

## Der Einfluß des Druckes auf das Leitvermögen von Säurelösungen.

Von G. TAMMANN und W. TOFAUTE.

Mit 15 Figuren im Text.

Der Druckeinfluß auf das Leitvermögen in Abhängigkeit von der Konzentration ist bei starken, mittelstarken und schwachen Elektrolyten sehr verschieden.<sup>1)</sup>

In der vorliegenden Arbeit sind die Resultate der Messungen des Druckeinflusses von mittelstarken und schwachen Elektrolyten bis zu Drucken von 3000 kg/cm<sup>2</sup> in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur mitgeteilt.

Es konnte gezeigt werden, daß man aus der Lage der Kurven, die die Erhöhung des Leitvermögens in Abhängigkeit von der Konzentration darstellen, die Größe der Dissoziationskonstanten beurteilen kann. Aus dem Druckeinfluß auf das Leitvermögen kann der Druckeinfluß auf die Ionenreibung der Lösungen abgeleitet werden. Hierbei ergab sich, daß mit wachsendem Druck die Reibung des H<sup>-</sup> und des OH<sup>-</sup>-Ions abnimmt, während sie bei allen anderen Ionen sich vergrößert. Der Druckeinfluß auf das Leitvermögen des destillierten Wassers zeigt in Abhängigkeit vom Ammoniak- und Kohlensäuregehalt ein ausgeprägtes Minimum.

### Experimentelles.

Es wurden die Widerstände von 6 Säuren und vom Ammoniak in verschiedenen Konzentrationen unter Drucken von 1—3000 kg/cm<sup>2</sup> bestimmt. Von der Essigsäure und der Schwefelsäure wurden Isothermen der gemessenen Konzentrationen bei 0, 20 und 40°, bei den anderen bei 20 und 40° aufgenommen.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe, wie sie F. KÖRBER<sup>2)</sup> benutzt hat. Die Drucke konnten am Manometer von SCHÄFER und BUDENBERG auf  $\pm 1$  kg abgelesen werden. Die Angaben desselben sind nach den Eich Tabellen von SCHÄFER und

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Z. phys. Chem. 17 (1895), 725.

<sup>2)</sup> F. KÖRBER, Z. phys. Chem. 67 (1909), 212—248.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 182.

BUDENBERG im Mittel bis auf  $\pm 3$  kg genau mit höchsten Abweichungen von 10 kg, was einem mittleren Fehler der Widerstandsbestimmung von  $\pm 0,04\%$  entspricht. Die Widerstandsbestimmung wurde nach der KOHLRAUSCH'schen Wechselstrommethode ausgeführt. Der Draht der Walzenbrücke wurde nach einem Verfahren von F. KOHLRAUSCH<sup>1)</sup> vor Beginn jedes Versuches kalibriert. Der Ton des Funksummers wurde durch einen Zweiröhrenniederfrequenzverstärker verstärkt bei einem Schaltungsschema, das von R. LORENZ und H. KLAUER<sup>2)</sup> angegeben ist. Auf diese Weise war eine Einstellung des Tonminimums bis zu Widerständen von 80000 Ohm bis auf  $\pm 0,1$  Brückenteilstriche genau möglich, was einem Fehler der Widerstandsbestimmung von  $0,02\%$  entspricht. Der Eisenzylinder des Druckapparates, der das Widerstandsgefäß enthielt, stand in einem Wasserbade von etwa 25 Liter Inhalt. Die Temperatur konnte bis auf  $0,02^\circ$  konstant gehalten werden. Die Versuche bei  $0^\circ$  ergaben Temperaturschwankungen von  $0,04^\circ$ , was einem möglichen Fehler von  $0,02\%$  gleichkommt.

Der Gesamtfehler, der sich aus der unsicheren Ablesung des Minimums, des Druckes und aus den Temperaturschwankungen ergibt, wird  $0,1\%$  nicht übersteigen.

Zu Beginn des Versuches wurde die Temperatur des Bades  $\frac{3}{4}$  Stunden konstant gehalten, um einen völligen Temperatúrausgleich zwischen Bad und Druckzylinder herzustellen, der Druck dann von 500 zu 500 kg/cm<sup>2</sup> gesteigert. Die durch die Druckerhöhung gestiegene Temperatur hatte sich nach 20 Minuten ausgeglichen. Nach der Bestimmung bei 3000 kg/cm<sup>2</sup> wurde der Druck von 500 zu 500 kg/cm<sup>2</sup> erniedrigt. Zeigte sich hierbei eine Abweichung, die größer war als 0,2 Brückenteilstriche, so war in einzelnen Fällen die Einschmelzstelle des Platindrahtes der Elektrode gesprungen. Die Messung mußte dann wiederholt werden. Die benutzten Widerstandsgefäße waren von der Art, wie sie früher von A. BOGOJAWLENSKI und G. TAMMANN<sup>3)</sup> und von F. KÖRBER<sup>4)</sup> beschrieben sind. Vor jedem Versuch wurden die Gefäße, deren Elektroden platinirt waren, mehrere Stunden ausgedämpft. Zur Herstellung der Lösungen wurden KAHLBAUM's reinste Präparate verwendet, die zum Teil durch Umkristallisieren nochmals gereinigt wurden. Durch Auf-

1) F. KOHLRAUSCH, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898, S. 47.

2) R. LORENZ und H. KLAUER, Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1924), 136—138.

3) A. BOGOJAWLENSKI und G. TAMMANN, Z. phys. Chem. 27 (1898), 457.

4) F. KÖRBER, l. c.



lösen einer genau abgewogenen Menge wurden die konzentrierteren Lösungen hergestellt, durch Verdünnen dieser Lösungen die stark verdünnten erhalten. Jede Lösung wurde außerdem gegen eine Lauge von bekanntem kontrollierten Titer eingestellt, die sich ergebenden Differenzen zwischen der abgewogenen und titrierten Menge der Lösung wurden gemittelt. Der größte hierbei vorgekommene Fehler betrug 0,4%.

**Die Versuchsergebnisse.**

Gemessen wurden die Änderungen der Widerstände in Abhängigkeit vom Druck. Mit Hilfe des Quotienten,  $R_p/R_{p=1}$ , der Widerstände  $R_p$  beim Drucke  $p$ , dividiert durch den Widerstand der Lösung beim Drucke  $p = 1 \text{ kg/cm}^2$ , kann in folgender Weise der prozentische Druckeinfluß auf das Leitvermögen  $(\Delta \lambda / \lambda) \cdot 100$  berechnet werden:

$$\begin{aligned} & \left( \frac{1}{R_p} - 1 \right) \cdot 100 = \\ & = \left( \frac{R_{p=1}}{R_p} - 1 \right) \cdot 100 = \\ & = \left( \frac{\lambda_p - \lambda_{p=1}}{\lambda_{p=1}} \right) \cdot 100 = \\ & = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 100. \end{aligned}$$

F. KÖRBER<sup>1)</sup> hat in seiner Arbeit nicht, wie angegeben,  $\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\Delta \lambda}{\Delta p}$  auf der Ordinate aufgetragen, sondern  $\frac{\lambda_p - \lambda_{p=1}}{\lambda_p}$ . Diese Darstellungsweise gibt, da sie sich auf verschiedene Nullpunkte ( $\lambda_p = 500$ ,  $\lambda_p = 1000$  usw.) bezieht, die Verhältnisse nicht ganz übersichtlich

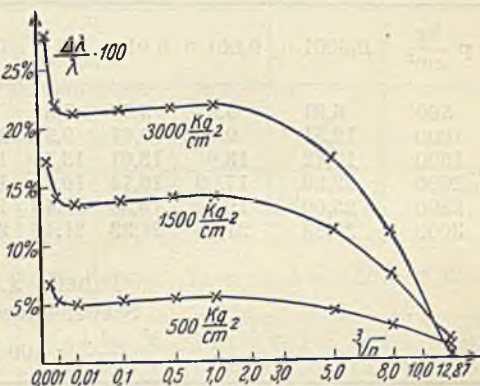


Fig. 1. HCl.  $t = 19,18^\circ$ .

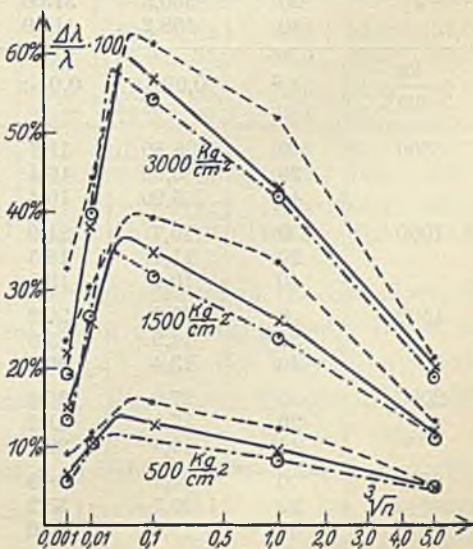


Fig. 2.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. --- 0,1°, — 20,18° - - - 40,12°.

<sup>1)</sup> F. KÖRBER, l. c.

wieder. Aus diesem Grunde ist hier die prozentuale Erhöhung des Leitvermögens bei  $p = 1$  durch den Druck angegeben. In den folgenden Tabellen ist neben den Druckwerten in  $\text{kg/cm}^2$  der prozentuale Druckeinfluß auf das Leitvermögen  $(\Delta \lambda / \lambda) \cdot 100$  wiedergegeben. Außerdem sind die Absolutwerte des Leitvermögens bei  $p = 1 \text{ kg/cm}^2$  angegeben, die von denen in LANDOLT-BÖRNSTEIN's Tabellen nach Bestimmungen von KOHLRAUSCH berechneten im Mittel um 1,8% abweichen.

Tabelle 1.

Salzsäure.

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 100. \quad t = 19,18^\circ$$

$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	0,0001-n	0,001-n	0,01-n	0,1-n	0,5-n	1,0-n	5,0-n	8,0-n	12,87-n
500	6,81	5,37	5,16	5,31	5,42	5,46	4,08	2,85	1,25
1000	12,51	9,99	9,81	9,95	10,08	10,12	7,82	5,17	1,57
1500	17,12	13,91	13,61	13,75	13,92	13,93	10,77	7,47	1,65
2000	22,26	17,09	16,74	16,71	16,85	16,89	13,12	9,42	1,41
2500	25,00	19,79	19,30	19,40	19,67	19,73	15,22	10,61	0,76
3000	27,89	21,96	21,33	21,45	21,69	21,80	17,00	11,10	0,16

Tabelle 2.

Schwefelsäure.

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 100$$

$\lambda$	$t^\circ$	0,001-n	0,01-n	0,1-n	1,0-n	5,0-n
500	0°	234,9	223,0	163,7	144,2	91,48
	20	360,5	313,6	227,8	199,3	135,8
	40	458,2	417,9	268,7	239,1	171,9
$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	$t^\circ$	0,001-n	0,01-n	0,1-n	1,0-n	5,0-n
500	0	8,80	11,7	15,7	12,1	4,40
	20	6,60	10,4	12,4	9,30	4,50
	40	5,90	10,4	10,6	8,20	4,40
1000	0	16,7	21,9	28,4	23,1	9,20
	20	11,4	18,5	24,4	17,6	8,50
	40	10,1	19,1	21,2	15,7	7,90
1500	0	23,3	30,2	38,9	33,3	12,9
	20	14,9	25,8	34,6	26,1	11,9
	40	13,4	26,4	31,6	23,8	11,4
2000	0	27,8	36,6	47,9	41,3	15,7
	20	17,9	31,2	43,3	30,3	14,9
	40	16,4	32,6	38,3	30,6	14,0
2500	0	31,1	38,9	54,8	47,7	18,6
	20	20,5	35,2	51,0	40,1	17,8
	40	18,3	36,6	48,8	37,2	16,9
3000	0	32,5	43,9	61,3	51,7	21,1
	20	22,1	38,1	56,8	42,7	19,9
	40	19,2	39,7	68,1	42,0	18,8



Tabelle 3.  
 Oxalsäure.

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 100. \quad t = 20,18^\circ$$

$\lambda$	159,1	118,0	60,3
$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	0,01-n	0,1-n	1,0-n
500	6,60	9,30	11,1
1000	12,1	17,4	22,7
1500	17,6	24,4	32,6
2000	22,2	31,6	41,8
2500	27,2	37,7	51,0
3000	31,9	42,7	59,5

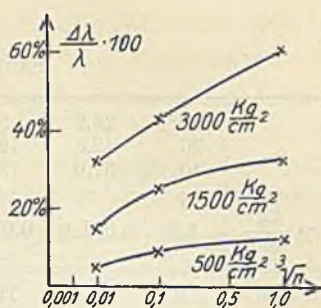

 Fig. 3.  $t = 20,18^\circ$ .

 Tabelle 4.  
 Phosphorsäure.

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 100$$

$\lambda$	20°	103,2	87,0	47,7	28,2	22,8	19,0	17,1	15,96
	40	140,7	110,1	56,76	33,2	27,4	22,0	20,1	18,10
$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	$t^\circ$	0,001-n	0,01-n	0,1-n	0,5-n	1,0-n	2,18-n	4,36-n	8,73-n
500	20	9,70	11,0	17,6	20,3	20,5	20,1	17,6	13,9
	40	4,10	9,70	15,7	17,5	18,3	18,7	15,7	12,4
1000	20	16,5	19,8	34,4	40,9	41,8	40,8	34,4	25,6
	40	8,50	17,4	30,7	36,1	36,3	36,3	32,1	24,5
1500	20	23,5	27,4	51,0	62,1	63,1	60,0	51,5	37,0
	40	13,0	24,8	45,8	55,0	55,0	55,0	48,1	37,2
2000	20	27,2	33,9	67,5	81,8	83,1	79,9	68,9	47,9
	40	17,4	31,2	60,3	73,9	74,8	72,4	63,7	48,6
2500	20	32,3	39,3	80,8	101,6	104,1	98,4	85,2	58,2
	40	21,5	36,2	73,9	92,0	93,8	90,6	79,8	59,7
3000	20	37,6	43,7	93,0	120,3	124,7	118,3	100,4	67,5
	40	25,5	40,9	85,2	111,0	112,0	108,8	94,2	70,4

Die Tabelle 1 enthält die Versuchsergebnisse für Salzsäure, die von F. KÖRBER<sup>1)</sup> gemessen und in der oben angegebenen Weise umgerechnet sind. In den Tabellen 2—7 sind die Versuchsergebnisse für Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Malonsäure und Zitronensäure wiedergegeben. Die Fig. 1—7 zeigen die Abhängigkeit der prozentualen Leitfähigkeitserhöhung bei konstanten Temperaturen von 0,1, 20,18 und 40,12° und bei konstanten Drucken von 500, 1500 und 3000 kg/cm<sup>2</sup> von der Konzentration.

<sup>1)</sup> F. KÖRBER, l. c.

Tabelle 5.

Essigsäure.  $\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 100.$ 

$\lambda$	0°	26,2	8,93	2,96	0,854	0,521	0,235	—	0,028
	20	42,8	14,8	4,67	1,34	0,82	0,398	0,290	0,049
	40	57,0	18,9	5,92	1,83	1,04	0,522	0,388	0,066
$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	$t^\circ$	0,001-n	0,01-n	0,1-n	1,0-n	2,0-n	4,0-n	5,52-n	10,19-n
500	0	18,2	19,7	21,9	19,7	16,1	17,8	—	13,3
	20	12,7	16,3	16,3	17,1	16,8	14,9	15,2	15,6
	40	13,4	15,3	17,1	16,8	16,0	16,0	16,4	17,5
1000	0	36,6	42,9	41,5	38,5	32,3	35,5	—	27,2
	20	26,5	32,8	34,1	34,6	34,1	32,5	31,9	30,7
	40	26,7	30,9	33,3	33,3	33,9	33,5	32,8	34,4
1500	0	54,6	64,0	60,8	58,7	49,5	53,4	—	42,9
	20	41,5	48,8	52,4	52,2	51,5	49,5	52,5	46,0
	40	39,9	47,1	50,1	50,4	52,7	50,6	50,8	52,2
2000	0	72,4	82,1	79,9	79,9	68,3	72,4	—	56,5
	20	55,8	66,7	70,1	70,8	69,2	65,6	66,6	60,8
	40	52,7	64,2	68,1	69,3	68,8	67,8	69,2	70,7
2500	0	92,7	102,4	100,8	107,3	89,4	92,3	—	68,1
	20	73,9	84,5	87,3	90,1	86,6	82,8	84,8	74,5
	40	66,7	80,8	85,2	86,6	86,9	85,5	87,3	88,6
3000	0	110,1	122,7	124,7	123,2	109,2	112,8	—	78,6
	20	83,5	102,0	105,8	105,8	102,0	101,2	102,0	90,9
	40	78,6	98,4	105,8	105,8	106,6	104,5	106,2	107,5

Tabelle 6.

Malonsäure.  $\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 100.$ 

$\lambda$	20°	234	111	40,0	18,5	13,3	7,62
	40	306	138	54,7	24,3	17,4	10,1
$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	$t^\circ$	0,001-n	0,01-n	0,1-n	0,5-n	1,0-n	3,0-n
500	20	6,90	11,1	15,3	14,0	14,0	12,4
	40	5,40	11,1	11,7	12,4	11,8	12,6
1000	20	13,5	23,5	30,0	28,2	29,0	25,9
	40	10,6	21,5	23,5	25,3	24,4	24,2
1500	20	19,6	35,3	43,7	42,9	43,7	39,7
	40	15,4	31,8	35,5	37,9	37,5	36,1
2000	20	25,3	46,3	57,2	58,0	58,7	53,4
	40	19,9	41,7	47,1	50,4	51,1	47,9
2500	20	30,4	56,0	70,7	71,8	73,6	66,7
	40	24,1	49,9	58,7	62,6	64,7	60,3
3000	20	35,4	66,1	84,1	85,5	88,7	79,2
	40	27,6	59,0	70,6	74,8	78,6	74,2



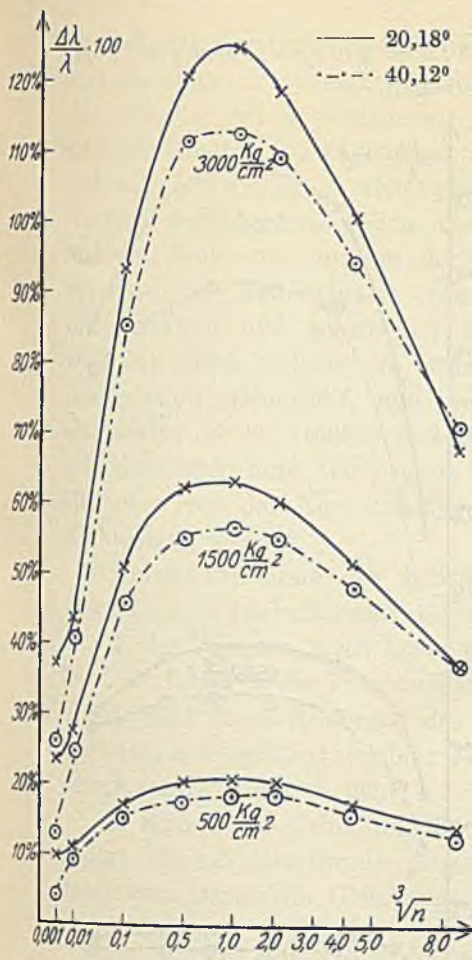


Fig. 4.  $H_3PO_4$ .

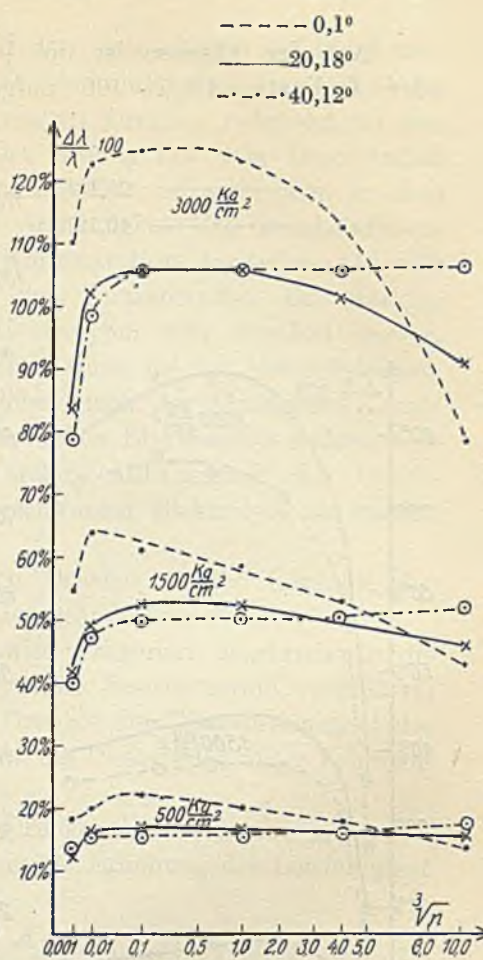


Fig. 5.  $CH_3COOH$ .

Tabelle 7. Zitronensäure.  $(\Delta\lambda/\lambda) \cdot 100$ .

$\lambda$	20°	82,6	43,3	—	7,42	5,44	3,42	2,03
	40	115,3	60,7	—	10,05	7,52	4,68	2,77
$p \text{ kg/cm}^2$	$t^\circ$	0,001-n	0,01-n	0,1-n	0,5-n	1,0-n	2,0-n	4,0-n
500	20	11,5	15,1	16,8	17,6	17,6	16,8	15,9
	40	9,30	10,7	15,0	13,8	15,0	15,0	14,8
1000	20	22,8	28,9	33,3	34,2	35,0	33,3	29,4
	40	18,6	23,1	29,8	29,2	30,2	30,7	28,2
1500	20	34,1	44,3	51,0	53,1	53,9	52,4	44,9
	40	27,6	35,7	45,1	44,5	46,9	46,6	42,9
2000	20	45,8	58,7	70,9	72,1	73,0	71,2	60,3
	40	36,1	48,3	61,3	60,5	63,4	63,1	57,7
2500	20	56,8	72,7	89,0	91,6	93,0	90,1	77,0
	40	44,5	60,0	77,0	77,0	81,5	79,5	72,4
3000	20	67,2	86,6	109,2	112,9	114,6	110,0	93,4
	40	54,3	70,9	98,3	95,3	98,7	96,0	88,6

Auf der Abszisse ist die  $\sqrt[3]{1/v} = \sqrt[3]{n}$  ( $n$ -Normalität), auf der Ordinate  $\Delta\lambda/\lambda \cdot 100$  aufgetragen.

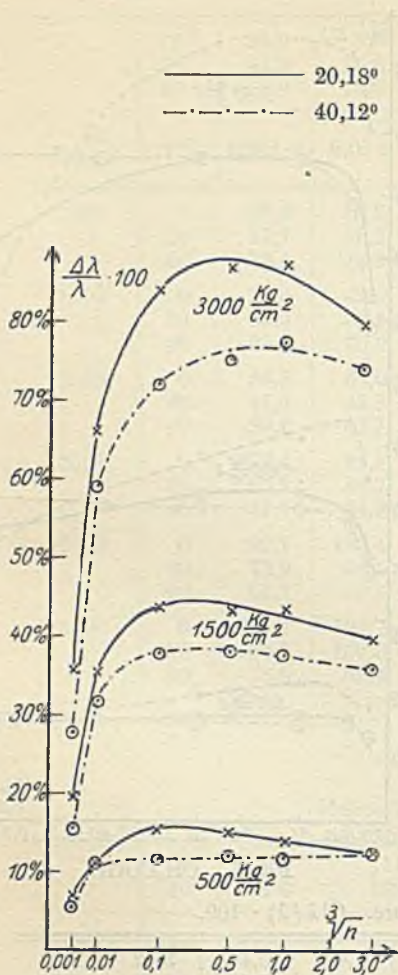


Fig. 6. Malonsäure.

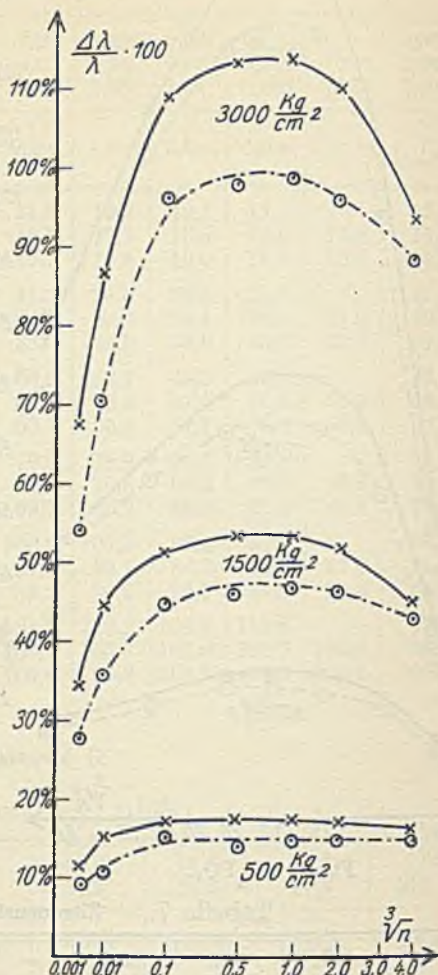


Fig. 7. Zitronensäure.

#### Der ideale Einfluß des Druckes auf das Leitvermögen von Säurelösungen.

Ein idealer Druckeinfluß auf das Leitvermögen von Elektrolyten würde bestehen, wenn der Druckeinfluß auf die Ionenreibung gleich dem Druckeinfluß auf die innere Reibung des Wassers unter dem erhöhten Binnendruck der Lösung wäre. Dann könnte man den Druckeinfluß auf das Leitvermögen bei verschiedenen Drucken und für verschiedene Konzentrationen berechnen. Diese Voraussetzung ist aber nur angenähert erfüllt, und daher kann man aus dem Druck-



einfluß auf das Leitvermögen nur den Druckeinfluß auf die Ionenreibung ableiten. Wenn auch der Druckeinfluß auf die innere Reibung des Wassers bei verschiedenen inneren Drucken entsprechend den verschiedenen Konzentrationen der Lösung mit dem Druckeinfluß auf die Ionenreibung nicht zusammenfällt, so tritt doch in dem Verlauf der Kurven, welche die Abhängigkeit des Druckeinflusses auf das Leitvermögen von der Konzentration darstellen, die sehr verschiedene Abhängigkeit von der Konzentration bei starken, mittelstarken und schwachen Elektrolyten sehr deutlich hervor, weil das Glied, welches die Druckänderung bei der elektrolytischen Dissoziation wiedergibt, und welches nach der klassischen Dissoziationstheorie bei starken und schwachen Elektrolyten äußerst verschieden sein muß, eine ganz andere Abhängigkeit des Druckeinflusses von der Konzentration schwacher Elektrolyte als starker Elektrolyte bedingt.

