

## Über die sogenannte „chemische Abstossung“.

Von Dr. Ernst Lecher.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1880.)

Am 28. Jänner d. J. überreichte Herr Edmund J. Mills der Londoner Royal Society die vorläufige Mittheilung<sup>1</sup> über eine neue von ihm zuerst beobachtete Erscheinung, welche er so aufzufassen geneigt scheint, als wäre hier eine Art bisher noch nicht constatirter Fernwirkung zum Ausdrucke gebracht, wofür er selbst den Namen „chemische Abstossung“ wählt. — Ich glaube jedoch zum Verständniss des Mills'schen Versuches keinerlei neuen Hypothese zu bedürfen, indem sich derselbe mittelst längst vorhandener Gesichtspunkte ganz leicht und ungezwungen erklären lässt. — Im Folgenden ist der Versuch einer experimentellen Bestätigung meiner Deutung geliefert.

Da Herr Mills in seiner vorläufigen Notiz keine Zahlenwerthe liefert, so gebe ich die nähere Beschreibung des eigentlichen Versuches, wie ich denselben nachgemacht habe. Zwei quadratische, etwa 1 Mm. dicke, planparallele Glasplatten, deren Seiten gleich 90 Mm. (bei einem anderen Versuche = 60 Mm.) sind, werden horizontal aufeinander gepresst, nachdem vorher der Zwischenraum mit einer Lösung von Chlorbarium ausgefüllt wurde. In der oberen Platte befinden sich in einer gegenseitigen Entfernung von 50 Mm. (25 Mm.) zwei Öffnungen, deren Durchmesser gleich 3 Mm. (0·5 Mm.) ist. Das seitwärts und aus den Löchern herausgepresste  $\text{BaCl}_2$  wird behutsam weggetrocknet, so dass man also zwischen den beiden Platten eine kontinuierliche, sehr dünne Schichte einer  $\text{BaCl}_2$ -Lösung hat. Besonderes Augenmerk ist auf Vermeidung jeglicher Luftblase zu richten. Auf die

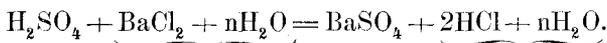
---

<sup>1</sup> Proceedings of the Royal Society. Vol. XXX. No. 200. — Übersetzt im „Naturforscher“, XIII. Jahrgang. Nr. 18.

zwei Löcher der oberen Platte gibt man nun je einen Tropfen Schwefelsäure und sogleich beginnt die Reaction sich in zwei schönen Ringen auszubreiten. Die handförmige, breite Begrenzung des Reactionsgebietes besteht nach innen aus einem ringförmigen Streifen von reizenden, gegen den Mittelpunkt zeigenden Schwerspathkrystallen; daran schliesst sich nach aussen eine grössere (2 bis 5 Mm. breite), schwach milchig aussehende Zone, begrenzt an der äussersten Peripherie von einem wasserhellen (etwa 1 Mm. breiten) Strich, welcher jedoch nur schwer wahrnehmbar ist. Dieser Strich ist es nun, welcher den Anprall der beiden gegen einander sich ausbreitenden Reaktionskreise aufhält, er ist es auch, der zum Schlusse des Experimentes die beiden dann oval gewordenen Figuren als „Linie chemischer Unthätigkeit“ geradlinig trennt.

Denken wir uns nun irgend einen Moment fixirt, wo die beiden Ringe einander schon angenähert sind. Die  $H_2SO_4$  kommt vom Mittelpunkte her und fällt das  $BaCl_2$ . Nun wird im Allgemeinen immer, wenn zwei Körper in eine innigere Verbindung treten, die Anordnung eine innigere werden. Die chemische Affinität als Gravitationsproblem gedacht, fallen die einzelnen Massenmittelpunkte näher gegen einander.

In unserem Falle haben wir



In Betreff der Contraction, welche bei Lösung von  $BaCl_2$  in  $H_2O$  eintritt, entnehme ich einer Arbeit P. Kremer's <sup>1</sup> die beiden äussersten Grenzfälle. Wenn 8·88 [35·44] Gewichtstheile dieses wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen  $H_2O$  gelöst sind, so ist 101·19 [105·51] das relative Volum der Lösung, wenn das das Volumen des lösenden  $H_2O$  gleich 100 wäre. Wenn keine Contraction stattgefunden hätte, würde ich für das Endvolum 102·38 [109·58] <sup>2</sup> finden, wobei das specifische Gewicht von entwässertem  $BaCl_2 = 3·70$  gesetzt wird.<sup>3</sup> Es findet also eine Zusammenziehung von  $BaCl_2$  im Verhältniss  $\frac{1·19}{2·38}$ , resp.  $\frac{5·51}{9·58}$  statt.

