

112. St. J. Thugutt: Ueber die Abweichungen von den Gasgesetzen der Lösungen.

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

In seiner berühmten Abhandlung über die Rolle des osmotischen Druckes hat van't Hoff auf die Analogie zwischen den verdünnten Lösungen und den Gasen hingewiesen und, was noch mehr, dieser Analogie eine quantitative Form gegeben. Die Sätze von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro, bisher nur für Gase aufgestellt, haben sich nunmehr für ideale Lösungen als gültig erwiesen.

Wie gross auch die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe bei vielen organischen Stoffen war, so zeigte es sich doch, dass fast alle Salze, Säuren und Basen Abweichungen aufwiesen, die nicht auf Beobachtungsfehler zurückzuführen waren. Die Ursache dieser Abweichungen wurde bald darauf durch Planck und namentlich durch Arrhenius in der elektrolytischen Dissociation der Salzmolekeln gefunden.

Dank dieser glücklichen Idee waren nun die Schwierigkeiten, die sich der Annahme der van't Hoff'schen Theorie in den Weg stellten, mit einem Schlage gehoben. Zwar traten hie und da kleine Unregelmässigkeiten auf, diese hielt man jedoch auf dem Continente für unwesentlich, in England aber für gross genug, um die neue Theorie der Lösungen zurückzuweisen. S. U. Pickering¹⁾ stellte sogar seine Hydrattheorie auf, für welche Ausnahmen nicht mehr existiren; und um die physikalische Natur der Lösungen zu erklären, verknüpfte er dieselbe mit der wohl sehr weit gehenden Theorie von der chemischen Residualaffinität. Entgegnungen liessen nicht lange auf sich warten, und der so manches Mal nicht ohne Leidenschaft und Erbitterung geführte Streit hat eine Fülle von Thatsachen zu Tage gefördert, die im Grossen und Ganzen die van't Hoff'sche Theorie auf's Glänzendste bestätigten, in einzelnen Fällen aber kleine Abweichungen mit einer gewissen Hartnäckigkeit wiederkehren liessen. Die folgenden Zeilen sind der Deutung dieser Abweichungen gewidmet.

Wenden wir uns zunächst zu den sehr stark verdünnten wässrigen Lösungen. So zeigte schon Arrhenius²⁾ in seinen kryoskopischen Untersuchungen, dass die Elektrolyte: Magnesiumchlorid, Lithiumchlorid, Calciumchlorid, Strontiumchlorid, Calciumnitrat und Kupferchlorid bei äusserster Verdünnung zu grosse Werthe ergeben, und zwar am grössten bei Magnesiumchlorid. Ein Anwachsen der Depression über den theoretischen Werth hinaus beobachtete ferner

¹⁾ Diese Berichte 24, 3629—3647.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 497 (1888).

Pickering¹⁾. Auch v. Sonnenthal²⁾ stellte fest, dass die anfangs abnehmenden specifischen Drehungen der Tartrate bei weiterer Verdünnung langsam und regelmässig zu steigen beginnen.

Aus den schönen Untersuchungen von H. Rose³⁾, G. Wiedemann⁴⁾, Kunheim⁵⁾ und Anderen wissen wir, dass das Wasser kein so unschuldiges Agens ist, dass es die Bildung basischer Salze veranlasst, Salze in Säuren und Basen spaltet, mit einem Worte, wir sind genöthigt, in vielen Fällen neben der elektrolytischen noch hydrolytische Zersetzungen von Salzen anzunehmen.

Es ist selbstverständlich, dass, wenn beispielsweise Lithiumchlorid in stark verdünnter Lösung in Lithiumhydroxyd und Chlorwasserstoff zerfällt, die Zahl der freien Ionen dadurch vergrössert wird. Wir haben dann in der Lösung, ausser Lithium- und Chlor-, noch Hydroxyl- und Wasserstoffionen als Producte der elektrolytischen Dissociation der neugebildeten Salzsäure und des Lithiumhydroxyds. War das Salz bei gewisser Verdünnung schon vollständig elektrolytisch dissociirt, so muss, falls beim weiteren Verdünnen mit Wasser noch eine hydrolytische Zersetzung stattfindet, die moleculare Leitfähigkeit resp. die Depression den berechneten Werth übersteigen. Das Magnesiumchlorid, welches sich bekanntlich schon auf dem Dampfbad in Folge der Hydrolyse unter Salzsäureentbindung zersetzt, zeigt auch bei den kryoskopischen Untersuchungen von Arrhenius (l. c.) die grösste Abweichung.

