©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Experimentelle Beiträge zur Frage der elektrolytischen Dissoziation

Von

Carl Drucker (Leipzig)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1928)

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

Als Bodenkörper wurden Benzoesäure, *o*-Nitrobenzoesäure, Oxanilsäure und Pikrinsäure, als Zusätze zum Lösungswasser Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Pikrinsäure verwendet. Bezüglich der Reinheitsprüfung sei erwähnt, daß die Leitfähigkeitsmessung der organischen Säuren die aus der Literatur bekannten Werte der Dissoziationskonstanten ergab, und daß das verwendete Wasser eine spezifische Leitfähigkeit von $1{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$ hatte und praktisch frei von Ammoniak war. Alle Versuche wurden bei 25° ausgeführt.

Löslichkeiten.

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

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

---

[1] Inauguraldissertation, Leipzig 1925. Ungedruckt.

[2] Mit diesem Namen habe ich seit langer Zeit dasselbe bezeichnet, was heute meist Aktivität des Wasserstoffions heißt.

I.

o-Nitrobenzoesäure in Salzsäure

C_1	C_2	
—	0·04325[3]	—
0·00545	0·04073	0·00661
0·01089	0·03970	—
0·02203	0·03555	—
0·04416	0·03287	0·01881
0·11098	0·02861	—

II.

o-Nitrobenzoesäure in Salpetersäure

C_1	C_2	
—	0·04325	—
0·00636	0·04127	0·00687
0·01436	0·03891	0·00905
0·02565	0·03587	0·01247
0·05174	0·03308	0·02150
0·0876	0·03372	0·0359

III.

o-Nitrobenzoesäure in Schwefelsäure

C_1	C_2	
—	0·04325	—
0·00598	0·04247	0·00636
0·01074	0·04100	0·00729
0·02277	0·03772	0·00969
0·03896	0·03528	0·01300
0·1088	0·02885	0·02733

IV.

Oxanilsäure in Salzsäure

C_1	C_2	
—	0·04990	—
0·002806	0·04854	0·00414
0·00608	0·04756	0·00477
0·01216	0·04608	0·00616
0·02460	0·04458	0·00909
0·04773	0·04360	0·01517

V.

Oxanilsäure in Salpetersäure

C_1	C_2	
—	0·04990	—
0·00636	0·04711	—
0·01437	0·04580	0·00696
0·01806	0·04458	0·00995
0·05174	0·04390	0·01647
0·08762	0·04353	0·02770

VI.

Oxanilsäure in Schwefelsäure

C_1	C_2	
—	0·04990	—
0·00577	0·04819	0·00477
0·01036	0·04575	0·00546
0·02197	0·04557	0·00741
0·03758	0·04494	0·01036
0·1049	0·04373	0·02296

VII.

Benzoesäure in Salzsäure

C_1	C_2	
—	0·02805	—
0·002837	0·02757	0·00340
0·00608	0·02709	0·00396
0·02460	0·02586	0·00948
0·04773	0·02536	0·01799

VIII.

Benzoesäure in Salpetersäure

C_1	C_2	
—	0·02805	—
0·00636	0·02709	0·00255
0·01437	0·02684	0·00567
0·02568	0·02635	0·00987
0·05174	0·02631	0·01933
0·08762	0·02625	0·03333

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

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

IX.

Benzoesäure in Schwefelsäure

C_1	C_2	
—	0·02805	—
0·00616	0·02755	0·002035
0·01060	0·02724	0·003428
0·02159	0·02689	0·006574
0·03815	0·02579	0·01050
0·1067	0·02558	0·02545

X.

Pikrinsäure in Salpetersäure

C_1	C_2	$\varkappa$
—	0·05327	0·01834
0·00635	0·05095	0·01926
0·01435	0·04756	0·02129
0·02564	0·04281	0·02418
0·05166	0·03493	0·03080
0·0872	0·02604	0·04113

XI.

Pikrinsäure in Salzsäure [4]

C_1	C_2	$\varkappa$
—	0·05327	0·01834
0·00720	0·0486	0·01930
0·01425	0·0457	0·02115
0·02664	0·0409	0·02423
0·04594	0·03596	0·03040
0·1159	0·02223	0·04599

XII.

Pikrinsäure in Schwefelsäure

C_1	C_2	
—	0·05327	0·01834
0·00577	0·05023	0·01867
0·01036	0·04854	0·01971
0·02197	0·04530	0·02076
0·03758	0·03934	0·02324
0·1022	0·02740	0·03430

XIII.

Oxanilsäure in Pikrinsäure

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

XIV.

o-Nitrobenzoesäure in Pikrinsäure

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

XV.

Benzoesäure in Pikrinsäure

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

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

XVI.

Nitronitrat in Salpetersäure

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

Elektromotorische Kräfte.

Gesättigte Lösungen der oben genannten Bodenkörper in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln wurden gegen die normale Kalomel-Chlorkaliumelektrode gemessen, u. zw. mit Zwischenschaltung von 3·5 normalem Chlorkalium (ε_1 Volt) und 1·75 normalem (ε_2 Volt). Soweit möglich, wurde mit strömendem Wasserstoff und blanken Iridiumelektroden gearbeitet — Schema A — bei Nitrobenzoesäure und Pikrinsäure mit Chinhydronelektroden (ungesättigt) und blankem Gold — Schema B.

$$\text{A)}\quad \overset{-}{\text{Ir}} \mid \underset{1\ \text{Atm.}}{\text{H}_2,\ \text{Lösung}} \mid \text{KCl} \mid \underset{c=1\cdot0}{\text{KCl}},\ \underset{\text{fest}}{\text{HgCl}} \mid \overset{+}{\text{Hg}}$$

$$\text{B)}\quad \underset{\text{blank}}{\overset{+}{\text{Au}}} \mid \text{Chinhydron, Lösung} \mid \text{KCl} \mid \underset{c=1\cdot0}{\text{KCl}},\ \underset{\text{fest}}{\text{HgCl}} \mid \overset{-}{\text{Hg}}.$$

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

A) Gasketten.

