch Vermischung zweier Einzellösungen, von denen die eine nur die Essigsäure, die andere nur die Monochloressigsäure enthält. Im allgemeinen werden bei derartigen Vermischungen zwei verschiedene Fälle anzunehmen sein: entweder erfolgt eine gegenseitige Beeinflussung der Spaltungsgrade, oder letztere bleiben beide unverändert. Wollen wir über den Zustand der gemeinsamen Lösung Aufschluß erhalten, so verfahren wir am einfachsten so, daß wir berechnen, wie die Einzellösungen beschaffen sein müssen, damit sich der Zustand beider Säuren bei der Vermischung nicht ändert (unter der für genügend verdünnte Lösungen erfüllten Voraussetzung der Additivität der Teilvolumina); dann ist der Zustand jeder Säure im Gemisch natürlich derselbe, wie in der zur Vermischung benutzten Einzellösung.

Man verfährt nun in der Regel so, daß man die Spaltungsgleichung der beiden Säuren kombiniert unter der eben genannten Annahme der Konstanz der Spaltungsgrade bei der Vermischung. Wir wollen jedoch einen etwas einfacheren und, wie mir scheint, übersichtlicheren Weg einschlagen. Jede der vorstehend angegebenen Gleichungen (I.) und (II.) läßt erkennen, daß offenbar der Quotient

$$\frac{[\text{A}']}{[\text{HA}]} = \frac{K}{[\text{H}\cdot]}$$

so lange konstant ist, als das Wasserstoffion konstante Konzentration behält. Vermehrt man dagegen die letztere, so wird der Quotient kleiner (Spaltungsrückgang), vermindert man sie, so wird er größer (Spaltungsfortschritt). Diese Überlegung gibt sofort die Lösung unserer Aufgabe:

Man muß jede Säurelösung mit einer Lösung gleicher H-Konzentration vermischen, d. h. eben die Einzellösungen so wählen, daß sie gleiche H-Konzentrationen mitbringen. Da nun in jeder Einzellösung die Beziehung

$$\frac{\gamma^2}{1-\gamma} = K \cdot v$$

erfüllt ist, so folgt ohne weiteres

$$[\text{H}\cdot] = \frac{\gamma_1}{v_1} = \frac{\gamma_2}{v_2},$$

und (siehe Kapitel 446)

$$([\text{H}^+] =) \frac{-K_1 v_1 + \sqrt{4K_1 v_1 + K_1^2 v_1^2}}{2v_1} = \frac{-K_2 v_2 + \sqrt{4K_2 v_2 + K_2^2 v_2^2}}{2v_2},$$

wenn mit v_1 und v_2 die Teilvolumina der Essigsäurelösung und Chlor-essigsäurelösung, die vermischt werden sollen, bezeichnet werden. Da ferner $v_1 + v_2$ (nach Voraussetzung) = v_{gesamt} ist, läßt sich die obige Gleichung nach v_1 oder v_2 lösen, wenn K_1 und K_2 bekannt sind. Man findet dann die molare Verdünnung, in der man die beiden Säuren anwenden muß, um Konstanz der Spaltungsgrade zu erzielen. Natürlich kann man auch beliebige Mengen der betreffenden Säurelösungen, nicht nur, wie hier zunächst angenommen, je ein Mol, ohne gegenseitige Beeinflussung des Spaltungsgrades vermischen, wenn man nur eben jene bestimmten, für jedes Paar von Säuren durch die Wahl einer der Verdünnungen (v_1 oder v_2) festgelegten Konzentrationen anwendet.

Einzellösungen gleichioniger Elektrolyte, die das gemeinsame Ion in gleicher Konzentration enthalten, heißen nun isohydrisch⁹⁷⁵, und man kann die oben abgeleitete Beziehung allgemein auch in die Worte kleiden: isohydrische Lösungen binärer Elektrolyte beeinflussen bei der Vermischung ihren Spaltungsgrad gegenseitig nicht.

Sind die zu vermischenden Lösungen nicht isohydrisch, so wird der Spaltungsgrad desjenigen Stoffes, der das gemeinsame Ion in höherer Konzentration mitbringt, steigen, der des andern sinken müssen. Daraus folgt, daß bei der Vermischung gleichnormaler Lösungen verschiedener starker (gleichioniger) Elektrolyte der stärkere die Spaltung des schwächeren zurückdrängen und sich selbst weitgehender spalten wird.

Die oben abgeleitete Beziehung nimmt eine besonders einfache Form an, wenn die beiden Elektrolyte so schwach sind, daß man γ neben 1 vernachlässigen und darum $\gamma^2 = K v$ und mithin $\left(\frac{\gamma}{v}\right)^2 = \frac{K}{v}$ oder $\frac{\gamma}{v} = \sqrt{\frac{K}{v}}$ setzen darf. Wir erhalten dann für Isohydrie:

$$[\text{H}^+] = \frac{\gamma_1}{v_1} = \frac{\gamma_2}{v_2} = \sqrt{\frac{K_1}{v_1}} = \sqrt{\frac{K_2}{v_2}}.$$

Daraus folgt dann:

$$\sqrt{\frac{v_1}{v_2}} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$$

und

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{K_1}{K_2};$$

d. h. isohydrisch sind Lösungen derartiger Elektrolyte in Verdünnungen, die den Affinitätskonstanten proportional sind.

So würde 1 n-Essigsäure mit $1 : \frac{155}{1,8} n$ oder $\frac{1,8}{155} n = 0,0116 n$ -Monochloressigsäure isohydrisch sein. Der Spaltungsgrad der ersteren ist

$$\gamma_1 = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} + \sqrt{7,2 \cdot 10^{-5} + (1,8)^2 \cdot 10^{-10}}}{2} = \frac{8,467 \cdot 10^{-3}}{2} = 0,004234,$$

und ebenso groß ist natürlich $[\text{H}^+]$ in Normalitäten.

⁹⁷⁵ S. ARRHENIUS, Z. f. physik. Chem. 2, 284 (1888).

Bei der Monochloressigsäure ist

$$\gamma_2 = \frac{-1,55 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{0,0116} + \sqrt{\frac{6,2 \cdot 10^3}{0,0116} + \left(\frac{1,55}{0,0116}\right)^2 \cdot 10^{-6}}}{2} = 0,3043,$$

und

$$[H^+] = 0,3043 \cdot 0,0116 = 0,00373 \text{ n.}$$

Die Übereinstimmung läßt hier bereits zu wünschen übrig, weil die Monochloressigsäure schon etwas zu stark ist, um die oben eingeführte vereinfachende Voraussetzung zuzulassen, unter der sich $\gamma_2 = \sqrt{\frac{1,55 \cdot 10^{-5}}{0,0116}}$ $= 0,365$ und $[H^+] = 0,00424$ berechnen würde (also in Übereinstimmung mit $[H^+]$ der Essigsäure).

Ob man nun aber mit der vereinfachten Formel für schwache oder mit der umständlicheren für stärkere Elektrolyte rechnet, oder endlich bei den stärksten Elektrolyten nur die empirische Beziehung zwischen Spaltungsgrad und Verdünnung berücksichtigt, in jedem Falle erhält man für gleichstarke binäre Elektrolyte das Ergebnis, daß sie in gleicher Verdünnung gleich stark ionisiert sind und mithin, sofern sie ein Ion gemeinsam haben, dann isohydrische Lösungen bilden.

Diese Folgerung ist wichtig für die Beurteilung des Zustandes der gemischten Lösungen. Man kann das darin herrschende Gleichgewicht, wie oben ausgeführt, mit Hilfe der Isohydrie ableiten und findet dann z. B., daß zwei binäre Elektrolyte gleicher Stärke in gemeinsamer Lösung gleich stark ionisiert sind. Denn man muß, um die Konstanz der Spaltungsgrade zu wahren, gleich konzentrierte und daher gleich stark ionisierte Einzellösungen vermischen. So ist z. B. in einer gemeinsamen Lösung von KCl und KBr jedes der beiden Salze so weit ionisiert, wie das der Gesamtkonzentration entspricht, auch wenn das eine dieser Salze in so großer Verdünnung vorhanden ist, daß es für sich allein einen weit höheren Spaltungsgrad aufweisen würde.

Endlich muß noch die Beziehung erfüllt sein, daß, wenn sich zwei Lösungen als mit einer dritten isohydrisch erweisen, sie es auch unter sich sind.

Alle obigen Folgerungen aus der Theorie der elektrolytischen Dissoziation sind experimentell geprüft und bestätigt worden (ARRHENIUS, l. c.). Dabei wurden (es handelte sich um Säuren und Basen, zum Teil in Gegenwart anderer Stoffe derselben Klasse oder in Mischung mit gleichionigen Neutralsalzen) die in Kapitel 444 (II, 3, b) besprochenen dynamischen Methoden angewandt, aus denen sich die Konzentration von H^+ bzw. OH^- ergibt.

Was nun insbesondere die Einwirkung einer Beimischung gleichioniger Neutralsalze zu Säuren oder Basen angeht, so kommt hier die gemeinsame Eigentümlichkeit aller (binären) Neutralsalze, starke Elektrolyte zu sein, wesentlich in Betracht. Wenn man also der Lösung einer mäßig starken oder gar schwachen Säure die Lösung eines ihrer Neutralsalze zufügt, so wird im allgemeinen — falls nämlich das Salz nicht in sehr großer Verdünnung angewandt wird — die Spaltung der Säure zurückgedrängt werden. Dasselbe gilt natürlich sinngemäß für Basen und ihre Neutralsalze und ebenso für Mischungen schwacher Säuren bzw. Basen mit starken.

In genügend großer Verdünnung (etwa $< 0,01$ n) darf man die stärksten Elektrolyte ohne erheblichen Fehler als völlig gespalten betrachten; befinden sich also genügend schwache neben derartig starken Elektrolyten in der gemeinsamen Lösung in einem solchen Konzentrationsverhältnis, daß der schwache zum mindesten nicht überwiegt, so kann man das gemeinsame Ion als praktisch allein vom starken Elektrolyten herrührend ansehen. Darüber gibt eine einfache Rechnung Aufschluß.

Wir nehmen eine Mischung von Essigsäure ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$) und Natriumacetat als gegeben an, und zwar mögen sich beide in einer Konzentration von $0,01$ n befinden. NaAc ist in dieser Verdünnung zu 90% ionisiert.

Es muß nun die Spaltungsgleichung der Essigsäure

$$\frac{[H^+] \cdot [Ac']}{[HAc]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

erfüllt sein.

H⁺ wird allein von der Essigsäure geliefert, Ac' vom Acetat und von der Essigsäure. Ist letztere zum Anteile γ gespalten, so haben wir

$$\frac{(0,01 \gamma) \cdot (0,01 \gamma + 0,009)}{0,01(1 - \gamma)} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Daraus ergibt sich

$$\gamma = 0,0022,$$

d. h. es wird Ac' nur in der Konzentration von $0,000022$ n oder zu $0,25\%$ von der Essigsäure geliefert.

In beiderseits 1 n-Lösung gilt, da hier NaAc zu $63,3\%$ gespalten ist,

$$\frac{\gamma \cdot (\gamma + 0,633)}{1 - \gamma} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

und

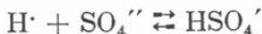
$$\gamma = 0,000025; [Ac']_{\text{Essigsäure}} = 0,000025 \text{ n oder } 0,000395 \%$$

Wie man sieht, ist der Spaltungsgrad der Essigsäure in solchen Lösungen von ihrer Konzentration nahezu unabhängig und etwa der Konzentration des Natriumacetats umgekehrt proportional; auch erweist sich die oben gemachte Annahme, man könne hier das von der Essigsäure gelieferte gemeinsame Ion (Ac') neben dem vom Neutralsalze herrührenden praktisch vernachlässigen, als richtig. Jedoch verschieben sich die Verhältnisse zugunsten der Beteiligung des schwächeren Elektrolyten, wenn die Verdünnung größer wird und namentlich dann, wenn der Stärkeunterschied nicht so bedeutend ist, wie in dem hier gewählten Beispiele. Die quantitative Seite dieser Frage ist überall einfach zu behandeln, wie nun wohl nicht mehr weiter ausgeführt zu werden braucht. In gemeinsamen Lösungen schwacher Säuren oder Basen mit ihren Neutralsalzen ist, wie noch erwähnt sei, die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die Ionenspaltung der schwachen Elektrolyte durch Messungen nach dynamischen Methoden (Kapitel 444) erwiesen worden.⁹⁷⁶

454. Fortsetzung. Praktische Anwendungen. Die Beeinflussung des Spaltungsgrades schwacher binärer Elektrolyte durch die Gegenwart gleichioniger starker und ebenso die Verschiedenheit der Stärke mehr-

⁹⁷⁶ S. ARRHENIUS, Z. f. physik. Chem. 5, 1 (1890).

zähliger Elektrolyte in den einzelnen Spaltungsstufen wird vielfach praktisch verwandt. So beruht die in der analytischen Praxis übliche Beimischung von Natriumacetat zu Essigsäurelösungen zum Zwecke der Ausfällung von Sulfiden, die in Säure relativ leichtlöslich sind, mit Schwefelwasserstoff auf dem Prinzip der Zurückdrängung der Säurespaltung durch das gleichnamige Anion des Neutralsalzes. Auch Schwefelsäure kann man durch Zufügung neutraler Sulfate so weit schwächen, daß derartige Lösungen noch Zinksulfid mit Schwefelwasserstoff praktisch quantitativ zu fällen gestatten; hier kommt die relativ geringe Stärke der zweiten Spaltungsstufe der Schwefelsäure in Frage, indem sich die Reaktion



weitgehend in der Richtung von links nach rechts abspielt.

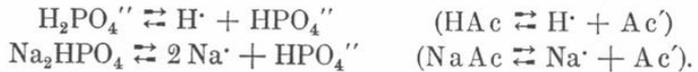
Ein weiteres bekanntes Beispiel ist die Schwächung der alkalischen Reaktion von Ammoniaklösungen durch die Gegenwart von Ammoniumsalzen bis zu einem solchen Grade, daß die Ausfällung von Magnesiumhydroxyd unterbleibt.

Mit den genannten Reaktionen werden wir uns weiter unten noch eingehender zu beschäftigen haben.

Von großem Nutzen sind Gemische schwacher Säuren oder Basen mit Neutralsalzen auch für den Fall, daß es darauf ankommt, Lösungen von bestimmter, durch geringe Verunreinigungen saurer oder basischer Natur nicht merklich beeinflussbarer H^+ - oder OH^- -Konzentration herzustellen. Man erhält z. B. eine Lösung, die H^+ in einer Konzentration von 10^{-4} n enthält, indem man eine Mischung bereitet, die für Essigsäure 2 n und für Natriumacetat $0,22 \text{ n}$ ist. Es ist einleuchtend, daß eine solche Lösung gegen kleine Mengen fremder Säuren (vor allem Kohlensäure aus der Luft) oder Basen (Alkali aus dem Glase der Gefäße) in hohem Grade unempfindlich ist. Denn die großen Mengen der angewandten Reagenzien bilden gewissermaßen ein Reservoir von großer Kapazität, und es macht für die H^+ -Konzentration praktisch gar nichts aus, ob eine Spur fremder Säure oder Base hinzukommt. Derartige Lösungen, die ihre H^+ - oder OH^- -Konzentration mit großer Zähigkeit festhalten, nennt man Pufferlösungen.⁹⁷⁷ Sie werden vor allem an Stelle sehr verdünnter Lösungen stärkerer Säuren oder Basen — die naturgemäß dem Einflusse von Verunreinigungen um so mehr unterliegen müssen, je verdünnter sie sind — dazu benutzt, um H^+ - und OH^- -Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-12} zu fixieren. Die „acidimetrische Reaktion“ einer beliebigen wässrigen Lösung ist wegen der gegenseitigen Abhängigkeit von $[\text{H}^+]$ und $[\text{OH}^-]$ (vgl. S. 972) eindeutig bestimmt durch den Wert ihrer H^+ -Konzentration. Man drückt diese zweckmäßig als Zehnerpotenz mit ganzem oder gebrochenem Exponenten aus und nennt den negativ genommenen Wert dieses Exponenten die Säurestufe (= $[\text{H}^+]$ -Stufe) einer Lösung. Reines Wasser bildet demnach (bei 25°) die Säurestufe 7, da hier $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ n}$ ist. Es wäre aber höchst unzuweckmäßig, als Lösung mit dieser Säurestufe reines Wasser (oder eine Lösung von Neutralsalzen) zu verwenden, weil schon minimale Verunreinigungen saurer oder basischer Natur die Stufe gewaltig verschieben können. Man wählt dafür vielmehr

⁹⁷⁷ S. P. L. SÖRENSEN, Biochem. Ztschr. 21, 149 (1909).

Lösungen, die Mischungen geeigneter Elektrolyte darstellen, und zwar eine Mischung von primärem und sekundärem Phosphat, von denen das erstere sauer, das letztere (aus einem weiter unten zu besprechenden Grunde) alkalisch reagiert; das Gemisch wirkt als Puffer, da wir ja auch hier ein Analogon zu dem Falle einer Mischung von freier Säure und Neutralsalz haben, im Sinne des Schemas

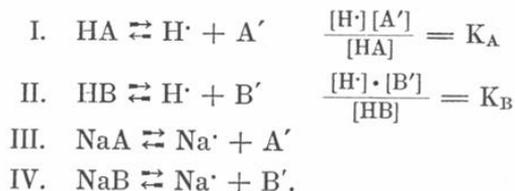


Lösungen mit Säurestufen < 7 zeigen eine saure Reaktion, oder es überwiegt in ihnen gemäß dem Spaltungsgleichgewicht des Wassers das Wasserstoffion; die Säurestufen > 7 charakterisieren die alkalisch reagierenden Lösungen, in denen das Hydroxylion vorwaltet. Zur Herstellung der höheren Säurestufen (mit der niederen Nummer) kann man, wie oben erwähnt, geeignete Mischungen schwacher Säuren mit ihren Neutralsalzen verwenden, für die tieferen Säurestufen (mit der größeren Nummer) Gemische schwacher Basen (z. B. Ammoniak) mit geeigneten Neutralsalzen. Die Kenntnis der Säurestufe einer gegebenen Lösung und der Anwendung von Lösungen bestimmter Säurestufe⁹⁷⁸ hat große Bedeutung für die Lehre von den Indikatoren gewonnen, auf die wir noch weiter unten zurückkommen.

Die Natur benutzt übrigens selbst das Prinzip der Pufferlösung, um mit bewundernswerter Vollkommenheit die acidimetrische Reaktion der Körpersäfte im tierischen Organismus konstant zu erhalten. Dazu dienen z. B. im Blute Gemische von freier Kohlensäure mit ihren Salzen (neben Phosphaten), im Harn hauptsächlich Phosphate (neben harnsauren Salzen).

455. Homogene Gleichgewichte vierter Ordnung. Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren. Wir betrachten nunmehr Systeme, in denen vier Arten von Ionen miteinander im Gleichgewichte stehen. Das ist z. B. dann der Fall, wenn man zu dem Salze einer Säure (das sich allein oder in Gegenwart der Säure selbst in Lösung befindet) eine fremde Säure hinzufügt. Es wird dann im allgemeinen eine Reaktion in dem Sinne vor sich gehen, daß die Spaltungsgleichgewichte aller hier in Betracht kommenden Elektrolyte erfüllt werden.

Nehmen wir an, es handele sich um die Säure HA und ihr Salz NaA (wir berücksichtigen hier nur binäre Elektrolyte) mit einem Zusatz der Säure HB. Wir haben dann in Lösung die Ionen H' , Na' , A' und B' , die ihrerseits mit den Stoffen HA, HB, NaA und NaB ins Spaltungsgleichgewicht treten müssen. Es werden mithin die Gleichungen gelten



⁹⁷⁸ Literatur über die Herstellung von „Stufenlösungen“ bei A. THIEL, Indikatorenfrage usw. (s. Fußnote 909 und 910).

Für die Spaltungen III. und IV. läßt sich bekanntlich keine Gleichgewichtskonstante angeben, weil die Neutralsalze im allgemeinen dem Massenwirkungsgesetze nicht gehorchen. Die beiden Säuren seien dagegen als schwach angenommen, jedenfalls der Art, daß sich die Konstanten K_A und K_B einführen lassen. Man wird sogleich einsehen, daß beim Zusammenbringen des Salzes NaA mit der Säure HB unter allen Umständen etwas HA und NaB entstehen muß, damit die Gleichgewichtsgleichungen für die Teilsysteme ($H^+ + A^-$) und ($Na^+ + B^-$) erfüllt werden, und daß ebenso in Gegenwart freier Säure HA sich eine derartige Reaktion, wenn auch in geringerem Umfange, vollziehen muß.

Wir haben hier die Frage der Verdrängung einer Säure aus ihren Salzen durch eine andere Säure oder der Konkurrenz zweier Säuren um dieselbe Base vor uns. Es ist dies das alte Problem der relativen „Affinität“ zweier Säuren zur Base. Wie wir gleich sehen werden, hängt dieses in engster Weise mit derjenigen Eigenschaft unserer Säuren zusammen, die ihre Stärke genannt wird und die ihren zahlenmäßigen Ausdruck in der Gleichgewichtskonstante der Ionenspaltung findet. So erklärt sich auch die Wahl der Bezeichnung „Affinitätskonstante“ für die genannte Größe.

Völlig analoge Überlegungen ergeben sich bei der Konkurrenz zweier Basen um dieselbe Säure.

Das vorstehende Problem ist schon ziemlich frühzeitig behandelt worden. Einen Weg zu seiner Lösung weisen die thermischen Effekte bei der Neutralisation. Wenn es sich, wie hier angenommen, um schwache Säuren handelt, so wird im allgemeinen eine Abweichung der Neutralisationswärme vom Normalwerte vorhanden sein, die bei den beiden Säuren von verschiedener Größe sein kann. Dann läßt sich aus der bei der Vermischung von HB mit NaA auftretenden Reaktionswärme der Betrag der Umsetzung zu NaB und HA berechnen. Zu demselben Ergebnis führt die Beobachtung der Wärmetönung, die bei gemeinschaftlicher (partieller) Neutralisation der beiden Säuren mit unzureichenden Mengen Base auftritt. Auch wenn die eine der konkurrierenden Säuren stark ist, bleibt das Verfahren anwendbar; nur würde dann natürlich der Neutralisationswärme der starken Säure die Abweichung Null vom Grundwerte der Neutralisationswärme entsprechen. Auf diese Weise berechnete bereits J. THOMSEN⁹⁷⁹ das Verhältnis, nach dem sich zwei Säuren in eine Base teilen, und sah dieses als Maß des Sättigungsbestrebens, der „Avidität“ der Säuren an. Später benutzte W. OSTWALD⁹⁸⁰ die individuellen Verschiedenheiten der Volumänderung, die bei der Neutralisation eintritt, in demselben Sinne; seine Ergebnisse sind wegen der größeren Empfindlichkeit der „volumchemischen“ Methode genauer als die von THOMSEN. Zu gleichartigen Ergebnissen gelangte er durch die (jedoch weniger genaue) Methode der Messung des Brechungsvermögens vor und nach der Vermischung.⁹⁸¹

Auch andere Eigenschaften, die bei freien Säuren und Salzen in genügendem Grade verschieden sind, lassen sich zur Ermittlung derartiger Gleichgewichte verwenden. So maßen E. LELLMANN und J. SCHLIE-

⁹⁷⁹ Pogg. Ann. 91, 95 (1854); 138, 65 (1869). Siehe die Zusammenstellung in THOMSENS Werk „Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen“ (Enke, Stuttgart, 1906), S. 93 u. f.