Im Allgemeinen sind die Abweichungen entschieden viel zahlreicher und bedeutender, als man bislang geneigt war anzunehmen, sie werden aber, namentlich bei schwachen Elektrolyten, durch die unvollständig vor sich gehende elektrolytische Dissociation verdeckt, was aus der folgenden Betrachtung deutlich hervortritt.

1. Nehmen wir an, dass das betreffende Salz ein guter Elektrolyt ist, die elektrolytische Dissociation sei bei starker Verdünnung vollständig, die hydrolytische Dissociation komme garnicht zu Stande, dann ist die Uebereinstimmung mit der van't Hoff-Arrhenius'schen Theorie vollkommen, wie z. B. beim Chlorkalium⁶⁾ und überhaupt bei Salzen der starken Säuren mit starken Basen.

2. Das betreffende Salz sei ein guter Elektrolyt, es tritt aber bei grosser Verdünnung die Hydrolyse ein, und zwar entweder nach vollendeter elektrolytischer Dissociation oder noch vor dem Ablaufe der letzteren; in diesem Fall zeigt das Salz eine geringe positive Abweichung von dem van't Hoff-Arrhenius'schen Gesetz, wie z. B.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3318. ²⁾ Z. f. physik. Chem. 9, 656 (1892).

³⁾ Pogg. Ann. 55, 415—437; 534—557 (1842), auch a. a. O.

⁴⁾ Wied. Ann. 5, 45—83 (1878).

⁵⁾ Jahresber. 1861, 149. ⁶⁾ Arrhenius l. c.

beim Magnesiumchlorid und überhaupt bei Salzen der alkalischen Erden mit starken Säuren.

3. Das betreffende Salz sei kein guter Elektrolyt, eine vollkommene elektrolytische Dissociation wird nicht erreicht, die hydrolytische Zersetzung ist dagegen stark und äussert sich schon in concentrirter Lösung; dann sind die Abweichungen von dem van't Hoff-Arrhenius'schen Gesetz mit Hülfe der physikalischen Methoden, die uns nur die Zahl der Ionen anzeigen, nicht zu erkennen, wie z. B. beim Eisenchlorid und überhaupt bei Salzen der starken Säuren mit schwachen Basen oder bei Salzen der starken Basen mit schwachen Säuren.

4. Das betreffende Salz sei vollkommen hydrolytisch, es verhält sich dann wie freie Säure, wie z. B. das Zinn- oder Titanchlorid¹⁾.

Bis jetzt wurden die Elektrolyte und speciell die Salze der Betrachtung unterzogen, die Massenwirkung des Wassers und die durch dieselbe bedingten Zersetzungen sind aber auch bei Nichtelektrolyten zu erwarten und darauf sind gewiss die von Arrhenius²⁾ bei Anilin, Acetamid und Harnstoff, auch von Pickering³⁾ bei Harnstoff und von Traube⁴⁾ bei Acetamid beobachteten Abweichungen zurückzuführen.

Auf das Zustandekommen hydrolytischer Dissociationen neben den elektrolytischen wurde zwar vereinzelt, so z. B. von J. Walker⁵⁾ und von Ostwald⁶⁾ hingewiesen, ja Walker konnte sogar mit Hülfe der aus der Leitfähigkeit sich ergebenden hydrolytischen Zersetzung schwacher salzsaurer resp. schwefelsaurer Basen die Affinitätscoefficienten der letzteren bestimmen. Im Allgemeinen aber wurde die hydrolytische Dissociation der elektrolytischen entgegengestellt, so z. B. von Sohneke⁷⁾, oder als nicht genügend, um die Abweichungen von den Gasgesetzen zu erklären, ganz verworfen, wie z. B. von van't Hoff⁸⁾ Ostwald und Nernst⁹⁾, van der Waals¹⁰⁾, Walker¹¹⁾; während, wie oben ausgeführt, beide Dissociationsarten einander parallel laufen und beide gemeinschaftlich die Nichtübereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung bedingen.

¹⁾ Ostwald, Allgem. Chem. 2, 350, (1892).

²⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 2, 495, (1888).

