

449. R. Abegg und H. Pick: Ueber Löslichkeitsbeeinflussung des Silbernitrits durch Silbernitrat.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. Juli 1905.)

Ueber den Gegenstand obigen Titels veröffentlichen soeben Naumann und Rücker<sup>1)</sup> einige Versuche, auf Grund deren sie zu dem Schlusse kommen, dass die theoretischen Grundlagen dieser Verhältnisse, nämlich die Theorie der elektrolytischen Dissociation und das Massenwirkungsgesetz, nichts besseres vermöchten als ein annehmbares, übersichtliches Bild zu liefern, nicht aber die beobachteten Grössenbeziehungen exact darzustellen.

Nach diesen Theorien müsste bei allen untersuchten Lösungen das Löslichkeitsproduct  $Ag \cdot NO_2'$  des Silbernitrits:

$$(C_A' + C_A'') C_A' = C_N^{2 \text{ } 2)}$$

constant bleiben.

Bei Benutzung dieser Gleichung wurde jedoch von Naumann und Rücker vorausgesetzt, dass man, da es sich um ein sehr schwer lösliches Salz handelt, dies als vollständig in seine Ionen dissociirt ansehen kann. Dies trifft für schwerlösliche Salze aber keineswegs immer zu. Während die starken Neutralsalze oft schon bei einer Concentration von 0.1 Mol pro Liter ziemlich vollständig dissociirt sind, fehlt es auch nicht an Salzen, die bei Sättigungsconcentrationen von nur 0.0001 noch so gut wie gar keine Ionen bilden, so beispielsweise  $HgJ_2$ <sup>2)</sup>.

Anlässlich einer Untersuchung über die Nitrite, die ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht werden soll, hatten wir auch die Löslichkeit des Silbernitrits bei 25° zu ermitteln. Um festzustellen, ob das Salz in Sättigungsconcentration praktisch völlig dissociirt sei, bestimmten wir ebenfalls seine Löslichkeitsänderung durch Silbernitrat-zusatz und fanden, ebenso rechnend wie Naumann und Rücker, denselben scheinbar mangelhaften Anschluss an die Theorie.

Durch Potentialmessung einer Silberelektrode in Berührung mit einer Silbernitratlösung von bekanntem Silberionengehalt (0.0244-n.  $AgNO_3 = 0.0224 Ag$ -Ionen-n.) gegen eine zweite Silberelektrode in Berührung mit gesättigter (25°) Silbernitritlösung wurde die Silberionencentration  $Ag_+$  der Letzteren gemäss der Nernst'schen Formel ermittelt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 2292 (Heft 10) [1905].

<sup>2)</sup> Bezügl. der Bezeichnung vergl. l. c.

<sup>3)</sup> s. Sherrill, Zeitschr. für physikal. Chem. 43, 705 [1903].

Es war die EMK (25°)

$$0.0110 \text{ Volt} = 0.059 \log \frac{0.0224}{\text{Ag}_x^-},$$

woraus als  $\text{Ag}^- (= \text{NO}_2^-)$ -Ionengehalt der gesättigten (0.0265-n.)  $\text{AgNO}_2$ -Lösung

$$\text{Ag}_x^- = 0.0146 \text{ Mol/l}$$

folgt.

Darnach ergibt sich ihr Dissoziationsgrad zu

$$x = \frac{0.0146}{0.0265} = 0.55,$$

d. h. die gesättigte Nitritlösung ist nur wenig mehr als zur Hälfte dissociirt. Dieses Resultat liess sich auch annähernd schon aus den Leitfähigkeitsmessungen von Nientowski und Roszkowski<sup>1)</sup> entnehmen. Die gesättigte Silbernitritlösung enthält also im Liter  $0.45 \cdot 0.0265 = 0.0119$  undissociirte Mole  $\text{AgNO}_2$ . Diese befinden sich in allen gesättigten Lösungen, auch denen mit gleichionigem Zusatz. Somit müssen wir sie von den gefundenen Nitritmengen in Abzug bringen und können erst den Rest als die vom  $\text{AgNO}_2$  herrührenden  $\text{Ag}^-$  resp.  $\text{NO}_2^-$ -Ionen zur Bildung des Löslichkeitsproductes mit den  $\text{Ag}^-$ -Ionen des  $\text{AgNO}_3$ -Zusatzes<sup>2)</sup> in Rechnung setzen.

Auf dieser nothwendigen Grundlage berechnet, zeigt die folgende Tabelle eine recht befriedigende Constanz des Löslichkeitsproductes, das sich für die  $\text{AgNO}_3$ -freie, gesättigte Lösung zu

$$L = (\text{Ag}^-) \cdot (\text{NO}_2^-) = (\text{Ag}^-)^2 = 0.0146^2 = 2.1 \cdot 10^{-4}$$

ergiebt.

	1	2	3	4	5
	Silberconcentration durch Titration bestimmt	Nitritconcentration durch Titration bestimmt	$\text{AgNO}_3$ als Differenz	Silber $\times$ Nitrit	$L = \text{Ag}^- \cdot \text{NO}_2^-$
1	0.0363	0.0209	0.0154	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$
2	0.0510	0.0174	0.0336	$8.7 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
3	0.0735	0.0156	0.0579	$11.5 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$

Die 4. Spalte der Tabelle enthält das Product aus der Gesamt-Silberconcentration in die Gesamt-Nitritconcentration und zeigt naturgemäss keine Constanz. Die Werthe L in Spalte 5 stimmen dagegen

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 22, 140.