⁹⁸⁰ Pogg. Ann., Erg.-Bd. 8, 154 (1876); J. f. prakt. Chem. [2] 16, 385 (1877).

⁹⁸¹ J. f. prakt. Chem. [2] 18, 342 (1878).

MANN⁹⁸² die Stärke verschiedener schwacher Säuren auf colorimetrischem Wege mit Hilfe einer Vergleichssäure, die, frei und zum Neutralsalz gebunden, geeignete Differenzen in der selektiven Lichtabsorption (Farbe) ergibt.

Eine andere Möglichkeit zur Gleichgewichtsbestimmung bietet die Drehung der Polarisationssebene bei optisch aktiven Stoffen. In dieser Weise verfahren neuerdings E. RIMBACH und H. VOLK zum Zwecke der Aviditätsmessung von Basen. Als Vergleichsbasis diente das optisch aktive Cinchonidin; die Messungen erfolgten in alkoholischer Lösung.⁹⁸³

S. ARRHENIUS⁹⁸⁴ zeigte, daß man die Lage des Gleichgewichts bei der Konkurrenz zweier Säuren um dieselbe Base auf Grund der Kenntnis der Spaltungsverhältnisse der freien Säuren berechnen kann, und daß die Ergebnisse der Rechnung, namentlich für schwächere Säuren, die ja dem Massenwirkungsgesetze gehorchen, mit den Resultaten der Versuche von OSTWALD aufs beste übereinstimmen.

Wir wollen nun die Grundlagen dieser Berechnung erörtern. Wir nehmen den für die Rechnung einfachsten Fall an, nämlich Äquivalenz der Stoffe NaA und HB. Es sei je ein Mol von beiden gemeinsam im Volum v enthalten. Dann müssen nach der Vermischung die Gleichungen I. und II. (von S. 1004) erfüllt sein. Nehmen wir an, daß der Bruchteil x des Salzes NaA zersetzt worden sei (unter Bildung von NaB), so sind vorhanden:

$$\begin{aligned} & \text{je } x \text{ Mole NaB und HA,} \\ & \text{je } (1-x) \text{ Mole NaA und HB.} \end{aligned}$$

Dann verlangt das Gleichgewicht, daß den Gleichungen genügt ist:

$$\text{V. } \frac{[\text{H}'] \cdot [\text{A}']}{[\text{HA}]} = \frac{[x \gamma_1 + (1-x) \gamma_2] \cdot [x \gamma_1 + (1-x) \gamma_3]}{x \cdot (1-\gamma_1) \cdot v} = K_A;$$

$$\text{VI. } \frac{[\text{H}'] \cdot [\text{B}']}{[\text{HB}]} = \frac{[x \gamma_1 + (1-x) \gamma_2] \cdot [(1-x) \gamma_2 + x \gamma_4]}{(1-x) \cdot (1-\gamma_2) \cdot v} = K_B.$$

Hierbei bedeuten γ_1 und γ_2 die Spaltungsgrade der Säuren HA und HB, γ_3 und γ_4 diejenigen der entsprechenden Neutralsalze.

Division von V. durch VI. liefert:

$$\frac{x \gamma_1 + (1-x) \gamma_3}{(1-x) \gamma_2 + x \gamma_4} \cdot \frac{(1-x)(1-\gamma_2)}{x(1-\gamma_1)} = \frac{K_A}{K_B}.$$

Nun darf man, vorausgesetzt, daß HA und HB genügend schwache Säuren sind, γ_1 und γ_2 (wegen der Gegenwart der Neutralsalze) gegen 1 vernachlässigen und ebenso die Anionen als lediglich von den Neutralsalzen geliefert ansehen (vgl. oben, Kapitel 453). Wir setzen mithin $1-\gamma_1$ und $1-\gamma_2$ gleich 1 und lassen $x\gamma_1$ neben $(1-x)\gamma_3$ sowie $(1-x)\gamma_2$ neben $x\gamma_4$ weg (letztere Operationen sind allerdings nur dann ohne weiteres zulässig, wenn weder x noch $1-x$ sehr klein, d. h. die Stärke der Säuren nicht allzu verschieden ist) und erhalten nunmehr:

$$\frac{(1-x)^2 \cdot \gamma_3}{x^2 \cdot \gamma_4} = \frac{K_A}{K_B}.$$

⁹⁸² Vgl. den kritischen Bericht von S. ARRHENIUS, Z. f. physik. Chem. 10, 671 (1892).

⁹⁸³ Z. f. physik. Chem. 77, 385 (1911). Dort auch ältere Literatur.

⁹⁸⁴ Z. f. physik. Chem. 5, 1 (1890).

Die Neutralsalze sind als praktisch gleich starke Elektrolyte und darum in gemeinsamer Lösung als gleichweit ionisiert anzusehen. Somit hebt sich γ_3 gegen γ_4 , und es resultiert

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{K_B}{K_A}},$$

d. h. die Base verteilt sich auf die beiden Säuren in einem Verhältnis, das gleich der Quadratwurzel aus dem Verhältnis der Affinitätskonstanten ist.

Kommt eine starke Säure in Betracht, so muß deren (empirischer) Spaltungsgrad in der gemeinsamen Lösung in die Rechnung eingestellt werden, ebenso der etwa abweichende Spaltungsgrad ihres Neutralsalzes.

Völlig analoge Überlegungen gelten für die Verteilung einer Säure zwischen zwei Basen.

Wie gut die Erfahrung zu der Rechnung stimmt, möge das Beispiel der Konkurrenz zwischen Ameisensäure und Essigsäure zeigen. Hier berechnet sich (x = Formiat, $1-x$ = Acetat)

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{214}{18}} = 3,448;$$

oder

$$x = 0,775, = 77,5\%,$$

während OSTWALD fand, daß 76% der Base durch die Ameisensäure belegt wurden. Die Übereinstimmung ist also vorzüglich.

Verzichtet man auf die Äquivalenz der Stoffe HB und NaA und ebenso auf die vereinfachende Annahme, daß γ_1 und γ_2 neben 1 vernachlässigt werden können, so werden die Rechnungen sehr kompliziert, lassen sich aber gleichwohl durchführen⁹⁸⁵, wenn man wenigstens die Geltung des Massenwirkungsgesetzes voraussetzen kann.

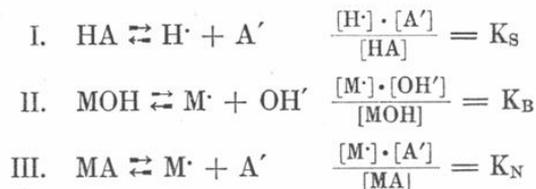
456. Fortsetzung. Die Hydrolyse. Eine große Zahl von Salzen zeigt, obwohl es sich um Stoffe handelt, die nach ihrer Zusammensetzung formal als Neutralsalze anzusehen sind, in Lösung dennoch keine neutrale, sondern alkalische oder saure Reaktion. Deutlich alkalisch reagieren z. B. die Alkalicyanide, Alkalicarbonate, Alkaliphenolate, Alkaliborate, in geringerem Grade die sekundären Alkaliphosphate, die Alkaliacetate und die Alkalisalze der höheren Glieder der Fettsäurereihe, eben erkennbar noch die Alkalibarbonate; als überaus stark alkalisch erweisen sich die tertiären Alkaliphosphate. Saure Reaktion findet man dagegen bei den Sulfaten, Chloriden, Nitraten usw. der meisten Schwermetalle, am auffallendsten bei denen der dreiwertigen (Al, Fe^{III}, Cr^{III} usw.), ferner bei den Salzen vieler organischer Basen, z. B. des Anilins. Wie man sieht, erstreckt sich das genannte Phänomen ausschließlich auf salzartige Verbindungen, die sich von einer schwachen Säure oder Base ableiten, und zwar tritt im ersten Falle alkalische, im letzteren saure Reaktion auf. Es bleibt nur der Schluß übrig, daß in derartigen Lösungen eine partielle Zerlegung des Neutralsalzes erfolgt, die zur Entstehung starker Base neben schwacher Säure (z. B. bei den Cyaniden) bzw. starker Säure neben schwacher Base (z. B. bei den Ferrisalzen) führt. Daß damit das Wesen des Phänomens tatsächlich getroffen wird,

⁹⁸⁵ Vgl. A. THIEL und H. ROEMER, Z. f. physik. Chem. 61, 114 (1908).

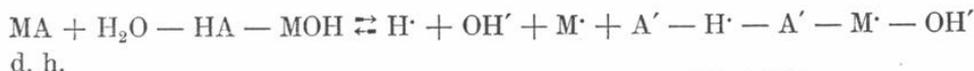
geht schon aus der Möglichkeit hervor, daß sich auch der schwächere der abgespaltenen Elektrolyte (dem stärkeren verdankt ja die Lösung ihre „Reaktion“) gelegentlich äußerlich erkennbar nachweisen läßt, ganz abgesehen von dem Ergebnis der quantitativen Messungen, auf die wir sogleich noch zu sprechen kommen. So riechen Cyanidlösungen bekanntlich nach Blausäure, die somit darin frei vorhanden sein muß, und reine Ferrisalzlösungen sind stets gelb-bräunlich gefärbt, was auf die Gegenwart freien Eisenhydroxyds — in Form einer kolloiden Lösung — schließen läßt⁹⁸⁶ (das Chlorid ist allerdings als Beispiel ungeeignet, da hier eine Gelbfärbung anderen Ursprungs vorwaltet). Die Ursache der Hydrolyse ist in der Beteiligung des Wassers am Spaltungsgewichte zu suchen, was ja auch der Name (Hydrolyse = Zerlegung durch Wasser) andeutet. Zu dieser Rolle wird das Wasser befähigt durch die Art seiner Ionen, die es gleichzeitig als Säure (H'-Bildung) und als Base (OH'-Bildung) erscheinen lassen. Wenn wir das Wasser bisher lediglich als indifferentes Lösungsmittel betrachtet haben, so war das damit gerechtfertigt, daß sich in den quantitativ behandelten Fällen seine Ionisation entweder nicht bemerkbar machte (da H' und OH' in äquivalenten Konzentrationen vorhanden waren, wie bei den Neutralsalzen), oder stark in den Hintergrund trat (wie in Lösungen stärkerer Säuren und Basen). Damit die Wirkung der Säure- oder Basenfunktion des Wassers merklich wird, muß mindestens die eine Komponente des Salzes recht schwach sein; nur dann kann das Wasser mit erkennbarem Erfolge als Säure mit einer fremden Säure um ein Kation, als Base mit einer fremden Base um ein Anion konkurrieren. Man kann also offenbar auch die Hydrolyse gewissermaßen als das Ergebnis der „Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren“ oder besser des Wettbewerbs zweier Anionen und dasselbe Kation und entsprechend zweier Kationen und dasselbe Anion auffassen, wobei dann die hydrolytisch abgespaltene starke Base als Salz der „Wassersäure“ und die hydrolytisch abgespaltene starke Säure als Salz der „Wasserbase“ fungieren würde. Hieraus ist schon zu entnehmen, daß das Phänomen der Hydrolyse quantitativ mit der Stärke der beteiligten Elektrolyte und des Wassers zusammenhängen muß, wie sich sogleich noch zeigen wird. Ein grundsätzlicher Unterschied derartiger Systeme von denjenigen, in denen z. B. zwei andere Säuren (neben dem Wasser) um dieselbe Base konkurrieren, liegt darin, daß man hier die Konzentration des einen Konkurrenten, des Wassers, stets als konstant anzusehen hat, so daß die Zahl der natürlichen Freiheitsgrade um eins vermindert erscheint, sofern es sich wenigstens um rein wässrige Lösungen handelt.

Wir wollen nun die hydrolytischen Gleichgewichte ganz allgemein vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes aus behandeln.

Wir haben folgende Beziehungen (HA = Säure; MOH = Base usw.):



⁹⁸⁶ In der Tat kann man durch Dialyse dieses kolloide Hydroxyd anreichern (vgl. S. 287).



Nach der Regel für die Behandlung abgeleiteter Gleichgewichte (s. S. 730) ergibt sich sofort

$$K_H = \frac{K_N \cdot K_W}{K_S \cdot K_B}.$$

Bildet man nun, um die (nur formale, für die Praxis aber wegen der Stärke der Neutralsalze bekanntlich nicht verwendbare) Konstante K_N zu eliminieren,



so erhalten wir

$$K'_H = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{MOH}]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{M} \cdot] \cdot [\text{A}']} = \frac{K_W}{K_S \cdot K_B}$$

als eigentliche Grundgleichung, die für die rechnerische Behandlung der hydrolytischen Gleichgewichte anzuwenden ist. In diese sind die empirisch bestimmten Konzentrationen der Neutralsalzionen einzusetzen.

In der Regel rechnet man nun ferner statt mit K_W mit dem Ionenprodukte des Wassers, $K_W = K_W \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ und erhält dann

$$\text{VII. } K_H = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{MOH}]}{[\text{M} \cdot] \cdot [\text{A}']} = \frac{K_W}{K_S \cdot K_B}.$$

K_H heißt die Hydrolysenkonstante.

Diese Gleichung besagt, daß das Hydrolysegleichgewicht in der Tat zur Stärke des Wassers und zur Stärke von Säure und Base in quantitativer gesetzmäßiger Beziehung steht.

Wir wollen nun sehen, was sich aus der allgemeinen Gleichung für besondere Fälle der Hydrolyse ergibt.

1. Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren mit starken Basen (oder umgekehrt).

In diesem Falle darf man die hydrolytisch abgespaltene Säure wegen der Gegenwart ihres Neutralsalzes (d. h. dessen nichthydrolysierten Restes) als praktisch nichtionisiert ansehen. Wir führen hier ferner in die Gleichung VII. die Beziehung

$$[\text{MOH}] \cdot K_B = [\text{M} \cdot] \cdot [\text{OH}'] \quad (\text{wenn die Base stark ist})$$

$$\text{bzw.} \quad [\text{HA}] \cdot K_S = [\text{H} \cdot] \cdot [\text{A}'] \quad (\text{wenn die Säure stark ist})$$

ein und erhalten dann

$$\frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}']}{[\text{A}']} = \frac{K_W}{K_S} \quad (\text{für schwache Säure und starke Base})$$

und

$$\frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{M}]} = \frac{K_W}{K_B} \quad (\text{für schwache Base und starke Säure}).$$

Nennen wir ferner den Spaltungsgrad des nichthydrolysierten Salzes γ_N , den der starken freien Base bzw. Säure γ_B bzw. γ_S , und bezeichnen wir den hydrolysierten Bruchteil des Salzes mit x , den Rest also mit $1-x$ und das Molvolum mit v , so resultieren die analogen Gleichungen

$$\frac{\frac{x}{v} \cdot \frac{x}{v} \cdot \gamma_B}{(1-x) \cdot \gamma_N} = \frac{x^2 \cdot \gamma_B}{(1-x) \cdot v \cdot \gamma_N} = \frac{K_W}{K_S}$$

und

$$\frac{x^2 \cdot \gamma_S}{(1-x) \cdot v \cdot \gamma_N} = \frac{K_W}{K_B}.$$

Nun darf man mit großer Annäherung an die Wahrheit die starke Säure bzw. Base und das Neutralsalz als gleichstarke Elektrolyte ansehen, mithin wegen ihrer Gleichionigkeit γ_S (bzw. γ_B) = γ_N setzen. Dann wird

$$\frac{x^2}{(1-x) \cdot v} = \frac{K_W}{K_S} \quad \text{bzw.} \quad = \frac{K_W}{K_B}.$$

Man erkennt also, daß x , der „Hydrolysegrad“, bei verschiedenen konzentrierten Lösungen desselben Salzes von der Verdünnung v abhängt. Eine besonders einfache Form nimmt diese Gesetzmäßigkeit an, wenn der Hydrolysegrad klein ist, und man mithin x neben 1 vernachlässigen kann. Denn es wird dann

$$\frac{x^2}{v} = \frac{K_W}{K_S} \quad \text{bzw.} \quad = \frac{K_W}{K_B}$$

und

$$x = \sqrt{\frac{K_W}{K_S} \cdot v} \quad \text{oder} \quad = \sqrt{\frac{K_W}{K_B} \cdot v}.$$

In solchen Fällen ist also der Hydrolysegrad proportional der Quadratwurzel aus der Verdünnung.

Es fällt sogleich die formale Übereinstimmung dieser Gleichung mit der Spaltungsgleichung schwacher Elektrolyte $\gamma = \sqrt{K \cdot v}$ ins Auge.

Setzen wir $K_W = 1 \cdot 10^{-14}$ (was für 25° gilt), so können wir den Zusammenhang zwischen Hydrolysegrad und Verdünnung bei Salzen verschiedener schwacher Säuren bzw. Basen in sehr einfacher Weise berechnen. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung derartiger Werte.

Hydrolysegrade (x) in Abhängigkeit von Verdünnung (v) und Stärke (K_S oder K_B).

K_S (oder K_B)	v		
	10	100	1000
10^{-6}	0,00032	0,0010	0,0032
10^{-7}	0,0010	0,0032	0,010
10^{-8}	0,0032	0,010	0,032
10^{-9}	0,010	0,032	(0,10)
10^{-10}	0,032	(0,10)	(0,32)

Die eingeklammerten Werte sind schon so groß, daß die oben eingeführte vereinfachende Annahme, $1 - x$ könne praktisch = 1 gesetzt werden, nicht mehr zulässig scheint, die Berechnung des Hydrolysengrades also nach der exakteren Formel

$$\frac{x^2}{1 - x} = \frac{K_W}{K_S} \cdot v$$

erfolgen müßte.

Setzt man γ_S (bzw. γ_B) bei $v = 10$ bzw. 100 bzw. $1000 = 0,90$ bzw. $0,95$ bzw. $0,98$, so bestimmt sich die H^+ - bzw. OH^- -Konzentration der hydrolysierten Salzlösung ($x \cdot \gamma_S$ oder $x \cdot \gamma_B$) in analoger Weise, wie die folgende Tabelle angibt.

H^+ - (oder OH^-) Konzentrationen in Abhängigkeit von der Verdünnung (v) eines hydrolysierten Salzes und der Stärke (K_S oder K_B), in Normalitäten.

K_S (oder K_B)	v		
	10	100	1000
10^{-6}	0,000029	0,0000095	0,0000031
10^{-7}	0,000090	0,000030	0,0000098
10^{-8}	0,00029	0,000095	0,000031
10^{-9}	0,00090	0,00030	—
10^{-10}	0,0029	—	—

Wir sehen also, daß die saure oder alkalische Reaktion hydrolysierter Salzlösungen mit wachsender Verdünnung schwächer wird, obwohl die Hydrolyse fortschreitet.

Als weiteres Ergebnis resultiert die Folgerung, daß die Hydrolyse um so bedeutender ist, je schwächer die schwache Säure oder Base ist, und daß der Hydrolysengrad bei gleicher Verdünnung umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Affinitätskonstante ist.

Aus den Gleichungen

$$\frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_W}{K_S}$$

und

$$\frac{[MOH] \cdot [H^+]}{[M^+]} = \frac{K_W}{K_B}$$

geht ferner hervor, daß ein Überschuß der schwachen Säure (oder Base) und ebenso ein solcher der starken Base (oder Säure) die Hydrolyse zurückdrängt. Darauf beruht z. B. die bekannte und in der Maßanalyse praktisch benutzte Tatsache, daß ein Zusatz von Salpetersäure die gelbbraune Färbung einer Lösung von Ferrisulfat (oder Eisenammoniumalaun) beseitigt.

Endlich läßt die Formel für x noch erkennen, daß x bei gegebener Verdünnung der Quadratwurzel aus dem Quotienten $\frac{K_W}{K_S}$ oder $\frac{K_W}{K_B}$ proportional ist. Diese Beziehung tritt zutage in der Abhängigkeit des Hydrolysengrades von der Temperatur. K_W steigt nämlich mit der Temperatur ungewöhnlich stark an (wegen des stark negativen Wertes

der Ionisationswärme); darum wächst unter allen Umständen, auch wenn K_S oder K_B einen positiven Temperaturkoeffizienten haben, jener Quotient mit der Temperatur. Es ist also die Hydrolyse *ceteris paribus* bei höherer Temperatur stärker als bei tieferer. Das läßt sich sehr schön am Beispiele der Ferrisalze erkennen: die Braunfärbung vertieft sich beim Erwärmen, um beim Abkühlen wieder auf den alten Ton zurückzugehen. Ebenso tritt der Blausäuregeruch einer Cyankaliumlösung beim Erwärmen in auffälligerer Weise hervor; dasselbe gilt für den Phenolgeruch der Phenolate und den Ammoniakgeruch von Ammoniumsalzen. Auch die Beobachtung, daß Ammoniakverluste eintreten, wenn man eine Lösung von Ammoniumchlorid in Abwesenheit freier Salzsäure (welche die Hydrolyse zurückdrängt) eindampft⁹⁸⁷, gehört hierher, desgleichen die Kautisierung von Sodalösungen (infolge Kohlensäureverlustes) beim bloßen Kochen.⁹⁸⁸ Überhaupt spielt die Hydrolyse auf den verschiedensten Gebieten der Chemie eine so wichtige Rolle und ist so verbreitet, daß sich die Zahl der Beispiele noch beliebig vermehren ließe.

2. Hydrolyse der Salze schwacher Säuren mit schwachen Basen.

Dieser Fall zeigt gegenüber dem vorher besprochenen einige bemerkenswerte Besonderheiten. Wenn Säure und Base beide schwach sind, kann man den hydrolysierten Anteil des Salzes (auf Grund der gleichen Überlegung, wie oben hinsichtlich des einen schwachen Elektrolyten geschehen) als lediglich aus ungespaltener Säure und ungespaltener Base bestehend ansehen. Man erhält dann analog der obigen Entwicklung:

$$\frac{\frac{x}{v} \cdot \frac{x}{v}}{(1-x)^2 \cdot \gamma_N^2} = \frac{K_W}{K_S \cdot K_B} \quad (\text{VII.})$$

oder

$$\frac{x^2}{(1-x)^2 \cdot \gamma_N^2} = \frac{K_W}{K_S \cdot K_B}.$$

Man kann hier für den Fall genügend verdünnter Lösungen γ_N praktisch gleich 1 setzen oder doch wenigstens als annähernd konstant betrachten und findet dann, daß der Hydrolysegrad von der Verdünnung praktisch unabhängig ist.

Berücksichtigt man nur niedrigere Hydrolysegrade, so darf man wieder x neben 1 vernachlässigen und erhält dann ($\gamma_N = 1$)

$$x = \sqrt{\frac{K_W}{K_S \cdot K_B}}.$$

Diese Beziehung läßt erkennen, daß die Hydrolyse bei Salzen schwacher Säuren mit schwachen Basen stärker ist als bei Salzen derselben Säuren oder Basen mit starken Basen oder Säuren.

