

Tabelle 7.

Titer der  $KMnO_4$ -Lösung:Bei den Versuchen 1 bis 3 auf 0,5000 g Mohrsches Salz; 14,75 ccm  $KMnO_4$ , d. h.  $\frac{1}{67,86}$  mol. n.  
Bei den Versuchen 4 bis 8 auf 0,5000 g Mohrsches Salz; 14,87 ccm  $KMnO_4$ , d. h.  $\frac{1}{68,33}$  mol. n.

Versuchs- reihe	Konzentration in Gramm pro 100 ccm	Versuchs- dauer in Minuten	Verbrauch $KMnO_4$ in ccm	Korrektion in ccm $KMnO_4$	Korrigierter $KMnO_4$ - Verbrauch	Korrigiertes Silber aus Eisencoulo- meter	Silber im Silber- coulometer	Differenz	
								Gramm Silber	Silbercoulo- meter
1	30	50	108,80	0,26	108,54	1,0125	1,0125	0,0000	+ 0,00
2	40	25	55,90	0,23	55,67	0,5194	0,5194	0,0000	+ 0,00
3	10	60	48,05	0,23	47,82	0,4461	0,4450	+ 0,0005	+ 0,45
4	5	230	22,30	0,20	22,10	0,2045	0,2045	+ 0,0000	+ 0,00
5	15	30	43,15	0,23	42,92	0,3966	0,3960	+ 0,0006	+ 0,54
6	10	60	14,00	0,20 0,20	13,80 13,80	0,1278 0,1278	0,1276	+ 0,0002 + 0,0002	+ 0,18 + 0,18
7	(8) (4)	240	15,28	0,20 0,20	15,08 15,08	0,1393 0,1393	0,1390	+ 0,0003 + 0,0003	+ 0,27 + 0,27
8	40	10	39,10	0,23	38,97	0,3595	0,3590	+ 0,0005	+ 0,45
Mittel:								+ 0,0003	+ 0,23

proportionalen Unterschied ergeben. Immerhin schien es wünschenswert, den Kaliumpermanganattiter direkt mit Silber festzustellen. Zu diesem Zwecke habe ich eine bestimmte Menge feines Silberpulvers in Eisenaunlösung gebracht, die Lösung stark mit  $H_2SO_4$  angesäuert, gekocht und stehen lassen, bis das Silber vollständig aufgelöst war. Hierauf wurde die Lösung mit  $KMnO_4$  titriert. Bei diesen Versuchen hat sich gezeigt, dass gleich nach der ersten Färbung, welche mit den Ergebnissen bei der Titrierung der Kaliumpermanganatlösung mit Ferroammoniumsulfat fast vollständig zusammenfällt, diese Färbung wieder verschwindet. Die auf weitere Zusätze auftretende Färbung verschwindet abermals, bis man zu der aus der Tabelle ersichtlichen unscharfen Grenze gelangt.

Tabelle 8.

Ag	$KMnO_4$ erste Färbung	zweite unscharfe Färbung	Maass nach $Fe^{++}$
0,2000	21,70 ccm	22,2	21,66
0,1000	10,9 "	11,25	10,83
0,0610	6,62 "	7,1	6,617

Näheres über den Grund dieser Erscheinung kann ich vorläufig nicht angeben, die Versuche haben aber bestätigt, dass es zum Hervorrufen derselben nötig ist, die Lösung vorher zu erwärmen.

Hieraus folgt, dass die Titerstellung mit Mohrschem Salz bis  $\frac{1}{100}$  richtig ist und zur

Titration des Eisencoulometers benutzt werden kann.

Es ergibt sich aus allem diesem, dass diese letzte Form des Eisentitrationscoulometers sehr gut zu genauen Messungen, besonders zur Messung schwacher Ströme, anwendbar ist.

### III. Zusammenfassung.

1. Es wurde die Abhängigkeit der kathodischen Wasserstoffentwicklung (nach 2 Minuten) von der Stromstärke, Temperatur, von der Konzentration des Eisenaun u. s. w. untersucht.

2. Es wurde auf Grund dieser Versuche ein „Eisentitrationscoulometer“ konstruiert, welches die durchgegangene Elektrizitätsmenge aus einem Versuch mit einem mittleren Fehler von  $\pm 0,23$  Coul. zu messen gestattet.

In dem demnächst erscheinenden zweiten Teil werde ich die elektrolytische Oxydation und Reduktion von Eisensalzen als Diffusionserscheinung betrachten.

