

50. R. Abegg: Bemerkung über die Dissociationswärme der  
Violursäure und die des Wassers.

(Eingegangen am 29. Januar.)

In einer interessanten Abhandlung berichtete kürzlich mein Freund Jos. Guinchard<sup>1)</sup> über das Verhalten der Violursäure und konnte den Schluss ziehen — der als ungemein sicher anzusehen ist, da er auf der nächst der optischen Activität sichersten aller physikalischen Constitutionsbestimmungen, nämlich der elektrochemischen, basiert — dass bei der Dissociation der Violursäure in ihre Ionen eine intramolekulare Reaction vor sich geht. Dieselbe bringt eine Anordnung der Molekel zu Stande, welche für die Ionenbildung günstig oder erforderlich ist.

Gleichzeitig zeigt die Violursäure einen auffallend hohen Temperaturcoëfficienten der elektrischen Leitfähigkeit und damit ihrer Dissociationsconstanten.

Auf den inneren Zusammenhang dieser Erscheinung mit der intramolekularen Reaction hinzuweisen, ist der Zweck dieser Zeilen.

Es lässt sich nach dem Vorgang von Arrhenius<sup>2)</sup> die bekannte Formel van't Hoff's zur Berechnung der Dissociationswärme  $q$  aus der Temperaturveränderlichkeit der Dissociationsconstanten  $K$  anwenden, wonach die thermodynamische Beziehung besteht

$$\frac{dK}{K \cdot dT} = \frac{-q}{RT^2} \text{ oder } q = -RT^2 \frac{dK}{KdT}.$$

Guinchard findet

$$\begin{array}{l} \text{bei } T = 273^{\circ} + \quad 0^{\circ} \quad 25^{\circ} \quad 35.5^{\circ} \\ 10^5 K = \quad \quad 1.44 \quad 2.73 \quad 3.33; \end{array}$$

woraus

$$10^5 \frac{\Delta K}{\Delta T} = \quad 0.0516 \quad 0.0572$$

sich ergibt.

Benutzt man, was für eine Annäherungsrechnung genügt, die Differenzenquotienten  $\frac{\Delta K}{\Delta T}$  statt  $\frac{dK}{dT}$  und für  $K$  und  $T$  die Mittelwerthe zwischen den beiden in Betracht kommenden Werthen, so wird

$$q_{0^{\circ}-25^{\circ}} = -3970 \text{ und } q_{25^{\circ}-35.5^{\circ}} = -3470 \text{ Cal.},$$

ein Mol. Violursäure verbraucht demnach beim Uebergang vom undissociirten Zustand in Ionen die erhebliche Wärmemenge von etwa 3700 Cal. Diese Dissociationswärme ist etwa von der zehnfachen Grössenordnung wie die der Essigsäure und der meisten anderen, schwachen Säuren, bei welchen der Ionenzerfall als ohne Weiteres aus der normal constituirten, neutralen Molekel vor sich gehend anzunehmen ist, und es liegt demnach die sehr plausible Annahme nahe,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1723.

<sup>2)</sup> Ostwaldt's Ztschr. 4, 349; 9, 339.

hier wie auch in anderen Fällen die Disponirung der Molekel zum Ionenzerfall, also die der Dissociation vorangehende intramolekulare Reaction als dasjenige aufzufassen, was den wesentlichsten Theil der Dissociationswärme absorbiert.

Eine wichtige Stütze findet diese Annahme, wenn man die bekannten Fälle grosser Dissociationswärmern auf die Möglichkeit einer solchen »dissociationsdisponirenden« inneren Reaction hin mustert, wie sie im Falle der Violursäure bewiesen ist. Unter den Säuren mit grosser Dissociationswärme findet man, ausser den mehrwerthigen, bei denen dies von der Betheiligung mehrerer H-Ionen am Ionisationsvorgang herrühren dürfte, vornehmlich eine, welche gegen die kleinen Dissociationswärmern von HCl ( $q = -1080$  Cal.) und HBr ( $q = -1617$  Cal.) auffällig absticht, nämlich die Flasssäure ( $q = -3550$  Cal.).

Der Grund liegt offenkundig darin, dass Fluorwasserstoff im Gegensatz zu HCl und HBr bimolekular ist, und die dissociationsdisponirende Reaction besteht hier in der Spaltung der Molekeln  $H_2F_2$  in  $2 HF$ , welch' Letztere ihrerseits erst — die Analogie mit der Violursäure ist deutlich — die Ionen  $H^+$  und  $F^-$  zu bilden vermögen.

Eine solche Depolymerisation und damit verbundene hohe Dissociationswärme finden wir nun auch bei demjenigen Stoff, den wir, wie alle physikalisch-chemischen Methoden übereinstimmend ergeben haben, wohl als den stärkst associirten von allen anzusehen haben, nämlich beim Wasser. Und Hand in Hand mit seiner abnorm hohen Polymerisation geht seine alle anderen überragende Dissociationswärme von  $13000$  Cal., die nach den obigen Betrachtungen wesentlich zur Spaltung der Molekularaggregate  $(H_2O)_n$  in einfache  $H_2O$ -Molekeln verbraucht wird, während Letztere dann mit unwesentlichem Wärmeverbrauch in  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen übergehen.

Es kann demnach einerseits die grosse Dissociationswärme des Wassers als ein neues Argument für seine starke Association gelten, oder umgekehrt kann — ausgehend von der vielfach bewiesenen Association des Wassers — die grosse Dissociationswärme der Violursäure als ein Beleg für die geistreichen und wohlbegründeten Theorien von Hantzsch<sup>1)</sup> über die Isomerisationsvorgänge bei der Ionenspaltung der Pseudosäuren und Pseudobasen gelten. Jedenfalls stehen, wie gezeigt, alle physikalisch-chemisch begründeten Schlüsse in bestem Einklang mit einander.

Breslau, 26. Januar 1900.

<sup>1)</sup> s. z. B. diese Berichte 32, Heft 16.