<sup>1</sup> Pogg. Ann. XCI. 444.

<sup>2</sup> Pogg. Ann. XCV. 119. Anmerkung 4.

<sup>3</sup> Karsten, Pogg. Ann. CXXX. 82.

Wenn ich also annehme, dass oben das Molecularvolum von  $\text{BaCl}_2$  durch die Lösung in  $\text{H}_2\text{O}$  auf die Hälfte contrahirt wird, wenn ich ferner annehme, dass das von  $n\text{H}_2\text{O}$  absorbirte  $\text{HCl}$  in seinem Molecularvolum für diese ungefähre Rechnung verschwindend klein wird, so erhalte ich für die Volumsveränderung bei unserem Prozesse

$$\left(\frac{98.07}{1.84} + \frac{208.1}{3.70} \times \frac{1}{2}\right) - \left(\frac{233.27}{4.4}\right) = 53.3 + 28.1 - 53.0 = 28.4.$$

Nun ist aber die angewandte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ebenfalls in Verbindung mit  $\text{H}_2\text{O}$ , also ebenfalls contrahirt, ferner wird die bei der Fällung nicht engagirte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sich beim Mischen mit  $n\text{H}_2\text{O}$  zusammenziehen, diese beiden Veränderungen werden noch obige Zahl 28.4 in entgegengesetzter Richtung ein wenig verändern. Jedenfalls aber ist in diesem betrachteten Falle die Volumsverminderung evident. Ich glaube, dass eine solche in den meisten Fällen auftritt, wo chemische Reaction ohne Gasentwicklung vorkommt.

Im gegebenen Falle lässt sich diese Zusammenziehung auch experimentell in folgender Weise darthun. Ich mischte einmal eine Lösung von Chlorbarium mit einer solchen von gelbem Blutlaugensalz. Nachdem aus dieser Mischung das Barium mittelst  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgefällt, blieb sie immer noch reactiv auf Eisenchlorid, es entstand trotzdem die blaue Färbung. Wenn ich die Mischung aber zwischen die Platten gebracht hatte, und wenn der durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hervorgebrachte Ring die Öffnung im grossen Kreise umgab, dann brachte ich in dieselbe eine Lösung von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , ohne die geringste Reaction bemerken zu können. Es waren also sämtliche  $\text{FeK}_4\text{Cn}_6$ -Moleküle (oder die durch Einwirkung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  daraus entstandenen Verbindungen, auf welche  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  noch färbend hätte wirken müssen) bereits, wie ich vermuthe, mechanisch weggeschwemmt worden. Innerhalb des eingangs erwähnten  $\text{BaSO}_4$ -Gürtels befindet sich also zum grössten Theile  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , welche vom Mittelpunkte herströmt, kaum aber herdiffundirt. Dagegen ist der anlagernde milchige Gürtel durch Diffusion entstanden, indem einige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle dem langsam vordringenden Hauptstrome vorausgeeilt sind. Durch ihre Vereinigung mit  $\text{BaCl}_2$  entsteht wieder eine Verdichtung, also wieder ein Nachziehen des Hauptstromes, der alle  $\text{BaSO}_4$ -Moleküle vor

sich herschiebt, wodurch die schöne Krystallisation gerade an seinem Rande entstehen kann. Wir müssen aber auch annehmen, dass die  $\text{BaCl}_2$ -Moleküle dem eben besprochenen milchigen Gürtel entgegen diffundiren, so dass rings um die Figur ein schmaler Rayon entsteht, der gleichsam ein fortwährendes Durchzugsgebiet für  $\text{BaCl}_2$  ist. Es werden ja überhaupt in einer stationären Lösung aus einer beliebigen Schichte soviel Moleküle eines gelösten Körpers wegdiffundiren, als gleichzeitig hinzudiffundiren. Wenn nun nach einer Seite hin die Abfuhr gestattet, hingegen die Zufuhr gesperrt wird, so muss — die anderen Verhältnisse ungeändert — eine Verminderung der in der Schichte vorhandenen Zahl von Molekülen eintreten. Es wird also jeder Reactionsring bereits aus grösserer Entfernung eine scheinbare Anziehung auf die benachbarten  $\text{BaCl}_2$ -Moleküle ausüben und wenn zwei solche Ringe gegen einander vordringen, wird jedem noch vor der eigentlichen Berührung die Möglichkeit genommen, weitere Niederschläge bilden zu können.