Am Schluss dieses Teiles sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Luther, für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig, den 24. Juni 1905.

Physikalisch-chemisches Institut.

(Eingegangen: 28. Juni.)

## GRUNDLAGEN EINER ALLGEMEINEN THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN LÖSUNGSTENSIONEN EINZELNER STOFFE GEGEN BELIEBIGE LÖSUNGSMITTEL.

Von C. Freidenhagen.

Es sei irgend ein elektrolytisches Lösungsmittel ( $KA$ ) gegeben, das aus den beiden einwertigen Stoffen  $K$  und  $A$  gebildet ist. Wenn

wir in einen Gasraum, in dem sich der gesättigte Dampf von ( $KA$ ) im Gleichgewicht mit seinen Spaltungsprodukten befindet, irgend

einen dritten Stoff  $E$  hineinbringen, so wird sich dieser mit den Spaltungsprodukten  $K$  und  $A$  ins Gleichgewicht setzen. Wir nehmen an, dass sich hierbei nur die einwertigen Verbindungen ( $EA$ ) und ( $EK$ ) bilden, so dass in dem Gasraum drei Reaktionen stattfinden, denen bei Gültigkeit der Gasgesetze und des Massenwirkungsgesetzes die folgenden Gleichungen entsprechen:

$$\begin{aligned} c(K) \cdot c(A) \cdot k_1 &= c(KA), \\ c(E) \cdot c(A) \cdot k_2 &= c(EA), \\ c(E) \cdot c(K) \cdot k_3 &= c(EK). \end{aligned}$$

Hierin bedeuten  $c(K)$ ,  $c(A)$  u. s. w. die Konzentrationen der betreffenden Stoffe und  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$  die Affinitätskonstanten der betreffenden Reaktionen.

Wenn in dem Dampf des reinen Lösungsmittels die Konzentrationen von  $K$  und  $A$  anfänglich einander gleich waren, so wird dies Verhältnis nicht gestört durch Stoffe, für die  $k_2 = k_3$ . Für  $k_2 > k_3$  wird jedoch die Konzentration von  $K$  und für  $k_2 < k_3$  die von  $A$  über ihren anfänglichen Wert steigen. Könnten wir den Gasraum durch eine halbdurchlässige Wand begrenzen, die die Eigenschaft hätte, dass sie die Spaltungsprodukte  $K$  und  $A$  hindurchlässt, sobald ihre Konzentrationen die anfängliche äquivalente Gleichgewichtskonzentration überschreiten, so würden wir mit Stoffen, für die  $k_2 > k_3$  aus dem Dampf des Lösungsmittels  $K$  und ebenso mit Stoffen, für die  $k_2 < k_3$ , die Komponente  $A$  entwickeln können.

Was wird nun geschehen, wenn wir den Stoff  $E$  nicht mit dem gesättigten Dampf, sondern mit dem flüssigen Lösungsmittel selbst in Berührung bringen? Und um sofort zu präzisieren, worauf es bei dieser Betrachtung ankommt, ist es möglich, dass ein Stoff  $E$  aus dem gesättigten Dampf die eine, aus dem flüssigen Lösungsmittel selbst aber die andere Komponente dieses Lösungsmittels in Freiheit setzt? Obwohl diese Frage sehr nahe liegt, so hat sie bisher doch kaum eine eingehende Erörterung, geschweige denn eine Beantwortung erfahren. Wenn wir uns auf das „chemische Gefühl“ verlassen könnten, so wäre eine eindeutige Antwort ohne weiteres gegeben, denn soweit der Verfasser bei den Fachgenossen herumgefragt hat, ging die Ansicht stets dahin, dass es bei einem rein binären Lösungsmittel gleichgültig sei, ob der Stoff  $E$  mit dem gasförmigen oder mit dem flüssigen Lösungsmittel reagiere, es müsse stets dieselbe Komponente entwickelt werden. Da wir nun das Verhalten der einzelnen Stoffe gegen ein flüssiges Lösungsmittel als eine Folge ihrer elektrolytischen Lösungstensionen gegen diese Lösungsmittel auffassen können, so würden wir hiernach einen Zusammenhang zwischen den Affinitätskonstanten  $k_2$  und  $k_3$  und den elektrolytischen Lösungstensionen zu erwarten haben.