In dem besonderen Falle, daß $K_S = K_B$ ist, resultiert die merkwürdige Konsequenz, daß die hydrolysierte Lösung neutral reagiert,

⁹⁸⁷ F. P. TREADWELL, Analytische Chemie II (2. Aufl.), S. 45.

⁹⁸⁸ F. W. KÜSTER und M. GRÜTERS, Berichte 36, 748 (1903).

auch wenn die Hydrolyse noch so vollständig ist. Hier wird nämlich, wie leicht abzuleiten,

$$\frac{[\text{H}']}{[\text{OH}']} = \frac{K_S \cdot [\text{HA}]}{K_B \cdot [\text{MOH}]},$$

und da HA und MOH bei der Hydrolyse des reinen Neutralsalzes in äquivalenten Mengen entstehen, wenn man sie beide als praktisch ungespalten ansieht, so ist bei Gleichheit von K_S und K_B

$$\frac{[\text{H}']}{[\text{OH}']} = 1$$

oder

$$\frac{[\text{H}']}{K_W} = 1 \quad \text{und} \quad [\text{H}'] (= [\text{OH}']) = \sqrt{K_W} = 10^{-7}n \quad (\text{bei } 25^\circ);$$

das bedeutet aber Neutralität der Lösung.

Methoden und Ergebnisse der Messung von Hydrolysegraden.⁹⁸⁹

Die Methoden für die Hydrolysenmessung wird man zweckmäßig nach den spezifischen Eigenschaften der Gleichgewichtsteilnehmer wählen. Reagiert die Lösung merklich sauer oder alkalisch, so kann man mit Vorteil die Leitfähigkeitsmethode⁹⁹⁰ oder auch eine der dynamischen Methoden⁹⁹¹ (Inversion, Verseifung usw.) verwenden. Wenn die Hydrolyse durch einen Überschuß des schwachen Spaltungsproduktes genügend zurückgedrängt wird, findet man durch die Leitfähigkeitsmessung das Leitvermögen des nicht zersetzten Neutralsalzes und daraus die zur Berechnung erforderliche Beweglichkeit seiner Ionen.⁹⁹² Auch die Bestimmung des Abnormitätsfaktors i mit Hilfe der Kryoskopie gestattet die Ermittlung von Hydrolysegleichgewichten. Endlich ist in einzelnen Fällen auch die colorimetrische oder polarimetrische Methode zur Messung der Spaltungsverhältnisse hydrolysierter Salze anwendbar, ähnlich wie zur Messung sonstiger Ionisationsgleichgewichte (s. Kapitel 455).

Neuerdings ist mit vortrefflichem Ergebnis die „coloroskopische Methode“ (s. auch weiter unten) zur Messung der „Säurestufe“ einer hydrolysierten Lösung angewandt worden.⁹⁹³ Sie verspricht, nicht zum wenigsten wegen ihrer Handlichkeit und Einfachheit, noch mannigfachen Nutzen.

Andere Verfahren, die auf der Verwendung heterogener Gleichgewichte beruhen, werden noch an anderer Stelle genannt werden.

Es ist nach den obigen Ableitungen einleuchtend, daß die Messung von Hydrolysegraden ein Mittel — und zwar bei sehr schwachen Säuren oder Basen das zuverlässigste Mittel — darstellt, um die Affinitätskonstante schwacher Säuren und Basen zu bestimmen. Das möge an einem Beispiele erläutert werden.

⁹⁸⁹ Es sei auf die ausführliche Behandlung bei H. LUNDÉN (l. c., Fußnote 929), S. 20 u. f. hingewiesen.

⁹⁹⁰ J. WALKER, Z. f. physik. Chem. 4, 333 (1889).

⁹⁹¹ J. WALKER, Z. f. physik. Chem. 4, 319 (1889); J. SHIELDS, Z. f. physik. Chem. 12, 167 (1893).

⁹⁹² G. BREDIG, Z. f. physik. Chem. 13, 214 (1894).

⁹⁹³ FR. AUERBACH und H. PICK, Arb. a. d. Kais. Ges.-Amte 38, 243 (1911).

Kaliumphenolat wurde in 0,0962 n-Lösung bei etwa 25° zu 3,05% hydrolysiert gefunden.⁹⁹⁴ Wir setzen also in der Gleichung für den Hydrolysengrad

$$\frac{x^2}{(1-x) \cdot v} = \frac{K_W}{K_S}$$

$$x = 0,0305, v = \frac{1}{0,0962} = 10,395 \quad \text{und} \quad K_W = 1,05 \cdot 10^{-14}$$

und erhalten dann

$$K_S = \frac{1,05 \cdot 10^{-14} \cdot 0,9695 \cdot 10,395}{(0,0305)^2} = 1,14 \cdot 10^{-10},$$

während die Messung des Leitvermögens wässriger Phenollösungen dafür den Wert $1,3 \cdot 10^{-10}$ lieferte.⁹⁹⁵ Die Übereinstimmung ist also ausgezeichnet.

Andererseits kann man aus Hydrolysenmessungen mit Hilfe der auf anderem Wege (z. B. aus dem Leitvermögen) bestimmte Affinitätskonstanten schwacher Säuren die Ionisationskonstante des Wassers berechnen. Auch für diese wichtige Anwendung der genannten Methode möge ein Beispiel gegeben werden.

Das Natriumacetat fand SHIELDS (l. c.) bei 25° in 0,0952 n-Lösung zu 0,00798% hydrolysiert. Die Affinitätskonstante der Essigsäure ist $1,8 \cdot 10^{-5}$. Daraus berechnet sich nach der Gleichung

$$\frac{x^2}{(1-x) \cdot v} = \frac{K_W}{K_S} :$$

$$K_W = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot (0,0000798)^2}{0,9999202 \cdot \frac{1}{0,0952}} = 1,10 \cdot 10^{-14}$$

in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem Ergebnis der direkten Leitfähigkeitsmessung und der dynamischen Methoden.

Auch mehrzählige Salze unterliegen der Hydrolyse, und man kann aus Messungen an derartigen Systemen Schlüsse auf die Stärke der einzelnen Stufen mehrwertiger Säuren oder Basen ziehen.

So bestimmten G. A. ABBOTT und W. C. BRAY⁹⁹⁶ die Stärke einer Reihe von Säuren durch Messung der Hydrolyse ihrer Ammoniumsalze und ermittelten u. a. auch die Affinitätskonstanten für die verschiedenen Stufen der Phosphorsäure. Es ergab sich bei 18°: $K_I = 1,1 \cdot 10^{-2}$; $K_{II} = 1,95 \cdot 10^{-7}$; $K_{III} = 3,6 \cdot 10^{-13}$.

Ferner wurde der Hydrolysengrad, gemäß der Reaktion



in einer 0,2 m-n-Sodalösung bei 18° aus ihrer Säurestufe ($[\text{H}'] = 10^{-11,8}$)⁹⁹⁷ zu

⁹⁹⁴ J. SHIELDS (l. c. Fußnote 991), S. 176.

⁹⁹⁵ J. WALKER, Z. f. physik. Chem. 32, 137 (1900).

⁹⁹⁶ Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 729 (1909). Für die zweite Stufe der Phosphorsäure berechnet sich allerdings nach den Beobachtungen von S. P. L. SÖRENSEN, Biochem. Ztschr. 21, 131; 200 (1909) ein wesentlich höherer Wert, der demjenigen der Ameisensäure nahe liegt. Die Ursache dieser Differenz bleibt noch aufzuklären.

⁹⁹⁷ FR. AUERBACH und H. PICK, l. c. (Fußnote 993), S. 254.

$$x = \frac{0,74 \cdot 10^{-14}}{10^{-11,8} \cdot 0,2} = 0,0227 \quad (\text{oder } 2,27 \%)$$

gefunden (wenn man K_W bei 18° mit $0,74 \cdot 10^{-14}$ einsetzt).

Daraus ergibt sich ($\gamma_{\text{NaHCO}_3} = \gamma_{\text{NaOH}} = 0,80$ und $\gamma_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,66$ gesetzt):

$$K_S = \frac{0,74 \cdot 10^{-14} \cdot 0,9773 \cdot 0,66 \cdot 5}{(0,0227)^2 \cdot 0,80} = 5,8 \cdot 10^{-11}.$$

Schließlich sei noch erwähnt, daß bei Schlüssen, die man etwa aus dem Leitvermögen verdünnter Lösungen auf die Konzentration bestimmter darin enthaltener Ionenarten zieht (siehe die weiter unten zu besprechende Messung der Löslichkeit schwerlöslicher Stoffe aus der Leitfähigkeit), auf die mögliche Hydrolyse Rücksicht nehmen muß; andernfalls können grobe Irrtümer unterlaufen.

457. Fortsetzung. Die Indikatoren. Unter „Indikatoren“ schlechthin versteht man die Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie, d. h. diejenigen Substanzen, deren man sich zur Erkennung des Endes der Reaktion bei der gegenseitigen Titration von Säuren und Basen bedient. Es sind durchweg organische Farbstoffe, die in saurer und in alkalischer Lösung verschiedene Farbe zeigen (wobei auch „Weiß“ [Farblos] als Farbe gerechnet sei). Sie machen also beim Übergange von saurer zu basischer Reaktion (oder umgekehrt) einen „Farbumschlag“ durch. Dieser muß bei einem brauchbaren Indikator praktisch momentan erfolgen, also nicht nach Art einer Zeitreaktion, die der Änderung der „acidimetrischen Reaktion“ (abhängig von der H-Konzentration) nachhinkt; er muß ferner genügend auffällig sein.

Die erste befriedigende Erklärung für die Wirkungsweise der Indikatoren hat W. OSTWALD⁹⁹⁸ auf der Grundlage der Ionentheorie gegeben. Er stützt sich auf die Beobachtung, daß sich die Farbe der Indikatoren in offenbar gesetzmäßiger Weise mit der acidimetrischen Reaktion der Lösung verschiebt, also in Wahrheit keinen unvermittelten Umschlag, sondern eine (der Farbqualität nach) allmähliche Wandlung erfährt — wobei die Einstellung auf den der jeweiligen acidimetrischen Reaktion entsprechenden Farbton freilich praktisch momentan erfolgt —; demgemäß faßt er alle Indikatoren selbst als Säuren oder Basen auf, und zwar als solche, die in ungespaltener Form und als Ion verschiedene Farbe besitzen. Der Umschlag der Indikatoren beruht danach auf ihrem Übergange aus dem ungespaltenen Zustande in den Ionenzustand (oder umgekehrt), d. h. auf der Bildung oder Zersetzung von Indikatorsalzen, und der Farbton eines Indikators ist das Resultat einer Gleichgewichtseinstellung, bei der auch die Ionen H' und OH' als Gleichgewichtsteilnehmer auftreten. Man kann dann die bei der wechselseitigen Titration von Säuren und Basen zu beobachtenden Farberscheinungen als den Ausdruck der Verteilung der Base zwischen der zu titrierenden Säure und der Indikatorsäure (falls der Indikator saure Eigenschaften besitzt) oder der Säure zwischen der zugefügten Base und der Indikatorbase (falls der Indikator Basennatur hat) auffassen. Aus dieser Anschauung ergibt sich die Bewertung der Stärke von Indikatoren als Elektrolyte auf Grund der Erscheinungen, die bei der Titration

⁹⁹⁸ Siehe die „Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“ (2. A.), S. 116.

verschiedener Säuren und Basen in ihrer Gegenwart zu beobachten sind. Es ist einleuchtend, daß brauchbare Indikatoren weder starke Säuren noch starke Basen sein dürfen, weil sie sonst nicht durch einen minimalen Überschuß des Titriermittels praktisch völlig aus ihren Salzen verdrängt bzw. erst dadurch in den Ionenzustand übergeführt werden könnten, wie es doch die maßanalytische Praxis von einem guten Indikator verlangt. Andererseits kann man mit Rücksicht auf die Hydrolyse der Indikatorsalze keine scharfen Umschläge erwarten, wenn das Titriermittel, dessen Überschuß den Indikator in Salz verwandeln soll, ein zu schwacher Elektrolyt ist. Demnach wird z. B. Ammoniak als Titriermittel in Gegenwart des sehr schwach sauren Indikators Phenolphthalein ungeeignet sein, und analog eine schwache Säure, wie Essigsäure, zur Titration in Gegenwart eines sehr schwach basischen Indikators (Methylorange oder Dimethylaminoazobenzol). Die Erfahrungen der maßanalytischen Praxis stehen mit diesen Folgerungen aus der Iontheorie in bester Übereinstimmung, was in der Weise nachgewiesen wurde, daß die Affinitätskonstanten verschiedener saurer und basischer Indikatoren nach einer der üblichen Methoden gemessen wurden.

Es sei an dieser Stelle eine besonders geschickt gewählte Methode⁹⁹⁹ für die Affinitätsmessung an Indikatoren erwähnt, die auf der aus dem Massenwirkungsgesetze fließenden Folgerung beruht, daß im Aus-

$$\frac{[H^+] \cdot [A']}{[HA]} = K$$

$[H^+] = K$ werden muß, wenn $[A'] = [HA]$ ist, d. h. der Elektrolyt zur Hälfte ionisiert ist. Auf dieser Grundlage ist die Affinitätskonstante einer Reihe von Indikatoren durch $[H^+]$ -Messung bestimmt worden. Es wurde dabei Gleichheit von $[A']$ und $[HA]$ angenommen, wenn sich der Indikator nach dem Ergebnis der colorimetrischen Untersuchung als zur Hälfte verfärbt erwies. Es ist leicht einzusehen, daß dieses Verfahren in erster Linie dann exakt sein muß, wenn man tatsächlich Ion und ungespaltenen Stoff als der Farbe nach streng geschieden ansehen darf. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die so gewonnenen Ergebnisse von den auf anderem Wege erhaltenen zum Teil erheblich abweichen. Die Ursache ist wohl nur in methodischen Fehlerquellen¹⁰⁰⁰ zu suchen (s. weiter unten).

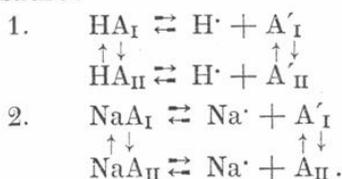
W. OSTWALD führte die genannte Annahme der Farbverschiedenheit oder „Heterochromie“ von Ion und ungespaltenem Stoff ein auf Grund der Ergebnisse, welche die Untersuchung zahlreicher Säuren, Basen und Salze auf ihren Ionisations- und Farbzustand geliefert hatte. Er dachte dabei offenbar an eine besondere optische Wirkung des spezifischen Ionenzustandes, also der elektrischen Beladung. Nun haben aber neuere Versuche¹⁰⁰⁰, insbesondere von A. HANTZSCH und seinen Mitarbeitern, den Nachweis erbracht, daß eine erhebliche Farbänderung, wie sie doch bei den Indikatoren vorliegt, immer an eine Änderung der Konstitution (im weitesten Sinne) gebunden ist, mit der Ionisation an sich

⁹⁹⁹ Methode von FRIEDENTHAL-SALM, siehe E. SALM, Z. f. physik. Chem. 57, 488 (1906).

¹⁰⁰⁰ Vgl. A. THIEL, Der Stand der Indikatorenfrage (Enke, Stuttgart, 1911), wo auch alle sonstigen Einzelheiten über das Wesen der Indikatorenwirkung nebst der einschlägigen Literatur zu finden sind.

also nichts zu tun hat. Damit hat die zuerst von J. STIEGLITZ¹⁰⁰¹ verfochtene Auffassung vom Wesen der Farbumschläge der Indikatoren, welche die Änderung der Farbe als durch chemische Prozesse bedingt ansieht, ihre volle Bestätigung gefunden. Auf Einzelheiten dieses Nachweises kann hier nicht eingegangen werden; es sei vielmehr auf die oben zitierte Monographie (Fußnote 1000) verwiesen.

Die Sachlage ist also nunmehr folgende. Wenn Ion und ungespaltenener Stoff heterochrom sind, so ist das ein Beweis für die Verschiedenheit ihrer Konstitution. Das würde aber die Geltung der Folgerungen aus der OSTWALD'schen Indikatoretheorie nicht beeinträchtigen, falls man annehmen darf, daß sich die Heterochromie und der Ionisationszustand praktisch völlig decken. Man muß sich allerdings darüber klar sein, daß bei derartigen reversiblen Umwandlungen zweier heterochromer Formen jedes beliebige Derivat, das die farbbedingende Atomgruppierung enthält, zu der betreffenden Farbreihe gehören muß, daß sich mithin z. B. Säure, Anion und ungespaltenes Alkalisalz sowohl von der einen als auch von der andern der beiden heterochromen Reihen ableiten können. Wenn wir die Verbindungen dieser beiden Reihen durch die Indizes I und II unterscheiden, haben wir also z. B. im Falle einer Indikatorsäure:

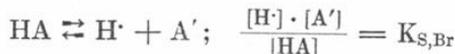


Wie in dem vorstehenden Schema angedeutet, besteht bei HA, NaA und A' ein „Chromotropiegleichgewicht“ (Gleichgewicht der heterochromen analogen Derivate) zwischen den von der Reihe I und den von der Reihe II abgeleiteten „Chromoisomeren“. Führt man für die Chromotropiegleichgewichte die Konstanten $K_{C,S}$, $K_{C,N}$ und $K_{C,J}$, für das Gleichgewicht von Säure und Salz die Konstanten K_{S_I} , $K_{S_{II}}$, K_{N_I} und $K_{N_{II}}$ ein im Sinne der Gleichungen

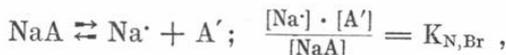
$$\begin{array}{l}
 \text{I.} \quad \frac{[\text{H} \cdot] \cdot [\text{A}'_I]}{[\text{HA}_I]} = K_{S_I}; \\
 \text{II.} \quad \frac{[\text{H} \cdot] \cdot [\text{A}'_{II}]}{[\text{HA}_{II}]} = K_{S_{II}}; \\
 \text{III.} \quad \frac{[\text{Na} \cdot] \cdot [\text{A}'_I]}{[\text{NaA}_I]} = K_{N_I}; \\
 \text{IV.} \quad \frac{[\text{Na} \cdot] \cdot [\text{A}'_{II}]}{[\text{NaA}_{II}]} = K_{N_{II}}; \\
 \text{V.} \quad \frac{[\text{HA}_{II}]}{[\text{HA}_I]} = K_{C,S}; \\
 \text{VI.} \quad \frac{[\text{NaA}_{II}]}{[\text{NaA}_I]} = K_{C,N}; \\
 \text{VII.} \quad \frac{[\text{A}'_{II}]}{[\text{A}'_I]} = K_{C,J} \quad ,
 \end{array}$$

¹⁰⁰¹ J. Amer. Chem. Soc. 25, 1112 (1903).

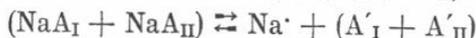
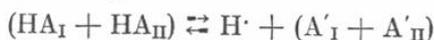
so findet man, falls man $HA = HA_I + HA_{II}$, $NaA = NaA_I + NaA_{II}$ und $A' = A'_I + A'_{II}$ setzt, folgendes. An die Stelle des Ausdruckes für das „Brutto“-Gleichgewicht der Ionisation von Säure und Salz, nämlich



und



treten nunmehr die Beziehungen



und die Gleichungen

$$VIII. \quad \frac{[H] \cdot [A'_I + A'_{II}]}{[H(A_I + A_{II})]} = K_{S,Br}$$

$$IX. \quad \frac{[Na \cdot] \cdot [A'_I + A'_{II}]}{[Na(A_I + A_{II})]} = K_{N,Br}.$$

Diese liefern unter Berücksichtigung der Gleichungen V bis VII:

$$X. \quad \frac{[H] \cdot ([A'_I] + K_{C,J} \cdot [A'_I])}{[HA_I] + K_{C,S} \cdot [HA_I]} = K_{S,Br};$$

$$XI. \quad \frac{[Na \cdot] \cdot ([A'_I] + K_{C,J} \cdot [A'_I])}{[NaA_I] + K_{C,N} \cdot [NaA_I]} = K_{N,Br}$$

oder, etwas umgeformt:

$$X^a. \quad \frac{[H] \cdot [A'_I] \cdot (1 + K_{C,J})}{[HA_I] \cdot (1 + K_{C,S})} = K_{S,Br}$$

$$XI^a. \quad \frac{[Na \cdot] \cdot [A'_I] \cdot (1 + K_{C,J})}{[NaA_I] \cdot (1 + K_{C,N})} = K_{N,Br}.$$

Wir können statt dessen auch unter Benutzung der Gleichungen I und III schreiben:

$$XII. \quad K_{S_I} \cdot \frac{1 + K_{C,J}}{1 + K_{C,S}} = K_{S,Br}$$

$$XIII. \quad K_{N_I} \cdot \frac{1 + K_{C,J}}{1 + K_{C,N}} = K_{N,Br}.$$

Machen wir nun im Sinne der OSTWALD'schen Theorie die Annahme, daß sich das Ion praktisch nur von der Form II, die ungespaltene Säure ebenso nur von der Form I ableitet, so muß gelten:

$$XIV. \quad \frac{[H] \cdot [A'_{II}]}{[HA_I]} = K'_S,$$

oder wegen der durch die Gleichungen VII und V ausgedrückten Beziehungen und unter Berücksichtigung von Gleichung X^a:

$$XV. \quad K'_S = K_{S,Br} \cdot \frac{K_{C,J}}{1 + K_{C,J}} \cdot (1 + K_{C,S}).$$

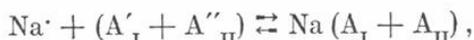
Das bedeutet, daß im Sinne der soeben eingeführten Annahme

$$\text{XVI. } K'_S = K_{S,Br}$$

wird, d. h. die Affinitätskonstante des Indikators nach der OSTWALD'schen Theorie gleich der in gewöhnlicher Weise gemessenen „Brutto“-Affinitätskonstante ist, wenn wir $\frac{K_{C,J}}{1 + K_{C,J}} \cdot (1 + K_{C,S}) = 1$ oder $K_{C,S} = 0$ und $K_{C,J} = \infty$ setzen können. Letzteres würde den Sinn haben, daß $\frac{[HA_{II}]}{[HA_I]} = 0$ (Gleichung V) und $\frac{[A'_I]}{[A''_{II}]} = 0$ (Gleichung VII) ist, d. h., daß sich, wie soeben vorausgesetzt wurde (Gleichung XIV), HA nur von der Reihe I und A' nur von der Reihe II ableitet.

Das Massenwirkungsgesetz gestattet freilich nicht, daß diese Voraussetzung für die Geltung der OSTWALD'schen Annahme jemals streng erfüllt sei. Eine genügende Annäherung würde aber immerhin dadurch erreicht werden, daß $K_{C,S}$ einen sehr kleinen und $K_{C,J}$ einen sehr großen Wert annimmt, und auf solche Fälle läßt sich mithin die OSTWALD'sche Anschauung ohne weiteres anwenden.