³⁾ Diese Berichte 25, (1865). ⁴⁾ Diese Berichte 24, 737—745.

⁵⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 4, 334, (1889).

⁶⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 3, 593, (1889) und 7, 412 (1891).

⁷⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 3, 10, (1889).

⁸⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 1, 501, (1887).

⁹⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 3, 130, (1889).

¹⁰⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 8, 199, (1891).

¹¹⁾ Phil. Mag. 5. Ser. 32, 363, (1891).

Wie ist, nun die hydrolytische Dissociation von der elektrolytischen zu unterscheiden? Gibt es ein physikalisches Merkmal, das, charakteristisch für die eine, der anderen abgeht? Wenn ja, wie ist es zur quantitativen Bestimmung des Grades der einen Dissociation bei gleichzeitigem Zustandekommen der Anderen zu verwerthen? Die Antwort ist einfach: Man braucht nur die Wärmetönung zu bestimmen, die in der gegebenen wässrigen Lösung durch einen weiteren Wasserzusatz hervorgebracht wird. Wird z. B. in einer elektrolytisch vollständig dissociirten Lithiumchloridlösung bei weiterer Verdünnung in Folge der Hydrolyse ein thermischer Effect erzielt, so ist derselbe negativ und zwar gleich derjenigen Wärmemenge, die verbraucht wird, um das Wasser in Hydroxyl und Wasserstoff zu zerlegen. Der Vorgang der Hydrolyse ist gerade entgegengesetzt demjenigen der Neutralisation, welcher letztere, wie Ostwald ¹⁾ gezeigt, in der Wasserbildung besteht. Da nun die Bildungs- resp. Zersetzungswärme des Wassers in Hydroxyl und Wasserstoff bekannt ist, so ist uns in einer einzigen calorimetrischen Bestimmung ein Mittel gegeben, in einer verdünnten Salzlösung den Grad der hydrolytischen Dissociation zu ermitteln. Freilich wird hierbei eine Voraussetzung gemacht, nämlich die, dass die Chlor- und Lithiumionen keine Zustandsänderung erleiden, dass also keine positive Wärmetönung, wie die Verbindungswärme von Wasserstoff und Chlor oder von Lithium und Hydroxyl, entgegenwirkt.

Der Gedanke, die Thermochemie bei derartigen Fragen zur Hülfe zu rufen, ist übrigens nicht neu. So hat Ostwald ²⁾ aus der Neutralisationswärme der schwachen Säuren und Basen auf den hydrolytisch dissociirten Antheil der gebildeten Salze geschlossen. Ostwald fasst z. B. die wässrige Zinnchloridlösung als ein Gemenge von Zinnsäure und Salzsäure auf, da dieselbe mit Natronlauge fast dieselbe Wärmetönung giebt, wie freie Salzsäure für sich.

Eine allgemeine, aber nicht leicht ausführbare calorimetrische Methode zur Ermittlung des Grades der hydrolytischen Dissociation irgend einer chemischen Verbindung hat schon 1870 Pfaundler ³⁾ gegeben.

Nach Ostwald und Nernst ⁴⁾ wird zur Trennung der Molekeln in die Ionen keine Arbeit erfordert; auch nach Trevor ⁵⁾ ist die elektrolytische Dissociation im Allgemeinen von der Temperatur un-

¹⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 3, 589, (1889); vergl. auch Arrhenius, ebend. 4, 107, (1889).

²⁾ Allgem. Chem. 2, 187, 350, (1892).

³⁾ Zeitschr. für Chem. 13. Jahrg., N. F. 6, 66—69, (1870).

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 125, 128 (1889).

⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 332 (1892).

abhängig¹⁾. Hieraus folgt, dass wir den Grad der hydrolytischen Dissociation auch neben der elektrolytischen thermo-chemisch messen können, falls keine, durch Hydratation resp. Dehydratation oder überhaupt durch Spaltung complicirter Molekeln in einfachere bedingte positive resp. negative Wärmetönung den Vorgang der Hydrolyse verwischt.