Wir wollen nun sehen, was die Erfahrung zu dieser Frage sagt. Am besten untersucht ist das Verhalten der verschiedenen Stoffe gegen das Wasser, dessen binäre Spaltungsprodukte der Wasserstoff und die Hydroxylgruppe sind. Die Verwandtschaften der verschiedenen Stoffe zu diesen beiden Komponenten können wir nach dem chemischen Verhalten annähernd schätzen, und über die Grösse ihrer elektrolytischen Lösungstensionen gegen das flüssige Wasser liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Bei der Frage, welche Komponente des Lösungsmittels in Freiheit gesetzt wird, kommt nach obigen Darlegungen nicht die absolute Grösse der Affinitätskonstanten, sondern der Wert ihres Verhältnisses in Betracht. Nach der Grösse dieses Verhältnisses können wir nun die bekannteren Elemente in drei Gruppen ordnen, so dass in der ersten die Verwandtschaften zur Hydroxylgruppe grösser, in der zweiten ungefähr gleich und in der dritten kleiner sind als ihre Affinitäten zum Wasserstoff. Wir erhalten:

I.  $k_2 : k_3 > 1$ , elektronegativ:  
 $K, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Tl, Ni, Pb, Sn,$   
 $Cu, Ag, Hg.$

II.  $k_2 : k_3$  annähernd gleich 1, elektrisches Verhalten praktisch neutral:

$As, B, P, N, C.$

III.  $k_2 : k_3 < 1$ , elektropositiv:  
 $Te, Se, S, J, Br, Cl, F.$

Vergleicht man diese Anordnung der Elemente mit einer Anordnung nach ihrem elektrischen Verhalten gegen Wasser, so sieht man, dass alle Elemente der ersten Gruppe gegen Wasser elektronegativ sind und sich unter Wasserstoffentwicklung lösen, während die der dritten elektropositiv sind und unter Sauerstoffentwicklung in Lösung gehen. Die Elemente der zweiten Gruppe endlich sind sowohl chemisch wie elektrisch inaktiv gegen Wasser. In der ersten Gruppe sind zudem die Elemente um so elektronegativer, je grösser und in der dritten um so elektropositiver, je kleiner das Verhältnis von  $k_2$  und  $k_3$  ist. Eine Parallelität der Grösse des Verhältnisses von  $k_2$  und  $k_3$  mit dem elektrischen Verhalten ist somit für Wasser nicht nur der Richtung, sondern auch der Grösse nach vorhanden. In diesem Falle hat uns also das „chemische Gefühl“ durchaus richtig geleitet, und wir werden weiter unten sehen, dass dasselbe auch bei allen anderen Lösungsmitteln zutrifft, über die bisher ausreichende Untersuchungen vorliegen.

Da nach der heutigen Auffassung die Reaktionen in der Gasphase zwischen den gewöhnlichen ungeladenen, die in der Flüssigkeitsphase aber zwischen „elektrisch geladenen“ Atomen stattfinden, so ist ein solcher Zusammenhang theoretisch jedoch nicht besonders naheliegend, weil durch den Eintritt der Verbindungen der chemi-

schen Elemente mit den elektrischen Ladungen die Verhältnisse für jedes einzelne Element in einer vorläufig völlig unbekanntem, und wie wir wohl annehmen müssten, für jedes Element verschiedenen Weise geändert werden. Bei der Durcharbeitung dieser Frage ist dem Verfasser jedoch aufgefallen, dass man bisher kaum eine scharfe Definition des Begriffes der „elektrisch geladenen“ Ionen zu geben versucht hat, und es sind ihm Bedenken gekommen in Bezug auf die Berechtigung und die Zweckmässigkeit der heutigen Auffassung des Ionenzustandes als dem einer wirklichen Verbindung eines chemischen Atoms mit einer elektrischen Ladung.

Die Annahme der elektrisch geladenen Ionen ist gemacht worden zur Erklärung der bei elektrochemischen Vorgängen erfolgenden wechselseitigen Umsetzung chemischer und elektrischer Energie. Diesem Erklärungsversuch liegt die Annahme zu Grunde, dass die Elektrizität überall dort, wo elektrische Energie entsteht, an sich schon vorhanden ist, freilich in einer Form, für die wir bisher kein Reagenz kennen, und in der wir die reale Existenz der Elektrizität somit auch nicht nachweisen können. Die Annahme der „elektrisch geladenen“ Ionen ist also auf eine Hypothese begründet, welche die Erfahrungstatsache, dass elektrische Energie aus chemischer Energie entstehen kann, begreiflich machen soll.