Bei der Titration befinden sich nun die Indikatoren gleichzeitig in Gegenwart ihrer Salze, weil ja das Massenwirkungsgesetz auch die Erfüllung der entsprechenden Spaltungsgleichungen, z. B. derjenigen für den Prozeß



verlangt. Es spielt mithin auch das Chromotropiegewicht des Indikatorsalzes hier eine Rolle, und man muß wissen, wie man sich zu dieser Frage zu stellen hat. In der Praxis ist freilich ihre Bedeutung nicht besonders groß, weil man in genügend verdünnten Lösungen, wie sie doch hier stets vorliegen, in der Regel praktisch völlige Ionenspaltung der Neutralsalze annehmen darf. Gelegentlich aber wird diese Frage doch aktuell, z. B. in nicht rein wässrigen, etwa stark alkoholhaltigen Lösungen, in denen auch die Neutralsalze nicht mehr als völlig gespalten gelten können. In solchen Fällen ist denn auch in konsequenter Anwendung des OSTWALD'schen Grundgedankens angenommen worden, daß der ungespaltene Teil die Farbe der ungespaltenen Säure (bzw. Base) besitze. Diese Vorstellung ist nach den Ergebnissen der obengenannten Untersuchungen, die zu der „chemischen“ (oder „Chromophor“-) Theorie des Indikatorenumschlags geführt haben, unhaltbar. Man muß vielmehr annehmen, daß sich die ungespaltenen Alkalisalze einer Indikatorsäure ebenfalls praktisch nur von der einen Farbreihe ableiten, wenn das auf die Anionen praktisch zutrifft. Ja, es ist sogar wahrscheinlich, daß bei ihnen das Chromotropiegleichgewicht noch vollständiger in dem gleichen Sinne verschoben ist, wie bei den Anionen, d. h. die Konstante $K_{C,N}$ der Gleichung VI noch größer ist als $K_{C,J}$ in der Gleichung VII.

Wenn nun auch freilich in der Konstante des Bruttogleichgewichtes, $K_{S,Br}$, außer der Affinitätskonstante $K_{S,I}$ der Säure aus der Farbreihe I noch die beiden Konstanten $K_{C,J}$ und $K_{C,S}$ der Chromotropiegleichgewichte stecken, mithin auch die nach OSTWALD angenommene Konstante (Gleichung XVI) diese drei Größen enthält, so kann man gleichwohl bei günstiger Lage der Chromotropiegleichgewichte die Indikatoren als Säuren (oder völlig analog als Basen) betrachten, deren Ionenspaltung im Sinne der Gleichung XIV verläuft. Es gilt dann

$$K'_s = K_{s,Br} \cdot \frac{K_{C,J}}{1 + K_{C,J}} \cdot (1 + K_{C,s}) = \frac{K_{s,Br}}{\begin{matrix} (K_{C,J} = \infty) \\ (K_{C,s} = 0) \end{matrix}},$$

d. h. es fällt das Farbgleichgewicht im Sinne der OSTWALD'schen Auffassung mit dem anderweitig (z. B. aus dem Leitvermögen) ermittelten Ionengleichgewichte zusammen.

Nun fehlt es, wie oben schon erwähnt, nicht an Hinweisen darauf, daß K'_s und $K_{s,Br}$ keinesweg bei allen Indikatoren praktisch identisch sein müssen. Gerade bei der wichtigen Klasse der Phthaleine scheinen z. B., auch nach neueren Ergebnissen¹⁰⁰², zum Teil recht beträchtliche Differenzen zwischen beiden Werten vorzuliegen, davon herrührend, daß sich auch die Form I in merklichem Umfange an der Bildung der Ionen (A'_I neben A'_{II}) beteiligt. Das kann für die praktische Brauchbarkeit eines Indikators eine gewisse Bedeutung haben.

Dagegen spielt die Frage, ob sich bei einem binären Indikator Ionengleichgewicht und Farbgleichgewicht praktisch decken oder nicht, keine Rolle hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Stärke und Umschlagsstufe, wie ihn die OSTWALD'sche Theorie verlangt. Es ist vielmehr gleichgültig, ob man die Stärke einer Indikatorsäure oder -base auf colorimetrischem oder auf irgendeinem anderen Wege bestimmt, falls man nur, wie es in der Praxis stets geschieht, durch geeignete Maßnahmen den Zustand einerseits völliger und andererseits völlig fehlender Ionisation (bzw. Salzbildung) mit genügender Annäherung trifft und auf diese Grenzzustände die Auswertung der Zwischenfarben gründet. Ob in den Grenzzuständen reine Farben (wie bei der Deckung von Ionen- und Farbgleichgewichten) oder ebenfalls Mischfarben (wie bei unvollkommener Deckung) herrschen, ist für die Messung der Affinitätskonstanten belanglos. Mithin müßte die H^+ -Konzentration, bei der die mögliche Farbänderung gerade zur Hälfte eingetreten ist ($[H^+]$ der „Halbwert-Stufe“), unter allen Umständen mit der Affinitätskonstante, wie oben abgeleitet, identisch sein, und man sollte erwarten, daß das Verhalten der Indikatoren in der Tat entsprechend der OSTWALD'schen Theorie eindeutig durch ihre irgendwie gemessene Stärke bestimmt sei.

Jedoch sind keineswegs alle Indikatoren binäre Elektrolyte, wie bei der obigen Rechnung angenommen, vielmehr viele davon mehrzählige oder amphotere Elektrolyte, bei denen die Rechnung also unsicher oder sehr umständlich werden würde, falls man sie auf die Affinitätskonstante gründen wollte.

Solange über die Lage der maßgebenden Ionengleichgewichte nur wenig Sicheres bekannt ist, erscheint es somit zweckmäßig, die Beurteilung des Verwendungsgebietes eines Indikators in quantitativer Hinsicht nicht auf Messungen seiner Stärke als Säure oder Base zu gründen, sondern vorläufig ausschließlich die empirisch festgestellten Beziehungen zwischen dem Farbton einer gegebenen Indikatorlösung und der acidimetrischen Reaktion dieser Lösung zu benutzen.

Aus den vorstehend genannten Beziehungen lassen sich nun diejenigen Eigenschaften der Indikatoren ableiten, die man ihre Empfindlichkeit und ihren Umschlagscharakter nennen kann. Sie äußern sich folgendermaßen.

¹⁰⁰² A. THIEL, Sitzungsber. d. Med.-Nat. Ges. zu Münster 1913 (Sitzung vom 19. Juli).

Wenn eine Flüssigkeit aus dem Zustande der sauren Reaktion in den der alkalischen übergeht, wie das z. B. im Verlaufe der Titration einer Säure mit einer Base eintritt, schlägt ein zugesetzter Indikator um. Diejenige H^+ -Konzentration, bei der das erfolgt, kann nun als Maß der Empfindlichkeit des Indikators (sc. gegen H^+) angesehen werden. So ergibt sich die Säurestufe des Umschlags als wichtigste Konstante eines Indikators, und wir wollen ihre Lage innerhalb der Skala der Säurestufen das Umschlagsniveau eines Indikators nennen. Sein Wert (in Säurestufen gemessen) hängt aufs engste zusammen mit der Stärke des Indikators als Säure oder Base, wie oben für den Fall des binären Spaltungsschemas angegeben. Liegt das Umschlagsniveau hoch (hohe H^+ -Stufe, Stufe mit kleiner Nummer), also z. B. bei Stufe 4 ($[H^+] = 10^{-4} n$), so bedeutet das, daß der Indikator, wenn er Säurecharakter hat, ein relativ starker Elektrolyt ist; das ergibt sich leicht aus der oben (S. 1016) erwähnten Beziehung zwischen der Affinitätskonstante und der Halbwertstufe, d. h. dem negativen Zehnerpotenz-Exponenten desjenigen Wertes von $[H^+]$, welcher der Verfärbung zur Hälfte (d. h. eben der „Übergangsfarbe“ im engsten Sinne) entspricht. Ist der Indikator eine Base, so ist seine Affinitätskonstante unter diesen Bedingungen natürlich identisch mit $[OH'] = \frac{K_W}{[H^+]}$, d. h. um so kleiner, je höher das Umschlagsniveau liegt.

Man kann also sagen, daß die Stärke einer Indikatorsäure, falls man Verfärbung zur Hälfte als Umschlagszustand ansieht, gleich dem Zahlenwerte der H^+ -Konzentration der Umschlagsstufe, die Stärke einer Indikatorbase diesem Werte umgekehrt proportional oder gleich dem Zahlenwerte der OH' -Konzentration der Umschlagsstufe ist. Nun sieht man als Umschlagsfärbung zwar nicht immer gerade die Mittelfarbe (50% Verfärbung) an, sondern nimmt dafür vielfach den ersten erkennbaren Farbunterschied gegenüber einem nach den Bedürfnissen der Praxis gewählten Ausgangston; aber man kann trotzdem im allgemeinen die Stärke der Indikatorsäuren um so größer und die Stärke der Indikatorbasen um so kleiner schätzen, je höher (bei einer je höheren Säurestufe) das Umschlagsniveau liegt.

In der umstehenden Tabelle ist für eine Reihe gebräuchlicherer Indikatoren die ungefähre Lage des Umschlagsniveaus durch einen Doppelpfeil eingezeichnet, wobei sich gleichzeitig zeigt, in welcher Weise der Farbton überhaupt von der Säurestufe abhängt.

Der Umschlagscharakter prägt sich in der Breite des Stufenintervalls aus, in dem sich die Farbänderung vollzieht (Umschlagsintervall). Daß hier beträchtliche Verschiedenheiten vorkommen, lehrt der Vergleich des Azolithmins (Umschlagsbreite etwa vier ganze Säurestufen) mit dem Thymolphthalein (Umschlagsbreite nur etwa eine ganze Säurestufe). Man bezeichnet zweckmäßig einen Umschlagscharakter der Art, wie im ersteren Falle, als flach, -einen solchen der letzteren Art als steil (oder jäh). Es ist klar, daß bei einem Indikator eine um so geringere Veränderung der Säurestufe für eine wahrnehmbare Farbänderung erforderlich sein wird, je steiler sein Umschlagscharakter ist.

Wären alle Indikatoren binäre Elektrolyte, so müßte das Umschlagsintervall stets die gleiche Breite haben, falls man dieses Intervall durch bestimmte Bruchteile (z. B. 1% und 99%) der möglichen Farbänderung begrenzt. Einfarbigkeit und Zweifarbigkeit sind hierfür ohne

Abhängigkeit der Farbe einiger Indikatoren von der Säurestufe.
(↑↑ = Lage des Umschlagsniveaus.)

Indikator	Säurestufen												
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Dimethylaminoazobenzol	himbeerrot	fleischfarben ↑	goldgelb ↑	goldgelb	→	goldgelb							
Methylorange	rosearot	orange rot	orange ↑	gelb	gelb	→	gelb						
Kongorot	blau	blau	violett ↑	scharlachrot ↑	scharlachrot	→	scharlachrot						
Cochinille	gelb	gelb	gelb	bräunlich rosa ↑	lila ↑	lila	→	lila					
p-Nitrophenol	farblos	farblos	farblos	farblos	hellgrünlich ↑	grüngelb	grüngelb	→	grüngelb				
Rosolsäure	gelb	hellbräunlich	hellbräunlich	hellbräunlich	hellbräunlich ↑	rosa	rot	rot	→	rot			
Methylrot	rosearot	rosearot	rosearot	rosa, Stich orange	gelborange ↑	gelb	gelb	→	gelb				
Cyanin		farblos	←	farblos	farblos ↑	Spur hell- blau ↑	violettblau	violettblau	→	violettblau			
Azolithamin (Lackmus)		gelbl. rosa	←	gelbl. rosa	rosa, Stich violett ↑	blauviolett ↑	blau	blau	→	blau			
α-Naphtholphthalein		hellrosa, fast farblos	←	hellrosa, fast farblos	hellrosa	rosa, St. gelblich ↑	himmel- blau ↑	indigoblau	→	indigoblau			
Phenolphthalein				farblos	←	farblos	farblos ↑	rosa ↑	rot	rot	→	rot	
Thymolphthalein						farblos	←	farblos	farblos ↑	blau ↑	blau		
Poiriers Blau						cyanblau	←	cyanblau	cyanblau	blau ↑	Violett, dann rosa ↑	flüschrot	
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	

Die Indikatoren sind nach sinkendem Umschlagsniveau geordnet.

Bedeutung; ebensowenig wäre der Umstand hinderlich, daß sich etwa Ionengleichgewicht und Farbgleichgewicht nicht decken.

Empfindlichkeit und Umschlagscharakter bestimmen aber noch nicht allein das Wesen der Erscheinungen, die bei der praktischen Ausführung einer Titration zu beobachten sind. Es kommt vielmehr vor allen Dingen auch noch auf die Eigenschaften der Säuren und Basen an, die dabei in Reaktion treten. Wir wollen bei dieser wichtigen Frage ein wenig verweilen.

Die Titration dient bekanntlich der quantitativen Bestimmung einer Säure oder Base unbekannter Menge mit Hilfe eines Titriermittels bekannten Gehaltes. Hierzu ist erforderlich, daß das durch den Indikatorumschlag angezeigte Ende der Titration eine stöchiometrische Bedeutung besitzt. Nehmen wir den Fall einer Titration starker Basen mit starken Säuren, so wird gerade neutrale Reaktion (Säurestufe 7) herrschen, wenn das zugesetzte Titriermittel der zu bestimmenden Substanz äquivalent ist. Den maßanalytischen Bestimmungsmethoden liegt nun gemeinhin die Annahme zugrunde, daß beim Umschlage stets diese Äquivalenz erfüllt sei, und die üblichen Methoden sind in der Weise ausgearbeitet worden, daß diese Annahme mit genügender Genauigkeit zutrifft. Andererseits bedingt die Hydrolyse der Salze schwacher Säuren oder Basen, daß bei der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base (als Titriermittel wählt man in der Regel starke Elektrolyte) im Falle der Äquivalenz bereits alkalische Reaktion, und bei der Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure im gleichen Falle bereits saure Reaktion herrscht. Bei Äquivalenz von Analysesubstanz und Titriermittel kann die acidimetrische Reaktion also sehr verschieden ausfallen. In welcher Weise man diesem Umstande durch Wahl eines geeigneten Indikators am besten Rechnung trägt, kann man aus der OSTWALD'schen Theorie der Indikatorenwirkung befriedigend ableiten. Anschaulicher und einfacher scheint mir aber die graphische Methode der Indikatorenauswahl, die gleichzeitig in bequemster Weise die etwaigen Titrationsfehler abzulesen gestattet. Ihre Grundlage ist die folgende.

Man berechnet, in welcher Weise sich die Säurestufe der zu titrierenden Lösung ändert, wenn man bestimmte Mengen des Titriermittels zufügt. Bei starken Säuren und Basen braucht man dabei nur die Gesamtkonzentration des Überschusses und den Spaltungsgrad zu berücksichtigen; bei schwachen Säuren oder Basen ergibt sich die Wirkung des Titriermittel-Zusatzes nach dem Massenwirkungsgesetze, angewandt auf das System Säure (bzw. Base) + Neutralsalz.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung von Säurestufen, die in der angedeuteten Weise für verschiedene Phasen der Titration verschieden starker Säuren und Basen berechnet worden sind.

Es sind dabei berücksichtigt von Säuren: Salzsäure, Essigsäure ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$) und Phenol ($K = 1,3 \cdot 10^{-10}$) und von Basen: Natriumhydroxyd, Ammoniumhydroxyd (Stärke wie bei Essigsäure) und p-Chloranilin (Stärke wie bei Phenol). Die Säuren mögen mit Natronlauge, die Basen mit Salzsäure titriert werden. Die Säurestufen werden in beiden Fällen noch über den Äquivalenzpunkt hinaus verfolgt. Über die angenommene Verdünnung gibt die Tabelle Auskunft; sie ist so gewählt, daß der Zusatz der Titriermittellösung keine merkliche Änderung der Gesamtverdünnung bewirkt.

Abhängigkeit der Säurestufe vom Stande der Titration einiger Säuren mit n-Natronlauge und einiger Basen mit n-Salzsäure.
Gesamtvolum = 1000 ccm, enthaltend je 5 Millimole der (einwertigen) Säure oder Base.
Temperatur 25°.

Zugesetzte Menge Titriermittel ccm	Säurestufe					
	Salz- säure	Essig- säure	Phenol	Natrium- hydroxyd	Ammoniak	p-Chlor- anilin
0,00	2,30	3,54	6,10	11,70	10,46	7,90
0,10	—	—	8,20	—	—	5,80
0,25	—	—	8,61	—	—	5,39
0,50	—	—	8,93	—	—	5,07
1,00	2,40	4,18	9,28	11,60	9,82	4,72
2,00	2,52	4,58	9,71	11,48	9,42	4,29
3,00	2,70	4,92	10,06	11,30	9,08	3,94
4,00	3,00	5,36	10,36	11,00	8,64	3,64
4,50	3,30	5,70	10,56	10,70	8,30	3,44
4,75	3,60	6,02	10,68	10,40	7,98	3,32
4,90	4,00	6,52	—	10,00	7,48	—
Äqui- valenz 5,00	7,00	8,22*	10,76	7,00	5,78	3,24
5,10	10,00	10,00	—	4,00	4,00	—
5,25	10,40	10,40	—	3,60	3,60	—
5,50	10,70	10,70	10,95	3,30	3,30	3,05
6,00	11,00	11,00	11,11	3,00	3,00	2,89
7,00	11,30	11,30	11,34	2,70	2,70	2,66
8,00	11,48	11,48	11,49	2,52	2,52	2,51
9,00	11,60	11,60	11,60	2,40	2,40	2,40
10,00	11,70	11,70	11,70	2,30	2,30	2,30

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, daß bei Äquivalenz von titriertem Stoff und Titriermittel nur im Falle der Salzsäure und des Natriumhydroxyds Neutralität herrscht; bei der Essigsäure haben wir deutlich alkalische, beim Ammoniak deutlich saure Reaktion, und beim Phenol wie beim p-Chloranilin sind die Abweichungen von der Neutralität noch um vieles größer.

Am anschaulichsten werden diese Verhältnisse aber bei graphischer Darstellung. Wir tragen die Werte der Tabelle in ein Koordinatensystem ein, indem wir die Säurestufen als Ordinaten, die ccm Titriermittel als Abszissen wählen und erhalten dann die „Titrationskurven“ unserer Säuren und Basen. Diese sind in den Figuren 168 und 169 wiedergegeben.

Die Bedeutung der gezeichneten Kurven ist wohl so klar, daß sich eine Diskussion erübrigt.

Die Figuren enthalten auch die Umschlagsniveaus der gebräuchlichsten Indikatoren, des Phenolphthaleins und des Methylorange. Das des ersteren liegt bei Stufe 8, das des letzteren bei Stufe 4.

Wir erkennen auf den ersten Blick, daß Phenolphthalein bei der Titration von Ammoniak mit Salzsäure erheblich zu früh umschlägt, desgleichen — und zwar in noch höherem Grade — Methylorange bei der Titration des p-Chloranilins oder gar bei derjenigen der Essigsäure.

Andererseits gibt die Titration des Ammoniaks unter Verwendung von Methylorange das gleiche Resultat wie die des Natriumhydroxyds (etwas zu großen Säureverbrauch), und die Titration der Essigsäure fast genau

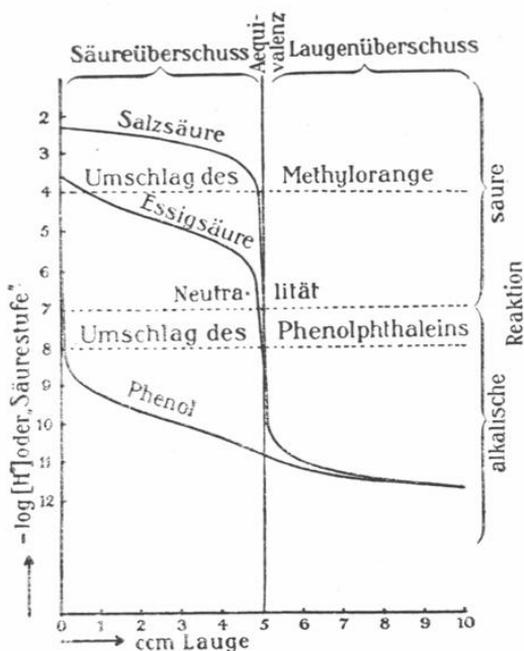


Fig. 168.

Titrationen verschiedener Säuren in ihrer Beziehung zum Umschlagsniveau von Indikatoren.

(5 Milligrammäquivalente jeder Säure in 1000 ccm Lösung, mit n-Natronlauge titriert; 25°.)

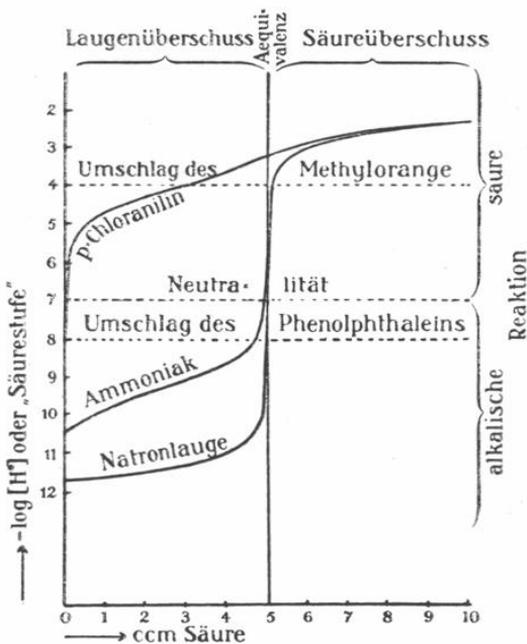


Fig. 169.

Titrationen verschiedener Basen in ihrer Beziehung zum Umschlagsniveau von Indikatoren.

(5 Milligrammäquivalente jeder Base in 1000 ccm Lösung, mit n-Salzsäure titriert; 25°.)

das gleiche wie die der Salzsäure, wenn beide in Gegenwart von Phenolphthalein titriert werden. Ferner zeigt sich, daß Phenol mit Methylorange als Indikator überhaupt nicht titriert werden kann, mit Phenolphthalein aber schon nach Zusatz weniger Tropfen Lauge den Umschlag gibt. Diese Folgerungen decken sich völlig mit den Erfahrungen der Praxis, nach denen

1. bei der Titration starker Säure mit starker Base (und umgekehrt) in Gegenwart von Phenolphthalein die richtigsten Ergebnisse erzielt werden, während bei Anwendung von Methylorange etwas zu wenig Lauge bzw. etwas zu viel Säure verbraucht wird;
2. starke und mäßig schwache Säuren (Essigsäure!) mit Phenolphthalein als Indikator durch Alkalilauge mit praktisch gleichem Ergebnis titriert werden können, während die Titration von starken und mäßig schwachen Basen durch starke Säure die Anwendung von Methylorange verlangt, wenn übereinstimmende Resultate gewonnen werden sollen.