Noch überzeugender glaube ich meine Auffassungsweise durch folgende Reaction machen zu können. Zwischen den Platten sei eine concentrirte Eisenchloridlösung, welche in dieser Schichte eine schöne, gelbe Färbung besitzt, und eine Lösung von gelbem Blutlaugensalze besorge von der Öffnung her den Niederschlag. Ein prachtvoller, blauer Gürtel ist das Resultat, umgeben von einem breiten, ganz wasserhellen Streifen. Es ist also ersichtlich gemacht und zwar in nicht zu übersehender Weise, wie schon vor Eintritt der eigentlichen Reaction die umgebende Lösung fast aller  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ -Moleküle beraubt ist. Bei Annäherung zweier solcher Ringe muss natürlich eine scheinbare Abstossung auftreten. Diese scheinbare Abstossung findet aber auch statt, wenn sich die Reaction dem sorgfältig gereinigten Rande der Glasplatten nähert, auch hier entsteht ein sehr feiner Streifen „mangelnder chemischer Thätigkeit“.

Wenn sich zwei solche Kreise nähern, kann der Mangel an  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  zum Theile auch von der Seite her ersetzt werden, wir hätten also, wenn die bis jetzt versuchte Erklärung richtig, die denkbar ungünstigste Form, um solche Erscheinungen zu beobachten. Um den bestmöglichen Erfolg zu erzielen, lege ich eine kreisförmige, in der Mitte durchbohrte Platte auf eine etwas

grössere von beliebiger Begrenzung. Nun lasse ich von aussen her  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  auf das zwischen den Platten befindliche  $\text{Fe}_2\text{K}_4\text{Cn}_6$  einwirken, wodurch ein blauer, sich langsam verengernder Gürtel entsteht. Doch bald ist die Bewegung kaum mehr wahrnehmbar und besonders, wenn aus der mittleren Öffnung jede Spur  $\text{FeK}_4\text{Cn}_6$  weggeputzt wurde, gelingt es manchmal, gerade um das mittlere Loch einen kleinen weissen Fleck zu erhalten. Dann übt aber  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  in letzteres gebracht, keinerlei Wirkung aus. Gebe ich aber statt  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  einen Tropfen  $\text{FeK}_4\text{Cn}_6$  in die mittlere Öffnung, so schreitet nach einiger Zeit die Reaction wieder weiter, ohne den geringsten Raum chemischer Unthätigkeit übrig zu lassen.

Selbstverständlich können, wie schon Mills bemerkt,<sup>1</sup> die verschiedensten Reagentien verwendet werden. Nur wenn heftige Gasentwicklung stattfindet, werden die Erscheinungen zu unregelmässig. Besonders schön ist  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{FeK}_4\text{Cn}_6$ , leider wird aber kein lang andauernder Endzustand erreicht, indem das entstehende Ferrocyaneisen gar bald über die ganze Fläche diffundirt. In dieser Richtung ist  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorzuziehen, doch sind da die betreffenden Reactionen sehr zart und bedeutend schwieriger zu beobachten.

In Folge vorstehender Versuche glaube ich die Überzeugung hegen zu müssen, dass die von Herrn Mills bis jetzt geschilderten Erscheinungen zu ihrer Erklärung keinerlei neuen Hypothese über Fernwirkung u. dgl. bedürfen.

Wien. Physikalisches Institut.

---

<sup>1</sup> Ich versuchte auch die Ausbreitung von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  in  $(\text{NH}_4)\text{HS}$  unter Einwirkung eines Elektromagneten. Das Resultat ist ein negatives, indem keinerlei Ablenkung der Ausbreitungsfigur gesehen wurde. Doch glaube ich, dass bedeutendere magnetische Kräfte dies sicher bewirken würden.

---