

# Experimentelle Beiträge zur Frage der elektrolitischen Dissoziation

Von

Carl Drucker (Leipzig)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1928)

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse einer Untersuchung, welche Herr Dr. H. Metzner vor einigen Jahren durchgeführt hat<sup>1</sup>. Diese sollte Zahlenmaterial zur Frage der starken Elektrolyte liefern und erstreckt sich hauptsächlich auf die Änderung der Löslichkeit einer Säure durch eine andere und auf die elektrometrische Bestimmung der aktuellen Azidität<sup>2</sup> der Gleichgewichtslösungen.

Als Bodenkörper wurden Benzoesäure, *o*-Nitrobenzoesäure, Oxanilsäure und Pikrinsäure, als Zusätze zum Lösungswasser Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Pikrinsäure verwendet. Bezüglich der Reinheitsprüfung sei erwähnt, daß die Leitfähigkeitsmessung der organischen Säuren die aus der Literatur bekannten Werte der Dissoziationskonstanten ergab, und daß das verwendete Wasser eine spezifische Leitfähigkeit von  $1.3 \cdot 10^{-6}$  hatte und praktisch frei von Ammoniak war. Alle Versuche wurden bei 25° ausgeführt.

## Löslichkeiten.

Übersättigte und ungesättigte Lösungen wurden im Thermostaten bis zur Erreichung des Gleichgewichtes geschüttelt und dann mittels Barytwassers titriert. An dem Reste wurde die spezifische Leitfähigkeit  $\alpha$  gemessen, die in reziproken Ohm pro Zentimeterwürfel, also dem üblichen Maße, ausgedrückt ist. Es bedeutet ferner  $C_1$  die Konzentration der zugesetzten Säure,  $C_2$  die Sättigungskonzentration des Bodenkörpers, beide Größen in Äquivalenten pro  $l$  gemessen.

Angeschlossen ist eine Serie der Löslichkeiten  $N$  von Nitronitrat in Salpetersäure, die vielleicht für Analytiker von Interesse sein dürfte. Hier wurde die Analyse durch Wägung des Trockenrückstandes vorgenommen.

<sup>1</sup> Inauguraldissertation, Leipzig 1925. Ungedruckt.

<sup>2</sup> Mit diesem Namen habe ich seit langer Zeit dasselbe bezeichnet, was heute meist Aktivität des Wasserstoffions heißt.

I.			II.		
<i>o</i> -Nitrobenzoesäure in Salzsäure			<i>o</i> -Nitrobenzoesäure in Salpetersäure		
$C_1$	$C_2$	$\alpha$	$C_1$	$C_2$	$\alpha$
—	0·04325 <sup>3</sup>	—	—	0·04325	—
0·00545	0·04073	0·00661	0·00636	0·04127	0·00687
0·01089	0·03970	—	0·01436	0·03891	0·00905
0·02203	0·03555	—	0·02565	0·03587	0·01247
0·04416	0·03287	0·01881	0·05174	0·03308	0·02150
0·11098	0·02861	—	0·0876	0·03372	0·0359

III.			IV.		
<i>o</i> -Nitrobenzoesäure in Schwefelsäure			Oxanilsäure in Salzsäure		
$C_1$	$C_2$	$\alpha$	$C_1$	$C_2$	$\alpha$
—	0·04325	—	—	0·04990	—
0·00598	0·04247	0·00636	0·002806	0·04854	0·00414
0·01074	0·04100	0·00729	0·00608	0·04756	0·00477
0·02277	0·03772	0·00969	0·01216	0·04608	0·00616
0·03896	0·03528	0·01300	0·02460	0·04458	0·00909
0·1088	0·02885	0·02733	0·04773	0·04360	0·01517