Wenn man nun zu definieren versucht, was der Ausdruck „elektrisch geladen“ im Falle der Ionen bedeutet, so gerät man in Schwierigkeiten. Dass es nicht möglich ist, die Ionen wie elektrostatisch geladene Körper aufzufassen, darauf hat kürzlich noch Ostwald<sup>1)</sup> hingewiesen. Wenn man aber, wie es zuerst von Helmholtz gesehen ist, die Ionen als Verbindungen von chemischen Atomen mit Elektrizitätsatomen auffasst, so macht man Gebrauch von der Annahme einer dualistisch-atomistischen Struktur der Elektrizität, die doch zum mindesten in diesem Sinne rein hypothetischer Natur ist. Freilich würde das Faradaysche Gesetz durch diese Annahme eine sehr plausible Erklärung finden, und dieser Grund hat bekanntlich den Gedanken an eine dualistisch-atomistische Struktur der Elektrizität entstehen lassen. Es erscheint jedoch nicht statthaft, eine Erfahrungstatsache, wie sie das Faradaysche Gesetz darstellt, durch Hinzuahme einer, man kann wohl sagen, ad hoc gemachten Hypothese erklären zu wollen. Anders wäre es natürlich, wenn die dualistisch-atomistische Struktur der Elektrizität auf irgend einem unabhängigen Wege bewiesen wäre, doch ist ein solcher Beweis bisher nicht erbracht worden.

Soviel der Verfasser sieht, ist es daher nicht anders möglich, eine Definition dessen zu geben,

was man im Falle der Ionen unter dem Ausdruck „elektrisch geladen“ zu verstehen hat, als wenn man diesen Ausdruck durch das elektrochemische Verhalten der Ionen selbst definiert. Der Begriff der „elektrischen Ladungen“ der Ionen wird hierbei zu einer Abstraktion aus dem elektrochemischen Verhalten der Ionen, ohne irgend eine andere spezielle Bedeutung. Daher ist es natürlich nicht möglich, das elektrische Verhalten der Ionen durch Hinweis auf ihre „elektrischen Ladungen“ zu erklären.

Man überlege aber, was man erreicht hätte, wenn es nachgewiesen wäre, dass die Ionen wirklich „elektrisch geladen“ und Verbindungen chemischer Atome mit positiven oder negativen Elektrizitätsatomen seien. Man könnte alsdann das elektrische Verhalten der Ionen zwar mit Recht als eine Folge ihrer elektrischen Ladungen ansehen, aber die Frage nach der Ursache weshalb, und nach den Bedingungen, unter denen die Verbindungen der chemischen Atome mit den Elektrizitätsatomen zu stande kämen, bliebe nach wie vor unbeantwortet. Man wüsste also nach wie vor nichts über die Ursache der elektrolytischen Dissociation, d. h. man könnte nicht sagen, weshalb in einem Falle eine gewöhnliche, in einem anderen eine elektrolytische Dissociation vorliegt. Da nun aber ein Nachweis dieser Art bisher noch nicht erbracht ist, so können wir nur wiederholen, dass die Ausdrucksweise, dass sich die Spaltungsprodukte der Elektrolyte wie „elektrisch geladene“ verhalten, einzig und allein eine Abstraktion aus dem elektrochemischen, eben die Umsetzung beider Energiearten betreffenden Verhalten der Ionen darstellt, und dass sie daher nur als eine Beschreibung, in keiner Beziehung aber als eine Erklärung desselben anzusehen ist.

Die elektrochemischen Reaktionen sind vor gewöhnlichen chemischen Reaktionen erfahrungsgemäss dadurch ausgezeichnet, dass die reagierenden Komponenten bei ihnen stets in äquivalenten Mengen vorhanden sind. Während sich aus einem gewöhnlichen Reaktionsgemisch jede einzelne der beiden reagierenden Komponenten für sich entfernen lässt, ist dies bei elektrochemischen Reaktionen nicht möglich, sondern hier können die beiden Komponenten nur gleichzeitig und in äquivalenten Mengen aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Es liegt somit bei den elektrochemischen Reaktionen, wie wir uns ausdrücken können, eine gegenseitige binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte vor. Wenn wir nach der Ursache dieser Koppelung fragen, so sagt die Auffassung der „elektrisch geladenen“ Ionen, dass diese in den elektrischen Ladungen der Spaltungsprodukte zu suchen ist. Diese Antwort ist nun auch für den Fall der wirklichen Existenz „elektrisch geladener“ Ionen durchaus unge-