Die Figuren gestatten aber auch noch, die Notwendigkeit einer weiteren Beobachtung einzusehen, die in der Praxis gemacht wird, nämlich die, daß

3. der Farbumschlag beim Zusatz von Natronlauge zu schwachen Säuren verwaschen (unscharf) wird, d. h. sich über ein größeres Titrationsintervall hinzieht, wenn man Methylorange anwendet, und daß eine ähnliche Erscheinung (aber in geringerem Maße) zu erkennen ist, wenn man schwache Basen mit Salzsäure unter Verwendung von Phenolphthalein zu titrieren versucht.

Diese Tatsache findet eine einfache Erklärung durch die schwache Neigung der Titrationskurven schwacher Säuren (vgl. Essigsäure) an der Stelle, an der sie das Methylorangeniveau schneiden, und die gleichfalls noch zu geringe Steilheit der Titrationskurve schwacher Basen (vgl. Ammoniak) beim Schnitt mit dem Phenolphthaleinniveau.

So ist denn die von OSTWALD ausgesprochene, durch die Erfahrung bestätigte Regel völlig verständlich, daß man schwache Säuren nur mit einem schwach sauren (oder relativ stark basischen) Indikator (tiefes Umschlagsniveau) und schwache Basen nur mit einem relativ stark sauren (oder schwächer basischen) Indikator (hohes Umschlagsniveau) titrieren kann, in beiden Fällen ein starkes Titriermittel vorausgesetzt.

Unserer graphischen Darstellung können wir aber noch mehr entnehmen. Man kann aus der Figur auch die Titrationsfehler quantitativ ablesen, die in einem gegebenen Falle unter gegebenen Bedingungen auftreten werden, wenn man einen bestimmten Indikator anwendet: man braucht nur die Entfernung zwischen dem Schnittpunkte von Titrationskurve und Umschlagsniveau und der Äquivalenzlinie auszumessen und weiß dann sofort, wie viele Kubikzentimeter des Titriermittels zu viel oder zu wenig verbraucht werden. Erforderlich ist dazu freilich, daß man die Titrationskurve zeichnen kann d. h. die Stärke des zu titrierenden Elektrolyten und des Titriermittels kennt, und daß die Lage des Umschlagsniveaus für den gewählten Indikator bekannt ist.

Es wird nach dem Vorstehenden einleuchten, daß einerseits bei geringer Neigung der Titrationskurve an der Stelle ihres Schnittes mit

dem Umschlagsniveau auch Indikatoren mit steilem Umschlagscharakter einen unscharfen (verwaschenen) Umschlag zeigen müssen, während bei großer Steilheit der Titrationskurve an der maßgebenden Stelle auch flach umschlagende Indikatoren einen scharfen (plötzlichen) Umschlag geben können. So ist denn die Schärfe oder Unschärfe des Umschlages bei der praktischen Ausführung der Titration mehr noch als vom Umschlagscharakter des Indikators abhängig von der Gestalt der Titrationskurve, im wesentlichen mithin bedingt durch die Stärkeverhältnisse der Reagenzien.

Da die Farbe einer Indikatorlösung das Ergebnis einer Gleichgewichtseinstellung ist, kann jeder Indikatorumschlag nur allmählich erfolgen; denn die Gleichgewichtsverschiebung ist als Funktion der $[H^+]$ -Verschiebung, wie diese, stetig. Folglich stellt das Umschlagsniveau nur eine willkürlich festgelegte Stelle innerhalb des ganzen Umschlagsintervalls dar, und seine Lage wird mitbestimmt sein durch physiologische Momente, welche die Fähigkeit des Auges zur Wahrnehmung von Farbverschiedenheiten bzw. Farbstärken und die Identifizierung eines bestimmten Farbtons betreffen. Eine exakte Festlegung gestattet dagegen die quantitative Colorimetrie bzw. die Spektralphotometrie. Für die maßanalytische Praxis ergibt sich mit Rücksicht darauf die Folgerung, daß das Resultat einer Titration auch von der Indikatorkonzentration abhängen wird. Bei „zweifarbigen“ Indikatoren hängen diese Verhältnisse mit der Verschiedenheit der Empfindlichkeit des Auges für verschiedene Spektralgebiete zusammen, bei einfarbigen mit den Beziehungen zwischen Farbtintensität und Indikatorkonzentration. Letzteres ist leicht einzusehen. Jeder Säurestufe entspricht ein bestimmtes Farbgleichgewicht der Indikatorsubstanz, mithin ein bestimmtes Verhältnis der Derivate der Reihen I und II, wie oben erörtert. Bei gleicher $[H^+]$ -Stufe und mithin gleichem Umwandlungsgrade des Indikators, beispielsweise in die farbig gedachte Form II (I als farblos angenommen), wird die Konzentration der farbigen Substanz in der Lösung und damit die Farbstärke der letzteren mit der Gesamtkonzentration des Indikators steigen müssen. So wird denn in derartigen Fällen bei höherer Indikatorkonzentration der Umschlag schon bei einer Säurestufe wahrgenommen werden können, in welcher der Umwandlungsgrad noch entsprechend kleiner ist. Man sieht also, daß auch die Quantität des Indikatorzusatzes von Bedeutung für das Ergebnis einer Titration ist, und die Praxis trägt dem durch Fixierung bestimmter Normen für die Indikatorkonzentration Rechnung. Auch die Konzentration der Reagenzien bei der Titration (bei gleicher Indikatorkonzentration) muß in gewissem Grade Einfluß auf das Ergebnis haben, da die Form der Titrationskurven, wie leicht einzusehen, von der Verdünnung abhängt. Ähnliches gilt für den Einfluß der Temperatur wegen deren Bedeutung für die Stärke der Reagenzien (einschließlich der Indikatoren) und namentlich für diejenige des Wassers (und damit für den Betrag der Hydrolyse).

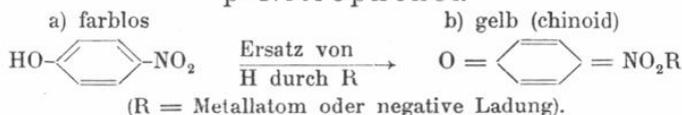
Auf die Wirkung eines Zusatzes fremder Stoffe, wie anderer Lösungsmittel, gewisser Neutralsalze oder Kolloidstoffe, kann hier nicht eingegangen werden; es sei in dieser Hinsicht auf die mehrfach zitierte Monographie verwiesen.

Erwähnung verdient noch die Tatsache, daß man bei zweckmäßiger Indikatorenauswahl, die am besten auf dem Wege der quantitativen Rechnung mit Hilfe der Kenntnis des Umschlagsniveaus erfolgt, auch die

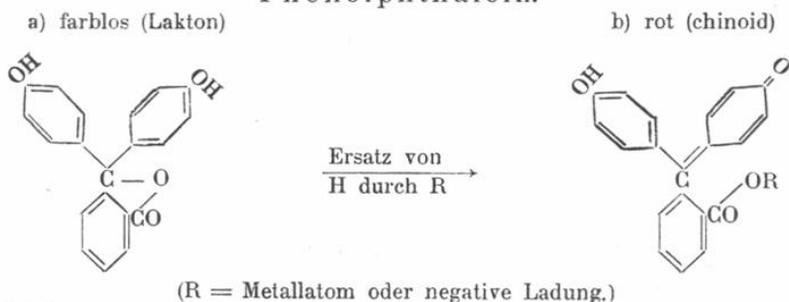
Möglichkeit hat, Säuren (bzw. Basen) verschiedener Stärke maßanalytisch zu trennen.¹⁰⁰³ Auf der gleichen Grundlage beruht die Titration verschiedener Stufen mehrwertiger Säuren oder Basen durch Anwendung verschiedener Indikatoren mit jeweilig geeignetstem Umschlagsniveau. So kann man z. B. die erste Stufe der Phosphorsäure mit Hilfe von Methylorange, die zweite mit Phenolphthalein, die dritte endlich mit Poiriers Blau titrieren (wenigstens annähernd). Im allgemeinen sind aber die Aussichten für die Genauigkeit einer Titration um so ungünstiger, je weiter das Umschlagsniveau von der Stufe 7 entfernt gewählt werden muß, weil die Titrationskurven in der Regel ihr steilstes Stück (soweit die nähere Umgebung des Äquivalenzpunktes in Frage kommt) nicht weit vom Niveau der Stufe 7 haben. Dagegen ließe sich sicherlich noch manches brauchbare Ergebnis erzielen, wenn man an die Stelle der subjektiven Umschlagsbeobachtung die Farbvergleiche unter Verwendung von Standardfärbungen (angefärbten Vergleichs-Säurestufen) setzt. Daß man mit dieser Methode recht gute Resultate erhalten kann, zeigen die Versuche, Affinitätskonstanten durch vergleichende Colorimetrie¹⁰⁰⁴ oder durch coloroskopische Farbvergleiche¹⁰⁰⁵ zu messen. Wir besitzen in der genannten Methode also ein weiteres Verfahren zur Ermittlung von Ionengleichgewichten.

Was endlich die chemische Konstitution der Indikatoren und die chemische Formulierung der die Farbänderung bedingenden Reaktionen angeht, so ist nur bei einem kleinen Teil der in Betracht kommenden Stoffe genügend Sicheres bekannt. Es soll hier auch nicht ausführlich auf diese Dinge eingegangen werden, es möge vielmehr nur kurz erwähnt werden, daß man in den genauer untersuchten Fällen überall mit der Vorstellung auskommt, daß die Entstehung der Farbe bzw. der zweiten Farbe dem Auftreten einer „chinoiden“ Struktur zu verdanken ist. Im Sinne dieser Anschauung kann man z. B. dem p-Nitrophenol, dem Phenolphthalein und dem Dimethylaminoazobenzol in den beiden Derivatereihen die folgenden Formeln zuschreiben.

p-Nitrophenol.



Phenolphthalein.

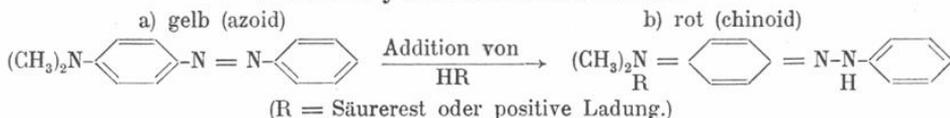


¹⁰⁰³ Näheres bei A. THIEL, Marburger Sitzungsberichte 1912, 91.

¹⁰⁰⁴ V. H. VELEY, Journ. Chem. Soc. 91, 153; 1246 (1907); 93, 652; 2122 (1908).

¹⁰⁰⁵ E. SALM, Z. f. physik. Chem. 63, 83 (1908); FR. AUERBACH und H. PICK, l. c. (Fußnote 993).

Dimethylaminoazobenzol.



Analog dem Dimethylaminoazobenzol würde sich dessen Sulfosäure, das Helianthin, bzw. dessen Natronsalz, das Methylorange, verhalten; nur tritt hier insofern eine Komplikation ein, als wegen der amphoteren Natur dieses Stoffes auch die Bildung eines inneren Salzes bzw. Zwitterions in Frage kommt. Doch scheint auch das Methylorange die Fähigkeit zum Farbumschlag der basischen Funktion der substituierten Aminogruppe zu verdanken, die zur Bildung eines chinoiden Ammoniumderivats Veranlassung gibt; danach würde man diesen Indikator, wie das Dimethylaminoazobenzol, was die eigentliche Indikatorreaktion betrifft, als Base anzusehen haben. Im Gegensatz dazu sind p-Nitrophenol und Phenolphthalein Säuren.

458. Homogene Ionengleichgewichte höherer Ordnung. Wenn noch mehr verschiedene Elektrolyte, als bisher betrachtet, in gemeinsamer Lösung vorhanden sind, werden naturgemäß die Verhältnisse komplizierter. Unter allen Umständen genügt der sich dann ausbildende Gleichgewichtszustand der Bedingung, daß die Spaltungsgleichungen sämtlicher Stoffe, die aus den vorhandenen Ionen durch Kombination gebildet werden können, erfüllt sein müssen. Auf die Besprechung solcher Systeme kann hier verzichtet werden.

459. Einige Folgerungen: die Definition von Säure und Base.

Wir hatten gelegentlich schon den Satz ausgesprochen, daß Säuren Wasserstoffverbindungen sind, die zur Abgabe von H'-Ion, und Basen Hydroxylverbindungen, die zur Bildung von OH'-Ion befähigt sind.

Es entsteht die Frage, wie man die genannte Fähigkeit prüfen, mithin die Säure- oder Basennatur eines Stoffes feststellen kann. Bei stärkeren Säuren oder Basen ist das nicht schwer: man löst sie in Wasser und untersucht, ob die Lösung eine Säurestufe < 7 oder > 7 zeigt. Im ersteren Falle ist die Substanz eine Säure (Reaktion der Lösung: „sauer“), im zweiten Falle eine Base (Reaktion der Lösung: „alkalisch“). Bei sehr schwachen Säuren oder Basen kann dieses Verfahren aber versagen, weil dann schon die Ionenspaltung des Wassers ins Gewicht fällt, so daß reines Wasser mit der sich bildenden Lösung (das Wasser in dieser als ungespaltenes Lösungsmittel angenommen) isohydrisch sein oder sogar das gemeinsame Ion in höherer Konzentration enthalten kann. In derartigen Fällen läßt sich aber die Säurenatur durch Einbringen des Stoffes in eine Lösung starker Base und die Basennatur durch Einbringen in eine Lösung starker Säure nachweisen: im ersten Beispiel muß eine Verminderung der OH'-Konzentration, d. h. eine Erhöhung der Säurestufe, im zweiten eine Abnahme der H'-Konzentration, d. h. eine Erniedrigung der Säurestufe, stattfinden. Man kann darum die Definition von Säure und Base im Hinblick auf die Möglichkeit ihrer praktischen Prüfung auch folgendermaßen fassen:

„Säuren sind Wasserstoffverbindungen, die, einer geeigneten Lösung beigelegt, die Säurestufe erhöhen, Basen Hydroxylverbindungen, die im analogen Falle die Säurestufe erniedrigen“.

Um zu verhindern, daß auch solche Substanzen, die als Fremdstoffe durch ihre Wirkung auf das Ionisationsvermögen des Lösungsmittels die Ionenspaltung allgemein beschränken (Alkohol usw.), unter diese Definition fallen, kann man den Zusatz machen:

„... wobei vorausgesetzt ist, daß die genannten Stoffe nicht etwa schlechthin die Ionenspaltung beliebiger Elektrolyte in demselben Maße verändern, das der Verschiebung der Säurestufe in der Versuchslösung entspricht“.

Daß nunmehr auch das Wasser in seiner Funktion als Säure und Base durch die genannte Definition umfaßt wird, ersieht man aus der Überlegung, daß man als Versuchslösung nur eine geeignete, nicht-wässrige Lösung eines hydrolysierbaren Salzes, die neutral reagiert, zu wählen braucht: beim Zusatz des Wassers erfolgt Hydrolyse, die entweder saure oder alkalische Reaktion ergibt, d. h. die verlangte Änderung der Säurestufe, wenn das Wasser das eine Mal als Säure, das andere Mal als Base wirkt. Nur tritt hier eine Ausnahme insofern ein, als die Säurefunktion, umgekehrt wie sonst, eine Erniedrigung, die Basenfunktion eine Erhöhung der Säurestufe bedingt. Das hat natürlich seinen Grund in der Ausnahmestellung der Ionen des Wassers, das in seiner Eigenschaft als Säure das gleiche Anion (OH') wie die Basen und in seiner Eigenschaft als Base das gleiche Kation (H') wie die Säuren hat.

460. Die Einwirkung von Temperatur und Druck auf homogene Ionengleichgewichte. In welcher Weise eine Änderung der äußeren Bedingungen die Lage von Ionengleichgewichten beeinflusst, läßt sich nach dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichtes (dem allgemeinen Reaktionsgesetz) vorhersehen. Die Ionenspaltung wird durch Temperaturerhöhung dann gefördert werden, wenn sie eine endothermische Reaktion darstellt, d. h. wenn die Ionisationswärme negativ ist (negatives U). Der Wert von U hängt mit der Gleichgewichtskonstante bekanntlich nach der Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{U}{RT^2}$$

zusammen, und wenn K wächst, muß wegen der Beziehung

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma) \cdot v} = K \quad (\text{für die Ionisation binärer Elektrolyte})$$

bei konstanter Verdünnung (v) auch γ größer werden.

Von diesem Zusammenhange zwischen Ionisationskonstante (bzw. Spaltungsgrad) und Temperatur haben wir schon früher gelegentlich Gebrauch gemacht (S. 918, 941).

Nun ergibt sich die Ionisationswärme schwacher Säuren oder Basen bekanntlich aus der Abweichung ihrer Neutralisationswärme vom Normalwerte. Aus ihrem Betrage kann man mithin den Temperaturkoeffizienten der Ionisationskonstante und des Spaltungsgrades berechnen. Das Ergebnis ließe sich ohne weiteres durch Leitfähigkeitsmessungen kontrollieren, wenn nicht das Leitvermögen noch nach einer anderen Gesetz-

mäßigkeit von der Temperatur abhinge. Das Leitvermögen wird ja nicht nur durch die Konzentration der Ionen, sondern auch durch deren Beweglichkeiten bedingt. Diese nehmen aber mit steigender Temperatur ausnahmslos zu. Bei starken Elektrolyten, die schon sehr weitgehend ionisiert sind und darum bei Temperaturänderung keine für den Wert der Leitfähigkeit ins Gewicht fallende Ionisationsänderung erfahren, findet man eine Erhöhung des Leitvermögens um rund 2% seines Eigenwertes pro Grad Temperaturerhöhung (bei Säuren etwas weniger). Nimmt man, was mit großer Annäherung möglich ist, diesen Temperaturkoeffizienten über ein größeres Temperaturintervall hin als konstant an, so läßt sich die Änderung des Leitvermögens mit der Temperatur in denjenigen Fällen, in denen sie außer von dem eben genannten Einflusse auch noch von der Änderung der Ionisationskonstante abhängt, berechnen. Das Ergebnis solcher Rechnungen (auf deren Einzelheiten hier jedoch nicht eingegangen werden soll) besitzt besonderes Interesse bei solchen Stoffen, deren K bei steigender Temperatur sinkt, d. h. bei den Elektrolyten mit positiver Ionisationswärme (z. B. bei Säuren und Basen mit zu großer Neutralisationswärme). Hier wirken nämlich die beiden Einflüsse der Temperaturänderung in entgegengesetztem Sinne, und es kann die Erhöhung der Ionenbeweglichkeit durch den Rückgang der Spaltung vermindert, völlig kompensiert oder sogar überkompensiert werden. Die Ausrechnung zeigt, daß für jeden derartigen Elektrolyten eine Temperatur existiert, bei der sich das Vorzeichen von $\frac{d\Lambda}{dT}$ umkehrt, falls $\frac{d\Lambda}{dT}$ im Anfange noch positiv war. Das bedeutet, daß bei dieser Temperatur ein Leitfähigkeitsmaximum (bei konstanter Verdünnung) vorhanden sein muß. In der Tat ist ein solches bei geeigneten Säuren konstatiert worden.¹⁰⁰⁶ Auch wurde gefunden, daß die Temperatur der maximalen Leitfähigkeit in der berechneten Weise mit dem Werte von U zusammenhängt. Die folgende Tabelle läßt dies erkennen.

Temperatur maximalen Leitvermögens (ϑ)
und Ionisationswärme (U) (in m-n-Lösungen).

Stoff	U (bei 35°) Cal.	$\vartheta_{\text{ber.}}$ (C°)	$\vartheta_{\text{gef.}}$ (C°)
H_3PO_4	+ 1,82	78°	75°
$CHCl_2 \cdot COOH$	+ 2,24	81°	—
HF	+ 2,96	56°	—
H_3PO_2	+ 3,63	57°	55°

Auch der Druck wirkt in derselben doppelten Weise auf das Leitvermögen von Lösungen ein. Sein Einfluß auf das Spaltungsgleichgewicht läßt sich analog wie dasjenige der Temperatur aus dem Gesetze vom kleinsten Zwang ableiten. Die Berechnung¹⁰⁰⁷ gründet sich in diesem Falle auf die bei der Ionisation eintretende Volumänderung. Wertet man nach der so gefundenen, hier nicht näher zu erörternden Gleichung die einer bestimmten Druckänderung entsprechende

¹⁰⁰⁶ S. ARRHENIUS, Z. f. physik. Chem. 4, 112 (1889).

¹⁰⁰⁷ M. PLANCK, Vorlesungen über Thermodynamik (Leipzig, Veit & Co., 3. Aufl., 1911), S. 235.

Änderung des Ionisationsgrades aus, so gibt die gemessene Leitfähigkeit Aufschluß über den Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Druck. Das Ergebnis dahingehender Versuche¹⁰⁰⁸ lehrt, daß die Ionenbeweglichkeit in wässriger Lösung mit dem Drucke steigt; doch ist dieser Einfluß außerdem von der Temperatur abhängig. In nichtwässrigen Lösungsmitteln ist der Druckeinfluß entgegengesetzten Sinnes. Die Vergleichung verschiedener Medien lehrt, daß für die Änderung der Ionenbeweglichkeit einerseits die Zähigkeit des Lösungsmittels maßgebend ist, die bei Kompression steigt, bei Temperaturerhöhung abnimmt, andererseits aber auch das Vorhandensein von Molekülkomplexen, deren Zerfall durch Kompression begünstigt zu werden scheint. Vermutlich erstreckt sich der letztgenannte Einfluß auch auf die Solvataion der gelösten Stoffe, insbesondere der Ionen.

Heterogene Ionengleichgewichte.

461. Zwei flüssige Phasen. In der Übersicht über die verschiedenen Arten von Ionengleichgewichten (Kap. 443) war hervorgehoben worden, daß eine zweite Phase anderer Formart neben der wässrigen vornehmlich ungespaltene Elektrolyte aufnehmen wird. Das trifft nun auch auf die meisten mit Wasser wenig mischbaren flüssigen Lösungsmittel zu. Denn es haben, wie eine Betrachtung der Tabelle auf S. 136 lehrt, gerade solche Flüssigkeiten gewöhnlich eine kleine Dielektrizitätskonstante, gestatten mithin nach dem (in neuerer Zeit exakt bestätigten — s. weiter unten) Zusammenhange zwischen Dielektrizitätskonstante und ionisierender Kraft keine erhebliche Ionenspaltung gelöster Elektrolyte, falls es sich um größere Konzentrationen handelt.

Diese Folgerung kann man benutzen, um durch das Studium von Verteilungsgleichgewichten einen Einblick in den Ionisationszustand wässriger Lösungen zu gewinnen. Wenn sich nämlich ein Elektrolyt zwischen Wasser und einem mit diesem wenig mischbarem Lösungsmittel dieser Art verteilt, wird seine Konzentration in dem letzteren ein Maß der Konzentration des ungespaltenen Anteils in der wässrigen Phase darstellen. Liegt das Verteilungsgleichgewicht des Ungespaltenen sehr zugunsten der nichtwässrigen Phase, so erscheint in dieser die Konzentration des ungespaltenen Anteils der wässrigen Lösungen gewissermaßen stark vergrößert, und man kann auf diesem Wege noch Konzentrationen messen, die sich der direkten Bestimmung in der wässrigen Phase wegen ihrer Kleinheit entziehen. Voraussetzung ist freilich, daß man das Gesetz kennt, dem das Verteilungsgleichgewicht gehorcht. Dieses Verfahren ist zur Messung des hydrolysierten Anteils bei Salzen schwacher organischer Basen angewendet worden.¹⁰⁰⁹

Derselbe Weg ist eingeschlagen worden zur Feststellung des „freien“ Anteils und damit der „wahren Stärke“ von Säuren oder Basen, die erst durch die bei der Auflösung in Wasser erfolgende Hydratation aus Nichtelektrolyten entstehen, wie das Ammoniumhydroxyd usw. (vgl.