Durch Erhöhung des äußeren Druckes werden folgende, das Leitvermögen beeinflussende Glieder geändert:

1. das Volumen,  $v$ , der Lösung wird verkleinert, hierdurch wird die Zahl der Ionen in der Volumeneinheit, die Konzentration, vergrößert;

2. wird durch Änderung des Druckes der Dissoziationsgrad des Gelösten,  $\alpha$ , vergrößert werden, wenn die Dissoziation unter Volumenverminderung vor sich geht;

3. wird durch Erhöhung des Druckes die Ionenreibung,  $\eta_J$ , geändert. Es gilt also für die prozentuale Erhöhung der Leitfähigkeit durch den Druck die Gleichung:

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 100 = \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \cdot 100 + \frac{\Delta v}{v} \cdot 100 - \frac{\Delta \eta_J}{\eta_J} \cdot 100.^1) \quad (1)$$

Im folgenden soll  $(\Delta \lambda / \lambda) \cdot 100$  unter der Annahme berechnet werden, daß  $\frac{\Delta \eta_J}{\eta_J} \cdot 100 = \frac{\Delta \eta}{\eta} \cdot 100$  ist, wo  $\frac{\Delta \eta}{\eta} \cdot 100$  den relativen Druckeinfluß auf die innere Reibung des Wassers bedeutet.

a) Der Einfluß des Druckes auf den Dissoziationsgrad des Elektrolyten.

Der Einfluß des Druckes auf die Dissoziationskonstante,  $K$ , ergibt sich aus der Gleichung (2)

$$\frac{d \ln K}{d p} = \frac{-\Delta v}{1000 R T} \quad (2)$$

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Z. phys. Chem. 17 (1895), 725.

<sup>2)</sup> M. PLANCK, Wied. Ann. 32 (1887), 495.

Hierin bedeutet  $\Delta v$  die Volumenänderung, welche 1000 cm<sup>3</sup> der Lösung durch die elektrolytische Dissoziation eines Grammmoleküls des gelösten Stoffes erleidet.

Nimmt man  $\Delta v = -10$  cm<sup>3</sup>,  $R = 0,0821$  und  $T = 293$  an, so ergibt sich für eine Drucksteigerung von 1 auf 500 kg/cm<sup>2</sup> aus der Gleichung (2)  $\log \frac{K_{p=500}}{K_{p=1}} = 0,09028$ , bei einer Drucksteigerung von 1 auf 3000 kg/cm<sup>2</sup>  $\log \frac{K_{p=3000}}{K_{p=1}} = 0,5416$ . Mit diesen Werten des Druckeinflusses für verschiedene Werte von  $K$ , die zwischen  $K_{p=1} = 1 \cdot 10^{-5}$  und 10 liegen, können aus der Gleichung (3) die Werte  $\alpha_p$  für  $p = 500$  und 3000 kg/cm<sup>2</sup> berechnet werden.

$$\alpha_p = \frac{K_p \cdot v}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4}{K_p \cdot v}} - 1 \right). \quad (3)$$

Die Werte  $\frac{\alpha_{p=500} - \alpha_{p=1}}{\alpha_{p=1}} \cdot 100$ , die prozentualen Erhöhungen des Dissoziationsgrades bei Drucksteigerung von 1 auf 500 kg/cm<sup>2</sup>, sind in Tabelle 8, die Werte  $\frac{\alpha_{p=3000} - \alpha_{p=1}}{\alpha_{p=1}} \cdot 100$  bei Drucksteigerung von 1 auf 3000 kg/cm<sup>2</sup> sind in Tabelle 9 aufgeführt:

Tabelle 8.

$$\frac{\alpha_{p=500} - \alpha_{p=1}}{\alpha_{p=1}} \cdot 100.$$

$K$	$v=10000$	$v=1000$	$v=100$	$v=10$	$v=2$	$v=1$	$v=0,5$	$v=0,2$	$v=0,1$
$1 \cdot 10^{-5}$	9,11	10,4	10,8	10,8	10,9	10,9	11,0	11,0	11,0
$1 \cdot 10^{-4}$	5,71	9,11	10,4	10,8	10,8	10,8	10,9	10,9	10,9
$1 \cdot 10^{-3}$	1,50	5,71	9,11	10,4	10,7	10,8	10,8	10,8	10,8
$1 \cdot 10^{-2}$	0,79	1,50	5,71	9,11	10,1	10,4	10,4	10,7	10,8
$1 \cdot 10^{-1}$	0,00	0,79	1,50	5,71	8,38	9,11	9,60	10,1	10,4
1	0,00	0,00	0,79	1,50	4,25	5,71	6,96	8,38	9,11
10	0,00	0,00	0,00	0,79	0,83	1,50	2,47	4,25	5,71

Tabelle 9.

$$\frac{\alpha_{p=3000} - \alpha_{p=1}}{\alpha_{p=1}} \cdot 100.$$

$K$	$v=10000$	$v=1000$	$v=100$	$v=10$	$v=2$	$v=1$	$v=0,5$	$v=0,2$	$v=0,1$
$1 \cdot 10^{-5}$	63,50	76,10	83,9	85,7	86,3	86,4	86,4	86,5	86,5
$1 \cdot 10^{-4}$	31,2	63,5	76,1	83,9	85,5	85,7	86,1	86,3	86,4
$1 \cdot 10^{-3}$	6,16	31,2	63,5	76,1	82,9	83,9	85,2	85,5	85,7
$1 \cdot 10^{-2}$	0,72	6,16	31,2	63,5	75,5	76,1	80,7	82,9	83,9
$1 \cdot 10^{-1}$	0,05	0,72	6,16	31,2	55,2	63,5	69,6	75,5	76,1
1	0,00	0,05	0,72	6,16	21,2	31,2	42,2	55,2	63,5
10	0,00	0,00	0,05	0,72	3,30	6,16	11,0	21,2	31,2



Um den Einfluß der Volumenänderung bei der Dissoziation,  $\Delta v$ , auf die prozentuale Erhöhung des Dissoziationsgrades bei Drucksteigerung kennenzulernen, wurden für folgende  $\Delta v$ -Werte  $-\Delta v = 10, 20, 30$  und  $40 \text{ cm}^3$  und einem  $K$ -Wert von  $K = 1,82 \cdot 10^{-5}$  die prozentualen Erhöhungen des Dissoziationsgrades bei Drucksteigerung von 1 auf 500 und 1 auf 3000  $\text{kg/cm}^2$  berechnet, die in Tabelle 10 und 11 aufgeführt sind.

Tabelle 10.

$$K = 1,82 \cdot 10^{-5}.$$

$$\frac{\alpha_{p=500} - \alpha_{p=1}}{\alpha_{p=1}} \cdot 100.$$

$$\alpha_{p=1}$$

$-\Delta v$	$v=1000$	$v=100$	$v=10$	$v=2$	$v=1$	$v=0,5$	$v=0,2$	$v=0,1$
10	10,3	10,7	10,9	10,9	10,9	10,9	11,0	12,6
20	21,4	22,5	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1	24,9
30	33,5	35,5	36,3	36,4	36,4	36,5	36,6	38,5
40	46,8	49,9	50,8	51,8	51,3	51,4	51,5	53,7

Tabelle 11.

$$K = 1,82 \cdot 10^{-3}.$$

$$\frac{\alpha_{p=3000} - \alpha_{p=1}}{\alpha_{p=1}} \cdot 100.$$

$$\alpha_{p=1}$$

$-\Delta v$	$v=1000$	$v=100$	$v=10$	$v=2$	$v=1$	$v=0,5$	$v=0,2$	$v=0,1$
10	76,6	83,3	85,5	86,3	86,3	86,3	86,6	89,4
20	200,0	208,8	242,6	245,7	246,5	247,1	247,8	252,4
30	369,6	481,4	527,0	539,4	542,6	545,8	547,8	558,6
40	551,9	870,0	1021	1074	1087	1097	1105	1127

Bei Verdoppelung von  $-\Delta v$  verdoppelt sich bei der Drucksteigerung auf 500  $\text{kg/cm}^2$  der Druckeinfluß auf den Dissoziationsgrad  $\alpha$ . Bei der Drucksteigerung von 1 auf 3000  $\text{kg/cm}^2$  wächst aber bei Verdoppelung von  $-\Delta v$  der Druckeinfluß auf den Dissoziationsgrad,  $\alpha$ , noch stärker an, wie aus der Tabelle 11 zu ersehen ist.

b) Der Einfluß des Druckes auf das Volumen der Lösungen.

Das Volumen einer Flüssigkeit ist durch die Summe des äußeren und inneren Druckes bestimmt. Das Volumen einer Lösung, deren Binnendruck um  $\Delta K$  größer ist als der des Lösungsmittels, ist unter dem äußeren Drucke  $p$ :

$$v_{\Delta K, p} = v_{\Delta K, p=0} \left( 1 - \frac{A \cdot \ln \frac{B + \Delta K + p}{B + \Delta K}}{1 - A \cdot \ln \frac{B + \Delta K}{B}} \right)^{1)}$$

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Z. phys. Chem. 17 (1895), 621.

$A$  und  $B$  ergeben sich aus der Abhängigkeit der Kompressibilität des Wassers vom Druck nach AMAGAT aus der Gleichung:

$$\frac{\partial v}{\partial p} = \frac{A}{B + p}$$

Für  $20^\circ$  ist  $A = 0,12313$  und  $B = 2565$ .

Die prozentuale Abnahme des Volumens der Lösung durch den Druck ergibt sich dann zu:

$$\frac{v_{\Delta K, p} - v_{\Delta K, p=0}}{v_{\Delta K, p=0}} = \frac{\Delta v}{v} \cdot 100 = \frac{0,12313 \cdot 2,3026 \cdot \log \frac{2565 + \Delta K + p}{2565 + \Delta K}}{1 - 0,12313 \cdot 2,3026 \log \frac{2565 + \Delta K}{2565}}$$

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der  $\Delta K$ -Werte von der Konzentration wurde angenommen<sup>1)</sup>, daß bei der Lösung eines Grammäquivalentes eines binären Elektrolyten im Liter der Binnendruck des Wassers sich in erster Annäherung um 500 kg erhöht, und daß diese Erhöhung sich proportional der Konzentration ändert. Die so berechneten Werte  $(-\Delta v/v) \cdot 100$  sind gleich der prozentischen Konzentrationserhöhung des Volumens  $(\Delta v/v) \cdot 100$ . Die Tabelle 12 gibt diese Werte in Abhängigkeit von der Konzentration für  $p = 500$  und  $p = 3000$  kg/cm<sup>2</sup> wieder.

Tabelle 12.

$$\frac{\Delta v}{v} \cdot 100 \text{ für } t = 20^\circ$$

$v$	$\infty$	1000	100	10	2	1	0,5	0,25	0,20	0,10
$\Delta K$	0	0,5	5	50	250	500	1000	2000	2500	5000
$p = 500$	2,19	2,19	2,19	2,16	2,04	1,91	1,69	1,38	1,27	0,91
$p = 3000$	9,40	9,40	9,40	9,40	9,04	8,60	7,84	6,69	6,25	4,75

c) Über den Einfluß des Druckes auf die innere Reibung des Wassers.

Aus den Messungen von R. COHEN<sup>2)</sup> und P. W. BRIDGMAN<sup>3)</sup> wurde die Isotherme der inneren Reibung für  $20^\circ$  interpoliert. Diese Werte sind in Tabelle 13 wiedergegeben.

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Z. phys. Chem. 16 (1895), 145.

<sup>2)</sup> R. COHEN, Wied. Ann. 45 (1891), 666.

<sup>3)</sup> P. W. BRIDGMAN, Proc. of the American Acad. 61 (1926), 57.



Tabelle 13.

$$\frac{\eta_p}{\eta_{p=1}} \text{ für } \text{H}_2\text{O.}$$

$$t = 20^\circ$$

$\frac{\text{kg}}{p \text{ cm}^2}$	1	500	1000	1500	2000	2500	3000	4000	5000	6000
$\frac{\eta_p}{\eta_{p=1}}$	1,000	0,986	0,986	0,998	1,026	1,067	1,118	1,230	1,348	1,462

Wenn sich die innere Reibung einer Lösung so ändert, wie die des Wassers unter dem äußeren Druck  $p$  gleich dem  $\Delta K$ -Wert der Lösung, so kann man für verschiedene  $\Delta K$ -Werte und für verschiedene Konzentrationen der Lösungen die prozentualen Änderungen der inneren Reibung durch Steigerung des Druckes von 1 auf 500 und 1 auf 3000  $\text{kg/cm}^2$  der Tabelle 14 entnehmen.

Tabelle 14.

$$\frac{\Delta \eta}{\eta} \cdot 100 \cdot t = 20^\circ$$

$v$	$\infty$	1000	100	10	2	1	0,5	0,25	0,20	0,10
$\Delta K$	0	0,5	5	50	250	500	1000	2000	2500	5000
$= 500$	- 1,36	- 1,36	- 1,36	- 1,12	- 0,57	- 0,06	+ 1,21	+ 3,99	+ 4,81	+ 4,20
$p=3000$	+11,8	11,8	11,8	12,7	15,8	19,0	24,7	31,4	31,6	25,3

d) Der Gesamteinfluß des Druckes auf das Leitvermögen in Abhängigkeit von der Konzentration.

Setzt man in die Gleichung

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 100 = \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \cdot 100 + \frac{\Delta v}{v} \cdot 100 - \frac{\Delta \eta}{\eta} \cdot 100$$

die Werte aus den Tabellen 8, 9, 12 und 14 ein und addiert sie, so erhält man die prozentischen Erhöhungen des Leitvermögens durch Drucksteigerungen von 1 auf 500 und 1 auf 3000  $\text{kg/cm}^2$  für verschiedene Werte der Dissoziationskonstanten  $K$ . (Vgl. Tab. 15 u. 16 S. 366.)

In den Fig. 8 und 9 sind für den Wert  $-\Delta v = 10 \text{ cm}^3$  und für die Drucksteigerungen von 1 auf 500 und 1 auf 3000  $\text{kg/cm}^2$  die prozentischen Erhöhungen des Leitvermögens in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt.

Der Druckeinfluß auf den Dissoziationsgrad,  $\alpha$ , und der Druckeinfluß auf die Viskosität des Wassers,  $\eta$ , bestimmen die Form der

Tabelle 15.

$$\frac{\lambda_{p=500} - \lambda_{p=1}}{\lambda_{p=1}} \cdot t = 20^{\circ}.$$

K	v=10000	v=1000	v=100	v=10	v=2	v=1	v=0,5	v=0,2	v=0,1
1 · 10 <sup>-5</sup>	12,71	14,0	14,3	14,1	13,5	12,9	11,5	8,40	7,70
1 · 10 <sup>-1</sup>	9,26	12,7	14,0	14,0	13,5	12,8	11,5	8,33	7,64
1 · 10 <sup>-3</sup>	5,05	9,26	12,7	13,7	13,7	12,7	11,3	8,30	7,53
1 · 10 <sup>-2</sup>	4,34	5,05	9,26	12,4	12,7	12,4	10,9	8,08	7,46
1 · 10 <sup>-1</sup>	3,55	4,34	5,05	8,99	11,0	11,1	10,0	7,48	7,10
1	3,55	3,55	4,34	4,78	6,86	7,68	7,44	5,81	5,77
10	3,55	3,55	3,55	4,07	3,47	3,44	2,95	2,41	1,64

Tabelle 16.

$$\frac{\lambda_{p=9000} - \lambda_{p=1}}{\lambda_{p=1}} \cdot t = 20^{\circ}.$$

K	v=10000	v=1000	v=100	v=10	v=2	v=1	v=0,5	v=0,2	v=0,1
1 · 10 <sup>-3</sup>	61,6	73,7	81,5	82,4	79,5	76,00	69,3	61,1	66,9
1 · 10 <sup>-4</sup>	28,8	61,6	73,7	80,6	78,7	75,3	69,2	60,9	64,3
1 · 10 <sup>-3</sup>	3,72	28,8	61,1	72,8	76,2	73,5	67,3	60,1	65,1
1 · 10 <sup>-2</sup>	- 1,72	+ 3,72	28,8	60,2	68,7	65,7	62,8	57,6	63,4
1 · 10 <sup>-1</sup>	- 2,39	- 1,72	+ 3,72	27,9	48,5	53,1	51,9	50,1	55,5
1	- 2,44	- 2,39	- 1,72	+ 2,83	+ 14,4	20,8	24,3	29,8	42,9
10	- 2,44	- 2,44	- 2,39	- 2,61	- 3,45	- 4,25	- 6,87	- 4,21	+ 10,7

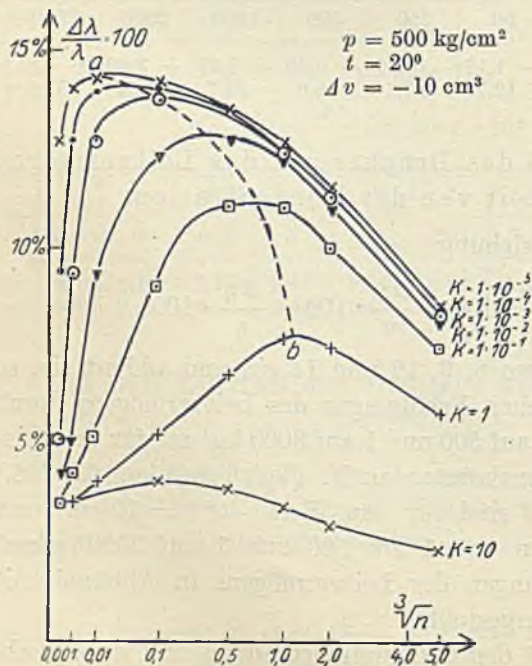


Fig. 8.

Kurven. Das Glied  $(\Delta v/v) \cdot 100$  ist hierbei von untergeordnetem Einfluß. Es ist für verdünnte Lösungen bis etwa  $v=2$  unabhängig von der Konzentration und ändert sich von  $v=2$  bis  $v=0,1$  nur wenig (Tabelle 12). Bei schwachen und mittelstarken Elektrolyten kommt das Maximum des Druckeinflusses in Abhängigkeit von der Konzentration in folgender Weise zustande. Der Dissoziationsgrad wächst mit der Konzentration sehr schnell an



und zwar um so schneller, je kleiner die Dissoziationskonstante  $K$  ist und erreicht einen konstanten von der Konzentration unabhängigen Wert, der um so höher liegt, je kleiner die Dissoziationskonstante ist (Tabelle 8 und 9). Andererseits wird bei  $20^\circ$  die innere Reibung verdünnter Lösungen bis  $v = 2$  wie die des Wassers bei stärkeren Drucksteigerungen ( $3000 \text{ kg/cm}^2$ ) in derselben Weise unabhängig von der Konzentration vergrößert.

Erst von  $v = 2$  bis  $v = 0,1$  nimmt diese Vergrößerung merklich zu. Infolgedessen tritt ein Maximum auf in der Abhängigkeit:  $(\Delta \lambda / \lambda) \cdot 100$  von der Konzentration. Bei kleinen Drucksteigerungen bis  $1000 \text{ kg/cm}^2$  wird bei  $20^\circ$  die innere Reibung des Wassers und die verdünnter Lösungen verringert, bei konzentrierteren Lösungen aber erhöht. Dementsprechend muß sich auch bei kleinen Drucksteigerungen ein Maximum des Druckeinflusses in Abhängigkeit von der Konzentration

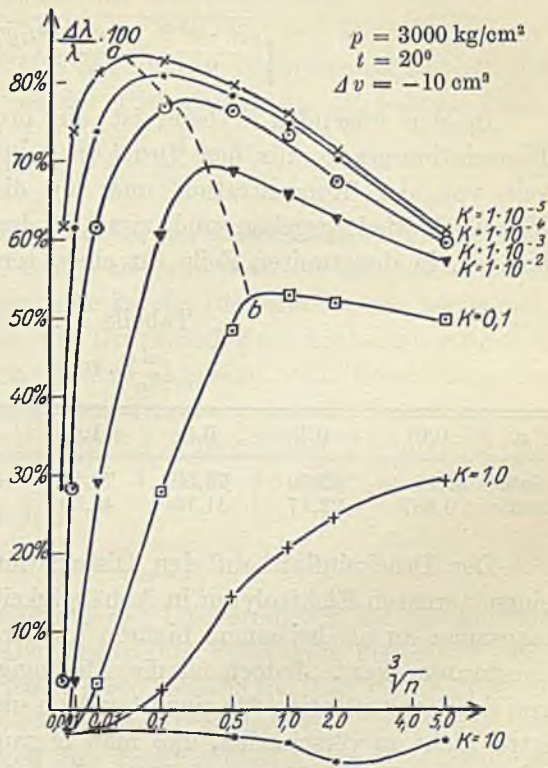


Fig. 9.

ausbilden. Da mit wachsender Dissoziationskonstante  $K$  der konstante Druckeinfluß auf den Dissoziationsgrad  $\alpha$  erst bei höheren Konzentrationen erreicht wird, so muß sich das Maximum mit zunehmender Dissoziationskonstante nach höheren Konzentrationen hin verschieben.

Bei gleicher Dissoziationskonstante  $K$  und gleicher Volumenänderung bei der Dissoziation ist der Druckeinfluß auf den Dissoziationsgrad in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung für einen binären und einen ternären Elektrolyten verschieden.

Für die Dissoziationskonstante  $K = 0,01$  und  $-\Delta v = 10 \text{ cm}^3$

wurde der  $K$ -Wert bei dem Drucke  $p = 3000 \text{ kg/cm}^2$  berechnet und mit dessen Hilfe die  $\alpha$ -Werte in Abhängigkeit von der Konzentration mit folgender Formel, die sich aus dem Massenwirkungsgesetz für ternäre Elektrolyte ergibt:

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{K \cdot v^2}{2} + \frac{K \cdot v^2}{6} \sqrt{\frac{27 + 4K \cdot v^2}{3}}} + \sqrt[3]{\frac{K \cdot v^2}{2} - \frac{K \cdot v^2}{6} \sqrt{\frac{27 + 4K \cdot v^2}{3}}}$$

In der folgenden Tabelle ist die prozentuale Erhöhung des Dissoziationsgrades für den Druck  $p = 3000 \text{ kg/cm}^2$  in Abhängigkeit von der Konzentration und für die Dissoziationskonstante  $K = 0,01$  wiedergegeben und zwar in der ersten Zeile für einen binären, in der zweiten Zeile für einen ternären Elektrolyten.

Tabelle 17.

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} \cdot 100.$$

n.	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
binär	31,20	63,50	75,50	76,10	80,70	81,60	82,90
ternär	0,687	22,17	41,76	45,20	48,00	49,60	51,71

Der Druckeinfluß auf den Dissoziationsgrad also wächst bei einem ternären Elektrolyten in Abhängigkeit von der Konzentration langsamer an als bei einem binären und erreicht auch nicht dessen konstanten Wert. Jedoch ist die Abhängigkeit des Druckeinflusses von der Konzentration für einen ternären und einen binären Elektrolyten nicht so verschieden, daß man hierauf eine Methode gründen könnte zur Entscheidung der Frage, in welcher Art und in welchen Stufen der Elektrolyt dissoziiert.

#### Zur Bestimmung der Volumenänderung, $\Delta v$ , bei der Dissoziation von Lösungen.

Bei der Bildung von einem Liter Lösung aus Wasser und einem Grammole eines binären Elektrolyten, der vollständig dissoziiert, wächst der innere Druck,  $K$ , im Mittel um  $500 \text{ Atm} \pm 100 \text{ Atm}$ . Bei der Bildung der Lösung eines nicht flüchtigen Nichteurolyten wächst der innere Druck pro Grammole im Mittel um  $300 \text{ Atm} \pm 50 \text{ Atm}$ ; dementsprechend ist bei der Spaltung eines Elektrolyten in zwei Ionen ein Anwachsen von  $K$  um  $500\text{—}300 \text{ Atm}$  zu erwarten, welches einer Volumenkontraktion bei  $20^\circ$  um  $20\text{—}12 \text{ cm}^3$  entspricht.



Eine genauere Bestimmung von  $\Delta v$  ist auf folgenden Wegen versucht worden:

1. Bei der Neutralisation einer vollständig dissoziierten Säure und Base tritt eine Volumenvergrößerung auf, welche der Abnahme von  $\Delta K$  bei der Bildung von Wasser aus  $\text{OH}'$  und  $\text{H}'$  entspricht, die ihr entsprechende Volumenänderung sei  $\Delta v_W$ . Bei der Neutralisation einer schwachen Säure und derselben starken Base ist die Volumenvergrößerung  $\Delta v_S$  kleiner, weil bei der Dissoziation der Säure eine Volumenkontraktion eintritt. Dementsprechend ist die Volumenänderung,  $\Delta v$ , bei der Dissoziation der schwachen Säure

$$\Delta v = \frac{\Delta v_W - \Delta v_S}{1 - \alpha} \quad (1)$$

Da die Volumenänderungen bei der Neutralisation von Säuren mit Natronlauge bekannt sind<sup>2)</sup>, so kann man aus den betreffenden Angaben die Volumenänderungen bei der Dissoziation,  $\Delta v$ , berechnen.