V.			VI.		
Oxanilsäure in Salpetersäure			Oxanilsäure in Schwefelsäure		
$C_1$	$C_2$	$\alpha$	$C_1$	$C_2$	$\alpha$
—	0·04990	—	—	0·04990	—
0·00636	0·04711	—	0·00577	0·04819	0·00477
0·01437	0·04580	0·00696	0·01036	0·04575	0·00546
0·01806	0·04458	0·00995	0·02197	0·04557	0·00741
0·05174	0·04390	0·01647	0·03758	0·04494	0·01036
0·08762	0·04353	0·02770	0·1049	0·04373	0·02296

VII.			VIII.		
Benzoesäure in Salzsäure			Benzoesäure in Salpetersäure		
$C_1$	$C_2$	$\alpha$	$C_1$	$C_2$	$\alpha$
—	0·02805	—	—	0·02805	—
0·002837	0·02757	0·00340	0·00636	0·02709	0·00255
0·00608	0·02709	0·00396	0·01437	0·02684	0·00567
0·02460	0·02586	0·00948	0·02568	0·02635	0·00987
0·04773	0·02536	0·01799	0·05174	0·02631	0·01933
			0·08762	0·02625	0·03333

<sup>3</sup> Bei 18° wurde gefunden  $C_2 = 0·03920$  für  $C_1 = 0$  und  $C_2 = 0·02207$  für  $C_1 = 0·1205$ .  
 — Vgl. dazu J. Kendall, Proc. Roy. Soc. 85A, 1921, S. 200, und Knox und M. B. Richards, Journ. Chem. Soc. London 115, 1919, S. 508.

IX. Benzoessäure in Schwefelsäure			X. Pikrinsäure in Salpetersäure		
$C_1$	$C_2$	$\alpha$	$C_1$	$C_2$	$\alpha$
—	0·02805	—	—	0·05327	0·01834
0·00616	0·02755	0·002035	0·00635	0·05095	0·01926
0·01060	0·02724	0·003428	0·01435	0·04756	0·02129
0·02159	0·02689	0·006574	0·02564	0·04281	0·02418
0·03815	0·02579	0·01050	0·05166	0·03493	0·03080
0·1067	0·02558	0·02545	0·0872	0·02604	0·04113

XI. Pikrinsäure in Salzsäure <sup>4</sup>			XII. Pikrinsäure in Schwefelsäure		
$C_1$	$C_2$	$\alpha$	$C_1$	$C_2$	$\alpha$
—	0·05327	0·01834	—	0·05327	0·01834
0·00720	0·0486	0·01930	0·00577	0·05023	0·01867
0·01425	0·0457	0·02115	0·01036	0·04854	0·01971
0·02664	0·0409	0·02423	0·02197	0·04530	0·02076
0·04594	0·03596	0·03040	0·03758	0·03934	0·02324
0·1159	0·02223	0·04599	0·1022	0·02740	0·03430

XIII. Oxanilsäure in Pikrinsäure						
$C_1$	$C_2$	$\alpha$	$h$	$c_1$	$c_2$	$c_1 + c_2$
—	0·04990	—	—	—	—	—
0·00417	0·04396	0·00434	0·0117	0·0039	0·0221	0·0270
0·00905	0·04077	0·00501	0·0135	0·0083	0·0190	0·0273
0·01601	0·04026	0·00630	0·0170	0·0146	0·0165	0·0311
0·04336	0·05194	0·01180	0·0317	0·0316	0·0141	0·0457

XIV. o-Nitrobenzoessäure in Pikrinsäure						
$C_1$	$C_2$	$\alpha$	$h$	$c_1$	$c_2$	$c_1 + c_2$
—	0·04325	—	—	—	—	—
0·00417	0·04096	0·00618	0·0160	0·0038	0·0121	0·0159
0·00905	0·03987	0·00719	0·0193	0·0181	0·0103	0·0185
0·01601	0·03900	0·00895	0·0241	0·0140	0·0085	0·0225
0·04336	0·04028	0·01658	0·0446	0·0344	0·0053	0·0397