Wenden wir uns nun zu den Abweichungen von den Gasgesetzen, die die stark concentrirten Lösungen aufweisen. Wenn es auch selbstverständlich ist, dass in concentrirten Lösungen, wo die Molekeln des Lösungsmittels und diejenigen des gelösten Stoffes sich gegenseitig beeinflussen, indem Hydrate entstehen, oder wo allein die Molekel des gelösten Stoffes zu Doppelmolekeln an einander treten — sich polymerisiren, dort von der Geltung der Gasgesetze nicht mehr die Rede sein kann, so muss es doch auffallen, dass in gewissen Fällen die moleculare Depression, trotz der Verminderung der Dissociation, mit der Concentration zunimmt, statt immer mehr und mehr abzunehmen, wie nach der van't Hoff-Arrhenius'schen Theorie zu erwarten wäre. Solches hat Pickering²⁾ besonders bei Elektrolyten statuiren können, z. B. der Gefrierpunkt der 1-procentigen, wässrigen Schwefelsäure liegt bei -0.4° C., während derjenige der 38-procentigen bei -80° C beobachtet wurde. Eine Zunahme der Depression zeigten auch Chlorcalcium, Calciumnitrat, Rohrzucker und Alkohol — alle in ca. 10-procentiger Lösung.

Nimmt man einmal an, dass in concentrirten Lösungen Hydrate überhaupt existenzfähig sind, so macht die Erklärung obiger That-sachen keine Schwierigkeiten. Beim Zustandekommen der Depression kommt nämlich zweierlei in Betracht: erstens die Zahl der in der Lösung vorhandenen Molekeln und Ionen, dann aber die Wärme, die verbraucht wird, falls auch das Hydratwasser sich ausscheiden soll.

¹⁾ Die entgegengesetzten Resultate von Arrhenius (Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 96 (1889), lassen sich, namentlich bei Salzen, durch Hydrolyse erklären. Der hydrolytische Zerfall nimmt (Wiedemann l. c.) mit der Temperatur zu. Der elektrolytische Dissociationsgrad ändert sich dabei verschiedenartig, je nach der Natur des Salzes: bei Salzen der starken Säuren mit starken Basen wird derselbe zunehmen, bei Salzen der schwachen Basen mit starken Säuren ist auch eine Abnahme zu erwarten, namentlich so lange die schwachen Basen, die ja schlechte Elektrolyte sind, gelöst bleiben; bei fortgesetzter Elektrolyse fallen z. B. die Erdhydroxyde heraus, conf. Krüss Z. f. anorg. Chem. 3, 60 (1893). Die aus der Aenderung des Dissociationsgrades berechnete vermeintliche Dissociationswärme des Elektrolyten muss dann einmal positiv, einmal negativ ausfallen. Wie man die von Arrhenius beobachtete, an und für sich geringe Aenderung des Dissociationsgrades mit der Temperatur bei einer Anzahl freier Säuren zu deuten hat, bleibt vorläufig ungewiss.

²⁾ Diese Berichte 24, 1475, 3322; 25, 1315; Phil. Mag. 30. 499.

Das Plus an Depression ist gleich der Trennungsarbeit, die verrichtet wird, wenn das in der Lösung befindliche Hydrat sein ganzes oder auch nur einen Theil seines Wassers, wie z. B. bei Krystallwasser haltigen Salzen, fahren lässt. Für die Leitfähigkeit machen sich die Hydrate in ganz anderem Sinne geltend. In Folge der Hydratbildung nimmt die Zahl der Lösungsmittelmolekeln und mit diesen die Zahl der freien Elektroytionen schnell ab; die Leitfähigkeit der Lösung verringert sich, daher stimmen die aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Werthe mit den aus der Gefrierpunktserniedrigung bestimmten bei sehr concentrirten Lösungen nicht überein.