<sup>2)</sup> Die Dissociation des Silbernitrats wurde als unbeeinflusst durch das Silbernitrit angesehen, da der starke Elektrolyt  $\text{AgNO}_3$  wohl kaum durch geringe Mengen des schwächeren Silbernitrits beeinflusst wird. Vergl. z. B. A. Begg, Theorie der elektrolytischen Dissociation, S. 46, Stuttgart 1903.

unter sich wie mit dem Werth in der reinen Ag-NO<sub>2</sub>-Lösung bestens überein.

Der Dissociationsgrad der bei 18° gesättigten Lösung ist uns nicht bekannt; doch dürfte er vermuthlich etwas über 0.55 liegen, da die Sättigungsconcentration bei 18° um ca. 30 pCt. kleiner ist als die bei 25°.

Der sonach ganz wahrscheinliche Werth  $\alpha = 0.64$  für den Dissociationsgrad (wonach in der bei 18° gesättigten Lösung die undissoziierte Menge  $0.36 \cdot 0.0207 = 0.0075$  Mol AgNO<sub>2</sub>/Liter vorhanden ist) ergibt mit den Zahlen von Naumann und Rücker einen ebenfalls völlig befriedigenden Anschluss an die als unzureichend bezeichnete Theorie. Dies zeigt die folgende Tabelle (deren zwei erste Spalten die Zahlen von Naumann und Rücker enthalten) mit der Constanz des wie oben berechneten Löslichkeitsproductes L.

Zugesetztes Silbernitrat in Molen zu einem Liter Lösung	Gelöstes Silbernitrit	$L = \text{Ag} \cdot \text{NO}_2'$
0	0.0207	$1.8 \cdot 10^{-4}$
0.0026	0.0198	$1.8 \cdot 10^{-4}$
0.0052	0.0190	$1.9 \cdot 10^{-4}$
0.0103	0.0169	$1.9 \cdot 10^{-4}$
0.0207	0.0144	$1.9 \cdot 10^{-4}$
0.0413	0.0117	$1.9 \cdot 10^{-4}$
0.0827	0.0096	$1.8 \cdot 10^{-4}$

Die Rechnung wurde nur annäherungsweise geführt. Die Silbernitratdissociation wurde als vollständig angesehen, was in der That nicht ganz zutrifft. Das anfängliche Ansteigen der Constanten würde durch Berücksichtigung der abnehmenden AgNO<sub>3</sub>-Dissociation noch vermindert werden.

Die Versuche von Naumann und Rücker sind zwar mit überaus grosser Genauigkeit ausgeführt, doch glauben wir nicht, dass sich die Zuverlässigkeit ihrer Resultate auf die vierte und fünfte Decimale erstreckt, da das Silbernitrit selbst bei gewöhnlicher Temperatur schon eine schwache Tendenz hat, sich zu zersetzen und zum Theil Nitrat bildet, eine Reaction, die sich bei ca. 40° schon in bedeutendem Umfange vollzieht.

Jedenfalls zeigen die obigen Rechnungen, dass die Löslichkeitsverhältnisse des Silbernitrits in einfacher und ganz exacter Weise durch die Nernst'sche Theorie dargestellt werden, und dass ihre scheinbare Unzulänglichkeit nur die Schuld der über die Dissociation des Silbernitrits von Naumann und Rücker gemachten Annahme ist. Dasselbe dürfte wohl vom Falle des Silberacetats gelten, dessen Verhalten gegenüber Natriumacetat mit der Annahme einer Dissociation

von etwa 80 pCt. bei Sättigungsconcentration sich ebenfalls der Theorie gut anschliessen würde.

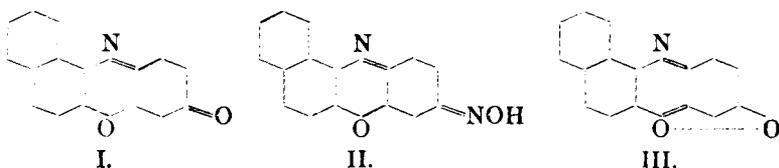
Auf die interessanten Betrachtungen, die sich an die Dissociationsverhältnisse der erwähnten Silbersalze anknüpfen lassen, die, wie ersichtlich, entgegen der üblichen Annahme trotz gleichen Formeltypus, recht verschieden ionisirt sind, soll hier nicht näher eingegangen werden.

12. Juli 1905.

450. F. Kehrman und H. de Gottrau:  
Ueber die Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf  
Naphtophenazonon.

(Eingeg. am 1. Juli 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

O. Fischer und E. Hepp<sup>1)</sup> haben vor einigen Jahren mitgetheilt, dass dasjenige Naphtophenazonon, welches sie durch Condensation von Nitrosophenol mit  $\beta$ -Naphtol erhalten hatten und welchem sie die Constitutionsformel I zuschreiben, durch Einwirkung von Hydroxyl-



aminchlorhydrat in alkoholischer Lösung in normaler Weise in ein Oxim der Formel II verwandelt werde.

Uns schien diese Angabe revisionsbedürftig, da nach der Theorie des Einen von uns das Naphtophenazonon der Formel III entsprechend constituirt ist, also ein betaäartiges Anhydrid von analoger Constitution, wie die Aposafrazone darstellt und nach unserer Erfahrung derartige Körper durch Hydroxylamin weder in saurer, noch in alkalischer Lösung in Oxime verwandelt werden<sup>2)</sup>.

Wir haben daher die Arbeit der genannten Forscher nachgeprüft und ihre Angaben über Zusammensetzung und Eigenschaften des vermeintlichen Oxims bestätigt gefunden. Der Körper ist jedoch kein Oxim, sondern ein damit isomeres Amino-naphtophenazonon der For-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1807 [1903].

<sup>2)</sup> Wir werden die betreffenden Versuche demnächst ausführlich mittheilen.