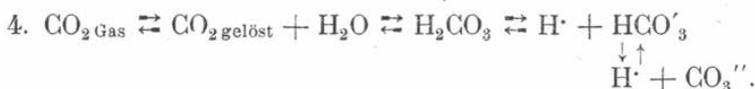
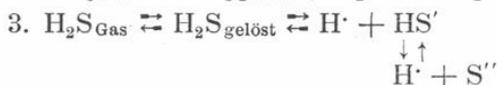
¹⁰⁰⁸ F. KÖRBER, Z. f. physik. Chem. 67, 212 (1909); E. W. SCHMIDT, Z. f. physik. Chem. 75, 305 (1911); an beiden Stellen Angaben über die ältere Literatur.

¹⁰⁰⁹ R. C. FARMER, Journ. Chem. Soc. 79, 863 (1901); R. C. FARMER und F. J. WARTH, Journ. Chem. Soc. 85, 1713 (1904).

S. 970, 994).¹⁰¹⁰ Die Ergebnisse ermangeln jedoch noch der Sicherheit, da sie gewisse Hilfsannahmen erfordern, deren Richtigkeit in jedem einzelnen Falle schwer zu kontrollieren ist.

462. Gase neben wässrigen Lösungen. Zu dieser Gruppe heterogener Ionengleichgewichte gehören diejenigen Fälle, in denen ein Gas (oder Dampf) unmittelbar oder durch eine besondere chemische Reaktion unter Mitwirkung anderer Stoffe aus Ionen entsteht bzw. Ionen bildet.

Als Typen solcher Gleichgewichte mögen die folgenden dienen:



Die Fälle 1. und 2. unterscheiden sich von den beiden anderen dadurch, daß das Lösungsgleichgewicht der Gase erst bei hohen Konzentrationen der wässrigen Lösung nahezu dem HENRY'schen Gesetze gehorcht, während bei kleineren Konzentrationen fast aller gelöste Stoff offenbar durch die weitere Gleichgewichtseinstellung mit den Ionen bzw. dem „Solvat“ verbraucht wird. Im Gegensatz dazu ist bei 3. und 4., da das HENRY'sche Gesetz von Anfang an praktisch erfüllt ist, die Hauptmenge des Gelösten als „frei“ anzusehen (wie ja beim CO_2 nachgewiesen, vgl. S. 995).

Da in jedem Falle, einerlei ob das Gesetz von HENRY erfüllt ist oder nicht, die Konzentration des Gases (oder Dampfes) mit derjenigen des freien Stoffes in der Lösung und weiterhin mit den Ionen in gesetzmäßigem Zusammenhange steht, so wird sich mit Notwendigkeit stets ein bestimmter Partialdruck des fraglichen Gases ausbilden müssen, wenn die betreffenden Ionen zusammen in der wässrigen Lösung vorhanden sind, und umgekehrt wird einem gegebenen Gasdrucke ein bestimmter Wert der Ionenkonzentration (bzw. einer Funktion davon) entsprechen. In den angeführten Fällen, in denen binäre Elektrolyte entstehen, wird z. B. gelten müssen:

$$\frac{[\text{H} \cdot] \cdot [\text{HCO}'_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1;$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2_{\text{gelöst}}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_2;$$

$$\frac{[\text{CO}_2_{\text{gelöst}}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2_{\text{Gas}}]} = K_3,$$

und daher auch

$$[\text{CO}_2_{\text{Gas}}] = \frac{[\text{H} \cdot] \cdot [\text{HCO}'_3]}{K_3 \cdot K_2 \cdot K_1}$$

¹⁰¹⁰ T. S. MOORE, Journ. Chem. Soc. 91, 1382 (1907).

oder

$$p_{\text{CO}_2} = k \cdot \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3']}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}$$

Ist nun in irgendeiner Lösung das Produkt $[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3']$, das „Ionenprodukt“ der Kohlensäure, so groß, daß sich p_{CO_2} im Gleichgewichte > 1 Atmosphäre ergibt, so kann eine solche Lösung CO_2 in Blasenform entwickeln (doch unterbleibt dieser Vorgang bei geringer Überschreitung des Atmosphärendruckes: Übersättigung). Wir haben hier also die Theorie der Entwicklung von Gasen infolge von Ionenreaktionen der genannten Art in Lösung. Ganz Analoges wie für die Bildung gasförmigen Kohlendioxyds gilt natürlich auch für die des gasförmigen Schwefelwasserstoffes: beim Zusammentreffen von Carbonaten oder Bicarbonaten einerseits und von Sulfiden oder Hydrosulfiden andererseits mit Säuren (H^+ -Ionen) muß stets etwas CO_2 bzw. H_2S entstehen; ob Gasentwicklung in Blasenform erfolgen kann, hängt davon ab, ob das Ionenprodukt den Wert $\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{k} \cdot p$ überschreitet. Es erhellt aus dem Vorstehenden ferner, daß z. B. auch in rein wässrigen Lösungen von Carbonaten infolge der Hydrolyse ein wenig CO_2 vorhanden sein muß, und zwar um so mehr, je schwächer die Base ist, die mit dem Carbonation das angewandte Salz bildet. Im Falle des Ammoniaks begünstigt natürlich analog Schwäche der Säure die Abspaltung von freiem Ammoniak. So erklärt sich die bekannte Erscheinung, daß alle wässrigen Lösungen der Hydrosulfide (der Sulfide viel weniger) nach Schwefelwasserstoff riechen und anderseits Lösungen von Ammoniumsalzen schwacher Säuren, z. B. von Ammoniumcarbonat, nach Ammoniak. Der Geruch ist beweisend für die Anwesenheit des genannten Stoffes im Gasraume. Dasselbe gilt für den Blausäuregeruch von Cyanidlösungen.

Der für einen gegebenen Druck konstante Wert des Ionenproduktes in den obengenannten Fällen ist ein vollkommenes Analogon zum Löslichkeitsprodukte fester Stoffe, von dem das folgende Kapitel handelt.

Erwähnt sei noch, daß bei fortlaufender Störung des Druckgleichgewichtes auch solche Reaktionen möglich sind und sogar quantitativ verlaufen können, die man bei oberflächlicher Betrachtung nach den Stärkeverhältnissen der beteiligten Stoffe nicht erwarten würde, wie z. B. die Verdrängung der stärkeren Salzsäure oder Salpetersäure durch die etwas schwächere Schwefelsäure beim Eindampfen von Chloriden oder Nitraten mit geringen Schwefelsäureüberschüssen. Hier wie in ähnlichen Fällen verschwindet fortwährend Salzsäure bzw. Salpetersäure infolge ihrer Flüchtigkeit durch Verdampfung, während die praktisch nichtflüchtige Schwefelsäure dem Reaktionsgemisch erhalten bleibt.

463. Feste Stoffe neben ihrer wässrigen Lösung: Lösungsgleichgewichte. Das Löslichkeitsprodukt. In Gegenwart eines einheitlichen festen Elektrolyten als Bodenkörper ist — unverändertes Lösungsmittel vorausgesetzt — die Konzentration des ungespaltenen Anteils konstant, weil seine Konzentration in der festen Phase konstant ist. Berücksichtigen wir nur binäre Elektrolyte¹⁰¹¹, so wird mithin in der Spaltungsgleichung

¹⁰¹¹ Die folgenden Überlegungen lassen sich auch auf mehrzählige Elektrolyte ausdehnen, soweit deren Spaltungsverhältnisse genau bekannt sind.

$$\frac{[\text{Kation}] \cdot [\text{Anion}]}{[\text{Ungespaltenes}]} = K$$

der Nenner des auf der linken Seite stehenden Quotienten konstant, und es ergibt sich die Beziehung

$$[\text{Kation}] \cdot [\text{Anion}] = [\text{Ungespaltenes}] \cdot K = K'$$

unabhängig davon, ob nun die beiden Ionen in gleicher Konzentration (wie in Lösungen der gedachten Elektrolyte allein oder in Gegenwart anderer, jedoch nicht gleichioniger Stoffe) oder in verschiedener Konzentration (wie in Lösungen bei Gegenwart eines gleichionigen Elektrolyten) vorhanden sind.

Das „Ionenprodukt“, das also in dem genannten Falle (bei Konstanz von Temperatur und Druck) konstant ist, heißt das Löslichkeitsprodukt des Bodenkörpers und wird mit L bezeichnet. Sein Wert ist charakteristisch für jeden festen Elektrolyten und hängt, wie leicht einzusehen, von der Löslichkeit und von der Ionisationskonstante ab. Wenn s die Löslichkeit, in Molnormalitäten gerechnet, ist, so gilt:

$$L = \gamma^2 \cdot s^2 = K' = K \cdot s \cdot (1 - \gamma)$$

oder, da aus

$$\frac{\gamma^2 \cdot s^2}{(1 - \gamma) \cdot s} = K \quad \text{oder} \quad \frac{\gamma^2}{1 - \gamma} = \frac{K}{s}$$

die Gleichungen

$$\gamma = -\frac{K}{2s} + \sqrt{\frac{K}{s} + \frac{K^2}{4s^2}} = \frac{-K + \sqrt{4Ks + K^2}}{2s}$$

und

$$1 - \gamma = \frac{2s + K - \sqrt{4Ks + K^2}}{2s}$$

folgen:

$$L = \frac{K}{2} \cdot (2s + K - \sqrt{4Ks + K^2}).$$

Für genügend schwerlösliche starke Elektrolyte ergibt sich eine Vereinfachung aus der Möglichkeit, γ praktisch = 1 zu setzen, so daß dann

$$L = \gamma^2 \cdot s^2 = s^2$$

oder

$$s = \sqrt{L}$$

wird. Wenn die Beweglichkeit der Ionen und die Ionisationsverhältnisse bekannt sind, ist mithin die Messung des Leitvermögens der gesättigten Lösung ein Mittel zur Bestimmung der Löslichkeit eines Elektrolyten. Diese Methode ist von großem Werte bei schwerlöslichen Substanzen und liefert übereinstimmende Ergebnisse mit anderen in solchen Fällen geeigneten Methoden.¹⁰¹² Doch müssen bei sehr großer Schwerlöslichkeit elektrolytisch leitende Verunreinigungen besonders sorgfältig ausgeschlossen werden; auch ist etwaige Hydrolyse als Fehlerquelle von großem Einfluß.

¹⁰¹² F. KOHLRAUSCH, Z. f. physik. Chem. 44, 197 (1903); 50, 355 (1905); 64, 129 (1908). W. BÖTTGER, Z. f. physik. Chem. 46, 521 (1903); O. WEIGEL, Z. f. physik. Chem. 58, 293 (1907); L. BRUNER und J. ZAWADSKI, Z. f. anorg. Chem. 65, 146 (1910); G. A. HULETT, Z. f. physik. Chem. 37, 385 (1901); 47, 357 (1904).

464. Die Löslichkeitsbeeinflussung.¹⁰¹³ Aus der Konstanz des Ionenproduktes eines Elektrolyten in gesättigter Lösung folgt mit Notwendigkeit, daß der Zusatz eines andern Elektrolyten, der die Konzentration eines der vorhandenen Ionen verändert, das Lösungsgleichgewicht verschieben muß. Diese Konsequenz ist zuerst von W. NERNST¹⁰¹⁴ gezogen und für den Fall der Vermehrung einer Ionenkonzentration experimentell und rechnerisch geprüft worden. Er fand, daß die Löslichkeit von Silberacetat durch die Gegenwart von Silbernitrat einerseits und von Natriumacetat andererseits fast genau in der nach dem Massenwirkungsgesetze und nach den Spaltungsverhältnissen des Zugefügten vorherzusehenden Weise vermindert wird. Eingehender und mit aller Präzision sind diese Fragen dann von A. A. NOYES¹⁰¹⁵ behandelt worden.

Die Löslichkeitsbeeinflussung kann sich in einer Löslichkeitsverminderung oder in einer Löslichkeitsvermehrung ausdrücken. Das hängt davon ab, ob durch den Zusatz eine Überschreitung oder Unterschreitung des Löslichkeitsproduktes herbeigeführt wird. Für den ersteren Fall ergeben sich folgende Überlegungen.

Es sei die Löslichkeit eines Elektrolyten in reinem Wasser gleich s_0 und sein Spaltungsgrad in dieser Lösung gleich γ_0 . Dann ist sein Löslichkeitsprodukt

$$L = s_0^2 \cdot \gamma_0^2$$

und die Konzentration des ungespaltenen Anteils gleich $s_0 \cdot (1 - \gamma_0)$. Es möge nunmehr ein gleichioniger Elektrolyt zugesetzt werden, so daß die Lösung für diesen Zusatz z-molar wird; sein Spaltungsgrad sei, wenn das Gleichgewicht eingetreten ist, γ' . Unter der Annahme der Volumkonstanz muß jeder Zusatz eines gleichionigen Stoffes das Ionenprodukt erhöhen, mithin auch die Konzentration des ungespaltenen Anteils. Da aber die Lösung nach Voraussetzung für diesen gesättigt sein soll, muß Ausscheidung festen Stoffes erfolgen und zwar so lange, bis das Ionenprodukt auf den Wert des Löslichkeitsproduktes gesunken ist. Wir nennen nun den Spaltungsgrad des als Bodenkörper vorhandenen Elektrolyten in der Lösung nach Einstellung des neuen Lösungsgleichgewichtes γ und die neue (zu berechnende) Löslichkeit s . Dann gilt folgende Gleichung:

$$s \cdot \gamma \cdot (s \cdot \gamma + z \cdot \gamma') = L = s_0^2 \cdot \gamma_0^2$$

oder, nach s aufgelöst:

$$s = -\frac{z \cdot \gamma'}{2\gamma} + \sqrt{\frac{s_0^2 \cdot \gamma_0^2}{\gamma^2} + \frac{z^2 \cdot \gamma'^2}{4\gamma^2}}$$

Kennt man die Spaltungsgrade, so ist s mithin bestimmbar.

Eine Vereinfachung ergibt sich für den Fall, daß die beiden Elektrolyte, die in Mischung vorliegen, gleich stark sind. Denn dann ist ihr

¹⁰¹³ Eine eingehende Darstellung dieses Gebietes bringt die Monographie von V. ROTHMUND: Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung (Leipzig, Barth, 1907); dort sind auch reichlich Literaturhinweise zu finden. Wegen gewisser Komplikationen s. J. STIEGLITZ, Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 946 (1908).

¹⁰¹⁴ Z. f. physik. Chem. 4, 372 (1889).

¹⁰¹⁵ Z. f. physik. Chem. 6, 241 (1890); 9, 603 (1892); 16, 125 (1895).

Spaltungsgrad (vgl. S. 1001) in der gemeinsamen Lösung gleich, d. h. $\gamma = \gamma'$, und die Formel geht über in

$$s = -\frac{z}{2} + \sqrt{\frac{s_0^2 \cdot \gamma_0^2}{\gamma^2} + \frac{z^2}{4}}$$

Durch Annäherung läßt sich der Spaltungsgrad γ für eine $(s+z)$ -molare Lösung finden, indem man γ zunächst annähernd schätzt und in die Formel einsetzt, dann aus dem gefundenen s den zugehörigen, der Wahrheit schon näher liegenden γ -Wert berechnet usw.

Nach der vorstehenden Überlegung muß es (jedoch nur bei binären Elektrolyten!) gleichgültig sein, welches der beiden Ionen des ursprünglich vorhandenen Elektrolyten der Zusatz mitbringt. Im Falle gleicher Stärke als Elektrolyt müssen daher Zusätze, von denen der eine das Kation, der andere das Anion mit dem ursprünglich vorhandenen Stoffe gemein hat, bei gleicher Konzentration (des Zusatzes) gleiche Löslichkeitsverminderungen bewirken. Das ist in der Tat konstatiert worden, wie die folgende Tabelle zeigt. Sie enthält die Löslichkeit von Silberbromat einerseits in reinem Wasser, andererseits in Lösungen entweder von Kaliumbromat oder von Silbernitrat wechselnder Konzentration. Wenn diese für KBrO_3 oder AgNO_3 dieselbe ist (unter m in Molaritäten verzeichnet), zeigt das AgBrO_3 in zwei solchen Lösungen praktisch gleiche Löslichkeit.

Löslichkeit von AgBrO_3 in reinem Wasser (s_0) und in beiderseits m -fach molaren Lösungen von KBrO_3 (s_1) oder AgNO_3 (s_2).

s_0	Zusatz m	s_1	s_2	s (Mittel aus s_1 und s_2)	s berechnet
0,00810	0,00850	0,00519	0,00510	0,00515	0,00504
0,00810	0,0346	0,00227	0,00216	0,00222	0,00206

Wie man sieht, ist in der Tat die Löslichkeitsverminderung durch gleiche Konzentrationen von KBrO_3 oder AgNO_3 sehr nahe die gleiche. Mit dem Mittelwerte aus je zwei in dieser Weise zusammengehörigen Messungen ist die nach der oben angegebenen Gleichung berechnete Löslichkeit in bester Übereinstimmung.

Auch für den Fall, daß der Zusatz gleichfalls als Bodenkörper vorhanden ist, behalten die vorstehenden Gesetzmäßigkeiten ihre Gültigkeit. Bei Schwerlöslichkeit beider Stoffe — aber auch in anderen Fällen — hat die Messung der Löslichkeit mit Hilfe des Leitvermögens gute Dienste geleistet.

Handelt es sich um die Löslichkeit von schwachen Elektrolyten, z. B. von Säuren oder Basen, so kann man aus Löslichkeitsmessungen die Stärke entweder des Bodenkörpers oder aber des Zusatzes ableiten, falls man die Stärke bzw. die Ionisationsverhältnisse des andern Teils kennt; und wenn die Stärke beider Stoffe bekannt ist, läßt sich die Löslichkeitsbeeinflussung berechnen und mit der beobachteten vergleichen. Ein Beispiel der letzteren Art ist die Löslichkeitsbeeinflussung, die α -Bromisozimtsäure durch Oxanilsäure erfährt. Die gefundenen und die berechneten Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; die Anordnung entspricht derjenigen der vorigen Tabelle.

Löslichkeit der α -Bromisozimtsäure in reinem Wasser (s_0) und in Gegenwart m-molarer Oxanilsäure (s). (25°).

s_0	Zusatz m	s	s berechnet
0,0176	0,0272	0,0140	0,0136
0,0176	0,0524	0,0129	0,0120

Auch hier ist also die Übereinstimmung recht gut.

Als Mittel zur Messung von Affinitätskonstanten binärer Säuren oder Basen hat die vorstehend genannte Methode keine erhebliche Bedeutung, da sie nur für nicht zu schwache Elektrolyte in Frage kommen kann und auch da weniger genau ist als die anderen Verfahren. Dagegen sind ihre Ergebnisse höchst wertvoll für die Untersuchung des Ionisationszustandes der Lösungen mehrzähliger Elektrolyte. So können beispielsweise Löslichkeitsbestimmungen an schwerer löslichen Chloriden Aufschluß geben über die Konzentration des Ions Cl' in $CaCl_2$ -Lösungen usw., also die Frage beantworten helfen, wieweit in derartigen Fällen die einzelnen Stufen der Ionisation in die Erscheinung treten. Doch sind die bisherigen Ergebnisse noch nicht ausreichend, um die Ionisation auch nur ternärer Elektrolyte dieser Art völlig zu übersehen, wengleich einige Anhaltspunkte immerhin gewonnen sind.

Interessant ist ferner, daß auch die Untersuchung der Löslichkeitsbeeinflussung durch Zusätze, die kein Ion mit dem Bodenkörper gemein haben, wenigstens qualitativ dasjenige Resultat ergeben haben, das die Lehre vom Löslichkeitsprodukte vorhersehen läßt.

So fand sich, als Thalliumchlorid auf seine Löslichkeit in Wasser allein und in Lösungen von Kaliumnitrat, Natriumacetat oder Cadmiumsulfat untersucht wurde, daß die genannten Zusätze die Löslichkeit erhöhen. Über das Maß der Löslichkeitsänderung gibt die folgende Tabelle Auskunft.

Löslichkeit von $TlCl$ in reinem Wasser (s_0) und in einer m-molaren Lösung von KNO_3 (s_1), von $NaAc$ (s_2) und von $CdSO_4$ (s_3 .)

Zusatz m	s_1	s_2	s_3	s_0
0,0150	0,0170	0,0168	—	0,0161
0,0300	0,0179	0,0172	0,0206	0,0161
0,0787	0,0192	0,0185	0,0254	0,0161
0,1574	0,0212	0,0196	0,0309	0,0161

Die Ergebnisse sind in sehr einfacher Weise so zu deuten, daß bei Gegenwart von KNO_3 etwas Cl' zur Bildung von ungespaltenem KCl und ebenso etwas Tl' zur Bildung von ungespaltenem $TlNO_3$ verbraucht wird, so daß das Ionenprodukt unter den Wert des Löslichkeitsproduktes sinkt, und infolgedessen der Bodenkörper in Lösung gehen muß, bis das Löslichkeitsprodukt wieder erreicht ist. Analoge Reaktionen sind mit den anderen Zusätzen zu erwarten. Da nun die Haloidsalze des Cadmiums bekanntlich relativ nur wenig ionisiert sind, so muß ein Zu-

satz eines nahezu normal ionisierten Cadmiumsalzes, wie CdSO_4 , einen besonders großen Verbrauch an Cl^- und dementsprechend eine besonders merkliche Löslichkeitserhöhung bewirken. Die Tabelle läßt erkennen, daß diese Erwartung vollkommen erfüllt wird. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ würde vermutlich noch wirksamer sein.

Es ist nach dem Vorstehenden anzunehmen, daß schwerlösliche Fluoride und Rhodanide in geeigneten Ferrisalzlösungen, vor allem im Nitrat, und schwerlösliche Cyanide und Haloide in Mercurinitrat eine auffallend große Löslichkeit zeigen werden, weil das Rhodanid und das Fluorid des dreiwertigen Eisens sowie das Cyanid und die Haloide des zweiwertigen Quecksilbers schwache Elektrolyte sind (es darf natürlich nicht zur Fällung von Mercurverbindungen kommen, was das eigentliche Phänomen trüben würde).