Was überhaupt die Existenz der Hydrate in der Lösung anbelangt, so wurde dieselbe wiederholt bezweifelt. Für die Hydrate spricht die Contraction des Volumens, die positive Wärmelösung, die beim Vermischen von Salzen, Säuren, Basen etc. mit Wasser auftritt. (Die Wärmeabsorption bei weiterem Verdünnen deutet dagegen auf Dehydratation und überhaupt auf einen Zerfall von zusammengesetzten Molekeln in einfachere oder auch auf hydrolytische Zersetzung hin.) Dass bei der Hydratation keine sprungweisen Unterbrechungen, wie z. B. des specifischen Gewichts der Lösungen, beobachtet werden, spricht nicht gegen dieselbe. Knicke sind weder nothwendig, noch wahrscheinlich. Bei Elektroyten treten neben Hydraten noch freie Ionen auf, bei einem Theil von Salzen macht sich noch der hydrolytische Zerfall geltend — alles bei der Bestimmung einer physikalischen Constante, z. B. des specifischen Volumens, maassgebende Momente. Für die Existenz von Hydraten sprechen auch die von Perkin¹⁾ ausgeführten Messungen der magnetischen Rotation von Lösungen. Letztere nimmt zu, wenn Elektroyte in Ionen zerfallen, sie nimmt ab, wenn Hydrate entstehen. So vermindert z. B. die Schwefelsäure ihre Rotation in concentrirten Lösungen um 0,3; ähnlich verhält sich die Salpetersäure. Mit Unrecht meint Ostwald²⁾, dass bei zunehmender Verdünnung die Rotation dieser Säuren noch mehr abnehmen würde. Im Gegentheil ist zu erwarten, dass in verdünnter Lösung, wo die Hydrate nicht mehr bestehen können und wo die Zahl der freien Ionen stark zunimmt, auch die Rotation anwachsen wird.

Dafür, dass gewisse Verbindungen ihr Krystallwasser in der Lösung beibehalten, sprechen schliesslich die in letzter Zeit von Traube³⁾ berechneten negativen, bezw. kleinen positiven Molecular-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1889, 680 u. a. a. O.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1891, 59; auch Allg. Chem. 1, 804 (1891).

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 26 (1893). Negative V_m ergaben verdünnte Lösungen von NaOH, LiOH, Na₂S, Na₂CO₃, Na₂HPO₄, während KOH, Na₂SO₄, NaF, Na₂CrO₄, Na₂B₄O₇, Na₃PO₄, Na₄P₂O₇, Na₂HAsO₄ kleine positive Molecularvolumina aufwiesen.

volumenwerthe, wie ferner die grosse Differenz im Molecularvolumen des festen Salzes und des Salzes in der gesättigten Lösung, welches mehr oder weniger verschwindet, sobald die bezüglichen Werthe für das krystallisirte Salz in Betracht gezogen werden.

113. Ch. M. v. Deventer: Ueber eine wenig bekannte Reaction auf Nitrite und ihre Anwendungen.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

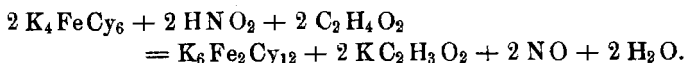
1. Die Schäffersche Reaction.

Wenn man zu einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumnitrit einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung und dann ein wenig Essigsäure hinzusetzt, färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelb. Diese Erscheinung wurde schon 1851¹⁾ von Schäffer beschrieben, und seitdem ist die Reaction in mehrere Handbücher aufgenommen, wiewohl ihre Anwendung nur äusserst beschränkt gewesen zu sein scheint.

Der Entdecker scheint die Natur der Reaction nicht erforscht zu haben, wahrscheinlich deshalb, weil er sie nur beobachtet hat bei solchem Grade der Verdünnung, dass andere Producte der Einwirkung nicht hervortraten, sonst würde er ohne Zweifel eingesehen haben, dass die Reaction eine sehr wichtige ist und zu manchem Zwecke sich verwenden lässt.

2. Erklärung der Schäffer'schen Reaction.

Es ist nämlich diese Reaction nicht anders als die Oxydation von gelbem zu rothem Blutlaugensalz durch salpetrige Säure, welche auch in der Kälte glatt verläuft, unter Nebenbildung von Stickoxyd, NO, nach dem Schema:



Es entspricht also eine Molekel Ferrocyankalium einer Molekel salpetriger Säure und aller Stickstoff wird in Stickoxyd übergeführt. Dass dieses Schema wirklich die Thatsachen ausdrückt, ergibt sich daraus, dass das Stickoxyd quantitativ nach der gegebenen Gleichung sich bildet (siehe weiter unten). Auch gelang es leicht, die Bildung von Ferricyankalium nachzuweisen, indem man eine Lösung vom gelben Salze, nachdem sie einige Zeit mit etwas Kaliumnitrit und Essigsäure geschüttelt und nachher erhitzt war, damit das gelöste Stickoxyd entweichen könnte, mit überschüssigem Eisenchlorid versetzte: den blau-

¹⁾ Jahresbericht für Chemie 1851; Ann. d. Chem. 1851.