XV. Benzoessäure in Pikrinsäure						
$C_1$	$C_2$	$\alpha$	$h$	$c_1$	$c_2$	$c_1 + c_2$
—	0·02805	—	—	—	—	—
0·00417	0·02675	0·001695	0·00455	0·00407	0·00039	0·00446
0·00905	0·02679	0·003330	0·0089	0·0086	0·00020	0·0088
0·01601	0·02819	0·00579	0·0156	0·0147	0·00012	0·0148
0·04336	0·03174	0·01479	0·0398	0·0352	0·00005	0·0352

<sup>4</sup> Vgl. hiezu die Messungen mit hochkonzentrierter Säure; Stepanow, Liebigs Ann. 373, 1910, S. 219. — Die Leitfähigkeiten dieses Gemisches bei 18° habe ich früher gemessen. Vgl. Z. physikal. Chem. 39, 1904, S. 586.

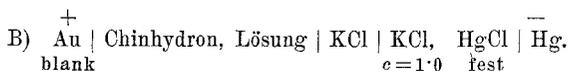
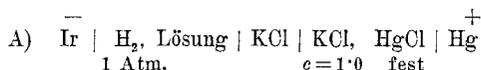
## XVI.

## Nitronitrat in Salpetersäure

$C_1$	$N$
—	0·001331
0·00761	0·0004834
0·01327	0·0003797
0·02449	0·0002958
0·04790	0·0002420
0·08763	0·0001823

## Elektromotorische Kräfte.

Gesättigte Lösungen der oben genannten Bodenkörper in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln wurden gegen die normale Kalomel-Chlorkaliumelektrode gemessen, u. zw. mit Zwischenschaltung von 3·5 normalem Chlorkalium ( $\varepsilon_1$  Volt) und 1·75 normalem ( $\varepsilon_2$  Volt). Soweit möglich, wurde mit strömendem Wasserstoff und blanken Iridiumelektroden gearbeitet — Schema A — bei Nitrobenzoesäure und Pikrinsäure mit Chinhydronelektroden (ungesättigt) und blankem Gold — Schema B.



Auch hier betrug die Temperatur stets 25°; die Meßanordnung war die übliche mit Kapillarelektrometer<sup>5</sup>.  $C$  bezieht sich immer auf den Zusatz. Salzsäure und Schwefelsäure wurden nur zur Kontrolle gemessen.

## A) Gasketten.

XVII.			XVIII.		
Salzsäure			Schwefelsäure		
$C$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$C$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$
0·10150	0·3455	0·3480	0·02710	0·3709	0·3715
0·07500	0·3562	0·3574	0·01012	0·3895	0·3896
0·04595	0·3638	0·3653	0·00526	0·4048	0·4057
0·02664	0·3771	0·3783	0·00275	0·4218	0·4230
0·01426	0·3930	0·3932			
0·00720	0·4042	0·4059			

<sup>5</sup> Da neuerdings häufig mit Zeigergalvanometern gearbeitet wird, darf ich vielleicht darauf hinweisen, daß ich darin keinen Vorteil, sondern nur eine Verteuerung sehe. Die besten Zeigerinstrumente — natürlich mit Fadenaufhängung — sind ungefähr ebenso empfindlich wie ein gutes Kapillarelektrometer, aber sehr viel träger.

XIX.  
Oxanilsäure

$C_1$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$
0·04794	0·3998	0·4002
0·00959	0·4298	0·4307
0·00479	0·4430	0·4438
0·00120	0·4696	0·4708

XX.  
Benzoessäure

$C$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$
0·02681	0·4512	0·4513
0·00536	0·4658	0·4652
0·00268	0·4787	0·4795
0·00067	0·4959	0·4973

XXI.  
Oxanilsäure + Salzsäure

$C$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$
0·10361	0·3470	0·3490
0·06965	0·3598	0·3592
0·04526	0·3672	0·3692
0·02918	0·3754	0·3772
0·01508	0·3882	0·3882
0·00845	0·3952	0·3944

XXII.  
Oxanilsäure + Salpetersäure

$C$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$
0·04790	0·3624	0·3640
0·02449	0·3799	0·3782
0·01327	0·3897	0·3889
0·00762	0·3957	0·3953