1) Ostwald, Naturphilosophie (Leipzig 1902), 238.

nügend, denn es ist a priori nicht einzusehen, warum geladene Spaltungsprodukte ihre Ladungen nicht beim geringsten Anlass abgeben, und warum sich die entgegengesetzten Ladungen beider Komponenten nicht ohne weiteres ausgleichen sollten. Erst die Kenntnis der Kräfte, welche den Ausgleich und die Abgabe der elektrischen Ladungen verhindern, kann daher auch für einen Anhänger der Theorie der „elektrisch geladenen“ Ionen eine Antwort bilden auf die Frage nach der Ursache der elektrolytischen Dissociation. Man spricht nun von Affinitäten der verschiedenen Elemente zur Elektrizität, aber dies ist wiederum nur eine Umschreibung, doch keine Erklärung der Tatsachen. Was wir unter einer solchen Affinität zu verstehen haben, lässt sich eben nur durch die elektrochemischen Verhältnisse selbst definieren, und natürlicherweise kann ein Begriff, zu dem wir nur auf Grund bestimmter Erfahrungstatsachen gelangen können, keine Erklärung dieser Erfahrungstatsachen selbst bilden.

Wir sehen somit, dass alle Vorstellungen, zu denen man bisher seine Zuflucht genommen hat, um die bei elektrochemischen Vorgängen erfolgende wechselseitige Umsetzung chemischer und elektrischer Energie zu erklären, in Wirklichkeit keine Erklärung, d. h. Zurückführungen auf andere Erfahrungstatsachen darstellen, sondern dass sie nur Umschreibungen der elektrochemischen Tatsachen selbst sind, die sich noch dazu auf rein hypothetische Annahmen stützen<sup>1)</sup>. Es fragt sich nun, ob es überhaupt möglich ist, die elektrochemischen Erfahrungstatsachen auf andere Erfahrungstatsachen zurückzuführen, oder ob wir diese nicht einfach als Fundamentalsachen hinzunehmen haben. Dem Verfasser erscheint die letztere Auffassung als die richtigere und auch die zweckmässigere, nicht nur deshalb, weil sie jede hypothetische Annahme vermeidet, sondern auch, weil sie, wie im folgenden gezeigt werden soll, mehr zu leisten vermag.

Wie schon erwähnt, sind die elektrochemischen Vorgänge von gewöhnlichen chemischen Vorgängen dadurch unterschieden, dass die letzteren ungeordnet, die ersteren aber geordnet verlaufen, wobei die Ordnung in einer binär-äquivalenten Koppelung besteht. Wie nun gewöhnliche untergeordnete chemische Vorgänge erfahrungsgemäss elektromagnetische Strahlen (Licht- und Wärmewellen) erzeugen können, so haben wir es als eine weitere Erfahrungstatsache anzusehen, dass sich die geordneten elektrochemischen Vorgänge bei geeigneter An-

ordnung (galvanisches Element) direkt als galvanische Elektrizität zu äussern vermögen<sup>1)</sup>.

Bei dieser Auffassung ist die galvanische Elektrizität nur eine Aeusserungsform der chemischen Energie geordneter binärer Vorgänge. Es folgt aus ihr daher ohne weiteres die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes, dass nämlich bei umkehrbaren elektrochemischen Vorgängen einem bestimmten chemischen Umsatz stets ein bestimmter Strom entspricht. Die so vielfach vermutete und besonders auch von Faraday<sup>2)</sup> vertretene Identität der chemischen und elektrischen Energie findet in dieser Auffassung ihren konsequenten Ausdruck. Da ein weiteres Eingehen auf diese Fragen jedoch zu weit führen würde, wollen wir zur Frage nach der Ursache der elektrolytischen Dissociation zurückkehren. Bei der dargelegten Auffassung vom Wesen der galvanischen Elektrizität handelt es sich also darum, die Kräfte zu finden, welche die binär-äquivalente Ordnung der chemischen Vorgänge herbeiführen<sup>3)</sup>. Folgende Betrachtung wird nun Aufschluss geben, wo diese Kräfte zu suchen sind.