XVII.

Salzsäure

C	ε_1	ε_2
0·10150	0·3455	0·3480
0·07500	0·3562	0·3574
0·04595	0·3638	0·3653
0·02664	0·3771	0·3783
0·01426	0·3930	0·3932
0.00720	0·4042	0·4059

XVIII.

Schwefelsäure

C	ε_1	
0·02710	0·3709	0·3715
0·01012	0·3895	0·3896
0·00526	0·4048	0·4057
0·00275	0·4218	0·4230

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

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

XIX.

Oxanilsäure

C_1	ε_1	
0·04794	0·3998	0·4002
0·00959	0·4298	0·4307
0·00479	0·4430	0·4438
0·00120	0·4696	0·4708

XX.

Benzoesäure

C	ε_1	
0·02681	0·4512	0·4513
0·00536	0·4658	0·4652
0·00268	0·4787	0·4795
0·00067	0·4959	0·4973

XXI.

Oxanilsäure + Salzsäure

C	ε_1	
0·10361	0·3470	0·3490
0·06965	0·3598	0·3592
0·04526	0·3672	0·3692
0·02918	0·3754	0·3772
0·01508	0·3882	0·3882
0·00845	0·3952	0·3944

XXII.

Oxanilsäure + Salpetersäure

C	ε_1	ε_2
0·04790	0·3624	0·3640
0·02449	0·3799	0·3782
0·01327	0·3897	0·3889
0·00762	0·3957	0·3953

XXIII.

Oxanilsäure + Schwefelsäure

C	ε_1	
0·05420	0·3684	0·3692
0·02024	0·3850	0·3858
0·01051	0·3968	0·3972
0·00549	0·4030	0·4036

XXIV.

Benzoesäure + Salzsäure

C	ε_1	ε_2
0·10361	0·3452	0·3462
0·04526	0·3646	0·3640
0·02918	0·3759	0·3751
0·01508	0·3894	0·3888
0·00845	0·4004	0·3992

XXV.

Benzoesäure + Schwefelsäure

C	ε_1	
0·05420	0·3669	0·3672
0·02024	0·3846	0·3856
0·01051	0·3976	0·3987
0·00549	0·4103	0·4107

B. Chinhydronketten.

XXVI.

o-Nitrobenzoesäure[6]

C	ε_1	ε_2
0·0333	0·3008	0·2998
0·0167	0·2907	0·2899
0·0083	0·2782	0·2776
0·0067	0·2730	0·2726
0·0033	0·2600	0·2596

XXVII.

o-Nitrobenzoesäure + Salzsäure

C	ε_1	
0·1036	0·3412	0·3408
0·02918	0·3180	0·3180
0·01508	0·3099	0·3101

[6] Ohne Zusatz.

XXVIII.

o-Nitrobenzoesäure + Schwefelsäure

C	ε_1	ε_2
0·05420	0·3269	0·3269
0·02024	0·3121	0·3127
0·01051	0·3097	0·3101
0·00549	0·3065	0·3071

XXIX.

o-Nitrobenzoesäure + Salpetersäure

C	ε_1	ε_2
0·04790	0·3230	0·3230
0·02449	0·3136	0·3140
0·01327	0·3105	0·3111
0·00762	0·3053	0·3057

XXX.

Pikrinsäure

C	ε_1	ε_2
0·0500	0·3329	0·3238
0·0250	0·3071	0·3079
0·0125	0·2928	0·2932
0·0100	0·2880	0·2883
0·00500	0·2669	0·2672

XXXI.

Pikrinsäure + Salzsäure

C	ε_1	ε_2
0·1036	0·3493	0·3497
0·04526	0·3388	0·3388
0·02918	0·3360	0·3364
0·01508	0·3339	0·3339
0·00845	0·3269	0·3269

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

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

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

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

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

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$1)\quad k_1 = \frac{h \cdot c_1}{C_1 - c_1} \qquad 2)\quad k_2 = \frac{h \cdot c_2}{C_2 - c_2} \qquad 3)\quad h = c_1 + c_2$$

$$4)\quad 10^3 = h\,u + c_1\,v_1 + c_2\,v_2$$

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

Die Rechnung vereinfacht sich wesentlich durch den Umstand, daß für alle vier Säuren die Anionbeweglichkeiten v praktisch gleich sind. Setzt man $h + v = 372$, $k_1 = 0{\cdot}17$ für Pikrinsäure, $k_2 = 0{\cdot}000067$ für Benzoesäure, $0{\cdot}0067$ für Nitrobenzoesäure, $0{\cdot}012$ für Oxanilsäure, so findet man aus 3 und 4

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

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

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

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

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

[9] Z. physikal. Chem. *93*, 1919, S. 529.
[10] Zum Beispiel Z. physikal. Chem. *76*, 1911, S. 374.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b_Supp

Autor(en)/Author(s): Drucker Carl

Artikel/Article: Experimentelle Beiträge zur Frage der elektrolytischen Dissoziation. 62-68