XXIII.  
Oxanilsäure + Schwefelsäure

$C$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$
0·05420	0·3684	0·3692
0·02024	0·3850	0·3858
0·01051	0·3968	0·3972
0·00549	0·4030	0·4036

XXIV.  
Benzoessäure + Salzsäure

$C$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$
0·10361	0·3452	0·3462
0·04526	0·3646	0·3640
0·02918	0·3759	0·3751
0·01508	0·3894	0·3888
0·00845	0·4004	0·3992

XXV.  
Benzoessäure + Schwefelsäure

$C$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$
0·05420	0·3669	0·3672
0·02024	0·3846	0·3856
0·01051	0·3976	0·3987
0·00549	0·4103	0·4107

## B. Chinhydronketten.

XXVI.  
*o*-Nitrobenzoesäure<sup>6</sup>

$C$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$
0·0333	0·3008	0·2998
0·0167	0·2907	0·2899
0·0083	0·2782	0·2776
0·0067	0·2730	0·2726
0·0033	0·2600	0·2596

XXVII.  
*o*-Nitrobenzoesäure + Salzsäure

$C$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$
0·1036	0·3412	0·3408
0·02918	0·3180	0·3180
0·01508	0·3099	0·3101

<sup>6</sup> Ohne Zusatz.

## XXVIII.

*o*-Nitrobenzoesäure + Schwefelsäure

<i>C</i>	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$
0·05420	0·3269	0·3269
0·02024	0·3121	0·3127
0·01051	0·3097	0·3101
0·00549	0·3065	0·3071

## XXIX.

*o*-Nitrobenzoesäure + Salpetersäure

<i>C</i>	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$
0·04790	0·3230	0·3230
0·02449	0·3136	0·3140
0·01327	0·3105	0·3111
0·00762	0·3053	0·3057

## XXX.

Pikrinsäure <sup>7</sup>

<i>C</i>	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$
0·0500	0·3329	0·3238
0·0250	0·3071	0·3079
0·0125	0·2928	0·2932
0·0100	0·2880	0·2883
0·00500	0·2669	0·2672

## XXXI.

Pikrinsäure + Salzsäure

<i>C</i>	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$
0·1036	0·3493	0·3497
0·04526	0·3388	0·3388
0·02918	0·3360	0·3364
0·01508	0·3339	0·3339
0·00845	0·3269	0·3269

Die Verwertung der Ergebnisse zu theoretischen Rechnungen soll später im Zusammenhange mit anderen Messungen erfolgen. Hier sei nur ein Punkt hervorgehoben, der rein chemisch von Interesse sein dürfte: das ist das Verhalten der Pikrinsäure zu den drei anderen organischen Säuren.

Die Löslichkeit zeigt in allen diesen Fällen das bekannte Minimum, also ein Effekt, der durch reine Dissoziationserniedrigung nicht erklärt werden kann. Dies würde man im Sinne der modernen Elektrolytlehre als „Änderung der Aktivitätskoeffizienten“ auffassen, also auf die elektrostatische Wirkung der Ionen zurückführen, aber auffallenderweise wirkt die Pikrinsäure, wie alle Tabellen zeigen, merklich stärker als die starken Mineralsäuren, welche hier selbst in ihren höchsten Konzentrationen nur erniedrigen. Der Effekt ist demnach unzweifelhaft spezifisch, und man wird ihn wohl wenigstens zum Teile durch die Annahme einer Addition erklären dürfen, ganz besonders bei der Oxanilsäure.

Dafür spricht auch der Verlauf der Leitfähigkeit. Die drei schwachen Säuren gehorchen für sich allein dem Verdünnungsgesetze; näherungsweise tut das auch die Pikrinsäure <sup>8</sup>. Für jede der drei Kombinationen gelten danach folgende Beziehungen der klassischen Dissoziationstheorie:

<sup>7</sup> Ohne Zusatz. Vgl. auch v. Halban und Ebert, Z. physikal. Chem. 112 1924, S. 359, deren Resultate mit unseren nicht ganz übereinstimmen.