2. J. FANJUNG<sup>3)</sup> hat aus dem Druckeinfluß auf das Leitvermögen,  $\lambda$ , die  $\Delta v$ -Werte für schwache Säuren abgeleitet. Zur Berechnung des Dissoziationsgrades  $\alpha$  unter dem Drucke  $p$  ist die Kenntnis von  $\lambda_{\infty, p}$ , der molekularen Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und unter dem Drucke  $p$ , notwendig. J. FANJUNG nahm an, daß diese Abhängigkeit eine lineare sei:

$$\lambda_{\infty, p} = \lambda_{\infty, p=1} (1 + b p) \quad (2)$$

und daß die relative Erhöhung des Leitvermögens bei unendlicher Verdünnung, bei der ja alle Elektrolyte vollständig dissoziiert sind, durch den Druck für alle Elektrolyte dieselbe ist. Für starke Elektrolyte in den Verdünnungen  $v = 1000$ — $10$  konnte er  $\lambda_{\infty, p}$  experimentell bestimmen und damit auch den Koeffizienten  $b$  der Gleichung (2). Mit dem Werte  $\lambda_{\infty, p}$  können die  $\alpha$ -Werte für verschiedene Drucke berechnet werden, mit ihnen und dem OSTWALD'schen Verdünnungsgesetz die Dissoziationskonstanten  $K$  für verschiedene Drucke, und aus der Formel

$$\frac{d \ln K}{d p} = \frac{-\Delta v}{1000 R T}$$

die  $\Delta v$ -Werte.

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Z. physik. Chem. 27 (1898), 461.

<sup>2)</sup> W. OSTWALD, Journ. prakt. Chem. 18 (1876), 328; E. RUPPIN, Z. phys. Chem. 14 (1894), 467.

<sup>3)</sup> J. FANJUNG, Z. phys. Chem. 14 (1894), 673.

<sup>4)</sup> M. PLANCK, l. c.

In der Tabelle 18 sind die von J. FANJUNG berechneten  $\Delta v$ -Werte bei der Dissoziation der angegebenen schwachen Säuren verglichen mit den  $\Delta v$ -Werten, die sich aus der Formel (1) (S. 369) ergeben, wenn man die betreffenden 1,0-n. Lösungen der schwachen Säuren einmal mit 1,0 n-KOH, andererseits mit 1,0 n-NaOH neutralisiert.

Tabelle 18.

Säure:	- $\Delta v$		- $\Delta v$		
	Fanjung	KOH	$\Delta_1$	NaOH	$\Delta_2$
Ameisensäure . .	8,66	7,99	+0,67	7,17	+1,49
Essigsäure . . .	10,63	10,56	+0,07	10,00	+0,63
Propionsäure . .	12,39	12,26	+0,13	11,72	+0,67
Buttersäure . . .	13,44	13,22	+0,22	12,88	+0,76
Isobuttersäure . .	13,28	13,89	-0,61	13,20	+0,08
Milchsäure . . . .	12,05	12,17	-0,12	11,48	+0,57
Bernsteinsäure . .	11,16	11,94	-0,78	11,41	-0,25
Apfelsäure . . . .	10,28	11,78	-1,50	11,07	-0,79

Die  $\Delta v$ -Werte, abgeleitet aus der Volumenvergrößerung bei der Neutralisation mit 1,0 n-NaOH, sind für alle Säuren im Mittel um 0,55 cm<sup>3</sup> kleiner als die aus der Volumenvergrößerung bei der Neutralisation mit 1,0 n-KOH sich ergebenden, weil der innere Druck, den das Na<sup>+</sup> hervorruft, größer ist als derjenige, den das K<sup>+</sup> bedingt.

Die von J. FANJUNG berechneten  $\Delta v$ -Werte unterscheiden sich von denen mit der Volumenänderung bei der Neutralisation mit KOH um die mit  $\Delta_1$  angegebenen Differenzen in Tabelle 18, die bei der Neutralisation mit NaOH bestimmten um die Differenzen  $\Delta_2$ . Die größte Abweichung beträgt 12,7%. Die Annahme von J. FANJUNG, daß der  $b$ -Wert der Gleichung (2) für alle Elektrolyte derselbe ist, trifft im allgemeinen nicht zu, denn der Druckeinfluß auf die Ionenreibung,  $\eta_j$ , ist von der Natur des Ions abhängig. Da aber bei den Säuren 85% der Leitfähigkeit durch das H<sup>+</sup> bedingt werden und der Druckeinfluß auf die Ionenreibung dieses Ions bei allen Säuren derselbe ist, so macht der Druckeinfluß auf die Ionenreibung, wenn derselbe auch für verschiedene Anionen um 50% verschieden ist, doch nur 7—10% in der Schwankung der  $\Delta v$ -Werte aus.

3. Kann man  $\Delta v$  auch aus dem scheinbaren Molekularvolumen berechnen. Bezeichnet  $s_1$  die Dichte der Lösung,  $s_0$  die des Wassers bei gleicher Temperatur,  $M$  das Grammmolekulargewicht des zu lösenden Stoffes,  $n_v$  die Anzahl Grammäquivalente im Liter, so ist  $\varphi$  das scheinbare Molekularvolumen;



$$\varphi = \frac{M}{s_0} - \frac{1000(s_1 - s_0)^{1})}{n_v}$$

Wenn  $\varphi$  für zwei Konzentrationen bekannt ist und außerdem die zugehörigen  $\alpha$ -Werte des betreffenden Elektrolyten, so ergibt sich:

$$\Delta v = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\alpha_1 - \alpha_2} \quad ^2)$$

Diese Gleichung braucht nicht zu richtigen  $\Delta v$ -Werten zu führen, da außer der Volumenänderung bei der Dissoziation noch andere Volumenänderungen<sup>3)</sup> auftreten. Außerdem versagt die Formel bei starken Elektrolyten, da bei ihnen  $\varphi$  und  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Konzentration sich nur wenig ändern, bei dem schwachen Elektrolyten, Essigsäure<sup>4)</sup>, ergibt sich  $\Delta v = -11,50 \text{ cm}^3$ .

Die Bestimmung der Volumenänderung bei der Dissoziation ist für schwache Elektrolyte nach den angegebenen 8 Methoden ausführbar und ergibt für Essigsäure  $-\Delta v = 11,56, 10,40$  und  $11,50 \text{ cm}^3$ , aber alle diese Methoden versagen bei starken Elektrolyten.

#### Der Druckeinfluß auf die Ionenreibung.

Der prozentische Druckeinfluß auf die Ionenreibung ergibt sich aus der folgenden Gleichung:

$$\frac{\Delta \eta_J}{\eta_J} \cdot 100 = \left( \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \cdot 100 + \frac{\Delta v}{v} \cdot 100 \right) - \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 100 \cdot$$

Bei einem starken Elektrolyten kann das Glied  $\frac{\Delta \alpha}{\alpha} \cdot 100 = 0$  gesetzt werden. Für sämtliche 7 Säuren wurden die Glieder

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} \cdot 100 \quad \text{und} \quad \frac{\Delta v}{v} \cdot 100$$

berechnet, aus denen sich mit den experimentell bestimmten Werten von

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 100 \quad \frac{\Delta \eta_J}{\eta_J} \cdot 100$$

ergibt. Zur Berechnung des prozentischen Druckeinflusses auf den Dissoziationsgrad für die einzelnen Säuren wurden die Volumenänderungen bei der Dissoziation in der von J. FANJUNG angegebenen Weise (S. 369) berechnet:

<sup>1)</sup> F. KOHLRAUSCH u. H. HALLWACHS, Wied. Ann. 50 (1893), 123.

<sup>2)</sup> P. DRUDE u. W. NERNST, Z. phys. Chem. 15 (1894), 83.

<sup>3)</sup> G. TAMMANN, Z. phys. Chem. 21 (1896), 529.

<sup>4)</sup> F. KOHLRAUSCH u. H. HALLWACHS, Wied. Ann. 50 (1893), 118 und 53 (1894), 14.

	$\Delta v$		$\Delta v$
1. Schwefelsäure	-15,08 cm <sup>3</sup>	4. Essigsäure	-11,56 cm <sup>3</sup>
2. Oxalsäure	- 6,88 „	5. Malonsäure	-10,62 „
3. Phosphorsäure	-12,98 „	6. Zitronensäure	-12,57 „

Die so berechneten  $\frac{\Delta \eta_J}{\eta_J} \cdot 100$ -Werte sind in den folgenden Tabellen angegeben. Die 0,001-n Lösungen sind bei der Berechnung nicht berücksichtigt worden, da bei ihnen der Druckeinfluß auf die im Wasser gelöste Kohlensäure schon recht erheblich wird.

Tabelle 19.

Salzsäure.  $\frac{\Delta \eta_J}{\eta_J} \cdot 100$ .

$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	0,01-n	0,1-n	0,5-n	1,0-n	2,0-n	4,0-n
500	- 2,97	- 3,14	- 3,37	- 3,46	- 3,76	- 3,84
1000	- 5,95	- 6,25	- 6,41	- 6,55	- 6,20	- 5,39
1500	- 8,21	- 8,39	- 8,69	- 8,83	- 8,36	- 7,29
2000	- 9,94	-10,0	-10,3	-10,5	- 9,88	- 8,65
2500	-11,20	-11,42	-11,87	-12,13	-11,23	- 9,60
3000	-12,07	-12,35	-12,78	-13,18	-12,38	-10,62

Tabelle 20.

Schwefelsäure.  $\frac{\Delta \eta_J}{\eta_J} \cdot 100$ .

$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	0,01-n	0,1-n	1,0-n	2,0-n
500	- 3,45	- 1,30	+2,89	+ 5,45
1000	- 6,21	- 3,77	+5,42	+ 9,57
1500	- 9,33	- 6,09	+5,71	+13,00
2000	-11,59	- 9,02	+8,19	+15,84
2500	-13,03	-14,12	+3,91	+14,48
3000	-14,20	-15,00	+4,55	+15,47

Tabelle 21.

Essigsäure.  $\frac{\Delta \eta_J}{\eta_J} \cdot 100$ .

$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	0,01-n	0,1-n	0,5-n	1,0-n	2,0-n	3,0-n	5,0-n
500	- 1,72	- 1,56	- 2,29	- 2,58	- 2,33	- 2,26	- 1,59
1000	- 3,94	- 4,89	- 4,79	- 5,13	- 4,85	- 4,53	- 4,43
1500	- 5,10	- 6,89	- 7,89	- 8,15	- 7,58	- 7,14	- 5,47
2000	-10,80	-13,24	-13,46	-13,89	-12,68	-10,92	- 8,88
2500	-14,83	-16,29	-18,72	-19,30	-15,98	-14,41	-10,90
3000	-20,07	-22,30	-22,10	-21,29	-20,54	-19,34	-17,20



Tabelle 22.

Phosphorsäure.  $\frac{\Delta \eta_J}{\eta_J} \cdot 100.$ 

$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	0,01-n	0,1-n	0,5-n	1,0-n	2,0-n	4,0-n
500	+ 3,21	- 2,24	- 4,56	- 4,72	- 4,47	- 2,12
1000	+ 6,46	- 5,84	- 11,20	- 12,15	- 11,31	- 5,24
1500	+ 9,58	- 10,55	- 20,03	- 20,77	- 17,93	- 9,81
2000	+ 12,27	- 16,62	- 29,26	- 29,88	- 26,71	- 16,15
2500	+ 14,23	- 21,49	- 39,48	- 41,66	- 36,18	- 23,48
3000	+ 16,33	- 26,31	- 50,50	- 54,52	- 47,96	- 30,73

Tabelle 23.

Citronensäure.  $\frac{\Delta \eta_J}{\eta_J} \cdot 100.$ 

$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	0,01-n	0,1-n	0,5-n	1,0-n	2,0-n	4,0-n
500	+0,02	- 1,05	- 1,77	- 1,74	- 1,13	-0,36
1000	-1,14	- 4,38	- 4,92	- 5,75	- 4,15	-0,36
1500	-2,47	- 6,94	- 8,48	- 9,22	- 8,04	-0,58
2000	-3,77	- 12,65	- 12,92	- 13,78	- 12,16	-1,76
2500	-5,84	- 18,83	- 19,28	- 20,49	- 17,77	-4,80
3000	-7,61	- 24,82	- 26,83	- 28,43	- 24,95	-7,44

Tabelle 24.

Malonsäure.  $\frac{\Delta \eta_J}{\eta_J} \cdot 100.$ 

$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	0,01-n	0,1-n	0,5-n	1,0-n	3,0-n
500	+ 0,08	- 2,56	- 0,89	- 0,37	+ 0,78
1000	- 1,74	- 5,17	- 2,02	- 2,33	+ 0,28
1500	- 4,23	- 7,32	- 4,71	- 4,92	- 1,36
2000	- 6,75	- 10,32	- 8,57	- 8,59	- 3,73
2500	- 9,31	- 14,75	- 12,59	- 14,30	- 7,02
3000	- 12,66	- 18,57	- 16,79	- 19,01	- 9,78

Tabelle 25.

Oxalsäure.  $\frac{\Delta \eta_J}{\eta_J} \cdot 100.$ 

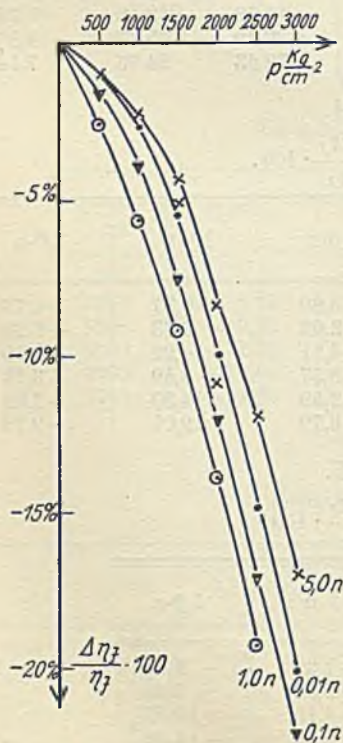
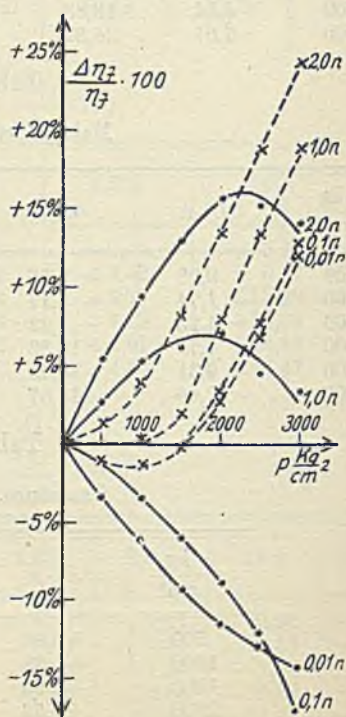
$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	0,01-n	0,1-n	1,0-n
500	+0,86	- 1,22	- 2,61
1000	+1,38	- 2,55	- 6,61
1500	+0,88	- 4,18	- 10,57
2000	+0,53	- 6,69	- 14,56
2500	+0,74	- 8,65	- 19,16
3000	-2,25	- 10,08	- 23,69

Der Druckeinfluß auf die Ionenreibung wird im folgenden mit dem Druckeinfluß auf die innere Reibung der Lösungen verglichen werden. Für den Druckeinfluß auf die innere Reibung der Lösungen wurde angenommen, daß er gleich dem Druckeinfluß auf die innere Reibung des Wassers bei dem inneren Druck der Lösung ist. Die betreffenden Werte finden sich in der Tabelle 26.

Tabelle 26.

$$\frac{\Delta \eta_{\text{H}_2\text{O}}}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100. \quad t = 20^\circ.$$

$\Delta K$	0,5	5	50	250	500	1000	2000	2500
$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	0,001-n	0,01-n	0,1-n	0,5-n	1,0-n	2,0-n	4,0-n	5,0-n
500	- 1,360	- 1,300	- 1,120	- 0,566	- 0,061	+ 1,207	+ 3,985	+ 4,808
1000	- 1,420	- 1,351	- 1,103	- 0,040	+ 1,146	+ 4,098	+ 8,984	+ 10,02
1500	- 0,230	- 0,140	+ 0,281	+ 2,000	+ 4,035	+ 8,247	+ 14,40	+ 15,23
2000	+ 2,620	+ 2,721	+ 3,289	+ 5,54	+ 8,180	+ 13,45	+ 19,82	+ 20,81
2500	+ 6,710	+ 6,813	+ 7,490	+ 10,26	+ 12,37	+ 18,08	+ 25,64	+ 26,32
3000	+ 11,84	+ 12,03	+ 12,73	+ 15,79	+ 19,01	+ 24,73	+ 31,36	+ 31,63

Fig. 10.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .Fig. 11.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



In der Fig. 10 ist der Druckeinfluß auf die Ionenreibung  $\eta_J$  von Essigsäure in Abhängigkeit vom Druck für verschiedene Konzentrationen dargestellt. In der Fig. 11 sind die analogen Werte für Schwefelsäure wiedergegeben. Außerdem sind in diese Figur als gestrichelte Kurven die  $\frac{\Delta \eta_{H_2O}}{\eta_{H_2O}} \cdot 100$ -Werte der Tabelle 26 in Abhängigkeit vom Druck für die angegebenen Konzentrationen eingezeichnet. In Fig. 12 sind die  $\frac{\Delta \eta_J}{\eta_J} \cdot 100$ -Werte der 0,01-n Lösungen der einzelnen Säuren in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Die Kurven sind wie folgt beziffert:

- |                   |                   |
|-------------------|-------------------|
| 1. Phosphorsäure, | 5. Malonsäure,    |
| 2. Oxalsäure,     | 6. Schwefelsäure, |
| 3. Zitronensäure, | 7. Essigsäure,    |
| 4. Salzsäure,     | 8. Ammoniak.      |

Zu bemerken ist noch, daß auch in den konzentrierteren Lösungen der Oxalsäure, Zitronensäure und Malonsäure die Ionenreibung bei höheren Drucken stark mit steigendem Druck abnimmt.

Die Ionenreibung in Salzlösungen ändert sich ähnlich wie die innere Reibung des Wassers in dem ganzen Druckintervall von 1—3000 kg/cm<sup>2</sup>, und zwar gilt das ohne Ausnahme.<sup>1)</sup>

Ganz anders verhält sich aber der Druckeinfluß auf die Ionenreibung der Säuren über 1000 kg/cm<sup>2</sup>. Bei höheren Drucken nimmt mit wachsendem Druck die Ionenreibung der Säuren ab, während die innere Reibung des Wassers bei dem inneren Druck der Lösung zunimmt.

Hieraus folgt, daß die Ursache für den Unterschied zwischen der Ionenreibung und der inneren Reibung des Wassers unter dem

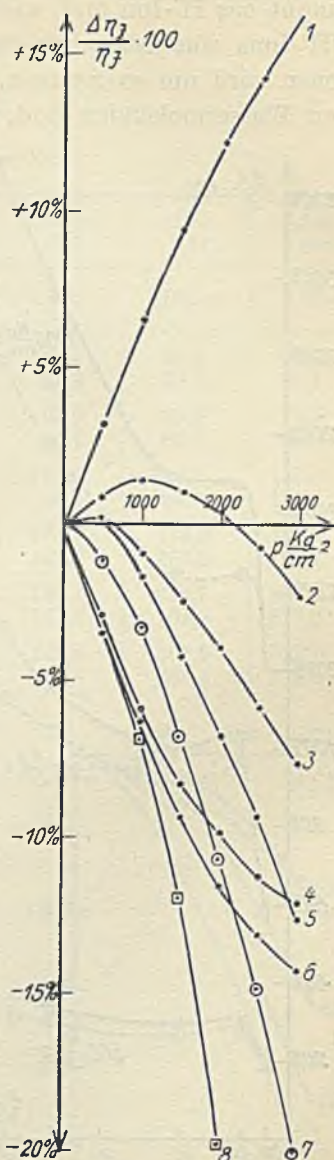


Fig. 12.  
0,01-n.  $t = 20^\circ$ .

<sup>1)</sup> Vgl. folgende Arbeit.

inneren Druck der entsprechenden Lösung auf das H'-Ion zurückzuführen ist. Betreffs des Druckeinflusses auf die Ionenreibung nimmt das H'-Ion und, wie noch gezeigt werden wird, auch die des OH'-Ions eine besondere Stellung ein. Die Reibung dieser beiden Ionen wird um so geringer, je kleiner die Zwischenräume zwischen den Wassermolekülen sind, während bei den Ionen, die von denen

des Wassers verschieden sind, der Druckeinfluß auf ihre Reibung mit wachsendem Druck zunimmt.

Im allgemeinen nimmt mit wachsendem Druck die Reibung des Wasserstoffions ab, eine Ausnahme hiervon machen die konzentrierteren Lösungen der Schwefelsäure ( $n. = 1,0$  und  $2,0$ ) und die  $0,01$  n-Phosphorsäurelösung (Fig. 11 und 12). Hier nimmt die Ionenreibung mit wachsendem Druck zu. Diese Ausnahmen scheinen nur bei mehrwertigen Säuren, die einer stufenweisen Dissoziation unterliegen, vorkommen zu können.

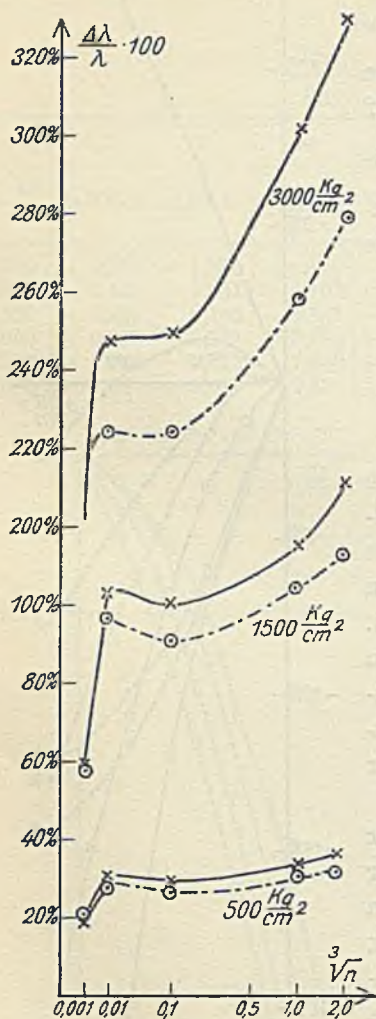


Fig. 13.  $NH_4OH$ .

— 20°, 18. --- 40°, 12.

#### Der Druckeinfluß auf das Leitvermögen der Lösungen von Ammoniak.

Die Dissoziationskonstanten von Essigsäure ( $K = 1,82 \cdot 10^{-5}$  und vom Ammoniak ( $K = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ) sind einander fast gleich, aber die Volumenänderung bei der Dissoziation der Essigsäure beträgt  $\Delta v = -11,56 \text{ cm}^3$  und beim Ammoniak  $\Delta v = -23,11 \text{ cm}^3$ . Infolgedessen ist ein sehr viel größerer Druckeinfluß auf den Dissoziationsgrad des Ammoniaks als auf den der Essigsäure zu erwarten, was auch frühere Messungen für Drucksteigerungen von 1 auf 500 Atm ergaben.<sup>1)</sup>

In der folgenden Tabelle 27 ist der Druckeinfluß auf das Leitvermögen einer Reihe von Ammoniaklösungen bei zwei Tempera-

<sup>1)</sup> A. BOGOJAWLENSKI und G. TAMMANN, Z. phys. Chem. 27 (1898), 457.



turen und Drucken bis zu 3000 kg/cm<sup>2</sup> angegeben und in Fig. 13 sind die  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 100$ -Werte in Abhängigkeit von der Konzentration für die Drucke  $p = 500, 1500$  und 3000 kg/cm<sup>2</sup> dargestellt.

Tabelle 27.

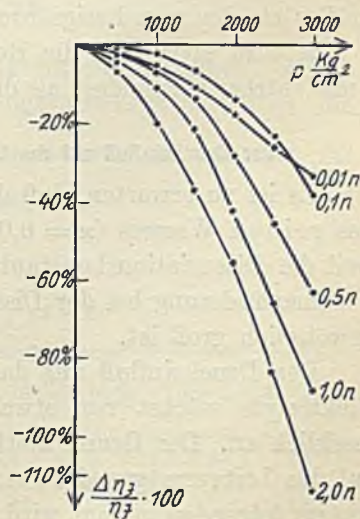
Ammoniak  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 100$ .

$\lambda$	20°	30,0	10,1	3,42	0,93	0,548
	40	42,1	14,0	4,87	1,37	0,805
$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	$t^\circ$	0,001-n	0,01-n	0,1-n	1,035-n	2,07-n
500	20	19,1	30,7	29,4	33,3	36,1
	40	20,3	28,2	26,6	30,7	31,1
1000	20	38,5	64,5	61,0	70,4	79,5
	40	38,3	60,3	55,7	64,8	68,6
1500	20	59,5	103,2	100,8	114,6	131,5
	40	58,5	96,5	90,1	104,5	111,9
2000	20	80,8	146,9	145,1	173,9	187,3
	40	78,9	137,0	127,3	153,2	161,1
2500	20	102,0	192,4	194,1	236,7	254,7
	40	100,4	177,8	171,8	204,8	217,5
3000	20	121,7	247,2	249,6	301,6	329,1
	40	120,3	224,6	223,8	258,4	278,8

Wie bei den anderen schwachen Elektrolyten wächst der Druckeinfluß auf das Leitvermögen mit der Konzentration sehr schnell an, wird dann fast unabhängig von der Konzentration, um schließlich von  $v = 1$  an schnell zu wachsen. Dieses schnelle Anwachsen ist auf eine starke Abnahme der Ionenreibung,  $\eta_{\text{I}}$ , in Lösungen über 1,0-n zurückzuführen.

Berechnet man, wie auf S. 371 angegeben, den Druckeinfluß auf die Ionenreibung des Ammoniaks, so findet man die Werte  $\frac{\Delta\eta_{\text{I}}}{\eta_{\text{I}}} \cdot 100$

der Tabelle 28, die in der Abhängigkeit vom Druck für die angegebenen Konzentrationen in der Fig. 14 dargestellt sind.

Fig. 14. NH<sub>4</sub>OH.  $t = 20^\circ$ 

der Tabelle 28, die in der Abhängigkeit vom Druck für die angegebenen Konzentrationen in der Fig. 14

dargestellt sind.

Tabelle 28.