Die in den vorstehend besprochenen Fällen wirksame Verminderung des Ionenproduktes spielt nun die entscheidende Rolle bei der Löslichkeitserhöhung, die Basen in Lösungen von Säuren, und Säuren in denjenigen von Basen erfahren, sowie Salze einer Säure oder Base in Lösungen einer anderen Säure oder Base. Es handelt sich in den ersten beiden Arten von Systemen, falls von der lösend wirkenden Säure bzw. Base meßbare Mengen übrig bleiben, einfach um ein Hydrolysen-gleichgewicht, wobei eines der Spaltungsprodukte als Bodenkörper vorhanden ist. Solche Systeme gestatten die Messung der Affinitätskonstante des Bodenkörpers, wenn die Ionisationsverhältnisse des Zusatzes bekannt sind, oder umgekehrt. Es können auch beide Stoffe, Säure wie Base, als Bodenkörper auftreten.¹⁰¹⁶ Solche Fälle sind von Nutzen für Hydrolysenmessungen an Salzen aus schwacher Säure und schwacher Base.

Von größerer praktischer Bedeutung sind die Fälle der letztgenannten beiden Kategorien, insbesondere diejenigen, in denen eine stärkere Säure auf das schwerlösliche Salz einer schwächeren Säure oder eine stärkere Base auf das schwerlösliche Salz einer schwächeren Base einwirkt. Derartige Systeme sind also zweiphasige Gleichgewichte, bei denen die Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren oder einer Säure zwischen zwei Basen erfolgt. Auch in diesen Fällen läßt das Massenwirkungsgesetz, auf gesättigte Lösungen angewandt, insbesondere in der Form der Lehre vom Löslichkeitsprodukt, die Verhältnisse in einfacher Weise übersehen. Das zeigen schon die älteren Versuche von W. OSTWALD über die Reaktion zwischen Calciumoxalat sowie Zinksulfid und Säuren¹⁰¹⁷; eine quantitative Bestätigung erbrachten die Messungen von A. A. NOYES und D. SCHWARTZ¹⁰¹⁸ an Silberbenzoat in Gegenwart verschiedener Säuren. Hierher gehören auch die Untersuchungen von ST. GLIXELLI¹⁰¹⁹ und von L. BRUNER und J. ZAWADZKI¹⁰²⁰ über das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Metallsulfiden und Säuren.

Ganz entsprechende Erscheinungen sind zu erwarten, wenn der Bodenkörper eine Säure oder Base und der Zusatz ein Neutralsalz ist. Das bestuntersuchte Beispiel dieser Art ist das Gleichgewicht, das sich aus-

¹⁰¹⁶ R. LÖWENHERZ, Z. f. physik. Chem. 25, 285 (1898).

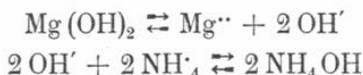
¹⁰¹⁷ J. f. prakt. Chem. [II] 19, 470 (1879); 22, 251 (1880); 23, 517 (1880).

¹⁰¹⁸ Z. f. physik. Chem. 27, 279 (1898).

¹⁰¹⁹ Z. f. anorg. Chem. 55, 297 (1907).

¹⁰²⁰ Z. f. anorg. Chem. 65, 136 (1910).

bildet, wenn Ammoniumsalze auf Magnesiumhydroxyd einwirken. Hier fand M. LOVÉN¹⁰²¹, daß der nach dem Reaktionsschema



zu erwartende gesetzmäßige Zusammenhang zwischen gelöstem Magnesiumhydroxyd, Ammoniumsalzkonzentration und Ammoniakkonzentration in der Tat vorhanden ist.

Kurz erwähnt sei, daß auch dann, wenn ein Gas als Säurebildner auftritt, seine Löslichkeit durch die Gegenwart von Neutralsalzen fremder Säuren erhöht werden muß. Das fand J. SAND¹⁰²² bestätigt, der (auf Vorschlag von W. NERNST) die Messung der Löslichkeit von CO₂ in Hypochloritlösungen dazu benutzte, um aus der beobachteten Löslichkeitserhöhung gegenüber reinem Wasser und der (scheinbaren) Affinitätskonstante der Kohlensäure die Stärke der unterchlorigen Säure zu bestimmen.

Auf die Verhältnisse, die bei gleichzeitiger Anwesenheit einer festen und einer gasförmigen Phase auftreten, wird im nächsten Kapitel bei der Frage nach den Bedingungen der Auflösung von Sulfiden und von Carbonaten in Säuren unter Gasentwicklung noch einzugehen sein.

Endlich möge noch darauf hingewiesen werden, daß die Messungen der Löslichkeitsbeeinflussung fast allgemein kleine Abweichungen vom berechneten Werte erkennen lassen, die deutlich außerhalb der Versuchsfehler liegen. Es scheint sich dabei um gegenseitige Beeinflussungen der Konzentrationen der ungespaltenen Anteile unter sich und mit den Ionen zu handeln, die in der gewöhnlichen Form des auf die Ionisationsphänomene angewandten Massenwirkungsgesetzes keinen Ausdruck finden. Hiermit hängt es wohl zusammen, daß die gegen diese Abweichungen besonders empfindliche Beziehung $s_0 \cdot (1 - \gamma_0) = s \cdot (1 - \gamma)$, die aus den Gleichungen von Kapitel 463 gleichfalls hervorgeht, nur sehr unvollkommen zutrifft.

465. Einige praktische Anwendungen der Lehre vom Löslichkeitsprodukt. Da die analytische Chemie zur Trennung der Stoffe in allerweitestem Umfange die Bildung und Auflösung schwerlöslicher Elektrolyte benutzt, so liegt gerade auf diesem Gebiete die Mehrzahl der Anwendungen, welche die Praxis — neuerdings in bewußter Weise, vor Aufstellung der Ionentheorie auf Grund der Einzelerfahrung und des „chemischen Gefühls“ — von der Lehre vom Löslichkeitsprodukte macht. In meisterhafter Weise hat W. OSTWALD hier die wissenschaftlichen Grundlagen (in seinem gleichbetitelten Buche) für eine Reihe von nützlichen und wichtigen Maßnahmen gegeben, deren man sich bei der Analyse von alters her bedient.

In erster Linie ist hier die Frage zu nennen, welche Bedeutung ein Überschuß des Fällungsmittels auf die „Vollständigkeit“ einer Fällungsreaktion besitzt. Ihre Beantwortung ist nach der Lehre vom Löslichkeitsprodukte überaus einfach. Nehmen wir als Beispiel die Bestimmung des Silbers als Silberchlorid, so ergeben sich die hierbei zu beobach-

¹⁰²¹ Z. f. anorg. Chem. 11, 404 (1896).

¹⁰²² Z. f. physik. Chem. 48, 610 (1904).

tenden Erscheinungen, und zwar in quantitativ berechenbarer Weise, aus der Tatsache, daß dieser Stoff nicht etwa „unlöslich“ ist (wie man früher, als die Kenntnis der Löslichkeit schwerlöslicher Stoffe noch recht lückenhaft war, wohl sagte), sondern eine ganz bestimmte, gar nicht einmal allzu kleine Löslichkeit besitzt; sie beträgt bei 25° in Normalität $1,3 \cdot 10^{-5}$ (aus dem Leitvermögen), d. h. es lösen sich immerhin fast 2 mg des Salzes in 1 Liter reinen Wassers. Mit hin würden merkliche Verluste eintreten können, wenn man einen Niederschlag von Chlorsilber anhaltend mit reinem Wasser auswüschte, ganz abgesehen davon, daß frischgefällte Niederschläge wegen ihrer geringeren Korngröße noch weit höhere Löslichkeiten zeigen können (vgl. S. 381). Man kann nun solchen Verlusten sehr wirksam dadurch vorbeugen, daß man dem Waschwasser etwas Salzsäure zufügt. Wie wenig davon dazu gehört, um die Löslichkeit des Silberchlorids schon auf 1% des für reines Wasser geltenden Wertes herabzudrücken, d. h. auf einen Betrag, der in den sonstigen Versuchsfehlern vollkommen verschwindet, selbst wenn man 1 l Waschlösung anwenden wollte, ergibt eine einfache Rechnung.

Das Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids ist, da man ein Neutralsalz seiner Art in dieser Verdünnung als völlig gespalten ansehen darf, d. h. ohne merklichen Fehler $\gamma = 1$ setzen kann,

$$L = \gamma^2 \cdot s^2 = s^2 = 1,7 \cdot 10^{-10}.$$

In jeder Lösung mit AgCl als Bodenkörper muß also $[Ag^+] \cdot [Cl^-]$ diesen Wert haben. Demnach genügt ein Gehalt des Waschwassers an HCl, der einer Normalität von

$$\frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{0,01 \cdot 1,3 \cdot 10^{-5}} = 1,3 \cdot 10^{-3}$$

entspricht, d. h. eine nur wenig mehr als $\frac{1}{1000}$ n-Salzsäure dazu, um die Löslichkeit des Niederschlages auf 1% des Wertes für reines Wasser herabzudrücken.

Analog würde im Falle der Bestimmung von Cl⁻ als AgCl ein Zusatz von Silbernitrat zum Waschwasser wirken; doch ist dieser natürlich für die Praxis unbrauchbar, weil sich das Silbernitrat nicht, wie die Salzsäure, bei der Weiterbehandlung des Niederschlages restlos verflüchtigt. In diesem Falle hilft man sich, da der Niederschlag doch silbernitratfrei gemacht werden muß, durch möglichst sparsames Waschen und setzt dem Waschwasser etwas Salpetersäure zu, was die Verluste (aus unbekanntem Grunde — vielleicht infolge der Verhinderung einer kolloidalen Auflösung) ebenfalls verringert, wenn auch nicht so wirksam.

Ähnliche Maßnahmen werden nun überall getroffen, wo es die Umstände gestatten. So wäscht man viele Hydroxyde mit Ammoniakwasser, Sulfate mit verdünnter Schwefelsäure (natürlich außer im Falle der Schwefelsäurebestimmung selbst!), Oxalate mit Ammoniumoxalat (mit entsprechender Ausnahme) aus. Besonders geboten ist dieses Verfahren in dem Falle, daß der als Analysenform benutzte Stoff an sich eine etwas größere Löslichkeit besitzt, wie z. B. das Bleisulfat.

Daß man bei der Fällung selbst ebenfalls, soweit das nicht aus sonstigen Gründen (Adsorption, Komplexbildung [s. nächstes Kapitel]) unzulässig erscheint, einen größeren Überschuß des Fällungsmittels an-

wendet, um die Fällung recht quantitativ zu machen, ist genügend bekannt und bedarf nach dem Vorhergegangenen keiner Erklärung mehr.

Nach den soeben besprochenen Erörterungen ist es auch verständlich, daß bei der Titration des Silbers nach dem bekannten ausgezeichneten Verfahren von GAY-LUSSAC-MULDER als Endpunkt derjenige Zustand der Mutterlauge genommen werden muß, in dem sie sowohl mit Chlornatrium als auch mit einer gleichen Menge Silbernitrat eine gleich starke Trübung gibt: es ist das der Zustand, in dem das zu titrierende Silbersalz und das als Titriermittel benutzte Chlornatrium einander genau äquivalent sind.¹⁰²³

Von besonderer Wichtigkeit für die analytische Chemie sind bekanntlich die Löslichkeitsverhältnisse der Schwermetallsulfide. Diese bilden zwei Gruppen. Die eine wird durch Schwefelwasserstoff aus mineralsaurer Lösung gefällt, während die andere unter diesen Umständen nicht ausfällt, sondern eine Abstumpfung der starken Mineralsäure durch ausreichenden Zusatz von Acetat verlangt bzw., was für die qualitative Trennung vor allem in Betracht kommt, aus nicht sauren Lösungen durch Ammonium- oder Alkalisulfid niedergeschlagen werden kann. Ersteres sind die am schwersten löslichen Sulfide; sie haben ein so kleines Löslichkeitsprodukt, daß selbst die minimale S'' -Konzentration, die in saurer Lösung von Schwefelwasserstoff herrscht, zur Überschreitung des Löslichkeitsproduktes ausreicht. Unter den Bedingungen der analytischen Praxis erfolgt dabei praktisch quantitative Ausfällung; doch läßt sich bei den löslichsten Vertretern dieser Gruppe die Einstellung des (sich stets ausbildenden) Gleichgewichtes messend verfolgen.¹⁰²⁴ Die Sulfide der zweiten Gruppe verlangen dagegen, wenn ihr Löslichkeitsprodukt überschritten werden soll, so hohe S'' -Konzentrationen, daß diese von dem (namentlich in der zweiten Stufe) so überaus schwach sauren Schwefelwasserstoff selbst nicht geliefert werden können, und man mithin dessen stark ionisierte Neutralsalze anwenden muß.

Die Umkehrung des Fällungsvorganges haben wir bei der Einwirkung der Säuren auf die fertig gebildeten Sulfide vor uns. So ist es denn klar, daß sich nur diejenigen Sulfide in verdünnten Mineralsäuren unter Entwicklung gasförmigen Schwefelwasserstoffs auflösen können, die von diesem Reagens aus derselben sauren Lösung nicht ausgefällt werden. Als Ausnahme galten bisher die Sulfide von Nickel und Kobalt, die zwar durch H_2S in saurer Lösung nicht gefällt werden, wenn aber (mit löslichen Sulfiden) einmal ausgefällt, sich in Säure derselben Konzentration nicht wieder auflösen. Jedoch hat sich neuerdings gezeigt¹⁰²⁵, daß hier kein Widerspruch gegen die allgemeine Regel vorliegt; denn es konnte nachgewiesen werden, daß das in Säuren schwerlösliche Sulfid nicht mehr identisch ist mit derjenigen Substanz, die nur mit Sulfiden, nicht aber mit Schwefelwasserstoff ausfällt; die letztere ist in verdünnter, starker Mineralsäure leichtlöslich, zeigt also normales Verhalten.

Auch die Fällung der Carbonate durch CO_2 und ihre Auflösung unter Entwicklung dieses Gases in Säuren gehorchen dem gleichen Gesetze, wie die Erscheinungen bei den Sulfiden. Darum kann nur ein so schwerlösliches

¹⁰²³ G. HOITSEMA, Z. f. physik. Chem. 20, 272 (1896).

¹⁰²⁴ L. BRUNER und J. ZAWADZKI, Z. f. anorg. Chem. 65, 136 (1910).

¹⁰²⁵ A. THIEL und H. GESSNER, Z. f. anorg. Chem. 86, 1 (1914).

Carbonat, wie das Bleicarbonat, in merklich sauren Lösungen als Bodenkörper existieren; das zeigt sich darin, daß aus einer Essigsäure enthaltenden Acetatlösung, in der die Essigsäure durch das Acetat in ihrer Spaltung genügend beeinträchtigt ist, PbCO_3 durch CO_2 gefällt wird. Dementsprechend verhält sich auch PbCO_3 bei der Auflösung in Essigsäure. Bei den andern Carbonaten darf die saure Reaktion der Lösung nur viel weniger stark sein, wenn völlige Auflösung unterbleiben soll. So kann man ähnliche Lösungsgleichgewichte mit CaCO_3 u. dgl. beobachten, wenn man eine diesen Stoff als Bodenkörper enthaltende Lösung mit CO_2 sättigt: das entstehende Calciumbicarbonat drängt die Spaltung der Kohlensäure zurück, und es ergibt sich eine beschränkte Löslichkeit des Bodenkörpers. Es versteht sich, daß Anwesenheit anderer Bicarbonate die lösende Wirkung der wässrigen Kohlensäure herabsetzen muß.

In dasselbe Kapitel gehört die Tatsache, daß sich schwerlösliche Salze starker Säuren, wie AgCl , in anderen starken Säuren nicht wesentlich leichter lösen als in reinem Wasser (vgl. das analoge Verhalten von TiCl gegen KNO_3 , S. 1038). Salze schwächerer Säuren lassen jedoch einen solchen Einfluß erkennen. So ist BaSO_4 in Salzsäure entschieden löslicher als Wasser; in noch höherem Grade trifft das auf schwerlösliche Oxalate (die schon oben erwähnt wurden) zu. In diesen Fällen ist die (schwächere) zweite Spaltungsstufe der Säure, von der sich das schwerlösliche Salz ableitet, maßgebend. Andererseits ist z. B. Calciumoxalat in verdünnter Essigsäure natürlich nur sehr wenig löslich, wenig mehr als in reinem Wasser, eine in der analytischen Praxis gleichfalls benutzte Tatsache. Sehr schwach ist die Phosphorsäure in der dritten, schwach aber auch noch in der zweiten Stufe; daher werden schwerlösliche Phosphate selbst von schwächeren Säuren leicht gelöst (die primären Phosphate sind auch in Wasser leichter löslich). Eine Ausnahme bildet das auch in verdünnten Mineralsäuren schwerlösliche Wismutphosphat, das demnach eine außerordentlich geringe Löslichkeit in reinem Wasser besitzen muß.

Die Fällung von Magnesiumhydroxyd aus Magnesiumsalzlösungen mit Ammoniak ist stets unvollständig, wie nach den Ausführungen von S. 1040 verständlich ist. In Gegenwart einer genügenden Konzentration von Ammoniumsalz unterbleibt die Fällung aber überhaupt, da wegen der Zurückdrängung der Ionenspaltung des NH_4OH durch das überschüssige Ion NH_4^+ das Löslichkeitsprodukt des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nicht mehr erreicht wird. In einer solchen Lösung kann sich also unter Umständen umgekehrt Magnesiumhydroxyd auflösen. Daß bei den Gleichgewichten zwischen Magnesiumhydroxyd und den genannten Lösungen das Alter des Bodenkörpers eine Rolle spielt¹⁰²⁶, ist begreiflich, da ja, wie bekannt, die Korngröße fester Stoffe in Berührung mit der gesättigten Lösung abnimmt und damit auch die Löslichkeit. Letztere ist aber doch für die Lage des Gleichgewichtes mitbestimmend.

Schließlich sei auch noch auf die Erscheinung aufmerksam gemacht, daß sich manche Stoffe, deren Bildung an sich möglich wäre, die auch zum Teil in wasserfreiem Zustande bekannt sind, mit Hilfe wässriger Lösungen nicht darstellen lassen bzw. durch Wasser zerlegt werden. Hierher gehört die Nichtfällbarkeit der Sulfide von Aluminium und Chrom

¹⁰²⁶ F. P. TREADWELL, Z. f. anorg. Chem. 37, 326 (1903).

durch Alkalisulfide. An ihrer Stelle erscheinen bekanntlich im Gange der analytischen Trennung die Hydroxyde. Das rührt daher, daß hier das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds, das viel kleiner ist als das des Sulfids, in der merklich alkalisch reagierenden Flüssigkeit längst überschritten ist, ehe an eine Erreichung desjenigen des Sulfids nur im entferntesten zu denken ist. Ja sogar in reinem Wasser wird das Löslichkeitsprodukt der Hydroxyde noch erreicht, wenn man die Sulfide in dieses einbringt. Hier ist die Schwäche der Säure (H_2S) der Ausfällung der Hydroxyde günstig; denn Salze aus schwachen Basen und schwachen Säuren zeigen höhere Hydrolysengrade als die Salze derselben Basen mit stärkeren Säuren. Als Analogon stellt sich der Fall der Ausfällung der entsprechenden Hydroxyde an Stelle der Carbonate dar, der auch für das dreiwertige Eisen zutrifft. Auch die vielfach zu beobachtende Fällung von „basischen Salzen“ (wohl Gemischen oder festen Lösungen) an Stelle der Hydroxyde oder der Neutralsalze fällt in die soeben behandelte Gruppe von Erscheinungen.

Es ist hier nicht der Ort, auf die mannigfache Anwendbarkeit der Lehre vom Löslichkeitsprodukte auf Beobachtungen in der präparativen Praxis einzugehen. Ganz kurz sei nur auf den Vorgang der Herstellung der Ätzalkalien aus den Carbonaten mit Hilfe von Ätzkalk aufmerksam gemacht. Hier haben wir die Verteilung einer Säure zwischen zwei Basen, und die weitgehende Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der Bindung der Kohlensäure an den Kalk wird nur ermöglicht durch die Schwerlöslichkeit des Calciumcarbonats.

Ähnliche Überlegungen gelten für die schon oben (S. 721) besprochenen Gleichgewichte, in denen die Sulfate und Carbonate der Erdalkalien als Bodenkörper eine Rolle spielen. Auch auf sie kann man die Lehre vom Löslichkeitsprodukt anwenden.

Eine interessante Nutzenanwendung der gleichen Grundsätze stellt die verblüffend einfache Methode zur Gewinnung praktisch carbonatfreier Natronlauge¹⁰²⁷ dar, die auf der Löslichkeiterniedrigung von Natriumcarbonat durch den hohen Na-Gehalt hochkonzentrierter Ätznatronlösung beruht.

466. Abnorme Lösungsphänomene. Komplexe Ionen. Im Hinblick auf die Bestätigung der aus dem Massenwirkungsgesetze gezogenen Folgerungen durch eine so überaus große Zahl von Beobachtungen an Lösungsgleichgewichten gewinnen diejenigen Erscheinungen besonderes Interesse, die eine Ausnahme von den soeben erörterten Gesetzmäßigkeiten zu bilden scheinen.

Wenn man z. B. zu einer Cuprisalzlösung ein wenig Ammoniakwasser fügt, erhält man einen Niederschlag, der ein „basisches Salz“ darstellt, dessen Verhalten man aber, weil wir hier eine Fällung durch Hydroxylion vor uns haben, von demselben Gesichtspunkte aus betrachten kann, als sei er einfach ein Hydroxyd. Bei Vermehrung des Ammoniakzusatzes vermehrt sich zunächst auch die Menge des Bodenkörpers, und man sollte erwarten, daß nach Erreichung der Äquivalenz des Fällungsmittels mit dem zu fällenden Stoffe, ähnlich wie bei der Titration des Silbers nach MULDER, ein Überschuß des Fällungsmittels nur noch weiter

¹⁰²⁷ Nach W. RAMSAY, vgl. P. MUELLER und R. AEBEGG, Z. f. physik. Chem. 57, 516 (1907).

löslichkeitsvermindernd auf den Bodenkörper einwirken könnte; denn dessen Ionenspaltung muß ja durch die OH^- -Ionen des Ammoniakwassers zurückgedrängt werden. In der Tat findet man das erwartete Verhalten, falls die Fällung mit Alkalilauge ausgeführt wird. Bei Anwendung von Ammoniak aber bietet sich ein höchst merkwürdiges, unerwartetes Phänomen dar: ein Überschuß von Ammoniak wirkt lösend auf den Bodenkörper, und es genügt relativ wenig Ammoniak, um das Kupferhydroxyd (bzw. basische Salz) völlig in Lösung zu bringen. Die abnorme Natur dieses Vorganges ist jedoch schon äußerlich zu erkennen; denn die Lösung besitzt eine tiefblaue Farbe, die ganz anderer Art ist als die einer Cuprisalzlösung, und sich von dieser auch durch ihre ungleich größere Intensität bei gleichem Kupfergehalte unterscheidet. Es kann sich also keinesfalls darum handeln, daß der Niederschlag etwa unter Bildung von Cupriion, Cu^{2+} , in Lösung gegangen wäre; im Gegenteil, die Lösung erweist sich als auffällig arm an Cupriion. Es bleiben nämlich gewisse typische Fällungsreaktionen, die alle gewöhnlichen Cuprisalzlösungen geben, aus. So fällen Carbonate kein (basisches) Carbonat, Phosphate kein Phosphat, lösliche Ferrocyanide kein Ferrocyanid usw., falls der Ammoniaküberschuß genügend groß ist. Die Löslichkeitsprodukte aller dieser Stoffe werden mithin bei der Beimischung der genannten Reagenzien nicht überschritten. Daß die alkalische Reaktion der Lösung nicht ausreicht, um das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds zu überschreiten, geht ja aus der restlosen Auflösung des Bodenkörpers hervor; aber auch ein Zusatz von Alkalihydroxyd vermag eine solche Fällung nicht mehr zu bewirken. Daß jedoch das Ion Cu^{2+} aus der Lösung nicht völlig verschwunden ist, sondern nur eine erhebliche Verminderung seiner Konzentration erfahren hat, beweist andererseits die Tatsache, daß man aus der tiefblauen Lösung durch Schwefelwasserstoff (bzw. Alkalisulfid) CuS , und zwar praktisch quantitativ, ausfällen kann. Das Löslichkeitsprodukt dieses Salzes wird also bei der genannten Reaktion wegen seiner außerordentlichen Kleinheit noch überschritten.