<sup>8</sup> Für diese ist nach den Befunden und Rechnungen von v. Halban und L. Ebert (l. c.) das Ostwaldsche Gesetz nicht gültig. Aber die Rechnung mit Aktivitätsgrößen oder — was auf dasselbe hinauskommt — mit einer Konzentrationsabhängigkeit von  $k_1$  würde unseren Schluß nur quantitativ beeinflussen.

$$\begin{aligned}
 1) \quad k_1 &= \frac{h \cdot c_1}{C_1 - c_1} & 2) \quad k_2 &= \frac{h \cdot c_2}{C_2 - c_2} & 3) \quad h &= c_1 + c_2 \\
 4) \quad \alpha \cdot 10^3 &= h u + c_1 v_1 + c_2 v_2
 \end{aligned}$$

wo der Index 1 der Pikrinsäure zugehört,  $h$ ,  $c_1$  und  $c_2$  die Konzentrationen des Wasserstoffions und der beiden Anionen bedeuten,  $u$  die Beweglichkeit des Wasserstoffions und  $v_1$  und  $v_2$  die der Anionen.

Die Rechnung vereinfacht sich wesentlich durch den Umstand, daß für alle vier Säuren die Anionbeweglichkeiten  $v$  praktisch gleich sind. Setzt man  $h + v = 372$ ,  $k_1 = 0.17$  für Pikrinsäure,  $k_2 = 0.000067$  für Benzoesäure,  $0.0067$  für Nitrobenzoesäure,  $0.012$  für Oxanilsäure, so findet man aus 3 und 4

$$h = \frac{\alpha \cdot 10^3}{372}$$

und mit diesem Werte von  $h$  nach 1 und 2 die Größen  $c_1$  und  $c_2$ .

Die so ermittelten Zahlen sind oben in den Tabellen XIII bis XV angeführt, und man erkennt, daß sie die vorausgesetzte Gleichung 3 nur bei den beiden Benzoesäuren und auch da nur bei den kleinsten Werten von  $C_1$  erfüllen. Bei größerem  $C_1$  und ganz besonders bei der Oxanilsäure geht die Übereinstimmung verloren. Diese muß also, chemisch gesprochen, sehr stark zur Verbindung mit Pikrinsäure neigen.

Komplexverbindungen mit organischen Säuren sind wohl bekannt, und gerade bei der Pikrinsäure haben v. Halban und Ebert (l. c.) den Schluß gezogen, daß das „Benzolpikrat“ in Wahrheit Benzolpikrinsäure sei. Weitere Fälle finden sich in Pfeiffers „Organ. Molekülverbindungen“. Danach würden auch unsere Fälle so zu betrachten sein, daß die zweite Säure als „Neutralteil“ an die Pikrinsäure addiert wird, natürlich in konzentrationsvariablem Betrage. Aber sie liegen nicht ganz so einfach, denn auch die addierte Säure kann ja Wasserstoffionen bilden, so daß das Additionsprodukt sich etwa wie eine zwei-basische Säure verhalten könnte. Außerdem ist natürlich der freibleibende Rest noch zum Teile dissoziiert.

Die Bildung von Verbindungen aus zwei Fettsäuren ist v. Waentig und Peschek<sup>9</sup> sehr wahrscheinlich gemacht worden. Ich vermute allerdings, gemäß meinen mehrfach<sup>10</sup> ausgesprochenen Vorstellungen von der Konstitution flüssiger und gelöster Stoffe, daß in diesen Fällen nicht Addition nach  $A + B = AB$  vorliegt, sondern Substitution, die im einfachsten Falle dem Schema  $A_2 + B_2 = 2 AB$  entsprechen würde.

<sup>9</sup> Z. physikal. Chem. 93, 1919, S. 529.

<sup>10</sup> Zum Beispiel Z. physikal. Chem. 76, 1911, S. 374.