Ammoniak.

$$\frac{\Delta \eta_J}{\eta_J} \cdot 100. \quad t = 20^\circ.$$

$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	0,01-n	0,1-n	0,5-n	1,0-n	2,0-n
500	- 2,15	- 0,39	- 2,92	- 4,54	- 7,12
1000	- 6,68	- 2,12	- 7,61	- 11,55	- 20,38
1500	- 11,90	- 7,29	- 13,34	- 20,85	- 37,52
2000	- 19,72	- 14,33	- 31,04	- 42,35	- 55,38
2500	- 28,43	- 24,78	- 47,89	- 66,00	- 83,40
3000	- 33,42	- 38,10	- 63,22	- 87,90	- 114,6

Der Maßstab von  $\frac{\Delta \eta_J}{\eta_J} \cdot 100$  der Fig. 14 ist nur ein Achtel von dem der Fig. 10 und 11. Der Druckeinfluß auf die Ionenreibung ist also beim Ammoniak besonders groß und hängt ziemlich stark von der Konzentration ab.

Der Druckeinfluß auf das Leitvermögen von Ammoniak ist sehr viel größer als der auf das Leitvermögen der Lösungen der Essigsäure (vgl. Fig. 5) und zwar aus zwei Gründen:

1. ist die Volumenänderung bei der Dissoziation des Ammoniaks doppelt so groß wie die der Essigsäure, infolgedessen ist der Druckeinfluß auf den Dissoziationsgrad von Ammoniak im Mittel 2,5mal größer als der von Essigsäure;

2. wird aber auch die Reibung des OH'-Ions durch den Druck 5mal stärker vermindert als die des H'-Ions.

#### Der Druckeinfluß auf das Leitvermögen des destillierten Wassers.

Es ist zu erwarten, daß der Druckeinfluß auf das Leitvermögen des reinen Wassers ( $\kappa = 0,0361 \cdot 10^{-6}$  bei  $20^\circ$ ) ein sehr großer ist, weil die Dissoziationskonstante ( $K = 0,77 \cdot 10^{-14}$ ) sehr klein und die Volumenänderung bei der Dissoziation ( $\Delta v = -23 \text{ cm}^3$  für  $20^\circ$ ) ungewöhnlich groß ist.

Der Druckeinfluß auf das Leitvermögen der Lösungen starker Elektrolyte wächst von etwa  $v = 1000$  mit der Verdünnung sehr merklich an. Der Grund hierfür ist aber nicht in dem Druckeinfluß auf das Leitvermögen des reinen Wassers zu suchen, sondern wird, wie im folgenden gezeigt wird, durch den Druckeinfluß auf das Leitvermögen schwach dissoziierter Elektrolyte, der im destillierten Wasser gelösten Beimengungen, hervorgerufen.

Solche Beimengungen des destillierten Wassers sind vor allem



Ammoniak und Kohlensäure. Vom Mischungsverhältnis, in dem sie im Wasser vorhanden sind, hängt in hohem Grade der Druckeinfluß auf das gewöhnliche destillierte Wasser ab. Daher kann der Druckeinfluß auf das Leitvermögen verschiedener Proben destillierten Wassers sehr verschieden sein. Früher wurde gezeigt<sup>1)</sup>, daß der Druckeinfluß auf das Leitvermögen von Wasser, welches nur Kohlensäure enthält, in der Abhängigkeit vom CO<sub>2</sub>-Gehalt ein ausgeprägtes Minimum hat, das bei der Konzentration von 1 Mol CO<sub>2</sub> in 10<sup>9</sup> Liter Wasser bei 0° liegt. Diese Rechnungen sind im folgenden vervollständigt worden für Wasser, welches CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> in verschiedenem Mischungsverhältnis enthält und zwar für  $p = 3000 \text{ kg/cm}^2$  und  $t = 20^\circ$ . Für Ammoniak wurde eine Volumenänderung bei der Dissoziation von  $\Delta v = -23,11 \text{ cm}^3$ , für Kohlensäure von  $\Delta v = -5,0 \text{ cm}^3$  angenommen.

Für das reine Wasser ergeben sich folgende prozentische Druckeinflüsse bei 20°.

Tabelle 29.

$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 100$
1	0,00
1000	61,1
2000	159,8
3000	319,8

In der Tabelle 30 sind für sehr verdünnte Lösungen, welche CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> in verschiedenem Mischungsverhältnis enthalten, die  $\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 100$ -Werte in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration für  $p = 3000 \text{ kg/cm}^2$  und  $t = 20^\circ$  wiedergegeben.

Tabelle 30.

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 100. \quad p = 3000 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} \cdot t = 20^\circ.$$

Ammoniak Kohlensäure	$v = 10^{12}$	$v = 10^{11}$	$v = 10^{10}$	$v = 10^9$	$v = 10^8$	$v = 10^7$	$v = 10^6$	$v = 10^5$	$v = 10^4$
1000:1	300	246	88,2	15,3	18,4	46,2	74,1	86,1	90,3
100:1	300	246	87,9	12,2	5,15	21,9	73,5	124	148
10:1	300	246	87,8	11,9	2,89	6,90	26,9	102	180
1:1	300	246	87,8	12,6	2,57	4,33	11,0	35,6	121
1:10	300	246	87,8	12,6	2,57	4,02	7,57	9,00	36,3
1:1000	300	246	87,8	12,6	2,56	4,01	7,14	4,44	2,33

<sup>1)</sup> A. BOGOJAWLENSKI u. G. TAMMANN, Z. phys. Chem. 27 (1898), 466.

Die Wurzeln aus  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 100$  sind in Fig. 15 in Abhängigkeit vom Logarithmus der Gesamtkonzentration dargestellt. Ein scharf ausgeprägtes Minimum liegt zwischen  $n = 10^{-9}$  und  $n = 10^{-8}$ , ein zweites Minimum kann bei großem Kohlensäureüberschuß bei Konzentrationen, die größer sind als  $n = 10^{-4}$  liegen.

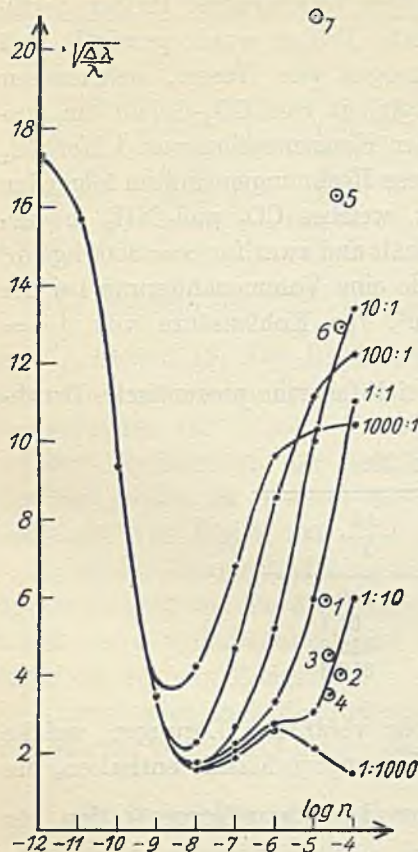


Fig. 15.

In der Tabelle 31 sind die spezifischen Leitfähigkeiten ( $\kappa$ ) für verschiedene Proben von destilliertem Wasser nebst den für  $p = 1000$ , 2000 und 3000 kg/cm<sup>2</sup> bei 20,18° bestimmten  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 100$ -Werten angegeben. Die für  $p = 3000$  kg/cm<sup>2</sup> bestimmten  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 100$ -Werte sind auch in der Fig. 15 durch Kreise gekennzeichnet.

Die Wasserproben 1—4 waren aus einer alkalischen Kaliumpermanganatlösung und in einem Goldkühlerrohr destilliert. Es ist zu erwarten, daß diese Wasserproben einen Ammoniakgehalt hatten, der viel geringer war als bei den anderen Proben, daher ent-

Die Wasserproben 1—4 waren aus einer alkalischen Kaliumpermanganatlösung und in einem Goldkühlerrohr destilliert. Es ist zu erwarten, daß diese Wasserproben einen Ammoniakgehalt hatten, der viel geringer war als bei den anderen Proben, daher ent-

Tabelle 31.

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 100 \quad t = 20,18^\circ$$

	$\kappa$	1000 $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	2000 $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	3000 $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$
1	$3,2 \cdot 10^{-6}$	10,7	22,1	34,8
2	$3,75 \cdot 10^{-6}$	7,50	14,1	20,7
3	$4,22 \cdot 10^{-6}$	7,20	11,0	12,6
4	$5,76 \cdot 10^{-6}$	8,80	13,9	15,7
5	$5,20 \cdot 10^{-6}$	59,5	145,1	293,7
6	$6,16 \cdot 10^{-6}$	42,9	93,8	165,3
7	$1,6 \cdot 10^{-6}$	66,1	173,2	437,6



sprechen ihre  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 100$ -Werte den für äquivalente Mengen von Ammoniak und Kohlensäure oder für überschüssige Kohlensäuremengen berechneten. Dagegen sind die  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 100$ -Werte der Proben 5, 6 und 7 — die Probe 7 wurde von F. KÖRBER<sup>1)</sup> gemessen — erheblich größer und enthalten daher wohl Ammoniak im Überschuß. Die Probe 7 hat besonders große  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 100$ -Werte bei einer kleinen spezifischen Leitfähigkeit. Der Grund hierfür könnte die Gegenwart eines dritten schwach dissoziierten Elektrolyten sein, oder man muß einen größeren  $\Delta v$ -Wert für Kohlensäure annehmen.

Mit zunehmender Reinheit des destillierten Wassers müßte  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 100$  stark abnehmen und dann sehr stark ansteigen. Die Bestimmung dieser Abhängigkeit stößt auf verschiedene experimentelle Schwierigkeiten.

---

<sup>1)</sup> F. KÖRBER, l. c.

*Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1929.

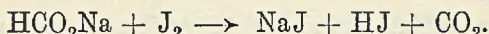
## Über die Reaktionsgeschwindigkeit von Jod mit Natriumformiat in Gegenwart von konzentrierten Elektrolyten.

Von M. BOBTELSKY und D. KAPLAN.<sup>1)</sup>

Mit zwei Figuren im Text.

### I. Einleitung.

Die Reaktion zwischen Jod und Formiat ist schon Gegenstand der Untersuchung gewesen und ihr kinetischer Verlauf wurde von DHAR seinerzeit festgelegt.<sup>2)</sup> Der Reaktionsverlauf ist folgender:



H-Ionen wirken auf die Reaktionsgeschwindigkeit stark verzögernd. Da wir konzentriertere Jodlösungen nur mit Hilfe von KJ herstellen können, so ist auch die Menge des aktiven Jods von der Jod-Ionenkonzentration in Lösung abhängig. Arbeitet man mit einem großen Überschuß an Natriumformiat, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Jodkonzentration in Lösung abhängig sein und die Geschwindigkeitskonstante läßt sich dann nach der Formel:

$$K = \frac{1}{t} \lg \frac{c_0}{c}$$

berechnen. Die für verschiedene Zeitabschnitte berechneten Reaktionskonstanten zeigen aber, wie Tabelle 1 lehrt, einen fallenden Verlauf, was entweder durch die entstehende neue Jod-Ionenmenge oder durch die sich bildenden H-Ionen, die als negativer Katalysator fungieren, bedingt sein kann.

Der Zweck dieser Arbeit war, die Salzwirkung bei dieser von mancher Seite aus Interesse erweckenden Reaktion näher zu studieren. Diese Frage steht auch in Zusammenhang mit einer demnächst von dem ersten von uns zu veröffentlichenden Arbeit über den Salzeffekt auf den  $\text{J}_h'$ -Komplex. Aus gewissen Gründen sollte die Jod-Formiatreaktion bei höherer Temperatur untersucht

<sup>1)</sup> Die ersten Versuche wurden vom ersten gemeinsam mit Frln. CH. DIESENHAUS ausgeführt.

<sup>2)</sup> D. L. HAMMICK u. M. ZVEGINTZOV, Journ. Chem. Soc. London, 1926, 1105; Journ. Chem. Soc. London 111, II (1917), 707.



werden. Die Zusammensetzung des blinden Versuches war folgende:  $10 \text{ cm}^3 \text{ J-KJ-Lösung} + 10 \text{ cm}^3 \text{ Natriumformiatlösung} + 50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ .

Bei den Versuchen mit Salzlösungen wurden  $50 \text{ cm}^3$  Salzlösung an Stelle von Wasser verwendet. Die Jodlösung war in bezug auf Jod  $n/10$ . Außerdem enthielt die Lösung  $12,5 \text{ g KJ}$  pro Liter. Die Formiatlösung war  $0,5\text{-n}$ . Wir arbeiten also formell mit einem 5fachen Überschuß an Formiat. In Wirklichkeit aber ist das Verhältnis von Formiat zum Jod viel günstiger, da die freie Jodmenge infolge von Komplexbildung noch viel kleiner als die nominell angeführte ist. Alle Titrationen wurden mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $1,0362 \text{ n}/100$ -Lösung gemacht. Die Zahlen in den Tabellen geben die Kubikzentimeter Thiosulfat an, die notwendig waren, um das restierende Jod zu titrieren. Das oben angeführte Flüssigkeitsgemisch wurde in lange, schmale Glaszylinder, die im Thermostaten standen, gebracht und mit Glasrührern von Zeit zu Zeit gerührt. Die Reaktionstemperatur war  $50^\circ (\pm 0,1)$ . In bestimmten Zeitabschnitten wurden je  $10 \text{ cm}^3$  Lösung herauspipetiert, rasch in eiskaltes Wasser gegossen und titriert. Da die Reaktion sehr temperaturempfindlich ist, so konnte sie auf diese Weise sofort zum Stillstand gebracht werden. Die Verdunstung des Jods in den schmalen Zylindern während der Reaktion war praktisch gleich Null. Der Dampfdruck des Jods wird außerdem in Gegenwart von Salzlösungen stark heruntergedrückt. Die bei den einzelnen Versuchen verwendeten Salze waren Kahlbaumpräparate, meistens „zur Analyse“, sonst „chemisch rein“. Bei der Einfachheit der Ausführung und der Kürze der gemessenen Zeitabschnitte erwiesen sich die Versuche gut reproduzierbar. Wir haben daher, um Zeit zu sparen, von anders zusammengesetzten blinden Versuchen sowie von Versuchen bei niedrigeren Temperaturen einstweilen abgesehen. Hier sollen Tatsachen festgestellt werden, die das Ergebnis unserer Messungen sind.

## 2. Versuche mit Elektrolyten.

Die Reaktion zwischen Jod und Formiat ist eine Reaktion, die sich zwischen einem Ion und einem neutralen Körper abspielt. Es wäre daher zu erwarten, daß diese Reaktion konzentrierten Elektrolyten gegenüber unempfindlich sein wird. In Wirklichkeit aber reagiert sie sehr empfindlich auf verschiedene Salzlösungen. Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung verschiedener Messungen, die in Gegenwart von Elektrolytlösungen verschiedener Konzentration ausgeführt wurden. Zum Vergleich ist in der Figur 1 der zeitliche

Verlauf der Reaktion in Gegenwart von verschiedenen Chloriden (3 n-Lösungen) eingetragen. Wie die Zusammensetzung des blinden Versuches zeigt, ist die Endkonzentration der Elektrolyte in Lösung immer gleich  $\frac{5}{7}$  derjenigen, die in den Tabellen sowie den Figuren angeführt wird. Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung der mitt-

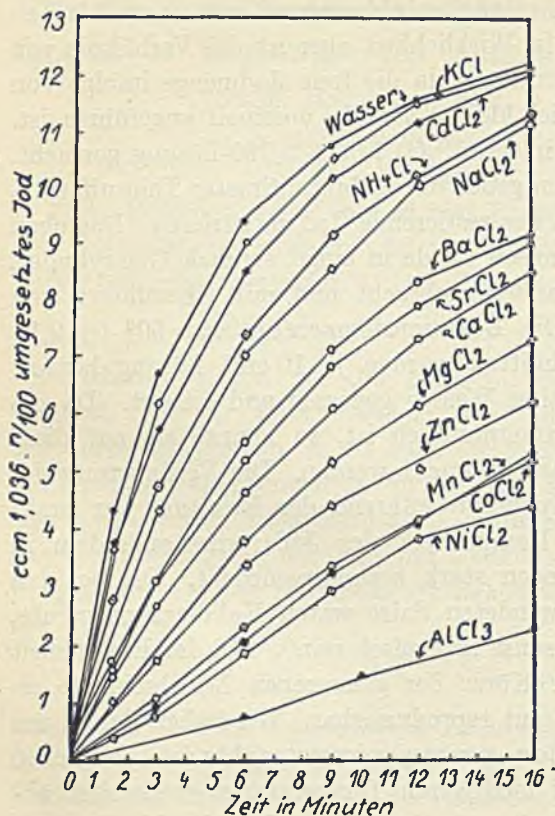


Fig. 1. Kationenvirkung bei der Jod-Formiatreaktion.

leren Konstanten der einzelnen Versuche. Wie die Tabellen zeigen, wirken alle Salze, mit Ausnahme von Cadmiumsalzen, verzögernd auf die Reaktion. Äußerst empfindlich reagiert der gemessene Prozeß auf H-Ionen, die die Reaktion sehr verlangsamen. Infolge der großen H-Ionenempfindlichkeit des Prozesses sollte aufgeklärt werden, inwiefern die hydrolytische Spaltung der verschiedenen Salze eine Rolle spielt. So z. B. dürfte es kaum Zweifel erwecken, daß die stark verzögernde Wirkung des  $\text{AlCl}_3$  zum Teil von seiner hydrolytischen Spaltung herrührt. Andererseits aber zeigen selbst die einfachen Chloride der Alkali- sowie Erdalkalisalze große Unterschiede in bezug auf die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit, so daß hier sicher spezifische Kationenwirkungen vorliegen. Bei den großen Differenzen, die die einzelnen Chloride in ihrer Wirkung auf die Reaktion zeigen, lassen sich doch Gruppen abgrenzen, wie z. B. die Gruppe der Alkalichloride oder die der Erdalkali. Das  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$  bilden den Übergang zu den Chloriden des Co, Ni sowie Mn. Die großen Unterschiede, die diese Salze untereinander in ihrem Effekt zeigen, dürften kaum von hydrolytischen Effekten

andererseits aber zeigen selbst die einfachen Chloride der Alkali- sowie Erdalkalisalze große Unterschiede in bezug auf die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit, so daß hier sicher spezifische Kationenwirkungen vorliegen. Bei den großen Differenzen, die die einzelnen Chloride in ihrer Wirkung auf die Reaktion zeigen, lassen sich doch Gruppen abgrenzen, wie z. B. die Gruppe der Alkalichloride oder die der Erdalkali. Das  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$  bilden den Übergang zu den Chloriden des Co, Ni sowie Mn. Die großen Unterschiede, die diese Salze untereinander in ihrem Effekt zeigen, dürften kaum von hydrolytischen Effekten



Tabelle 1.

Nr.	Zusatzkörper	Normalität	Zeit in Minuten	Thiosulfat cm <sup>3</sup>	$K \cdot 10^{-4}$	Mittelwert $K \cdot 10^{-4}$
1	H <sub>2</sub> O	—	0'	13,0		875
			1,5	8,7		
			3	6,3	1048,6	
			6	3,6	929,4	
			9	2,25	846,4	
			12	1,45	793,8	
2	KCl	3	16	0,8	756,8	816,5
			3'	6,85	927,5	
			6	4	853,1	
			9	2,5	795,6	
			12	1,5	781,5	
3	„	2	16	0,9	724,8	829,3
			3'	6,8	938,1	
			6	3,9	871,5	
			9	2,4	815,3	
			12	1,5	781,5	
4	„	1	16	0,85	740,3	874,2
			3'	6,6	981,3	
			6	3,25	1003,4	
			9	2,3	835,8	
			12'	1,45	793,8	
5	NaCl	4	16	0,8	756,8	509,3
			3'	9	532,3	
			6	6,2	535,9	
			9	4,5	511,9	
			12	3,3	496,2	
6	„	3	16	2,3	470,1	536,2
			3'	8,85	556,7	
			6	6	559,7	
			9	4,5	511,9	
			12	3	530,7	
7	„	2	16	1,9	522,0	658,3
			3'	7,9	721,0	
			6	5	691,6	
			9	3,4	647,2	
			12	2,3	626,8	
8	„	1	16	1,4	604,9	745,7
			3'	7,15	865,4	
			6	4,5	767,9	
			9	2,8	740,9	
			12	1,9	695,9	
9	NH <sub>4</sub> Cl	5	16	1,15	658,3	496,1
			3'	9,0	532,3	
			6	6,3	524,3	
			9	4,6	501,3	
			12	3,5	474,9	
10	„	3	16	2,5	447,5	588,3
			3'	8,3	649,5	
			6	5,65	603,1	
			9	3,9	580,9	
			12	2,8	555,6	
			16	1,7	552,2	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Zusatzkörper	Normalität	Zeit in Minuten	Thiosulfat $\text{cm}^3$	$K \cdot 10^{-4}$	Mittelwert $K \cdot 10^{-4}$
11	$\text{NH}_4\text{Cl}$	1	3'	7,2	855,4	743,5
			6	4,4	784,1	
			9	2,9	724,0	
			12	1,9	695,9	
			16	1,15	658,3	
12	KBr	2	3'	9,35	477,1	473,2
			6	6,6	490,7	
			9	4,8	480,8	
			12	3,55	469,8	
			16	2,5	447,5	
13	„	1	3'	8,5	615,1	582,5
			6	5,6	609,6	
			9	3,95	574,8	
			12	2,7	568,8	
			16	1,75	544,3	
14	KF	2	3'	5,5	1245,3	1101,9
			6	2,8	1111,3	
			9	1,5	1042,1	
			12	0,8	1009	
			16	0,4		
15	„	1	3'	6,65	970,4	915,1
			6	3,5	949,8	
			9	2	903,2	
			12	1,1	893,8	
			16	0,55	858,5	
16	$\text{NaOOC} \cdot \text{CH}_3$	3	3'	6,6	981,3	843
			6	3,8	890,3	
			9	2,45	805,3	
			12	1,5	781,5	
			16	0,8	756,8	
17	„	2	3'	6,7	959,6	833,6
			6	3,9	871,4	
			9	2,4	815,2	
			12	1,5	781,5	
			16	0,85	740,3	
18	„	1	3'	6,65	970,4	846,1
			6	3,9	871,5	
			9	2,35	825,4	
			12	1,4	806,5	
			16	0,8	756,8	
19	$\text{NaClO}_4$	2	3'	6,8	938,1	793,3
			6	4,15	826,5	
			9	2,7	758,4	
			12	1,65	747,1	
			16	1	696,2	
20	„	1	3'	6,7	959,6	813,6
			6	3,9	871,5	
			9	2,4	815,3	
			12	1,5	781,5	
			16	0,85	740,4	



Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Zusatzkörper	Normalität	Zeit in Minuten	Thiosulfat $\text{cm}^3$	$K \cdot 10^{-4}$	Mittelwert $K \cdot 10^{-4}$
21	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	2	3'	6,55	992,3	853,2
			6	3,75	899,8	
			9	2,3	835,8	
			12	1,5	781,5	
			16	0,8	756,8	
22	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1	3'	6,6	981,3	841,8
			6	3,85	880,8	
			9	2,35	825,4	
			12	1,5	781,5	
			16	0,85	740,3	
23	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	6	3'	7,15	865,4	771,1
			6	4,3	800,8	
			9	2,65	767,4	
			12	1,75	725,8	
			16	1	696,2	
24	„	3	3'	6,6	981,3	828,1
			6	3,85	880,8	
			9	2,5	795,5	
			12	1,6	758,2	
			16	0,9	724,8	
25	„	1	3'	6,5	1003,4	851,3
			6	3,75	899,8	
			9	2,4	815,2	
			12	1,5	781,5	
			16	0,8	756,8	
26	$\text{CaCl}_2$	5	3'	11,5	177,5	179,8
			6	10	189,9	
			9	8,85	185,5	
			12	7,95	177,9	
			16	7,0	168	
27	„	3	3'	10,35	330	306,9
			6	8,4	316,1	
			9	6,95	302,2	
			12	5,7	298,4	
			16	4,5	287,9	
28	„	1	3	8,2	667,1	581,9
			6	5,5	622,6	
			9	4	568,7	
			12	2,9	542,9	
			16	2	508	
29	$\text{SrCl}_2$	5	3	11,3	202,8	202,2
			6	9,6	219,4	
			9	8,6	199,4	
			12	7,45	201,5	
			16	6,5	188,1	
30	„	3	3'	9,9	394,3	354,3
			6	7,85	365,1	
			9	6,2	357,3	
			12	5,15	335,1	
			16	4	319,9	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Zusatzkörper	Normalität	Zeit in Minuten	Thiosulfat $\text{cm}^3$	$K \cdot 10^{-4}$	Mittelwert $K \cdot 10^{-4}$
31	$\text{SrCl}_2$	1	3	8,1	684,8	598,7
			6	5,5	622,6	
			9	3,85	587,2	
			12	2,75	562,2	
			16	1,8	536,6	
32	$\text{BaCl}_2$	3	3'	9,9	394,3	374,4
			6	7,5	398,1	
			9	5,9	381,2	
			12	4,7	368,2	
			16	3,85	330,3	
33	„	1	3'	8	702,8	621
			6	5,2	663,2	
			9	3,6	619,6	
			12	2,6	582,5	
			16	1,8	536,7	
34	$\text{MgCl}_2$	5	7'	11,1	98,0	97,3
			11	10,1	99,7	
			16	9,1	96,8	
			24	7,7	94,8	
			36	5,8	97,4	
35	„	3	3'	11,3	202,9	228
			6	9,25	246,3	
			9	7,9	240,3	
			12	6,9	229,2	
			16	5,75	221,4	
36	„	1	3'	8,8	564,9	509,3
			6	6,2	535,9	
			9	4,6	501,3	
			12	3,45	480,1	
			16	2,35	464,3	
37	$\text{ZnCl}_2$	5	7'	9,35	204,5	149,7
			11	8	191,7	
			16	7,7	142,2	
			24	7,4	102,0	
			36	5,3	108,3	
38	„	3	3'	11,3	202,9	192,6
			6	9,7	211,9	
			9	8,65	196,6	
			12	8	175,7	
			16	6,8	175,9	
39	„	1	3'	9,8	409	373,7
			6	7,8	369,7	
			9	6	373,1	
			12	4,8	360,6	
			16	3,5	356,2	
40	$\text{CdCl}_2$	5	3'	8,8	564,9	509,2
			6	6,3	524,3	
			9	4,6	501,3	
			12	3,4	485,4	
			16	2,3	470,1	



Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Zusatzkörper	Normalität	Zeit in Minuten	Thiosulfat $\text{cm}^3$	$K \cdot 10^{-4}$	Mittelwert $K \cdot 10^{-4}$
41	$\text{CdCl}_2$	3	3'	7,3	835,4	760,3
			6	4,5	767,9	
			9	2,85	732,3	
			12	1,85	705,6	
			16	1,0		
42	„	1	3'	5	1383,2	1197
			6	2,4	1222,9	
			9	1,2	1149,7	
			12	0,75	1032,4	
			16	0,3		
43	$\text{MnCl}_2$	3	3'	12,1	103,8	127,7
			6	11	120,9	
			9	9,8	136,3	
			12	8,9	137,1	
			16	7,75	140,4	
44	„	1	3'	9,6	438,9	399,4
			6	7,2	427,7	
			9	5,65	402,1	
			12	4,6	375,9	
			16	3,55	352,3	
45	$\text{CoCl}_2$	3	3	12	115,9	133,7
			6	10,75	137,5	
			9	9,7	141,3	
			12	8,9	137,1	
			16	7,85	136,9	
46	„	1	3'	9,9	394,3	372,9
			6	7,45	402,9	
			9	6	373,1	
			12	4,85	356,8	
			16	3,75	337,5	
47	$\text{NiCl}_2$	3	3'	12,15	97,9	112,6
			6	11,2	107,8	
			9	10,1	121,8	
			12	9,2	125,1	
			16	8,65	110,6	
48	„	1	3'	10	379,8	363,8
			6	7,5	398,1	
			9	6,1	365,1	
			12	5	345,8	
			16	3,85	330,3	
49	$\text{AlCl}_3$	3	6'	12,3	40,1	47,4
			10	11,6	49,5	
			16	10,8	50,3	
			24	10	47,5	
			36	8,6	49,6	
50	„	1	6'	11,7	76,2	78
			10	10,7	84,6	
			16	9,9	73,9	
			24	8,5	76,9	
			36	6,8	78,2	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Zusatzkörper	Normalität	Zeit in Minuten	Thiosulfat $\text{cm}^3$	$K \cdot 10^{-4}$	Mittelwert $K \cdot 10^{-4}$
51	$\text{AlCl}_3$	0,5	7'	11,25	89,6	110,4
			11	9,5	123,8	
			16	8,55	113,7	
			24	7	112,0	
			36	5,1	112,9	
52	„	0,1	3'	9,3	484,9	425,9
			6	7	448,1	
			9	5,4	423,9	
			12	4,3	400,4	
			16	3,3	372,1	
53	$\text{HCl}$	1	6'	12,9	5,6	15,5
			10	12,5	17,0	
			16	12,25	16,1	
			24	12	14,5	
			36	10,65	24,1	
54	„	0,1	3'	12,35	74,2	71,0
			7	11,5	76,1	
			16	10	71,2	
			24	9	66,5	
			36	7,45	67,2	
55	„	0,02	6'	4,75	728,7	629,3
			9	3,25	668,9	
			12	2,3	626,8	
			16	1,4	604,9	
			20	1,2	517,4	
56	$\text{ZnSO}_4$	3	3'	10,55	302,3	273,4
			6	8,7	290,7	
			9	7,45	268,6	
			12	6,3	262,2	
			16	5,3	243,5	
57	„	1	3'	8,9	548,5	478,5
			6	6,5	501,7	
			9	4,9	470,8	
			12	3,75	449,9	
			16	2,75	421,6	
58	$\text{CdSO}_4$	2	3'	5,45	1258,5	1111,1
			6	2,8	1111,3	
			9	1,5	1042,1	
			12	0,75	1032,4	
			16	0,4		
59	„	1	3'	4,2	1635,6	1474,4
			6	1,85	1411,3	
			9	0,75	1376,5	
			12	0,35		
60	„	0,2	3'	4,3	1601,6	1446,3
			6	1,9	1392,0	
			9	0,8	1345,4	
61	„	0,1	3'	4,8	1442,3	1303,4
			6	2,3	1253,7	
			9	1,05	1214,2	



Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Zusatzkörper	Normalität	Zeit in Minuten	Thiosulfat cm <sup>3</sup>	K · 10 <sup>-4</sup>	Mittelwert K · 10 <sup>-4</sup>
62	MnSO <sub>4</sub>	3	3'	10,1	365,4	} 323,4
			6	8,1	342,4	
			9	6,7	319,9	
			12	5,65	301,6	
			16	4,5	287,9	
63	„	1	3'	8,5	615,1	} 544,5
			6	5,8	584,2	
			9	4,3	533,9	
			12	3,2	507,3	
			16	2,2	482,2	
64	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	6	12,75	14,1	} 24,1
			10	12,25	25,8	
			16	11,75	27,5	
			24	11,5	22,2	
			36	10,05	31,0	
65	„	0,1	7'	10,55	129,6	} 120,5
			11	9,3	132,2	
			16	8,3	121,8	
			24	7	112,0	
			36	5,35	107,0	
66	„	0,02	3'	7,2	855,3	} 715,8
			6	4,7	736,4	
			9	3,1	691,8	
			12	2,1	659,8	
			16	1,25	635,6	
67	CH <sub>3</sub> · COOH	1	6'	7,3	417,7	} 356,4
			10	5,3	389,7	
			16	3,5	356,7	
			24	2,15	325,6	
			36	1,15	292,5	

herrühren. Vergleicht man die Alkali- und Erdalkalichloride 3 n- und 1 n-Lösungen mit den übrigen 2wertigen Salzen entsprechender Konzentrationen, so findet man, daß die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart eines Salzes beim Übergang von n/3 zu n/1 annähernd überall prinzipiell dieselbe bleibt. Eine Ausnahme macht das ZnCl<sub>2</sub>, das verhältnismäßig schwach auf Konzentrationsänderung reagiert. Wir haben es also bei allen 2wertigen Chloriden mit spezifischen Salzwirkungen zu tun. Bezeichnen wir die größeren Effekte der einzelnen Salze mit doppeltem, die kleineren dagegen mit einfachem Zeichen, so ergibt sich folgende Reihe fallender Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit:

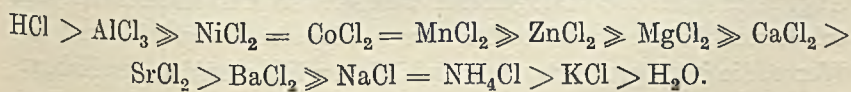


Tabelle 2.

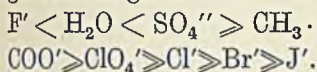
Zusatzkörper	Nor- m a- l i t ä t	Mittel- wert K · 10 <sup>-4</sup>	Zusatzkörper	Nor- m a- l i t ä t	Mittel- wert K · 10 <sup>-4</sup>	Zusatzkörper	Nor- m a- l i t ä t	Mittel- wert K · 10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub> O	—	875	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	828,1	NiCl <sub>2</sub>	3	112,6
KCl	3	816,5		1	851,3		1	363,8
	2	829,3	CaCl <sub>2</sub>	5	179,8	AlCl <sub>3</sub>	3	47,4
	1	874,2		3	306,9		1	78
NaCl	4	509,3		1	581,9		0,5	110,4
	3	536,2	SrCl <sub>2</sub>	5	202,2		0,1	425,9
	2	658,3			354,3	HCl	1	15,5
	1	745,7		1	598,7		0,1	71
NH <sub>4</sub> Cl	5	496,1	BaCl <sub>2</sub>	3	374,4		0,02	629,3
	3	588,3		1	621	ZnSO <sub>4</sub>	3	273,4
	1	743,5	MgCl <sub>2</sub>	5	97,3		1	478,5
KBr	2	473,2		3	228	CdSO <sub>4</sub>	2	1111,1
	1	582,5		1	509,3		1	1474,4
KF	2	1101,9	ZnCl <sub>2</sub>	5	149,7		0,1	1446,3
	1	915,1		3	192,6		0,2	1303,4
CH <sub>3</sub> · COONa	3	843		1	373,7	MnSO <sub>4</sub>	3	323,4
	2	833,6	CdCl <sub>2</sub>	5	509,2		1	544,5
	1	846,1		3	760,3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	24,1
NaClO <sub>4</sub>	2	793,3		1	1197		0,1	120,5
	1	813,6	MnCl <sub>2</sub>	3	127,7		0,02	715,8
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	853,2		1	399,4	CH <sub>3</sub> · COOH	1	356,4
	1	841,8	CoCl <sub>2</sub>	3	133,7			
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	771,1		1	372,9			

Eine Sonderstellung unter den übrigen Salzen nimmt das CdCl<sub>2</sub> ein. Das Cd<sup>++</sup> ist das einzig von uns festgestellte Kation, das die Reaktionsgeschwindigkeit positiv beeinflusst. Wie die mittleren Reaktionskonstanten, die in Gegenwart von CdSO<sub>4</sub> erhalten werden, zeigen, ist das Cd<sup>++</sup> im Konzentrationsgebiet unter n/1 ein positiver Katalysator. Selbst eine 0,1 n-Lösung übt eine im Vergleich mit dem blinden Versuch beträchtlich beschleunigende Wirkung aus. Geht man aber mit der Konzentration herauf, so beginnt die positive Wirkung abzunehmen. Vom positiv katalytischen Effekt des Cd<sup>++</sup> hat man jetzt den regelrechten negativen Neutralsalzeffekt desselben Kations abzurechnen. Die Werte, die mit CdCl<sub>2</sub> höherer Konzentration erhalten werden, stehen daher viel höher als z. B. die der entsprechenden Zn- und Mg-Salze.

Während die Kationenbeeinflussung in weiten Grenzen variiert, ist die Empfindlichkeit der Reaktion auf verschiedene Anionen viel geringer. Die Figur 2 gibt den zeitlichen Verlauf der Reaktion in Gegenwart von Alkalisalzen, in 2 n-Lösungen angewandt, an. Abgesehen von den Halogeniden weichen die mit anderen Anionen erhaltenen Werte voneinander nur wenig ab. Vergleicht man die Werte, die in Gegenwart von verschiedenen Halogeniden des Kaliums



erhalten werden (vgl. Figur 2) miteinander, so läßt sich das abgestufte Verhalten unzweideutig erkennen. Das F' übt einen, im Vergleich mit dem blinden Versuch, etwas beschleunigenden Effekt aus. Alle anderen Halogenide wirken mit steigendem Atomgewicht zunehmend verzögernd. Der Effekt der übrigen Anionen (vgl. die Natriumsalze) ist äußerst schwach: die Werte für das  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{ClO}_4'$  und  $\text{CH}_3\cdot\text{COO}'$  fallen zusammen und weichen kaum vom blinden Versuch ab. Wir haben also folgende Reihe fallender Reaktionsgeschwindigkeit:



Je mehr das betreffende Anion deformierbar ist, um so größer ist seine verzögernde Wirkung. Da das  $\text{SO}_4''$  weniger als das  $\text{Cl}'$  verzögert, so liegen die Konstanten aller Sulfate um eine bestimmte Größe höher als die der Chloride. Die großen Unterschiede zwischen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dürften bei gleichem Anioneneffekt von der H-Ionenkonzentration in Lösung herrühren.

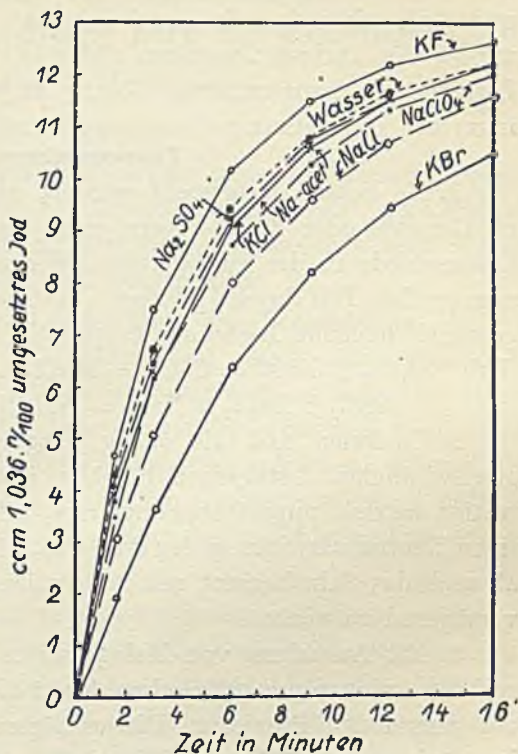


Fig. 2. Anionenwirkung bei der Jod-Formiatreaktion.

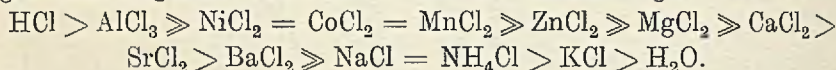
### 3. Über das Fallen der Konstanten bei der J-Formiatreaktion.

Wie man aus der Tabelle 1 entnehmen kann, geben die Messungen der einzelnen Versuche keine genaue Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeit. Es ist im Zusammenhang damit von mancher Seite die Zugabe von konzentrierter Kochsalzlösung, von anderer wieder die Zugabe von Natriumacetat empfohlen worden. Letzteres stumpft die H-Ionen des sich bildenden HJ ab. Wie unsere Versuche mit Natriumacetat lehren, wird durch Zugabe von Na-Acetat bei unserer Zusammensetzung der J-KJ-Lösung keine bessere Konstanz erreicht als mit reinem Wasser an Stelle von Salzlösung. Bei Zu-

gabe von konzentrierten Salzlösungen erreicht man nicht immer eine bessere Konstanz als mit Wasser [z. B.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  6 n.]. Nur die Zugabe solcher Elektrolyte, die die Reaktionsgeschwindigkeit stark beeinflussen, bewirken eine bessere Konstanz der Reaktion. In diesem Sinne wirkt z. B. das KBr und KF. Von den Erdalkalichloriden wirkt am stärksten das  $\text{Ca}^{++}$  (5 n und 3 n), schwächer  $\text{Sr}^{++}$ , und das  $\text{Ba}^{++}$  kaum. In gleichem Sinne wirken die übrigen 2wertigen Chloride, mit Ausnahme von  $\text{ZnCl}_2$ . Letzteres, in konzentrierter Lösung angewandt, bewirkt ein Maximum der Inkonzanz.

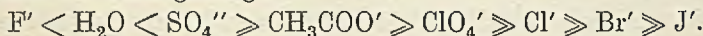
#### Zusammensetzung.

1. Es konnte festgestellt werden, daß alle untersuchten Salze, ob Chloride oder Sulfate, verzögernd auf den Prozeß wirken. Die Unterschiede in der verzögernden Wirkung der einzelnen Salze ist zum großen Teil durch spezifische Kationenwirkung bedingt. Es ergibt sich folgende Reihe der fallenden Beeinflussung:



2. Cd-Ionen sind die einzig festgestellten, die die Reaktionsgeschwindigkeit katalytisch beschleunigen. Mit steigender Konzentration an Salz nimmt aber auch hier, infolge der regelrechten negativen Neutralsalzwirkung der Cd-Salze, die Reaktionsgeschwindigkeit ab und das Salz beginnt mit steigender Konzentration zunehmend verzögernd zu wirken.

3. Mit Ausnahme von Halogenionen wirken die übrigen untersuchten Anionen nur ganz schwach auf die Reaktionsgeschwindigkeit des gemessenen Prozesses. Die verzögernde Wirkung der Halogenionen nimmt von  $\text{F}'$  zum  $\text{J}'$  zu und zwar wirkt  $\text{F}'$  noch etwas beschleunigend. Mit steigender Deformation der Anionen nimmt die verzögernde Wirkung zu. Man hat folgende Reihe zunehmender Verzögerung:



4. Das Fallen der Konstanten des gemessenen Prozesses kann durch konzentrierte Elektrolyte, die die Reaktionsgeschwindigkeit stark beeinflussen, verhindert werden. Salze dagegen, die den Prozeß nur schwach beeinflussen, können selbst in Lösungen von hoher Konzentration das Fallen der Konstanten nicht verhindern.

*Jerusalem, Institut für anorg. Chemie der Hebräischen Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juni 1929.



## Ein Beitrag zur Erkenntnis der Calcium-Magnesiumtrennung nach der Oxalatmethode.<sup>1)</sup>

VON Z. HERRMANN.

Mit 8 Figuren im Text.

Für die Trennung des Magnesiums und des Calciums, welche zu den häufigsten Arbeiten der Mineralanalyse gehört, sind mehrere Methoden in Vorschlag gebracht worden, von welchen man der mit Hilfe von Ammoniumoxalat den Vorzug gibt.

Im Laufe der Zeit machte man die Beobachtung, daß die Trennung des Calciums und Magnesiums durch Ammonoxalat bei weitem keine so einfach und sicher durchführbare Operation ist, da mit Calciumoxalat auch Magnesiumoxalat niedergedrungen wird, so daß bei der Calciumbestimmung ein Mehrbetrag resultiert. Dieser Tatsache wurde auch in der analytischen Chemie Rechnung getragen und es wurden Wege gesucht, um diese Fehlerquellen hintanzuhalten.

In allen diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten werden die Ursachen der Fehlerquellen nicht eingehend besprochen. Erst RICHARDS hat in ausgreifender und moderner Weise den Gegenstand behandelt.<sup>2)</sup> Er geht von der Ansicht aus, daß diese Begleitfällung (concomitant precipitation), die er Okklusion nennt, auf der Verteilung eines nicht dissoziierten Körpers zwischen der Lösung und der sich bildenden festen Substanz beruht, und er versucht durch die aus der Dissoziationstheorie sich ergebenden Schlüsse den Fehler zu erklären. Während die früheren Bearbeiter dieses Gegenstandes nur von einem Mitreißen von Magnesiumoxalat sprechen, also von einer Nebeneinanderlagerung der beiden Oxalate, und empirisch nach Mitteln suchen, um sie zu verhindern, denkt sich RICHARDS eine

<sup>1)</sup> In der inzwischen erschienenen Arbeit „Studien an übersättigten Lösungen“, Z. anorg. u. allg. Chem. 153 (1926), 62, ist W. M. FISCHER von ähnlichen Gedankengängen ausgegangen, schlägt aber eine andere Arbeitsrichtung ein.

<sup>2)</sup> RICHARDS, Z. anorg. Chem. 18 (1901), 71—89.



Ineinanderlagerung der beiden Stoffe, und zwar in der Art einer Oberflächenlagerung, Okklusion bzw. Adsorption.

Es scheint nun, daß man für die beobachtete Mitfällung des Magnesiums mit dem Calciumoxalat noch eine andere Erklärung geben kann.

Die Löslichkeit des Magnesiumoxalats ist wohl bedeutend größer als die Löslichkeit des Calciumoxalats. Nach KOHLRAUSCH<sup>1)</sup> 300 mg gegenüber 5,6 mg pro Liter, so daß in etwas magnesiumreicheren Lösungen ein gleichzeitiges Mitfällen möglich ist.

Nun zeigt aber das Magnesiumoxalat die Eigentümlichkeit, übersättigte Lösungen zu bilden, die fast das Dreihundertfache der in der gesättigten Lösung enthaltenen Menge erreichen kann.

Nach KOHLRAUSCH und MYLIUS<sup>2)</sup>, die dieses Phänomen beobachtet und genau untersucht haben, wird die Übersättigung erst nach längerer Zeit aufgehoben, so daß, wenn auch anfangs bei der Fällung des Calciumoxalats noch kein Magnesiumoxalat im Niederschlag enthalten war, dieser mit der Zeit reicher daran wird. Es wird dadurch verständlich, wenn von einigen empfohlen wird, die Filtration nach einer Stunde vorzunehmen, und ebenso verständlich, daß vor Anwendung höherer Temperatur bei der Fällung im allgemeinen gewarnt wird, da, wie die orientierenden Versuche lehrten, erhöhte Temperatur die Ausscheidung von Magnesiumoxalat beschleunigt. Die Gegenwart des Calciumoxalats könnte allenfalls einen Einfluß auf die Menge des abgeschiedenen Magnesiumoxalats ausüben, wenn etwa durch Adsorption oder Bildung von fester Lösung, Mischkristallen oder einer Doppelverbindung mit Magnesiumoxalat eine vermehrte Abscheidung des zweiten Salzes eintreten könnte. Es sei vorderhand außer acht gelassen, ob es sich um eine Neben- oder Ineinanderlagerung handelt.

Von der im vorgehenden skizzierten neuen Anschauung ausgehend, ist die vorliegende Arbeit unternommen worden.

#### Anordnung der Versuche.

Zur Untersuchung wurden KAHLBAUM'sche Präparate (pro analysi) verwendet. Verschieden konzentrierte Lösungen von Ammoniumoxalat und Magnesiumsulfat wurden zusammengeschüttet und nach bestimmten Zeiten wurde in der klaren, von ausgeschiedenem Magnesiumoxalat befreiten Flüssigkeit, die noch vorhandene Oxalsäure mit n/10-Kaliumpermanganatlösung titriert.

<sup>1)</sup> KOHLRAUSCH, Z. phys. Chem. 15 (1905), 356.

<sup>2)</sup> KOHLRAUSCH und MYLIUS, Preuß. Akad. d. Wiss. (1904), S. 223.

Es wurde anfangs versucht die Abscheidung der Lösung vom Niederschlage in der Weise vorzunehmen, wie dies bei Löslichkeitsbestimmungen statthat, nämlich durch ein mit einer Filtration verbundenes Aufsaugen mit einer Pipette. Trotz vielfacher Versuche ist es nicht gelungen, auf diesem Wege völlig klare Lösungen zu erzielen. Es mußte zur Filtration gegriffen werden, was, wenn rasch genug gearbeitet wurde, zulässig war, da die Abscheidung des Magnesiumoxalats bei sämtlichen Versuchen sich nur langsam vollzog. Trotz aller Bemühungen war auch hier eine Übereinstimmung in einer Reihe von Versuchen gleicher Konzentration nicht zu erzielen und Aufstellung einer Gesetzmäßigkeit der Kristallfällung nach den erhaltenen Resultaten unmöglich. Es seien einige nach dieser Arbeitsweise erhaltene Versuchsergebnisse angegeben:

1 Liter der Lösung enthält:  $n/8$ -Mol.  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  +  $n/8$ -Mol.  $\text{MgSO}_4$ .

Zeit	Verbrauch von $\text{KMnO}_4$ in $\text{cm}^3$ .	
4 <sup>h</sup>	25,1	24,5
6	23,6	22,1
7	21,5	17,1
24	6,7	4,5

Es scheinen hier verschiedene störende Einflüsse mitzuspielen, so z. B. die verschiedene Oberflächenbeschaffenheit des Glases, vielleicht auch verschiedene Erschütterungen der Flüssigkeit, welche die Ausbildung verschieden großer Kristalle und damit in Verbindung eine ungleichmäßige Änderung der Kristalle in der Flüssigkeit hervorrufen. Um diese Einflüsse, ebenso die ungleichmäßige Abscheidung der Kristalle hintanzuhalten, wurde gerührt, und um bei höherer Temperatur arbeiten zu können und daher der Verdunstung der Flüssigkeit vorzubeugen, wurden an Stelle der Bechergläser Kolben gewählt. Die Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas wurden mit einem Rührwerk verbunden, das alle Rührer mit gleicher Tourenzahl rührte.

Um die Einwirkung der Gefäßwände möglichst zu beseitigen, wurden die Versuche mit Konzentration einer Art in einem und demselben Erlenmeyerkolben, und zwar in zwei Serienreihen A und B ausgeführt.

Die Anordnung war folgende: In eine ungefähr 12—15 Liter fassende Porzellanschale, die als Bad verwendet wurde, wurden an Stativen festgeklemmte 6 Erlenmeyerkolben von je 300  $\text{cm}^3$  Fassungs-



raum gebracht, in welche gläserne, vollkommen gleiche Rührer gleich tief eintauchten. Mittels einer Übersetzung wurden diese durch einen Elektromotor gedreht. Um die Temperatur des Bades Tag und Nacht konstant zu halten, wurde die Heizquelle mit einem Thermoregulator verbunden.

Die Arbeitsweise war folgende: Zu einer bestimmten Zeit wurde im ersten Erlenmeyerkolben  $n/4$ -Magnesiumoxalatlösung erzeugt, und zwar durch Pipettieren und Zusammenschütten von je  $25\text{ cm}^3$   $n/2$ -Magnesiumsulfatlösung und  $25\text{ cm}^3$   $n/2$ -Ammoniumoxalatlösung<sup>1)</sup>, nach 5 Minuten wurde der Kolben festgeklemmt und das Rührwerk in Gang gebracht.

Nach 10 Minuten wurden die Rührer auf 5 Minuten abgestellt, der zweite Kolben mit  $n/5$ -Magnesiumoxalatlösung, erhalten durch Zusammenschütten von  $40\text{ cm}^3$   $n/2$ -Magnesiumsulfatlösung,  $40\text{ cm}^3$  Ammoniumoxalatlösung und  $20\text{ cm}^3$  Wasser eingesetzt und wieder gerührt.

Nach 30 Minuten wurde der dritte Erlenmeyerkolben an die Reihe genommen,  $n/10$ -Magnesiumoxalatlösung aus  $20\text{ cm}^3$   $n/2$ -Magnesiumsulfat,  $20\text{ cm}^3$   $n/2$ -Ammoniumoxalatlösung und  $60\text{ cm}^3$  Wasser hergestellt und wieder eingesetzt.

Die eben besprochenen Versuche in den 3 Kolben wurden als Serienreihe A bezeichnet.

In den nächsten Reihenfolgen, also in Serienreihe B, wurden diese Operationen in derselben Weise, Reihenfolge und Konzentration wiederholt.

Die Untersuchung wurde immer nach je 3 Stunden ausgeführt und zwar so, daß die Rührer angehalten, aus dem ersten Kolben ungefähr  $15\text{ cm}^3$  herausgenommen und filtriert wurden. Der Erlenmeyerkolben wurde nach Ablauf von 5 Minuten wieder ins Bad eingesetzt und das Rührwerk in Bewegung gebracht.

Nach 3 Stunden und 15 Minuten kam der nächste Kolben an die Reihe und in gleicher Weise alle folgenden Erlenmeyerkolben. Während der 10 Minuten dauernden Zeit, zwischen der Herausnahme je zweier aufeinanderfolgenden Kolben, wurde das Filtrat, von dem man  $10\text{ cm}^3$  mit einer geeichten Pipette herausgenommen hatte, mit  $n/10$ -Kaliumpermanganat titriert.