Es entsteht nun die Frage, wie das geschilderte Phänomen zu deuten ist, und da zeigt sich denn durch die Erfahrung die Annahme bestätigt, daß das Cupriion durch das freie NH_3 der Ammoniaklösung „weggefangen“ wird, und zwar unter Bildung des „komplexen“ Ions $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Die Reaktion zwischen Cupriion und Ammoniak entspricht mithin dem Schema



Hiernach besteht zwischen den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer die Beziehung

$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4} = K$$

oder umgeformt:

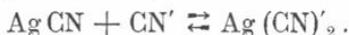
$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{K \cdot [\text{NH}_3]^4},$$

d. h. es ist die Konzentration des Cupriions, $[\text{Cu}^{2+}]$, der Konzentration des gelösten Komplexes, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$, — die man mit Rücksicht auf die hier sehr geringe Cu^{2+} -Konzentration praktisch gleich der Gesamtkonzentration der in Lösung vorhandenen Kupferverbindungen

setzen darf — direkt und der vierten Potenz der Konzentration des nicht zur Bildung des Komplexes verbrauchten Ammoniaks umgekehrt proportional. So erklärt sich denn die Beobachtung, daß bei geringen Ammoniaküberschüssen manche Fällungsreaktionen, wie die Ferrocyanidfällung, noch eintreten, falls die Gesamtkupferkonzentration genügend groß ist, daß aber auch sie ausbleiben, wenn ein angemessen hoher Ammoniaküberschuß angewandt wird. In letzterem Falle erweist sich also die Lösung als „noch stärker komplex“ als bei geringerem Überschuße des „Komplexbildners“ NH_3 . In welcher Weise die „Ionenarmut“ einer Lösung bei gegebener Komplexkonzentration mit der Konzentration des Komplexbildners zusammenhängt, dafür ist maßgebend der Zahlenwert der Konstante K in obiger Gleichung, die den Namen Komplexkonstante¹⁰²⁸ führt. Über die Ermittlung ihres Wertes, die auf elektromotorischem Wege erfolgt, wird an passender Stelle, d. h. im zehnten Buche, noch zu reden sein. Diese Größe ist für die Charakterisierung und das Verhalten eines Komplexions von derselben grundlegenden Bedeutung, wie die Affinitätskonstante der Elektrolyte. Je größer die Komplexkonstante, desto geringer ist unter sonst gleichen Verhältnissen die Konzentration der „Einzelionen“ (hier des Ions Cu'), und desto kleiner auch die einer bestimmten Konzentration der letzteren entsprechende Konzentration der anderen Komponente des Komplexions, die in unserem Falle, weil kein Elektrolyt, als „Neutralteil“ des Komplexes bezeichnet werden kann. Wir werden sehen, daß man auch in den übrigen Fällen jedes komplexe Ion als aus einem Einzelion und einem Neutralteil aufgebaut betrachten kann.¹⁰²⁹

Die Entstehung von komplexen Ionen ist nun die Ursache aller derjenigen als abnorm anzusehenden Lösungsphänomene, die sich nicht durch die früher erörterte Löslichkeitsbeeinflussung erklären lassen. Einige der bekanntesten Fälle mögen hier noch Erwähnung finden.

Am verbreitetsten ist die Fähigkeit zur Komplexbildung bei den Anionen. Sie zeigt sich vor allem bei den Halogenionen, und zwar in verschiedenem Grade, in der Reihe $\text{Cl}' \rightarrow \text{Br}' \rightarrow \text{I}'$ ansteigend. Auch das Rhodanion, CNS' , ist dadurch ausgezeichnet, in hervorragendem Maße aber das Cyanion, CN' . Es ist der stärkste aller bekannten Komplexbildner. Die Komplexe entstehen in den eben genannten Fällen durch Zusammentritt mit den entsprechenden Metallverbindungen, also ein silberhaltiger Cyankomplex z. B. durch die Reaktion



Wir haben hier also ein komplexes Anion, während der Cupriammoniakkomplex ein komplexes Kation ist.

Man kann die Bildung des Silbercyankomplexes auch durch das Schema



ausdrücken. Welche Form man wählt, ist ohne grundsätzliche Bedeutung. Die zweite Darstellungsweise bietet den Vorteil, daß man dann aus der Komplexkonstante, die natürlich von der nach dem ersten Schema berechneten verschieden ist, gleichzeitig die Konzentration des Silberions in einer Lösung bekannter Zusammensetzung an Komplex und

¹⁰²⁸ G. BODLÄNDER und O. STORBECK, Z. f. anorg. Chem. 31, 475 (1902).

¹⁰²⁹ R. ABECC und G. BODLÄNDER, Z. f. anorg. Chem. 20, 471 (1899).

CN' berechnen kann. $[\text{Ag}']$ ist ja aber maßgebend für die Möglichkeit oder Unmöglichkeit analytischer Reaktionen in derartigen Lösungen.

Die Bildung des Silbercyanokomplexes ist die Ursache der bekannten Erscheinung, daß sich Silbercyanid in überschüssigem Cyankalium unter Entstehung von Kaliumsilbercyanid auflöst (das früher, jedoch mit Unrecht, als „Doppelsalz“ aufgefaßt und als $\text{KCN} \cdot \text{AgCN}$ formuliert wurde). Diese Lösung gibt, wenn auch nur wenig CN' im Überschuß enthaltend, keine der bekannten Fällungsreaktionen außer der Sulfidfällung mit löslichen Sulfiden. Stärkere CN'-Überschüsse erniedrigen die Ag'-Konzentration noch weiter und bewirken, daß nunmehr die genannte Fällung mit gewöhnlicher Schwefelammoniumlösung ebenfalls ausbleibt, und ein schon vorhandener Niederschlag von Ag_2S sich wieder auflöst. Gesättigte Na_2S -Lösung bringt jedoch erneute Fällung hervor, und es bildet sich, wenn überhaupt noch eine Fällung erfolgt, ein Lösungsgleichgewicht mit dem neuen Bodenkörper Ag_2S aus.

Auf den eben dargelegten Beziehungen beruht auch die Löslichkeit der etwas weniger schwerlöslichen Silbersalze, wie AgJ, AgBr, AgCl, in Cyankaliumlösungen.

Es seien noch einige andere bekanntere Komplexreaktionen hier verzeichnet.

Silberchlorid löst sich leicht in rauchender Salzsäure, namentlich in der Wärme (während verdünnte Salzsäure bekanntlich die Löslichkeit verringert): es bildet sich der Komplex AgCl_2' . Analoge Komplexe bilden AgBr und AgJ mit den entsprechenden Anionen.

Ebenso bildet das Ion $\text{S}_2\text{O}_3''$ einen sehr ionenarmen Silberkomplex, was die Löslichkeit von AgCl und AgBr in Thiosulfaten erklärt. Die Ferrocyanide enthalten den Komplex $\text{Fe}(\text{CN})_6$ und bilden das Ion $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ [durch Addition von $4\text{CN}'$ an $\text{Fe}(\text{CN})_2$ entstanden], die Ferricyanide das Ion $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ [aus $3\text{CN}'$ und $\text{Fe}(\text{CN})_3$]; in beiden Fällen ist der Eisen-gehalt durch keines der üblichen Reagenzien auf Fe'' bzw. Fe''' nachzuweisen, d. h. die Komplexkonstante ist offenbar außerordentlich groß.

Auch die Ionen des Kupfers bilden Cyanokomplexe, wie überhaupt fast alle Schwermetallionen. Beim Cupriion zeigt sich die große Ionenarmut dieses Komplexes darin, daß eine tiefblaue Cupriammoniumsalz-lösung durch Zusatz von KCN entfärbt wird, ein Zeichen dafür, daß das Cu'' so weit „weggefangen“ wird, daß das so stark färbende, blaue Komplexion nur in einer für das Auge nicht mehr erkennbaren Gleichgewichtskonzentration zurückbleibt. Auf diese Verhältnisse gründet sich die bekannte analytische Trennungsmethode des Kupfers vom Cadmium (nach LIEBIG).

Auch die Bildung des Silbercyanokomplexes wird analytisch benutzt, und zwar in der Maßanalyse (LIEBIG'sche Silbertitration).

Sehr energische Komplexbildung gibt auch HgJ_2 mit $2\text{J}'$: Produkt HgJ_4'' . Diese Reaktion erklärt die auffallende Erscheinung, daß Quecksilbersulfid, das sich doch in starken Mineralsäuren und sogar unter der oxydierenden Wirkung der reinen Salpetersäure nicht merklich löst, von konzentrierter Salzsäure ganz leicht unter Aufbrausen (H_2S) gelöst wird, wenn man Jodkalium zufügt; in einer solchen Mischung löst sich selbst die kristallisierte Substanz (Zinnober) etwa so rasch wie kompaktes Schwefelisen in verdünnter Salzsäure.

Die Komplexbildung ist wohl auch die Hauptursache der Überlegenheit der Wirkung des Königswassers gegenüber derjenigen der reinen

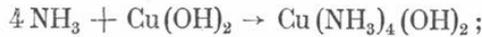
Salpetersäure, deren Oxydationskraft doch höher zu bewerten ist als die des Chlors. Diese Verhältnisse spielen auch bei der Auflösung von Metallen in Säuren eine (hier nicht näher zu erörternde) Rolle.

Als komplex kann man ferner die Anionen auffassen, die bei der Einwirkung von S'' bzw. S_x'' auf Sulfosalzbildner (Sb_2S_3 usw.) entstehen.

Die meisten Komplexionen sind Anionen. Von den komplexen Kationen enthalten die meisten Ammoniak als Neutralteil. Der vom Cupriion abgeleitete Komplex war oben schon genannt worden; andere Komplexe dieser Art bildet NH_3 mit Ag' , Zn'' , Cd'' , Ni'' , Co'' , auch Al''' , In''' , Tl''' . Besonders erwähnenswert ist ein eigenartiger Komplex, der durch Addition von Silberion an Silberjodid entsteht: $[Ag_3J]'$, d. h. ein Ion, in dem ein Halogenatom mit zur Kathode wandert.

Die Zahl der Beispiele, die sich noch vermehren ließe, möge damit abgebrochen werden.

Die Auflösung von Oxyden oder Hydroxyden unter Entstehung von komplexen Anionen kann die Erscheinung im Gefolge haben, daß die Lösung, wenn sie vorher neutral war, im Gleichgewichte alkalisch reagiert (Beispiel: Auflösung von HgO in KJ) oder doch stärker alkalische Reaktion zeigt, als zu Anfang (Beispiel: Auflösung von $Cu(OH)_2$ in NH_3 -Wasser). In letzterem Falle kann man sagen, daß sich aus einer schwachen Base durch Addition von NH_3 an ein Ion (Cu'') eine stärkere Base gebildet hat:



doch kommt es hier sehr wesentlich auch auf die Löslichkeiten der beiden Basen an, da die OH' -Konzentration einer solchen Lösung außer von der Stärke auch von der Löslichkeit der Base abhängt.

Die Messung der Löslichkeit in komplexbildenden Flüssigkeiten stellt auch eine Methode zur Bestimmung der Löslichkeit in reinem Wasser dar, wenn man die Komplexkonstante kennt. So gilt z. B. für den Silberammoniakkomplex die Gleichung:

$$\frac{[Ag(NH_3)_2]}{[Ag'] \cdot [NH_3]^2} = K;$$

dann muß, falls $AgCl$ als Bodenkörper mit der Lösung im Gleichgewichte steht, und seine Löslichkeit in der Ammoniaklösung S ist (wobei S groß sein möge gegenüber der Löslichkeit in reinem Wasser, s), zugleich

$$S = [Ag(NH_3)_2] = Cl'$$

sein.

Da nun in Gegenwart festen Chlorsilbers

$$[Ag'] \cdot [Cl'] = s^2 = L = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ (bei } 25^\circ)$$

ist, folgt weiterhin

$$S (= [Ag(NH_3)_2]) = K \cdot [Ag'] \cdot [NH_3]^2 = \frac{K \cdot s^2 \cdot [NH_3]^2}{[Cl']} = \frac{K \cdot s^2 \cdot [NH_3]^2}{S}.$$

$[NH_3]$ ergibt sich aber aus der ursprünglich angewandten NH_3 -Konzentration $[NH_3]_0$ und dem Werte der Löslichkeit S zu

$$[NH_3] = [NH_3]_0 - S,$$

und darum resultiert

$$S^2 = K \cdot s^2 \cdot ([NH_3]_0 - S)^2 \text{ oder } s = \frac{S}{[NH_3]_0 - S} \cdot \sqrt{\frac{1}{K}}.$$

Andererseits ist natürlich K berechenbar, wenn s bekannt ist, und schließlich müssen sich die Werte von S ceteris paribus bei verschiedenen schwerlöslichen Silbersalzen so verhalten, wie die Werte von s ; denn wir haben:

$$K = \frac{S_1^2}{s_1^2 \cdot [\text{NH}_3]^2} = \frac{S_2^2}{s_2^2 \cdot [\text{NH}_3]^2}$$

d. h.

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{s_2}{s_1} \quad ([\text{NH}_3] = \text{const.}).$$

Auf dieser Grundlage läßt sich mit Hilfe der Löslichkeit eines Salzes in einem Komplexbildner diejenige eines andern mit demselben komplexbildenden Ion bestimmen.¹⁰³⁰

Wir haben auch hier gewissermaßen das Prinzip der „künstlichen Vergrößerung des zu messenden Wertes“ vor uns, dem wir bei der Anwendung der Verteilungsgleichgewichte in zwei flüssigen Phasen und der Löslichkeitsgleichgewichte zur Bestimmung von Affinitätskonstanten begegnet waren.

Mit gleichem Nutzen läßt sich das genannte Prinzip übrigens auch zur Messung der Löslichkeit geeigneter schwerlöslicher Salze (z. B. Sulfide) anwenden, indem man die Löslichkeit in verdünnter Säure untersucht.

Zum Schlusse mögen noch die Selbstkomplexe kurz erwähnt sein. Man versteht darunter Komplexionen, die sich in Lösungen reiner Salze bilden, indem sich das eine Ion an ungespaltenes Salz als Neutralteil addiert. Sie spielen offenbar eine wichtige Rolle bei der auffallenden Schwäche gewisser Elektrolyte, wie CdJ_2 , HgCl_2 usw. Die Annahme von Komplexen der Zusammensetzung CdJ_4 wäre z. B. geeignet, die merkwürdige, von W. HITTORF¹⁰³¹ entdeckte Tatsache zu erklären, daß sich bei der Elektrolyse konzentrierter Jodcadmiumlösungen im Anodenraume anstatt einer Verarmung ein Gewinn an Salz herausstellt, die Überführungszahl des Cadmiumions also negativ wird.

Derartige Selbstkomplexe sind, wenn auch in niederem Grade, weit verbreitet, wie z. B. gewisse Erscheinungen, insbesondere auch Farberscheinungen, in manchen Salzlösungen (Cu-Salze, Co-Salze) vermuten lassen.

Ionengleichgewichte in nichtwässrigen Lösungsmitteln.

467. Die wichtigsten Beziehungen zwischen der Ionisation von Elektrolyten und den Eigenschaften der Lösungsmittel. Wenn auch die Iontheorie ihre Hauptbedeutung stets für die Erkenntnis des Zustandes der Stoffe in dem verbreitetsten und wichtigsten Lösungsmittel, dem Wasser, behalten wird, so ist doch von beträchtlichem Interesse die Frage, durch welche Umstände die Ionisation von Elektrolyten in anderen Lösungsmitteln geregelt wird. Noch bis vor kurzer Zeit waren in dieser Hinsicht zwar viele Einzeltatsachen bekannt¹⁰³², aber kaum

¹⁰³⁰ G. BODLÄNDER, und R. FITTIG, Z. f. physik. Chem. 39, 605 (1902).

¹⁰³¹ OSTWALDS Klassiker, Nr. 23, S. 99.

¹⁰³² Einen dankenswerten Überblick über die älteren Untersuchungen gibt die Monographie von G. CARRARA, Elektrochemie der nichtwässrigen Lösungen (Enke, Stuttgart, 1908, Sammlung chem. und chem.-techn. Vortr., Bd. 12). Wie wenig zutreffend insbesondere die bisherigen Ansichten über die Ionisationsverhältnisse in manchen Salzschnmelzen sind, zeigt

etwas, was geeignet gewesen wäre, einen wirklich klaren Einblick in diese Dinge zu gestatten.

P. WALDEN gebührt das Verdienst, in planmäßiger Weise den vorhandenen Ansätzen zur Erforschung des genannten Gebietes (vgl. die Ausführungen auf S. 135 über den Zusammenhang zwischen Ionisation und Dielektrizitätskonstante) zur Entwicklung verholfen zu haben. Er untersuchte in einer großen Reihe grundlegender Arbeiten¹⁰³³, in welcher Weise sich die Eigenschaften der Lösungsmittel im Ionengleichgewichte desselben Elektrolyten bemerkbar machen. Schwierigkeiten bereitete früher immer der Umstand, daß sich starke Elektrolyte in schwach ionisierenden Lösungsmitteln nur wenig lösen, und daß es unmöglich war, in schlechten Ionisatoren die Grenzleitfähigkeit zu bestimmen, was doch erforderlich ist, wenn man aus dem beobachteten Leitvermögen auf die Ionisation schließen will; denn außer dem Spaltungsgrade ist ja bekanntlich auch die Beweglichkeit der Ionen maßgebend für das Leitvermögen. WALDEN beschränkte sich nun, was sich als sehr zweckmäßig erwies, auf Lösungsmittel, die nicht allzu schwache Ionisatoren sind (d. h. auf solche mit Dielektrizitätskonstanten $>$ etwa 10), und wählte als „Normalelektrolyten“, der in vielen Lösungsmitteln eine genügende Löslichkeit zeigt, das Tetraäthylammoniumjodid. Die Untersuchung der Ionisationsverhältnisse dieses einen Stoffes in einigen dreißig Flüssigkeiten förderte folgende Hauptgesetzmäßigkeiten zutage:

1. Das Grenzleitvermögen Λ_{∞} ist der inneren Reibung des Lösungsmittels umgekehrt proportional; der Proportionalitätsfaktor ist 0,7. Wasser macht eine Ausnahme. Die Prüfung erfolgte außer am Normalelektrolyten auch an anderen Stoffen.
2. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zwischen 0° und 25° ist umgekehrt proportional Λ_{∞} ; der Faktor ist 1,3.
3. Gleiche Spaltungsgrade zeigen die Lösungen desselben Stoffes in den verschiedenen Lösungsmitteln dann, wenn die Verdünnungen (v) in bestimmten Verhältnissen stehen, deren Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante D durch die Gleichung ausgedrückt wird:

$$D_1 \cdot \sqrt[3]{v_1} = D_2 \cdot \sqrt[3]{v_2} = \text{const.}$$

($r_1 = r_2 = \text{const.}$)

4. Der Wert von $D \cdot \sqrt[3]{v}$ hängt von γ in der Weise ab, daß, falls das Massenwirkungsgesetz Geltung hätte, die Ionisationskonstante des untersuchten Elektrolyten in den verschiedenen Lösungsmitteln der dritten Potenz der Dielektrizitätskonstante proportional sein müßte. Der Proportionalitätsfaktor ist jedoch in Lösungen verschiedenen Spaltungsgrades verschieden (zwischen $3 \cdot 10^{-7}$ und $9 \cdot 10^{-7}$ schwankend), so daß auch hier — und zwar im gleichen Sinne wie bei wässerigen Lösungen starker Elektrolyte — die Stärke mit der Konzentration steigt.
5. Die Löslichkeit des Normalelektrolyten in einem Lösungsmittel ist um so größer, je stärker das letztere assoziiert ist (Bildung

eine Untersuchung von G. SCHULZE, Z. f. Elektrochem. 19, 126 (1903); es muß allerdings noch dahingestellt bleiben, ob die hier angewandte indirekte Methode völlig einwandfrei ist. Daß sie einen wesentlichen Fortschritt bedeutet, ist kaum zu bezweifeln.

¹⁰³³ Eine Zusammenstellung dieser Literatur gibt WALDEN, Z. f. physik. Chem. 73, 257 (1910); siehe dann auch noch Z. f. physik. Chem. 78, 257 (1912).

von Molekularkomplexen) und je größer seine Dielektrizitätskonstante ist.

6. Die gesättigten Lösungen enthalten denselben Elektrolyten im Zustande gleichen Spaltungsgrades; WALDENS Normalelektrolyt ist überall zu rund 48 % im Mittel ionisiert.

Aus 6. folgt, daß sich die Sättigungskonzentrationen $\left(\frac{1}{v}\right)$ wie die Ionisationskonstanten $\left(K = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma) \cdot v}\right)$ desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln verhalten, ein Gesetz, dessen Notwendigkeit sich theoretisch ableiten läßt.¹⁰³⁴ Danach müßte K entgegen der Gesetzmäßigkeit unter 5. nur von der Dielektrizitätskonstante abhängen, falls nicht auch in die Abhängigkeit der Stärke des Elektrolyten von der Dielektrizitätskonstante (Gesetzmäßigkeit 4.) noch die Assoziation des Lösungsmittels mit hineinspielt.

Jedenfalls ist durch die Arbeiten von WALDEN der Zusammenhang zwischen der ionisierenden Kraft der Lösungsmittel und der Dielektrizitätskonstante zahlenmäßig festgelegt und damit einwandfrei bewiesen.

Vielleicht helfen die bei der Untersuchung der nichtwässrigen Lösungen gewonnenen Erkenntnisse auch den Schlüssel für mancherlei Probleme finden, die der Lösungsvorgang überhaupt und insbesondere das Verhalten mancher wässrigen Lösungen noch birgt.

Über eins kann aber jetzt schon kein Zweifel mehr bestehen: daß die Theorie der elektrolytischen Dissoziation, die uns ARRHENIUS schenkte, zu den fruchtbarsten Gedanken zählt, welche die Wissenschaft je hervorgebracht hat.

¹⁰³⁴ J. J. VAN LAAR, Theoretische Elektrochemie (Leipzig, Engelmann, 1907), S. 125 u. f.