---

<sup>1)</sup> Eine viel stärkere ist nicht zu erhalten.



## Umsätze äquivalenter Mengen von Magnesiumchlorid und Ammonoxalat.

 1. Versuchsserie, Kolben A<sub>1</sub>, t = 18° C.

 1 Liter Lösung enthält: n/8-Mol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O + n/8-Mol MgSO<sub>4</sub>.

Zeit	Verbrauch von KMnO <sub>4</sub> in cm <sup>3</sup>			
0 <sup>h</sup>	25,8	—	—	Mittelwert
3	25,5	25,2	25,3	25,33
6	18,4	18,7	20,1	19,6
9	10,2	9,3	9,75	9,75
24 <sup>1/2</sup>	3,2	3,05	3,2	3,15
46 <sup>1/2</sup>	1,8	1,85	1,8	1,82

 2. Versuchsserie, Kolben B<sub>1</sub>, t = 18° C.

 1 Liter der Lösung enthält: n/8-Mol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O + n/8-Mol MgSO<sub>4</sub>.

Zeit	Verbrauch von KMnO <sub>4</sub> für je 10 cm <sup>3</sup> der Reaktionsflüssigkeit			
0 <sup>h</sup>	25,8	—	—	Mittelwert
3	25,25	25,6	25,2	25,35
6	18,7	18,2	15,9	17,6
9	8,35	8,9	8,3	8,52
24 <sup>1/2</sup>	3,1	2,89	2,8	2,93
46 <sup>1/2</sup>	1,85	1,82	1,8	1,82

In derselben Weise wurden Versuchsreihen mit Konzentrationen von n/10-Mol NH<sub>4</sub>O + n/10-Mol MgSO<sub>4</sub> und n/20-Mol NH<sub>4</sub>O + n/20-Mol MgSO<sub>4</sub> durchgeführt.

Wie man aus den Tabellen 1 u. 2 und den Kurven 1, 2 und 3, 4, welche für eine Konzentration von n/8-Mol NH<sub>4</sub>O + n/8-Mol MgSO<sub>4</sub> und n/10-Mol

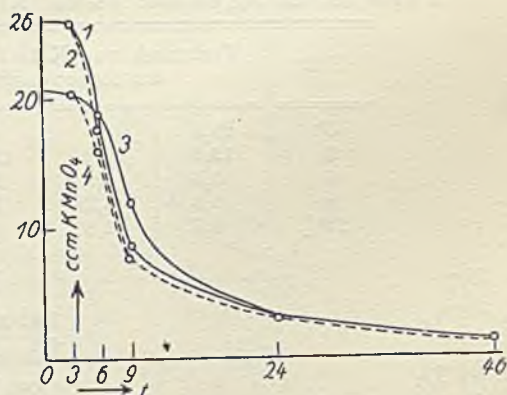


Fig. 1. Kurven 1, 2, 3, 4.

NH<sub>4</sub>O + n/10-Mol MgSO<sub>4</sub> aufgetragen sind, ersehen kann, wird erst nach einer gewissen Zeit, die Induktionszeit genannt werden soll, die Ausfällung von Magnesiumoxalat eine merkliche. Die Induktionszeit erweist sich als stark abhängig von der Konzentration der Magnesiumoxalatlösung, so zwar, daß der größeren Konzentration eine kleinere Induktionszeit entspricht.

Zur Deutung der Verhältnisse, die bei der Mitausfällung von Magnesiumoxalat mit Calciumoxalat vorwiegen, wird die Kenntnis

des Einflusses einer Temperaturerhöhung auf die oben beschriebene Induktionszeit benötigt.

Die Versuche wurden genau so wie die oben beschriebenen, in demselben Apparat und mit denselben Konzentrationen ausgeführt; die Temperatur wurde jedoch auf  $38^{\circ}$  gesteigert und mit Thermostat während der ganzen Versuchsdauer konstant gehalten. Die Arbeitsweise gestaltete sich ebenso wie oben beschrieben. Die folgenden Tabellen und Kurven (Fig. 2) stellen die erhaltenen Resultate dar.

### 3. Versuchsserie, Kolben $A_1$ , $t = 38^{\circ}$ C.

1 Liter der Lösung enthält:  $n/8$ -Mol  $(\text{NH}_4)_2\text{O} + n/8$ -Mol  $\text{MgSO}_4$ .

Zeit	Verbrauch von $\text{KMnO}_4$ für je $10 \text{ cm}^3$ der Reaktionsflüssigkeit			
$0^{\text{h}}$	25,8	—	—	Mittelwert
3	19,2	18,5	18,4	18,7
6	9,45	7,9	8,1	8,48
9	5,9	3,4	3,2	4,18
$24\frac{1}{2}$	2,2	2,4	1,77	2,12

### 4. Versuchsserie, Kolben $B_1$ , $t = 38^{\circ}$ C.

1 Liter der Lösung enthält:  $n/8$ -Mol  $(\text{NH}_4)_2\text{O} + n/8$ -Mol  $\text{MgSO}_4$ .

Zeit	Verbrauch von $\text{KMnO}_4$ für je $10 \text{ cm}^3$ der Reaktionsflüssigkeit			
$0^{\text{h}}$	25,8	—	—	Mittelwert
3	15,4	20,2	18,3	17,9
6	5,6	5,9	5,7	5,73
9	3,3	3,28	3,25	3,27
$24\frac{1}{2}$	1,7	1,8	1,72	1,74

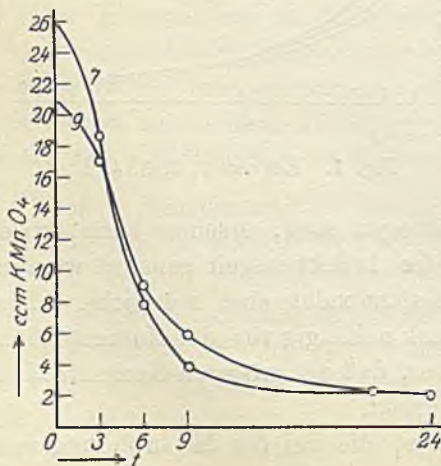


Fig. 2. Kurve 7 und 9.

Der Vergleich der in den Tabellen 1 u. 2 dargestellten Übersättigungsaufhebung bei  $18^{\circ}$  C mit den in den Tab. 3 und 4, die sich auf eine Temperatur von  $38^{\circ}$  C beziehen, läßt erkennen, daß der allgemeine Charakter der Kurven erhalten bleibt, daß jedoch die Induktionszeit durch Temperaturerhöhung wesentlich verkürzt wird. Hingegen ist der Einfluß der Konzentration derselbe wie bei  $18^{\circ}$  C, nämlich

der einer Verkürzung der Induktionsdauer mit steigender Konzentration. Für spätere Zwecke erscheint noch das Studium des Einflusses von Ammonsalzen auf die Induktionszeit erforderlich.

Die folgenden Versuche wurden bei denselben Konzentrationen und Tourenzahl wie die früheren bei 18° C ausgeführt, nur wurde Ammoniumchlorid oder Ammonsulfat zugesetzt (Fig. 3).

### 13. Versuchsserie, Kolben A<sub>1</sub>, t = 18° C.

1 Liter der Lösung enthält: n/8-Mol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O + n/8-Mol MgSO<sub>4</sub> + n/2-Mol NH<sub>4</sub>Cl.

Zeit	Verbrauch von KMnO <sub>4</sub> für je 10 cm <sup>3</sup> der Reaktionsflüssigkeit			
0 <sup>h</sup>	25,8	—	—	Mittelwert
3	25,65	25,7	—	25,67
6	24,65	24,95	—	24,8
9	21,9	22,45	—	22,12
24 <sup>1/2</sup>	9,7	11,8	—	10,75

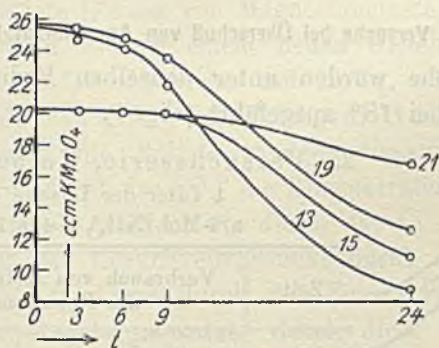


Fig. 3. Kurve 13, 19, 15, 21.

### 15. Versuchsserie, Kolben B<sub>1</sub>, t = 18° C.

1 Liter der Lösung enthält: n/8-Mol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O + n/8-Mol MgSO<sub>4</sub> + n/2-Mol NH<sub>4</sub>Cl.

Zeit	Verbrauch von KMnO <sub>4</sub> für je 10 cm <sup>3</sup> der Reaktionsflüssigkeit			
0 <sup>h</sup>	25,8	—	—	Mittelwert
3	25,7	25,72	—	25,71
6	24,62	24,5	—	24,56
9	17,8	22,1	—	19,95
24 <sup>1/2</sup>	11,2	10,8	—	11,0



19. Versuchsserie, Kolben A<sub>1</sub>, t = 18° C.1 Liter der Lösung enthält: n/8-Mol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O + n/8-Mol MgSO<sub>4</sub> + n/4-Mol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Zeit	Verbrauch von KMnO <sub>4</sub> für je 10 cm <sup>3</sup> der Reaktionsflüssigkeit			Mittelwert
0 <sup>h</sup>	25,8	—	—	
3	25,8	25,78	—	25,79
6	25,0	25,1	—	25,05
9	23,4	24,3	—	23,8
24 <sup>1/2</sup>	14,6	14,4	—	14,5

20. Versuchsserie, Kolben B<sub>1</sub>, t = 18° C.1 Liter der Lösung enthält: n/8-Mol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O + n/8-Mol MgSO<sub>4</sub> + n/4-Mol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Zeit	Verbrauch von KMnO <sub>4</sub> für je 10 cm <sup>3</sup> der Reaktionsflüssigkeit			Mittelwert
0 <sup>h</sup>	25,8	—	—	
3	25,78	25,72	—	25,75
6	24,7	25,5	—	25,1
9	24,6	23,8	—	24,2
24 <sup>1/2</sup>	11,1	14,2	—	12,65

## Versuche bei Überschuß von Ammonoxalat.

Die Versuche wurden unter denselben Bedingungen wie die vorangehenden bei 18° ausgeführt (Fig. 4).

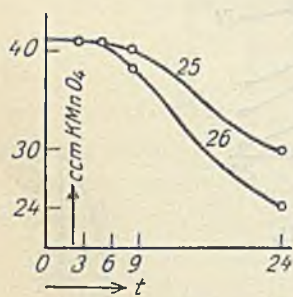


Fig. 4. Kurve 25 u. 26.

25. Versuchsserie, Kolben A<sub>2</sub>, t = 18° C.1 Liter der Lösung enthält: n/5-Mol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O + n/10-Mol MgSO<sub>4</sub>.

Zeit	Verbrauch von KMnO <sub>4</sub> für je 10 cm <sup>3</sup> der Reaktionsflüssigkeit			Mittelwert
0 <sup>h</sup>	41,28	—	—	
3	40,9	41,1	—	41,0
6	40,3	40,8	—	40,5
9	39,8	40,2	—	40,0
24 <sup>1/2</sup>	30,2	31,2	—	30,7

26. Versuchsserie, Kolben B<sub>2</sub>, t = 18° C.1 Liter der Lösung enthält: n/5-Mol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O + n/10-Mol MgSO<sub>4</sub>.

Zeit	Verbrauch von KMnO <sub>4</sub> für je 10 cm <sup>3</sup> der Reaktionsflüssigkeit			Mittelwert
0 <sup>h</sup>	41,28	—	—	
3	40,78	40,75	—	40,76
6	40,7	40,69	—	40,69
9	39,5	39,2	—	39,35
24 <sup>1/2</sup>	25,0	24,2	—	24,6

## Versuch der Erklärung der Wirkungsweise von Ammonsalzen.

Es ist ohne weiteres einzusehen, daß die Induktionszeit und auch die Kristallisationsgeschwindigkeit von der Übersättigung in Abhängigkeit stehen müssen. Die Übersättigung ist das Verhältnis zwischen der Menge des in Lösung befindlichen Stoffes, im Verhältnis zu jener in der gesättigten Lösung. Zusätze, die somit die Löslichkeit eines Stoffes erhöhen, verkleinern daher die Übersättigung, vergrößern die Induktionszeit und vermindern die Kristallisationsgeschwindigkeit. Dagegen solche Zusätze, welche die Löslichkeit vermindern, werden die Übersättigung vergrößern, die Induktionszeit verkleinern und die Geschwindigkeit vermehren. Das setzt allerdings voraus, daß die in Betracht zu ziehenden Stoffe nur äußerst schwer löslich sind, also praktisch vollständig in wäßriger Lösung dissoziiert sind, andererseits die Zusätze in hinreichender Konzentration gemacht werden.

Auf das Magnesiumoxalat übertragen, würden sich die Verhältnisse folgendermaßen gestalten: Dem Magnesiumoxalat würde das Löslichkeitsprodukt  $L = \text{CMg} \cdot \text{CO}$  entsprechen. Bringt man etwa Cl' in eine gesättigte Lösung von Magnesiumoxalat mit Bodenkörper hinzu, so hat man es mit einem neuen Gleichgewichte zu tun.  $\text{Mg} + 2\text{Cl}$  steht im Gleichgewichte mit  $\text{MgCl}_2$ , würde  $\text{SO}_4$  zugesetzt werden, so würde man analog das Gleichgewicht  $\text{Mg} + \text{SO}_4 = \text{MgSO}_4$  erhalten. Da nun die Sulfate weniger dissoziiert sind wie die Chloride, so würde durch das  $\text{SO}_4$  die Konzentration des Magnesiums stärker herabgedrückt werden, wie durch das Cl'. Es müßte somit in Hinblick auf das Löslichkeitsprodukt durch die stärkere Wegnahme von Magnesiumionen durch den Zusatz von Sulfationen die Löslichkeit des Magnesiumoxalats durch diese stärker beeinflußt werden, wie die durch Chlorionen. Eine solche verschiedene Beeinflussung würde sich allerdings, wie früher hervorgehoben wurde, nur dann zeigen, wenn die Löslichkeit des Magnesiumoxalats nicht etwa zu klein ist. Was den Überschuß des Ammoniumoxalatzusatzes anbelangt, so ist seine Wirkung nicht ohne weiteres überblickbar, denn durch den Zusatz von Oxalsäureionen vermindert man im Löslichkeitsprodukt die Konzentration des Magnesiumoxalats, andererseits könnte durch die Bildung von komplexen Magnesiumoxalatanionen eine Löslichkeitsvermehrung herbeigeführt werden. Sollte die letztere eine höhere Tendenz haben, so würde ihr Einfluß überwiegen und in Summa die Löslichkeit des Magnesiumoxalats steigen müssen, daher die Übersättigung verringert werden.



Um über diese Verhältnisse für den vorliegenden Fall Klarheit zu gewinnen, sei vorläufig eine Zusammenstellung der Induktionszeiten gegeben, wie sie sich aus den Kurven der bei 180° C ausgeführten Versuche der Abschnitte III, V und VI auf zeichnerischem Wege annähernd ergibt.

1. Versuchsserie	Iz.	. . . . .	6 <sup>h</sup>
3.	„	„ . . . . .	8
13.	„	„ . . . . .	9
19.	„	„ . . . . .	11
26.	„	„ . . . . .	10

#### Leitfähigkeitsbestimmungen.

Das auffallende Eintreten einer Induktionszeit könnte auch so erklärt werden, daß das Zusammentreten der Magnesiumionen und der Oxalsäureionen zum nichtdissoziierten Anteil sich nicht momentan, sondern langsam vollzieht und erst, wenn immer soviel der nichtdissoziierten Substanz gebildet worden ist, als zur Überschreitung der Sättigung nötig ist, würde die Abscheidung erfolgen. Wohl stand diese Anschauung in Widerspruch mit den Versuchen von KOHLRAUSCH und MYLIUS, welche aus Magnesiumhydroxyd und Oxalsäure unmittelbar hochübersättigte Lösungen erhalten haben, doch war sie nicht von der Hand zu weisen und mußte geprüft werden. Zu diesem Behufe wurde durch das Zusammenschütten von Magnesiumchlorid und Ammoniumoxalatlösungen Magnesiumoxalat erzeugt und diese sofort auf ihr Leitvermögen untersucht. Erhält man ein spezifisches Leitvermögen, das kleiner ist als die Summe der Leitvermögen der beiden Salze, und ändert sich dieses mit der Zeit nicht mehr, so hat eine momentane Bildung des Magnesiumoxalats stattgefunden und die oben angegebene Ansicht wäre zu verwerfen. Da die Leitfähigkeit von Ammonoxalat in der Literatur nicht angegeben ist, mußte sie neu bestimmt werden.

Leitfähigkeiten von Ammonoxalat			Leitfähigkeiten von Magnesiumsulfat		
Norm. Gew. in Litern	Spec. Ltvm.	Äqu. Ltvm.	Norm. Gew. in Litern	Spec. Ltvm.	Äqu. Ltvm.
2	0,04222	84,44	2	0,01999	93,08
4	0,02407	96,28	4	0,01189	47,56
8	0,01334	106,72	8	0,00665	53,20
16	0,00703	112,48	16	0,00384	61,44

Durch Zusammenschütten von gleichen Volumina n/2- bzw. n/4-Ammonoxalat und n/2- bzw. n/4-Magnesiumsulfatlösung wurde n/4- bzw. n/8-Magnesiumoxalatlösung erzeugt und sofort nach dem



Zusammenschütten auf ihr Leitvermögen untersucht. Nach stündlich vorgenommenen Untersuchungen des Leitvermögens bis zur beginnenden Kristallausscheidung von Magnesiumoxalat blieben die angegebenen Werte völlig unverändert. Würden die beiden zur Mengung gebrachten Salze, also im ersten Falle  $n/2$ -Ammoniumoxalat und  $n/2$ -Magnesiumsulfatlösung nach der Mischung völlig unverändert bleiben, d. h. würden die vorhandenen Ionen sich gegenseitig nicht beeinflussen, so müßte die Summe der Äquivalentleitvermögen, die den Ionen der beiden Salze entspricht, dem Äquivalentleitvermögen der Mischung gleich sein.

$n/4 \cdot (\text{NH}_4)_2\bar{\text{O}} \quad . \quad . \quad 96,28$	$n/8 \cdot (\text{NH}_4)_2\bar{\text{O}} \quad . \quad . \quad 106,72$
$n/4 \cdot \text{MgSO}_4 \quad . \quad . \quad 47,56$	$n/8 \cdot \text{MgSO}_4 \quad . \quad . \quad 53,20$
berechnet 143,84	berechnet 159,92
gefunden 96,20	gefunden 116,0

Beim Vergleiche der berechneten mit den gefundenen Werten ergibt sich, daß die gemessenen Leitfähigkeiten bedeutend kleiner sind. Wenn die Bildung von Magnesiumoxalat fast vollständig stattgefunden hat und das Leitvermögen des dissoziierten Magnesiumoxalats vernachlässigt wird, so müßten die gefundenen Werte dem Äquivalentleitvermögen des durch die Wechselersetzung entstandenen Ammonsulfats entsprechen. Tatsächlich ergibt sich nach JONES' Angaben für eine  $n/4$ -Ammonsulfatlösung der Wert von 95,75; für  $n/8$  hat JONES den Wert nicht angegeben. Aus seinen Angaben berechnet sich jedoch der Wert für  $n/8$ -Ammonsulfatlösung zu 103,8. Es stehen einander somit gegenüber die gefundenen Werte für

die  $n/4$ -Mischung . . . . 96,3    bzw.  $n/8$ : 116,0 und  
für  $n/4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung . 95,75    „     $n/8$ : 103,8.

Würde man noch das Leitvermögen des Magnesiumoxalats berücksichtigen, das sich für eine  $n/4$ - bzw.  $n/8$ -Lösung aus den KOHLRAUSCH'schen Angaben zu 9,35 bzw. 11,77 ergibt, so erhielte man unter der Annahme, daß an Stelle der Ausgangsstoffe Ammoniumsulfat und Magnesiumoxalat in der Lösung sind, die Werte 105,1 bzw. 115,6. Es stimmt somit der bei der  $n/4$ -Mischung gefundene Wert sehr nahe mit dem für Ammoniumsulfat allein angegebenen und der für die  $n/8$ -Mischung gefundene sehr genau mit jenem überein, der sich aus der Summe von Ammonsulfat und Magnesiumoxalat ergibt. Jedenfalls liegen die gefundenen Werte innerhalb der aus den zwei Annahmen berechneten. Es erscheint daher unbedingt der Schluß gerechtfertigt, daß sich das Magnesiumoxalat in der Flüssigkeit momentan gebildet hat.

## Versuch einer Erklärung der Übersättigungserscheinung (Induktionszeit).

Die in den Figuren dargestellte Abhängigkeit der Konzentration des in Lösung befindlichen Magnesiumoxalats von der Zeit, läßt sich im allgemeinen dahin charakterisieren, daß erst nach einer meist größeren Zeit die Übersättigung aufgehoben wird und die Kristallfällung sich dann allmählich dem Gleichgewichtszustande nähert. Alle Versuche, diesen Vorgang durch eine einfache Reaktion irgendeiner Ordnung darzustellen, sind, wie der Verlauf der Kurven lehrt, unmöglich. Dagegen läßt er sich gut veranschaulichen, wenn man von einer Vorstellung ausgeht, indem man die von SMOLUCHOWSKI<sup>1)</sup> gegebene Theorie der langsamen Koagulationserscheinungen von Metallkolloiden, die in letzter Zeit vielfach als richtig erwiesen wurde<sup>2)</sup>, auf den Fall der Kristallabscheidung überträgt. Im Augenblick des Zusammenschüttens von Magnesiumsulfat und Ammoniumoxalat entstehen, wie nachgewiesen wurde, momentan Magnesiumoxalateilchen, die wir der Einfachheit halber Einserteilchen nennen wollen. Der Mechanismus der Kristallausfällung soll dann folgender sein: Damit Magnesiumoxalat ausfällt, ist es notwendig, daß die Teilchen eine gewisse Größenordnung überschreiten, und erst von diesem Augenblick an ausfallen. Nach dem Zusammenschütten und der Bildung von Einserteilchen entstehen aus je zwei Einsern die größeren Zweierteilchen, und zwar nach einer Reaktion zweiter Ordnung.

Der Verlauf dieser Reaktion wird aber gestört durch das Einsetzen der Bildung von Dreierteilchen, die aus je einem Einserteilchen und einem Zweier entstehen.

Gehen wir in dieser Vorstellungsweise weiter, so kommen wir zu den Viererteilchen, für deren Entstehung aber schon zwei Möglichkeiten vorhanden sind, nämlich entweder aus je zwei Zweierteilchen, oder aus einem Einser und einem Dreierteilchen. Die Zahl der Möglichkeiten der Entstehung vervielfältigt sich bedeutend, zu je größeren Teilchen man übergeht. Wenn wir die Zahl der vorhandenen Zweierteilchen in Abhängigkeit mit der Zeit betrachten, so sehen wir: Zu Beginn ist keines vorhanden und nach Ablauf einer unendlich großen Zeit ebenfalls keines; infolgedessen muß ihre Anzahl in einem bestimmten Momente ein Maximum besitzen. Ganz dasselbe läßt sich von den Dreierteilchen sagen und noch, daß die

<sup>1)</sup> M. v. SMOLUCHOWSKI, Z. phys. Chem. 92 (1917), 129.

<sup>2)</sup> ZSIGMONDY, Z. phys. Chem. 9 (1918), 626; WESTGREN u. REITSTÄTTER, Z. phys. Chem. 9 (1918), 761; EHRINGHAUS u. WINTGEM, Z. phys. Chem. 104 (1923), 30.



Zeit, zu der ihre Anzahl ein Maximum erreicht, eine längere sein wird, wie bei den Zweiteilchen, da diese ja das Ausgangsprodukt darstellen.

SMOLUCHOWSKI kommt in seiner Theorie zum folgenden Ergebnis: Die Zahl der nach einer gewissen Zeit noch in Lösung befindlichen Teilchen ist:

$$y = 1 - \left(1 + \frac{1}{x}\right) e^{-\frac{1}{x}}, \quad (1)$$

wenn  $y$  das Verhältnis der noch in Lösung befindlichen, zu der überhaupt ausfällbaren Menge von Magnesiumoxalat und  $x$  eine Größe darstellt, die der Zeit  $t$  proportional ist,  $x = \left(\frac{1}{T}\right) t$ .

Der Proportionalitätsfaktor ergibt sich auch

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{k} (C_0 - C_\infty),$$

wo  $C_0$  die Anfangskonzentration und  $C_\infty$  die Konzentration im Lösungsgleichgewicht des Magnesiumoxalats bedeutet.

Aus der Theorie folgt, daß  $k$  eine Größe ist, die nur von der Temperatur und von der Viskosität abhängt.

Falls die zugrunde gelegte Anschauung richtig ist, läßt sich das Ergebnis der im vorhergehenden beschriebenen Versuche durch eine Kurve darstellen, die der Gleichung (1) entspricht, unabhängig von der Konzentration. Die Fig. 5 zeigt die graphische Darstellung der Kurve. Zur Prüfung wurde so verfahren, daß zunächst die Größe  $y$  ausgerechnet wurde, und zwar so, daß für die Konzentration des noch in Lösung befindlichen Magnesiumoxalats die ihr proportionale Anzahl  $\text{cm}^3$  der Kaliumpermanganatlösung, die zur Titration einer Menge von  $10 \text{ cm}^3$  nötig war, eingesetzt wurde. Zu dieser so berechneten Größe  $y$  wurde im Diagramm das zugehörige  $x$  abgelesen.

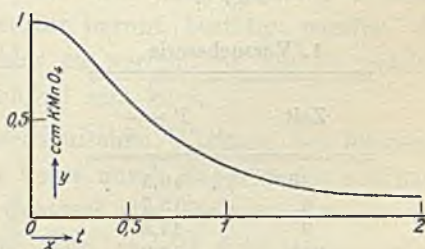


Fig. 5.

Aus der Gleichung  $x = \frac{t}{T}$  müßte sich, falls diese Deutung zulässig war, die von der Zeit unabhängige Größe  $T$  ergeben, die nur noch von  $C_0 - C_\infty$  abhängt, also bei konstanter Temperatur und daher konstantem  $C_\infty$ , wie von  $C_0$ .



Die Darstellung  $t = x \cdot T$  müßte also eine Gerade durch den Ursprung ergeben, deren tg des Neigungswinkels gleich der Konstanten  $T$  wäre. Die Kurven II und III (Fig. 6 und 7) zeigen, daß diese Beziehung mit erheblicher Genauigkeit erfüllt ist. Die Produkte  $T(C_0 - C_\infty)$  müssen bei konstanter Temperatur konstant und unabhängig von der Konzentration sein. Es ergeben sich für  $T$  folgende Tabellen:  $T = \frac{t}{x}$ .

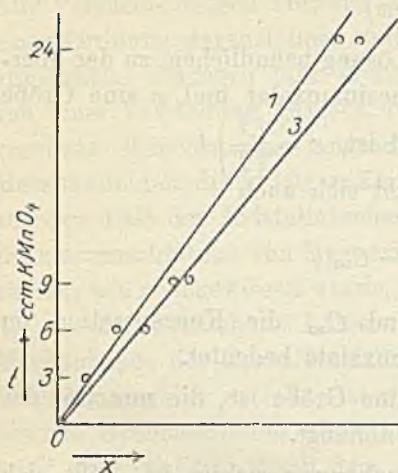


Fig. 6.

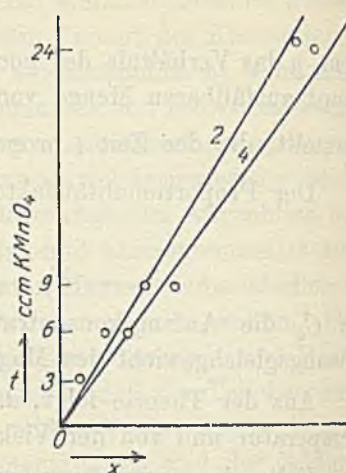


Fig. 7.

## 1. Versuchsserie.

Zeit	$T = \frac{t}{x}$
3 <sup>h</sup>	18,5
6	15,7
9	11,8
24 <sup>1/2</sup>	13,9
46 <sup>1/2</sup>	16,1

## 2. Versuchsserie.

Zeit	$T = \frac{t}{x}$
3 <sup>h</sup>	18,6
6	15,1
9	10,8
24 <sup>1/2</sup>	12,8
46 <sup>1/2</sup>	16,7

In analoger Weise wurden für die 3. und 4. Versuchsserie die  $T$ -Werte berechnet.

Es soll nun  $k = (C_0 - C_\infty)T$ , abhängig von der Temperatur, unabhängig von der Konzentration sein; es berechnet sich somit für  $t = 18^\circ \text{C}$

1. Versuchsserie . . . . .	$k = 419,6$
2. „ . . . . .	$k = 368,9$
3. „ . . . . .	$k = 405,4$
4. „ . . . . .	$k = 344,5$

Aus der Gleichung (1) ersieht man, daß  $y$  ausschließlich eine Funktion von  $x$  ist;  $x = \frac{t}{T}$ . Reduziert man nun die Zeiten auf die

Einheit  $T$ , wählt man also die durch  $T$  dividierten Zeiten als Abszisse, so müssen alle bei derselben Temperatur ausgeführten Versuchsreihen sich durch dieselbe Kurve darstellen lassen.

Wie man aus der Figur 4 sieht, ist dies in Wahrheit der Fall.

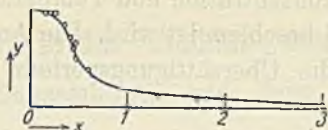


Fig. 8.

Man muß deshalb zu dem Schlusse kommen, daß die von M. v. SMOLUCHOWSKI ausgearbeitete Theorie für langsame Koagulation kolloidaler Lösungen, welche von verschiedenen Seiten, wie oben zitiert, eine Bestätigung gefunden hat, auch auf die Abscheidung kristallinischer Verbindungen übertragbar ist.

#### Mitfällung von Magnesiumoxalat durch Calciumoxalat.

Wie die bisher beschriebenen Versuche gezeigt haben, ist die Anschauung, daß das Mitfällern von Magnesiumoxalat hauptsächlich auf die Verkürzung der Induktionszeit und dem rascheren Kristallausfall bei Erhöhung der Temperatur beruht, bestätigt worden. Es ist von Interesse, sich darüber klar zu werden, ob und in welcher Weise das Calciumoxalat von Einfluß sein kann.

Von der Annahme einer mechanischen Wirkung des letzteren kann abgesehen werden, da man keine durch Experimente prüfbare Vorstellung äußern kann. Am Schlusse der Einleitung wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, daß man es mit Adsorptionsverbindungen der beiden Oxalate zu tun hat, oder mit der Bildung einer festen Lösung oder mit der Bildung einer chemischen Verbindung.

Die Entscheidung über die letzten zwei Möglichkeiten sollte durch mikroskopische Kristalluntersuchungen festgestellt werden. Trotz vieler Versuche konnten eindeutige Resultate nicht erzielt werden.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Von diesen erwähnten Annahmen ausgehend, wurde die Arbeit in der Röntgenabteilung des Instituts für anorgan. u. analyt. Chemie, Prof. HÜRRIG, von mir fortgesetzt und die Veröffentlichung derselben wird in kürzerer Zeit erfolgen.

**Zusammenfassung.**

Es wurden die Übersättigungserscheinungen und Kinetik der Abscheidung von Magnesiumoxalat studiert und theoretisch erklärt. Es ergab sich, daß die Zeit des beginnenden Ausfallens (Induktionszeit) mit steigender Konzentration und Temperaturerhöhung verkürzt und der Kristallausfall beschleunigt wird. Die Ammonsalze verlängern in spezieller Weise die Übersättigungsperiode und verringern den Kristallausfall.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für physikalische Chemie, Prof. L. STORCH, Deutsche technische Hochschule in Prag, in den Jahren 1923/24 ausgeführt.

*Prag, Deutsche technische Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1929.



## Über Doppelsulfate des Rhodiums und ihre Hydrate.

### Zur Kenntnis der Doppelsulfate und ihrer Komponenten. VI.<sup>1)</sup>

Von F. KRAUSS und H. UMBACH.

Mit 3 Figuren im Text.

KRAUSS, FRICKE und QUERENGÄSSER<sup>1)</sup> haben vor kurzem durch eine Untersuchung über einige Alkalialaune des Aluminiums und Chroms gezeigt, daß vorläufig zwischen zwei verschiedenen Typen von Alaunen unterschieden werden muß, die sich durch die unterschiedlichen von ihnen existierenden Hydrate, durch die Bildungswärmen und durch die Dichten dieser Hydrate unterscheiden, und allem Anschein nach auch durch verschiedene Kristallgitter, festgestellt durch ihre Röntgeninterferenzen.

Als Typus A waren die Alaune bezeichnet worden, bei denen ein 12-, 3- und 0-Hydrat in Erscheinung tritt, und bei denen die Werte für die Dichten der Hydrate mit fortschreitender Entwässerung zuerst fallen und dann ansteigen.

Beim Typus B wurde beim isobaren Abbau neben dem 12- und 0-, ein 6- und ein 2-Hydrat beobachtet; die Dichten der Hydrate vergrößerten sich in diesem Falle mit fortschreitender Entwässerung kontinuierlich.

Zum Typus A gehören bisher der Cäsium-, Rubidium- und Kalium-aluminiumalaun, zum Typus B der Kalium- und, wie aus Analogie wohl angenommen werden darf, auch der Rubidium- und Cäsium-chromalaun.<sup>2)</sup>

In Fortsetzung dieser Arbeiten haben wir uns mit den Alaunen des Rhodiums beschäftigt, um festzustellen, ob diese Stoffe zu einem der beiden bisher aufgefundenen Typen gehören oder vielleicht einen neuen darstellen.

Aus der Gruppe der Platinmetalle sind bisher nur vom Rhodium und vom Iridium Alaune hergestellt worden; die ent-

<sup>1)</sup> Abhandlung V: F. KRAUSS, A. FRICKE u. H. QUERENGÄSSER, Über die Alaune des Aluminiums und Chroms, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 38.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu KRAUSS, FRICKE und QUERENGÄSSER, Z. anorg. u. allg. Chem., I. c.

sprechenden Arbeiten stammen von PICCINO und MARINO<sup>1)</sup>, bzw. von MARINO<sup>2)</sup>; sie wurden bisher noch nicht nachgeprüft.

In Anlehnung an die Vorschriften von PICCINI und MARINO stellten wir den Cäsium-rhodiumalaun her, indem wir zu einer Lösung des gelben Rhodiumsulfates, das wir nach der Vorschrift von KRAUSS und UMBACH<sup>3)</sup> gewannen, Cäsiumsulfat hinzugaben und dann einengten, ohne die Temperatur von 40° zu überschreiten. Der Alaun erscheint dann beim Abkühlen in Form von hellen, gut ausgebildeten Kristallen. Dagegen gelang es uns nicht, andere Alaune des Rhodiums so rein und in solcher Menge zu gewinnen, wie es für die geplante Untersuchung notwendig war.

Aus der Lösung des roten Rhodiumsulfats konnten wir einen Alaun nicht erhalten, sondern nur aus der des gelben, wodurch unsere Ansichten über die Sulfate des Rhodiums und deren Vergleich mit den Chromsulfaten gestützt werden.<sup>4)</sup>

Zur Feststellung der von dem Alaun existierenden Hydrate haben wir auch dieses Mal in bekannter Weise<sup>5)</sup> den Cäsium-rhodiumalaun isobar abgebaut und hierbei die Existenz eines 12-, 6- und 2-Hydrates festgestellt, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der entsprechenden Untersuchung über den Kalium-chromalaun. Den wasserfreien Alaun konnten wir jedoch dieses Mal auf diese Weise nicht gewinnen, da, bei einem Gehalt von etwa  $\frac{1}{2}$  Mol H<sub>2</sub>O im Bodenkörper, Zersetzung eintrat.

Die Bestimmung der Dichten der einzelnen Hydrate ergab ein dauerndes Anwachsen der Werte, ebenso wie es beim Chromalaun beobachtet worden war (Fig. 1).

Der Cäsium-rhodiumalaun und wohl auch die entsprechende Rubidium- und Kaliumverbindung ist also dem Typus B der Alaune hinzuzurechnen.

Mit Hilfe der Näherungsgleichung von NERNST haben wir wie üblich<sup>6)</sup> die Bildungswärme der Hydrate des Alauns berechnet und erhielten für die Gesamtbildungswärme vom 0- zum 12-Hydrat 197000 cal.

<sup>1)</sup> PICCINI und MARINO, Z. anorg. Chem. 27 (1901), 62.

<sup>2)</sup> MARINO, Z. anorg. Chem. 42 (1904), 213.

<sup>3)</sup> KRAUSS und UMBACH, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 42.

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu F. KRAUSS und H. UMBACH, Zur Kenntnis der Sulfate des Rhodiums, I. c.

<sup>5)</sup> F. KRAUSS und Mitarbeiter, I. c.

<sup>6)</sup> KRAUSS, FRICKE und QUERENGÄSSER, I. c.



Die nunmehr über die Hydratbildungswärmen von Alaunen vorliegenden Werte zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1.

Alaun	Bildungswärme vom 0- zum 12-Hydrat
Cäsium-aluminiumalaun	192 000 cal
Rubidium-aluminiumalaun	189 000 „
Kalium-aluminiumalaun	185 000 „
Kalium-chromalaun	191 000 „
Caesium-rhodiumalaun	197 000 „

Eine eingehende Diskussion ist mit dem vorliegenden Material noch nicht möglich. Wohl ist bei den Aluminium-alaunen erkennbar, daß die Bildungswärme mit dem Molvolumen der Alkalimetalle ansteigt, über den Einfluß des dreiwertigen Metalles kann jedoch noch nichts ausgesagt werden, da der Wert für den Kalium-rhodium- oder den Cäsium-chromalaun noch nicht vorliegt, und die Differenz zwischen den Werten für den Cäsium- und Kalium-aluminiumalaun einerseits sich fast deckt mit der zwischen dem Kaliumchrom- und dem Cäsium-rhodiumalaun andererseits. Wenn weiteres Material vorliegt, das zurzeit gesammelt wird, werden die Gesetzmäßigkeiten erkennbar sein.

Wie schon erwähnt, ist es nicht möglich, den wasserfreien Alaun des Rhodiums durch Erhitzen zu gewinnen, da vor der Entwässerung Zersetzung eintritt. Wir haben daher auf andere Weise versucht zum Ziele zu kommen, und den Alaun mit konz. Schwefelsäure fast bis zur Trockne abgeraucht. Es entsteht ein feines, ziegelrotes Pulver von der Zusammensetzung  $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2$ , das nach seinem Verhalten als der wasserfreie Alaun anzusehen ist.

Verbindungen anderer Art erhielten wir, als wir eine wäßrige Lösung des Cäsium-rhodiumalauns auf dem Wasserbade einengten. Die beim Erkalten erstarrende, amorphe, braunrote Substanz hat die Zusammensetzung  $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; sie enthält das Wasser zeolithisch gebunden. Gibt man zu einer verdünnten Lösung dieser Substanz Bariumchloridlösung, so entsteht keine Fällung; erst nach längerem Stehen oder bei Erwärmung tritt eine solche auf. Verwendet man aber eine konz. Lösung, so erscheint ein gelber, flockiger Niederschlag. Auf Grund dieser Feststellung einer starken Komplexbildung nehmen wir an, daß diese Verbindung als das Cäsiumsalz der Rhodiumschwefelsäure anzusprechen ist.



Eine Rhodiumschwefelsäure, dem gelben Sulfat entsprechend, erhielten wir, als wir eine kaltgesättigte Alaunlösung unter Kühlung mit einem Drittel ihres Volumens konz. Schwefelsäure versetzten und eindunsten ließen, in Form von orangefarbenen, glänzenden, langen Nadeln der Zusammensetzung  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ .

Löst man den Alaun als solchen in Schwefelsäure, entsteht auch bei Kühlung eine rote Lösung, aus der die Abscheidung analysenreiner Stoffe bisher nicht gelungen ist.

In den zuletzt genannten Verbindungen tritt wieder deutlich die Parallele zum Chrom in Erscheinung. Die Chromschwefelsäuren und deren Salze sind von RECOURA<sup>1)</sup> beschrieben, ebenso ist die Verbindung  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  bekannt und von WEINLAND und KREBS<sup>2)</sup> untersucht worden.

In Zusammenfassung der bisherigen Arbeiten von F. KRAUSS und Mitarbeitern über Alaune haben wir dann nach dem Vorgange von W. BILTZ<sup>3)</sup> die Molvolumina der Hydrate der Alaune, ferner das jeweilige Wasservolumen berechnet. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Verbindungen	Molgewicht	Dichte	Molvolumina	H <sub>2</sub> O-volumen im Mittel	H <sub>2</sub> O-volumen i. der Stufe
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . . .	474,53	1,74 (5)	271,9	11,7	9,5
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . . .	312,39	1,67 (6)	186,4	—	18,4
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0\text{H}_2\text{O}$ . . .	258,34	1,97 (0)	131,1	—	—
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . . .	499,43	1,81 (3)	275,5	14,1	14,2
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . . .	391,33	2,05 (4)	190,5	—	14,7
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . .	319,27	2,42 (0)	131,9	—	13,0
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0\text{H}_2\text{O}$ . . .	283,24	2,67 (5)	105,9	—	—
$\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . . .	644,03	2,23 (8)	287,9	13,2	15,2
$\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . . .	535,94	2,72 (0)	197,0	—	11,6
$\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . .	463,87	3,07 (8)	150,7	—	10,4
$\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0\text{H}_2\text{O}$ . . .	427,84	3,2 (9)	130,0	—	—

Es ergibt sich, daß die Hydrate des Aluminiumalauns auch hier, wohl infolge besonders starker Bildung von Pseudovolumina, aus der Reihe fallen, während Chrom- und Rhodiumalaun sich analog verhalten. Im übrigen zeigt sich, daß, wie ebenfalls W. BILTZ ausgesprochen hat, die Unterbestandteile in Verbindungen höherer Ordnung im allgemeinen ihr Nullpunktsvolumen besitzen, die ein-

<sup>1)</sup> RECOURA, Ann. chim. [7] 4 (1895), 512.

<sup>2)</sup> WEINLAND und KREBS, Z. anorg. Chem. 49 (1906), 157.

<sup>3)</sup> W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 143 (1925), 231; Ges. der Wissensch., Göttingen, Math.-phys. Klasse, 16. Juli 1926; Lieb. Ann. 453 (1927), 259.

fache Additivität aber überlagert wird von Wirkungen zweiten Grades, deren Zusammenhang mit stofflichen Sonderheiten im einzelnen erkennbar ist.

Beim Chrom- und Rhodiumalaun aber nähern sich die Mittelwerte für das Wasservolumen denen von BILTZ<sup>1)</sup> (14,0), HERZ<sup>2)</sup> (13,6) und MOLES und CRESPI<sup>3)</sup> (14,3 beim Nullpunkte, 14,6 in Hydraten) angegebenen. Auf die Arbeit der Letztgenannten werden wir später bei einer Diskussion über die Stellung des Wassers im Alaungitter noch eingehen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Dichte des nicht durch Abbau, sondern auf anderem Wege erhaltenen wasserfreien Rhodiumalauns sich gut einfügt und auch mit der Chromreihe verglichen werden kann.

Bauen wir die erwähnte Verbindung der Rhodiumschwefelsäure  $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bis zum 2-Hydrat ab, so ergibt sich für die Dichte 3,4 (1) ein Wert, der höher liegt als der des durch Abbau des Alauns erhaltenen 2-Hydrates [3,07 (8)], ja selbst höher als der des wasserfreien Alauns [3,2 (9)]. Wir betrachten diese Feststellung als einen Hinweis für die völlig andere Struktur dieser komplexen Rhodiumschwefelsäure im Gegensatz zu der durch Abbau erhaltenen Verbindung  $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Im übrigen konnte auch diese Untersuchung nicht voll ausgewertet werden, da in Ermangelung der notwendigen Apparatur keine Röntgenaufnahme angefertigt werden konnte.

Immerhin gibt die Arbeit jedoch einen Einblick in die Rolle des Wassers beim Aufbau der Alaune, deren Aufklärung ja das Ziel der Versuche ist, auf den wir schon jetzt noch kurz hinweisen möchten.

Es hat sich nämlich ergeben, daß beim 12- und beim 6-Hydrat des Cäsium-rhodiumalauns alles  $\text{SO}_4$  durch  $\text{Ba}^{++}$  sofort vollkommen fällbar ist, während beim 2-Hydrat in kalt hergestellten, verdünnten Lösungen erst nach längerer Zeit eine Trübung auftritt oder in konzentrierten ein gelbes Bariumkomplexsalz ausfällt. Es ist also möglich das Wasser in diesem Alaun bis zum 6-Hydrat zu entfernen, ohne daß im Aufbau der Verbindung eine grundlegende Veränderung eintritt. Bei einem weiteren Wasserverlust treten dann aber einschneidende Veränderungen im Komplex auf.

<sup>1)</sup> BILTZ, l. c.

<sup>2)</sup> HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 119 (1921), 222.

<sup>3)</sup> MOLES und CRESPI, Z. phys. Chem. 130 (1927), 337.



Wir deuten diese Erscheinungen als einen weiteren Hinweis für unsere Annahme<sup>1)</sup>, daß bei diesem Alauntypus, den wir als Typus B bezeichnet haben<sup>2)</sup>, 6 Moleküle Wasser um das dreiwertige Metall als Zentralatom gelagert sind. Über die Stellung der anderen Wassermoleküle kann noch nichts ausgesagt werden, auch nicht über die Stellung des Wassers im Typus A der Alaune. Ferner muß die Frage noch offen bleiben, ob im wasserfreien Alaun ein neues Gitter auftritt, oder nur Gemenge der zum Aufbau gehörenden Sulfate vorliegen.<sup>3)</sup> Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Trotz der großen Zahl von Untersuchungen der Alaune mit Röntgenstrahlen<sup>4)</sup> ist es bisher noch nicht gelungen, den komplizierten Aufbau dieser Verbindungsklasse eindeutig festzulegen. Obgleich schon einiges Material vorhanden ist, wollen wir jetzt zur Klärung dieser Frage keinen Beitrag bringen, beabsichtigen jedoch, über eine solche Untersuchung später zu berichten und zwar besonders im Hinblick auf die Feststellung, daß zwischen verschiedenen Typen von Alaunen unterschieden werden muß.

Heute wollen wir nur eine Bestimmung der noch unbekanntenen Kantenlänge  $a$  des Elementarwürfels vom Cäsium-rhodiumalaun veröffentlichen, für deren Ausführung wir Herrn R. FRICKE in Münster zu großem Danke verpflichtet sind.

Von einem mit besonderer Vorsicht von uns hergestellten Präparate wurde eine Röntgenaufnahme der pulverisierten Substanz an-

<sup>1)</sup> KRAUSS, FRICKE und QUERENGÄSSER, l. c.

<sup>2)</sup> KRAUSS, FRICKE, QUERENGÄSSER, l. c.

<sup>3)</sup> Anm. bei der Korr.: Wie Herr Prof. VEGARD OSLO liebenswürdigerweise brieflich mitteilt, hält er die wasserfreien Alaune für chemische Individuen. (Vgl. auch: VEGARD und MAURSTADT, Skrifter utgit av Del Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, I. Mat.-Naturw., Klasse 1928, No. 7.)

<sup>4)</sup> T. TERADA, Proc. of the Tokyo Phys. Math. Soc. [2] 7 (1913/14), 61, 292. — SCHAEFER und SCHUBERT, Ann. d. Phys. [4] 50 (1916), 283, 339 (im Chemischen Zentralblatt nicht referiert). — VEGARD und SCHJELDERUP, Ann. d. Phys. [4] 54 (1917), 146. — SCHAEFER und SCHUBERT, Ann. d. Phys. 55 (1918), 397. — VEGARD, Ann. d. Phys. 58 (1919), 291. — NIGGLI, Phys. Ztschr. 19 (1918), 225. — SCHAEFER und SCHUBERT, Ann. d. Phys. [4] 59 (1919), 583. — VEGARD, Ann. d. Phys. [4] 63 (1920), 753. — BRIEGER, Ann. d. Phys. [4] 57 (1918), 287. — VALETON, Ztschr. f. Krist. 56 (1921/22), 434. — WYCKOFF, Amer. Journ. of Science [5] 5 (1923), 209; Ztschr. f. Krist. 57 (1922/23), 595. — VEGARD und SCHJELDERUP, Ann. d. Phys. 54 (1917), 146. — VEGARD, Phil. Mag. [6] 32 (1916), 67. — I. M. CORK, Phil. Mag. [7] 4 (1927), 688. — VEGARD und ESP, Ann. d. Phys. [4] 85 (1928), 1152. — H. SAUER, Ann. d. Phys. [4] 87 (1928), 197—237. — VEGARD und MAURSTADT, Ztschr. f. Kristall. 69 (1929), 519.



gefertigt und aus fünf scharfen Linien des Filmes als Mittelwert für die Kantenlänge des Elementarwürfels des Cäsium-rhodiumalauns der Wert

$$12,30 \text{ \AA}$$

errechnet.

Tabelle 3.

Alaun	Gefundener Wert für $a$	Autor
Cäsium-aluminiumalaun . . .	12,31	J. M. CORK <sup>2)</sup>
Rubidium-aluminiumalaun . .	12,20	J. M. CORK <sup>2)</sup>
Ammonium-aluminiumalaun .	12,00	VEGARD u. SCHJELDERUP <sup>1)</sup>
desgl.	12,18	J. M. CORK <sup>2)</sup>
desgl.	12,11	VEGARD und ESP <sup>3)</sup>
Kalium-aluminiumalaun . . .	12,08	VEGARD u. SCHJELDERUP <sup>1)</sup>
desgl.	12,14	J. M. CORK <sup>2)</sup>
desgl.	12,08	VEGARD und ESP <sup>3)</sup>
Thallium-aluminiumalaun . .	12,21	J. M. CORK <sup>2)</sup>
Kalium-chromalaun . . . . .	11,93	VEGARD u. SCHJELDERUP <sup>1)</sup>
desgl.	12,14	J. M. CORK <sup>2)</sup>
desgl.	12,03	VEGARD und ESP <sup>3)</sup>
Ammonium-eisenaun . . . .	12,14	VEGARD u. SCHJELDERUP <sup>1)</sup>
desgl.	12,165	VEGARD und ESP <sup>3)</sup>
Cäsium-rhodiumalaun . . . .	12,30	KRAUSS und UMBACH (Bestimmung v. R. FRICKE, Münster)

<sup>1)</sup> VEGARD und SCHJELDERUP, Ann. d. Phys. [4] 54 (1917), 146.

<sup>2)</sup> CORK, Phil. Mag. [7] 4 (1927), 688.

<sup>3)</sup> VEGARD und ESP, Ann. d. Phys. [4] 85 (1928), 1152.

In Tabelle 3 sind die bisher bekannten Kantenlängen der Elementarwürfel von Alaunen und die neu bestimmte zusammengestellt. Eine Durchsicht der Werte zeigt, daß die Kantenlänge des Cäsium-rhodiumalauns mit der bisher größten der festgestellten des Cäsium-aluminiumalauns innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß ist. Ferner ergibt sich auf Grund des bisher vorliegenden Materials, daß die Werte für die Kalium- und Ammoniumalaune des Aluminiums, Chroms und Eisens nahe beieinander liegen, und daß ferner bei den untersuchten Aluminiumalaunen die Werte für  $a$  mit dem Atomvolumen des Alkalimetalls fallen. Es hat demnach den Anschein, als ob der Einfluß des Alkalibestandteiles einschneidender ist, als der des dreiwertigen Metalles. Eine Entscheidung über die hier herrschende Gesetzmäßigkeit kann erst nach erheblicher Vergrößerung der experimentellen Unterlagen, die wir uns auch in diesem Falle verschaffen wollen, getroffen werden.

Auf Grund des gefundenen Wertes für die Kantenlänge des Elementarwürfels haben wir noch die Dichte der Verbindung  $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  berechnet. Es ergab sich der Wert 2,28 (4); nach der Pycnometermethode hatten wir 2,23 (8) erhalten.

Der I. G. Farbenindustrie A.-G. in Ludwigshafen danken wir für die Überlassung der für die Untersuchung benötigten Cäsiumverbindung.

## Versuche.

### I. $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

(Alaun.)

Zu einer Lösung von Rhodiumhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure wurde  $\frac{3}{4}$  der für die Alaunbildung theoretisch notwendigen Menge Cäsiumsulfat, in möglichst wenig Wasser gelöst, hinzugegeben. Wir ließen das Gemenge einige Stunden im evakuierten Exsiccator eindampfen und erhielten nach einigem Reiben mit dem Glasstabe einen Niederschlag von hellen, ausgebildeten Kristallen, die aus schwach schwefelsaurem Wasser umkristallisiert, dann abgesogen und auf Filtrierpapier getrocknet wurden. Die Analyse der beständigen, orangefarbenen Kristalle hatte folgendes Ergebnis:

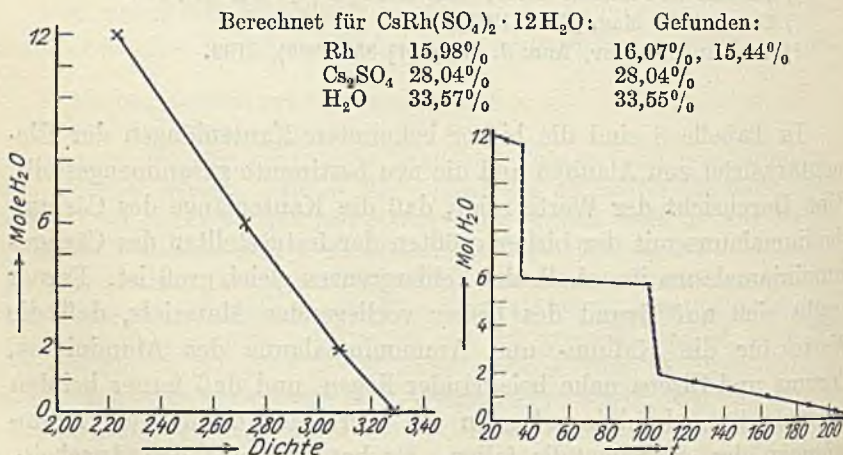


Fig. 1. Dichte von  $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0-12\text{H}_2\text{O}$ . Fig. 2. Abbau von  $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .  $p = 7$  mm.

Die Lösung der Verbindung reagierte ganz schwach sauer; aus ihr war sofort schon in der Kälte alles Rhodium als Hydroxyd und alles  $\text{SO}_4$  mit Bariumchlorid fällbar.



## Abbau des 12-Hydrates.

Es wurden 0,9055 g des grobgepulverten Alauns abgewogen, die 33,57%, also 0,3040 g  $H_2O$  enthielten; 1 Mol  $H_2O$  entsprach 0,0253 g. Die Ergebnisse des Abbaues finden sich in Tabelle 4 und Fig. 2. Es ergab sich also die Existenz eines 12-, eines 6- und eines 2-Hydrates. Das 0-Hydrat war auf diese Weise nicht erhältlich, da vor der völligen Entwässerung — bei etwa  $200^{\circ}$  — Zersetzung eintrat. Die letzten beiden Wassermoleküle sind zeolithisch gebunden. Der Abbau wurde in der üblichen Form vorgenommen.

Tabelle 4.

Anzahl der Absaugungen	Temperatur in Graden	Druck in mm	Gewicht des Reakt.-Gef.	Mole $H_2O$ im Bodenkörper
0	20	2	36,2071	12
1	28	7	—	—
18	36	7	—	—
1	38	7	36,0551	6
13	101—108	7	35,9510	1,9
1	126	7	—	1,6
1	126	7	—	1,3
1	165	7	—	1,0
1	190	7	—	0,7
1	207	7	—	0,4

## Bestimmung der Kantenlänge des Elementarwürfels.

Der für die Aufnahmen bestimmte Cäsium-rhodiumalaun wurde hergestellt, indem Lösungen von Rhodiumsulfat, gewonnen durch Behandeln von Rhodiumhydroxyd mit verdünnter Schwefelsäure, und Cäsiumsulfat zusammengebracht wurden. Die nach dem Einengen im evakuierten Exsiccator aus dem Gemenge, das schwach sauer reagieren mußte, ausfallenden hellen Kristalle wurden abfiltriert, mehrere Male aus wenig Schwefelsäure umkristallisiert, abgesogen und an der Luft getrocknet.

Die Analyse der orangefarbigen Kristalle ergab folgende Werte:

Berechnet für $Cs(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ :	Gefunden:
Rh 15,98%	16,07%
$Cs_2SO_4$ 28,04%	28,04%
$H_2O$ 33,57%	33,55%

Die Ergebnisse der Aufnahmen zeigt Tabelle 5. Es wurde Cu-Strahlung verwendet. Die Kamera war durch Kochsalzaufnahmen geeicht.

Tabelle 5.

Nr. der Linie	$\theta$	Index	$a$
1	16,22°	420	12,31 Å
2	23,32°	620	12,29 „
3	27,91°	642	12,30 „
4	31,00°	820	12,31 „
5	53,26°	1242	12,29 „

Mittel 12,30 Å.

### 2. $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

(Alaun.)

10 g des 12-Hydrates wurden zum 6-Hydrat abgebaut und dieses dann analysiert.

Berechnet für $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:
Rh 19,20%	19,46%

Die Kristalle sind undurchsichtig, von gelber Farbe und vollkommen löslich in Wasser. Die Lösung verhält sich ebenso wie die des 12-Hydrates. Der Verlust der ersten 6 Mol Wasser hat also offensichtlich keinen Einfluß auf den Aufbau der Verbindung.

### 3. $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

(Alaun.)

Dieses Hydrat wurde ebenfalls durch Abbau gewonnen.

Analyse:	
Berechnet für $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:
Rh 22,18%	22,35%

Die Substanz war lederbraun und in Wasser schwer, aber vollkommen löslich. Mit Basen und Bariumchlorid trat erst nach einiger Zeit Fällung von  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  bzw.  $\text{BaSO}_4$  ein; ein Verlust von mehr als 6 Mol Wasser bedingt demnach eine Änderung des Aufbaues des Komplexes.

### 4. $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{OH}_2\text{O}$ .

(Alaun.)

Da sich der Alaun nicht völlig entwässern ließ, ohne daß Zersetzung eintrat, mußten wir für die Darstellung des wasserfreien



Alauns einen anderen Weg einschlagen. Wir erhitzen 4 g Alaun mit 5 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und dampften die entstandene dunkelrote Lösung fast bis zur Trockne ein. Es entstand ein feinkörniges, rosafarbenes Pulver, das mehrfach mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen wurde.

Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

Berechnet für CsRh(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :		Gefunden:	
Rh	24,05%	25,02%	24,42%
SO <sub>4</sub>	44,91%	43,95%	45,05%
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42,27%	41,74%	—

Die Verbindung ist sehr schwer löslich.

### 5. CsRh(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O.

(Cäsiumsalz der Rhodiumschwefelsäure.)

Diese Verbindung erhielten wir durch Eindampfen einer wäßrigen Alaunlösung auf dem Wasserbad. Der rotbraune Rückstand wurde zerrieben; es entstand ein dunkelgelbes Pulver, das wie das rote Rhodiumsulfat hygroskopisch und von glasigem Aussehen war.

Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

Berechnet für CsRh(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O:		Gefunden:	
Rh	20,58%	20,54%	20,72%
H <sub>2</sub> O	14,52%	13,69%	—

Aus der frisch bereiteten verdünnten Lösung dieser Verbindung erhielten wir mit Ba<sup>++</sup> in der Kälte keinen Niederschlag; erst nach einiger Zeit, beim Erwärmen sofort, trat Trübung ein. Aus einer konzentrierten Lösung fällte Bariumchlorid einen gelben, flockigen Niederschlag, der in Säuren schwer löslich war.

Der Abbau der Verbindung zeigte ebenso wie das sonstige Verhalten des Stoffes eine rein zeolithische Bindung des Wassers an. Die

Einwage betrug 0,5210 g CsRh(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, enthielt bei 14,42% also 0,0751 g H<sub>2</sub>O. Demnach entspricht 1 Mol Wasser 0,0188 g H<sub>2</sub>O und eine Absaugung 0,39 Mol H<sub>2</sub>O. Das Ergebnis des Abbaues zeigt Tabelle 6 und Fig. 3.

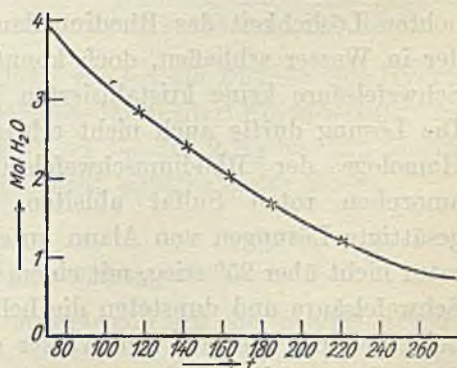


Fig. 3. CsRh(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · x H<sub>2</sub>O.

Tabelle 6.

Nr. der Absaugungen	Temperatur in Graden	Druck in mm	Mole H <sub>2</sub> O im Bodenkörper
0	24	3	4,0
1	81	7	3,6
2	105	8	3,2
3	119	7	2,8
4	143	7	2,4
5	165	8	2,0
6	185	7	1,6
7	222	7	1,2
8	281	7	0,8

6. CsRh(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O.

(Cäsiumsalz der Rhodiumschwefelsäure.)

Zur Darstellung dieses Stoffes, dessen Dichte für uns von Wert war, erhitzen wir das 4 Mol Wasser enthaltende Salz im Tensidiometer auf 165° und hielten den Druck hierbei unter 8 mm.

Die Analyse des Bodenkörpers nach dem Abbau ergab folgende Werte:

Berechnet für CsRh(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O:	Gefunden:
Rh 22,18%	22,65%

7. Rh<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 16 H<sub>2</sub>O.

(Rhodiumschwefelsäure.)

Die Existenz einer solchen Verbindung ließ sich aus der erhöhten Löslichkeit des Rhodiumalauns in Schwefelsäure gegenüber der in Wasser schließen, doch konnten aus den Lösungen in konz. Schwefelsäure keine kristallisierten Verbindungen erhalten werden. Die Lösung durfte auch nicht erhitzt werden, sollten nicht höhere Homologe der Rhodiumschwefelsäure entstehen, die sich vom amorphen roten Sulfat ableiten. Deshalb versetzten wir kaltgesättigte Lösungen von Alaun unter Kühlung, so daß die Temperatur nicht über 25° stieg, mit einem Drittel ihres Volumens an konz. Schwefelsäure und dunsteten die hellgelben Lösungen ein. Da hierbei erhebliche Mengen von Wasser entfernt werden mußten, bevor Kristalle erschienen, wandten wir gesättigte Alaunlösungen mit einem geringen Bodenkörper an, der sich dann bei Zugabe der Schwefelsäure allmählich löste. Wir konnten dann nach 3—4 Tagen in den im Vakuum über konz. Schwefelsäure eingedunsteten Lösungen die ersten langen Nadeln der gewünschten Verbindung beobachten, doch dauerte es Wochen, bis größere Mengen davon auskristallisiert



waren. Diese wurden dann rasch abfiltriert, zweimal mit kalter konz. Schwefelsäure zur Entfernung der Mutterlauge, und danach mit Alkohol gewaschen und sogleich im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet. Wir erhielten ein gelbes, nadelförmiges Pulver, das, wie die Verbrennung ergab, keinen Alkohol enthielt. Die Analyse lieferte folgende Daten:

Berechnet für $Rh_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 16H_2O$ :	Gefunden:
Rh 23,39%	23,57%, 22,10%
$H_2O$ 32,76%	33,10%, 32,94%
$SO_4$ 43,67%	44,68%, 44,18%

### 8. Dichtebestimmungen der Hydrate.

Als Pyknometerflüssigkeit wurde Xylol angewendet,  $d_4^{20} = 0,862$  (8). Alle Substanzen wurden in griesförmigem Zustande untersucht, weil z. B. das 12-Hydrat in grobkristalliner Form niedrigere Werte lieferte, wenn auch die Differenz ohne prinzipiellen Einfluß auf das Gesamtergebnis ist. Der Auftrieb in Luft wurde berücksichtigt.

Es wurden die folgenden Mittelwerte aus je drei gleichwertigen Bestimmungen erhalten:

$CsRh(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ $CsRh(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ $CsRh(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ $CsRh(SO_4)_2 \cdot 0H_2O$	Alaun	$\left\{ \begin{array}{l} \text{grobkristallin:} \\ \text{gepulvert:} \end{array} \right.$	$d_4^{20}$ : 2,21 (9)
			$d_4^{20}$ : 2,23 (8)
			„ $d_4^{20}$ : 2,72 (0)
			„ $d_4^{20}$ : 3,07 (8)
			„ $d_4^{20}$ : 3,2 (9)

$CsRh(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$  (Cäsiumsalz der Rhodiumschwefelsäure)  $d_4^{20}$ : 3,4 (1)

Wie beim Kalium-chromalaun steigen die Dichten der Hydrate des Cäsium-rhodiumalauns mit fortschreitender Entwässerung kontinuierlich an (vgl. Fig. 1). Der Wert für das 2-Hydrat des Cäsiumsalzes der Rhodiumschwefelsäure liegt außerhalb der Reihe.

### 9. Berechnung der Bildungswärmen.

Die Berechnung der Bildungswärmen auf die übliche Art und Weise<sup>1)</sup> ergab folgende Werte:

$CsRh(SO_4)_2$ (fest) + $H_2O$ (Dampf)	=	$CsRh(SO_4)_2 \cdot H_2O$ + 22000 cal
$CsRh(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (fest) + $H_2O$ (Dampf)	=	$CsRh(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ + 19000 „
$CsRh(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (fest) + $4H_2O$ (Dampf)	=	$CsRh(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ + 71000 „
$CsRh(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (fest) + $6H_2O$ (Dampf)	=	$CsRh(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ + 85000 „
<hr/>		
Gesamtbildungswärme $CsRh(SO_4)_2$ (fest) + $12H_2O$ (Dampf)	=	197000 cal

<sup>1)</sup> KRAUSS, FRICKE und QUERENGÄSSER, l. c.

### Zusammenfassung.

1. Der Cäsium-rhodiumalaun wird rein dargestellt und untersucht. Es ergibt sich, daß ein 12-, 6-, 2- und 0-Hydrat existiert und die Dichten der Hydrate mit fortschreitender Entwässerung kontinuierlich ansteigen. Der Alaun gehört also zum Typus B.

2. Das amorphe Cäsiumsalz der Rhodiumschwefelsäure,  $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot x(4)\text{H}_2\text{O}$  wird dargestellt und beschrieben, ebenso eine kristallisierte Säure  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ .

3. Die Kantenlänge des Elementarwürfels des Cäsium-rhodiumalauns wurde zu 12,30 Å bestimmt und die bisher für die Alaune bekannt gewordenen Werte mit diesem verglichen und diskutiert.

*Braunschweig, Chemisches Institut der Technischen Hochschule, April 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juni 1929.

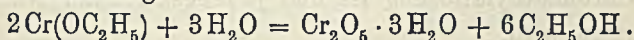


## Chromioxydhydrate ohne elektrolytartige Beimengungen.

Von P. A. THIESSEN und B. KANDELAKY.

Um in Metalloxydhydraten das Auftreten elektrolytartiger Beimengungen zu vermeiden, die ohne Veränderung der ursprünglich entstehenden Körper schwer oder überhaupt nicht entfernt werden können, geht man zweckmäßig von geeigneten metallorganischen Verbindungen aus, die durch Wasser bereits in der Kälte zersetzt werden. So ließen sich z. B. aus Aluminiumtriäthyl elektrolytfreie Hydrogele von Aluminiumorthohydroxyd darstellen<sup>1)</sup> und aus absolut alkoholischen Lösungen von kristallisiertem Ferriäthylat<sup>2)</sup> Ferrioxxydhydrate von definierter Zusammensetzung.<sup>3)</sup>

Zur Gewinnung elektrolytfreier Chromioxydhydrate wurde unter Verwendung der bei den oben genannten Systemen gewonnenen Erfahrungen zunächst ein definiertes Chromiäthylat dargestellt.<sup>4)</sup> Dieses wird in absolut alkoholischer Lösung durch Wasser leicht zersetzt und ergibt dabei Chromioxydhydrate<sup>5)</sup> und Alkohol, etwa gemäß der Gleichung:



Von Elektrolyten praktisch völlig reine Chromioxydhydrate kann man erhalten, ausgehend von der absolut alkoholischen Lösung des kristallisierten, Kristallalkohol enthaltenden Chromiäthylates  $[\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  oder des durch mehrfaches Auflösen und Abscheiden gereinigten, von Kristallalkohol freien Chromiäthylats  $[\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_3$ . Der Umweg über die Bodenkörper zur Darstellung einer reinen Lösung von Chrom-3-Äthylat läßt sich indes leicht vermeiden, wenn man äquivalente Mengen von Na-äthylat und  $\text{CrCl}_3$  (s. o.) aufeinander einwirken läßt. Der Na-Gehalt der Natriumäthylatlösung

<sup>1)</sup> THIESSEN u. THATER, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 417.

<sup>2)</sup> THIESSEN u. KOERNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 65.

<sup>3)</sup> THIESSEN u. KÖPPEN, noch nicht veröffentlichte Versuche.

<sup>4)</sup> THIESSEN u. KANDELAKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 285.

<sup>5)</sup> Die Aufklärung der genauen Zusammensetzung der entstehenden Chromioxydhydrate ist der Gegenstand einer besonderen, zurzeit laufenden Arbeit. Als wasserreichstes, bei Zimmertemperatur beständiges, Oxydhydrat definierter Zusammensetzung wurde dabei inzwischen der Körper  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  festgestellt.

wurde dabei analytisch festgestellt. Die Versuche zeigten, daß der NaCl-Gehalt der fertigen Lösung von Chromiäthylat im vorliegenden Falle praktisch zu vernachlässigen ist. Eine frisch bereitete 1,3%ige alkoholische Lösung von Chromiäthylat zeigte nach dreiwöchigem Stehen noch einen NaCl-Gehalt von 0,014%, oder auf das in Lösung vorhandene  $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  bezogen 1,07%. In einem Falle enthielt eine 1,5%ige Chromiäthylatlösung nach der gleichen Zeit noch 0,93% NaCl, bezogen auf das gelöste Chromiäthylat. Durch noch längeres Stehenlassen ließ sich der Gehalt an NaCl in der Lösung noch weiter herabsetzen.

Die Zersetzung der absolut alkoholischen Lösung von Chromiäthylat führt je nach den Versuchsbedingungen zu Hydrosolen oder zu gelartigen Niederschlägen mit feinen oder groben Teilchen.

Durch langsames Eintropfen einer stark verdünnten, absolut alkoholischen Lösung von Chromiäthylat in doppelt destilliertes Wasser bei Zimmertemperatur gelangt man zunächst zu Hydrosolen. Aus diesen fällt beim Überschreiten einer bestimmten Konzentration das entstandene Chromioxydhydrat als ein feinflockiger gelartiger Niederschlag aus. Grobteilige Bodenkörper von Chromioxydhydraten sind zu erhalten, wenn langsam Wasserdampf durch eine verdünnte absolut alkoholische Lösung von Chromiäthylat aufgenommen wird. Dabei werden die Teilchen um so gröber, je verdünnter die alkoholische Chromiäthylatlösung ist und je langsamer der Wasserdampf aufgenommen wird.

Die durch Eintropfen einer verdünnten, absolut alkoholischen Lösung von Chromiäthylat erhaltenen Hydrosole wurden zunächst durch Kochen von Alkohol und etwa gelöster Kohlensäure befreit. Ihre Konzentration an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  betrug durchschnittlich 0,015%.

Die nach der oben beschriebenen Methode hergestellten Sole sind polydispers. Im Ultramikroskop<sup>1)</sup> beobachtet man außer gut sichtbaren Teilchen noch einen Amikronenkegel. Aus der Ultrafiltration der Sole durch mit Goldsolen verschiedener Dispersitätsgrade<sup>2)</sup> geeichte Membran- und Ultrafeinfilter ergab sich, daß der mittlere Durchmesser der kleinsten Chromoxydmizellen unter  $3\ \mu$  liegt, während derjenige der größten 25—30  $\mu$  beträgt.

Durch fraktionierte Ultrafiltration lassen sich die ursprünglich polydispersen Hydrosole in Fraktionen zerlegen, innerhalb derer die Teilchen annähernd gleich groß sind.

<sup>1)</sup> Spaltultramikroskop mit Bogenlicht.

<sup>2)</sup> ZSIGMONDY u. THIESSEN, Kolloides Gold. Leipzig 1925.



Die durch Hydrolyse von Chromiäthylat dargestellten verdünnten Chromoxydsole sind sehr beständig und lassen sich ohne Veränderung monatelang aufbewahren. Mit zunehmender Konzentration an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nimmt ihre Beständigkeit rasch ab. Ein Sol mit 0,026%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  flockte schon nach 8—10 Stunden aus. Über dem ausgeflockten Gel verblieb ein Sol mit etwa 0,02%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Durch das Kochen und Entfernen des Alkohols nimmt die Stabilität der Sole etwas ab. Die Farbe der Sole ist graugrün. Sehr verdünnte Chromhydrosole sind fast gar nicht gefärbt.

Die Wanderung der Partikeln der neutralen Hydrosole im elektrischen Felde ist gut zu beobachten. Sie wandern zur Kathode, haben also positive Ladung. Der Wanderungssinn wurde festgestellt in einem Apparat, dessen Elektroden ständig mit doppelt destilliertem Wasser gespült wurden.<sup>1)</sup> Auch nach der Tropfenmethode<sup>2)</sup> wurde der Wanderungssinn festgestellt. Die Teilchen des kolloiden Chromoxydes sind außer in neutraler auch in saurer wäßriger Lösung positiv geladen. Sie behalten ihre positive Ladung auch noch in schwach alkalischer wäßriger Lösung bei. Bei einer OH-Ionenkonzentration von etwa 0,00025 n erfolgt indes schon die Umladung. Wir können aus der schwach positiven Ladung in neutraler Lösung auf einen basischen Charakter des Chromoxydes schließen.<sup>3)</sup>

Die Messung der Geschwindigkeit der Wanderung im elektrischen Felde wurde im U-Rohr mit dem COEHN'schen Apparat ausgeführt. Die Spannung betrug 220 Volt. Als überschichtender Elektrolyt wurde das Ultrafiltrat der untersuchten Sole benutzt. Für die Wanderungsgeschwindigkeit des neutralen Soles ergibt sich bei einem Potentialgefälle von einem Volt pro Zentimeter 1,64  $\mu$  pro Sekunde bei 15°. Die bisher beobachteten Wanderungsgeschwindigkeiten von Chromoxydsolen sind größer.<sup>4)</sup> Dies erklärt sich dort durch eine stärkere Aufladung der Mizellen. Denn infolge der dort angewandten Darstellungsmethoden sind elektrolytische Beimengungen nicht zu vermeiden. Diese sind nach Art und Menge in den Chromoxydhydrosolen, die durch Hydrolyse von Chromisalzen hergestellt werden, nicht oder nur zufällig reproduzierbar, und kaum vollständig entfernbar ohne eingreifende Änderung in die Natur der zunächst entstandenen Oxydhydrate.

<sup>1)</sup> Vgl. K. L. THATER: Inauguraldissertation Göttingen 1929.

<sup>2)</sup> ETTISCH u. DEUTSCH, Chem. Kalender 1928, S. 352.

<sup>3)</sup> Vgl. THIESSEN u. THATER, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 417.

<sup>4)</sup> WINTGEN u. LÖWENTHAL, Z. phys. Chem. 109 (1924), 378.



Es ist jedoch möglich, ausgehend von den Hydrosolen oder Hydrogelen der elektrolytfreien Chromoxydhydrate, durch Zuführen von Salzsäure oder Chromichlorid Hydrosole zu erhalten, die den nach den üblichen Verfahren dargestellten im Verhalten und auch in der Farbe völlig analog sind.<sup>1)</sup> Dabei hat man jedoch den Vorteil, daß man, ausgehend von den elektrolytfreien Hydrosolen oder Hydrogelen, die zugeführten Elektrolyte nach Art und Menge beliebig regulieren kann.

Auch durch Zufügung von Alkali (NaOH) läßt sich eine geringe Erhöhung der Stabilität erreichen, die durch ein Maximum geht, mit steigender Konzentration an Alkali.<sup>2)</sup>

Die Gele von reinen Chromoxydhydraten sind matt grau-grün gefärbt. Durch Salzsäure und Chromchlorid sind sie leicht peptisierbar. Die dabei entstehenden Hydrosole sind tiefgrün gefärbt.

#### Zusammenfassung.

1. Die Hydrolyse einer alkoholischen Lösung von Chromiäthylat liefert äußerst elektrolytarmer Hydrogele oder neutrale Hydrosole von Chromoxydhydrat mit reproduzierbaren Eigenschaften.

2. Die wesentlichen Eigenschaften der so gewonnenen reinsten, neutralen Chromoxydhydrosole sind (bei einer Konzentration von 0,015%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ):

- a) große Haltbarkeit bei Abwesenheit von Elektrolyten,
- b) an kolloide Edelmetalle erinnernde Elektrolytempfindlichkeit,
- c) schwach positive Ladung der Teilchen.

3. Das reine Chromoxydhydrat, das durch Zersetzung von  $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  entsteht, ist in wäßriger Zerteilung als Base anzusehen.

4. Durch Zusetzen von NaOH, HCl,  $\text{CrCl}_3$  lassen sich die reinen Chromoxydhydrosole bis zu einem gewissen Grade stabilisieren und bezüglich ihrer Eigenschaften variieren.

<sup>1)</sup> Einzelheiten vgl. bei B. KANDELAKY, Inauguraldissertation Göttingen 1929.

<sup>2)</sup> Vgl. B. KANDELAKY, l. c.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie, Juni 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1929.