Es sei irgend eine Lösung gegeben, die ausser den Komponenten  $K$  und  $A$  des Lösungsmittels nur noch einen dritten Stoff  $E$  enthalte. Die Lösung sei bei gewöhnlicher Temperatur elektrolytisch dissociiert, d. h. der Stoff  $E$  reagiere in dem Lösungsmittel, je nachdem er unter Entwicklung von  $K$  oder  $A$  in Lösung geht, praktisch genommen nur mit  $A$  oder nur mit  $K$ . Erwärmen wir diese Lösung genügend weit bis über ihren kritischen Punkt hinaus, so werden wir schliesslich zu einer Gasphase gelangen, in der praktisch nur noch eine gewöhnliche Dissociation vorliegt, in der sich also die beiden Verbindungen ( $EK$ ) und ( $EA$ ) nach Maassgabe der für eine Gasphase und der für die betreffenden Temperaturen gültigen Affinitätskonstanten bilden werden. Zwischen diesen beiden extremen Zuständen besteht nach den Arbeiten von Hagen-

1) Was die metallische Leitfähigkeit anbetrifft, so liefert die Annahme der elektrisch geladenen Ionen für diese bekanntlich keine Erklärung. Bei der vorstehend vertretenen Auffassung könnten wir etwa annehmen, dass die festen Metalle Gleichgewichtszustände ihrer verschiedenen Wertigkeitsstufen darstellen, die sich voneinander nur durch ihren verschiedenen Energieinhalt unterscheiden, und daher durch Aufnahme oder Abgabe von Energie ineinander übergehen können, und dass sich in geeigneter Ordnung erfolgende Umwandlungen dieser Wertigkeitsstufen direkt als galvanische Elektrizität zu äussern vermögen.

2) Vergl. von Helmholtz, Vorträge und Reden, Bd. II, 289, und Ostwald, die Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre, 550.

3) Von der Annahme der „elektrisch geladenen“ Ionen ausgehend, müsste man fragen, welche Kräfte die ungeladenen Spaltungsprodukte veranlassen, sich mit elektrischen Ladungen zu verbinden. Welcher Art solche Kräfte sein könnten, lässt sich bisher wohl kaum sagen.

1) Hiermit wird natürlich durchaus nicht geleugnet, dass die Annahme der „elektrisch geladenen“ Ionen in vielen Punkten eine sehr durchsichtige und anschauliche Darstellung der elektrochemischen Tatsachen gestattet, sondern es wird nur darauf hingewiesen, dass eine solche Darstellung trotz aller ihrer Vorzüge nicht als eine Erklärung dieser Tatsachen anzusehen ist.

bach<sup>1)</sup> und Eversheim<sup>2)</sup> ein kontinuierlicher Uebergang, so dass wir ohne jede sprunghafte Aenderung aus dem Zustand mit praktisch rein elektrolytischer Dissociation in einen solchen mit praktisch rein gewöhnlicher Dissociation gelangen können. Chemisch betrachtet, nimmt hierbei, während das Lösungsmittel seinen Zustand ändert und bei steigender Temperatur allmählich in den Gaszustand übergeht, die binär-äquivalente Koppelung von  $E$  mit einer der Komponenten des Lösungsmittels, und damit die elektrolytische Dissociation, mehr und mehr ab, bis bei genügend hoher Temperatur die Reaktionen schliesslich gerade so erfolgen, wie in einer idealen Gasphase. Die in der flüssigen Phase in genügender Entfernung von der kritischen Temperatur bestehende mehr oder weniger vollkommene Ordnung der binär-äquivalenten Koppelung hört also mit steigender Temperatur mehr und mehr auf, bis bei genügender Höhe oberhalb der kritischen Temperatur die chemischen Vorgänge praktisch völlig ungeordnet erfolgen. Nach dieser Betrachtung ist es naheliegend, die Ursache der binär-äquivalenten Koppelung in den zwischen den Molekülen des Lösungsmittels vorhandenen, mit abnehmender Temperatur stark anwachsenden molekularen Anziehungskräften zu vermuten, die den Flüssigkeitszustand bedingen, und auf deren Grösse wir aus den Verdampfungswärmen und Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten einen gewissen Rückschluss machen können. Diese Vermutung wird noch dadurch gestützt, dass alle Flüssigkeiten mit ausgezeichnetem elektrolytischen Lösungsvermögen ungewöhnlich grosse Verdampfungswärmen und Oberflächenspannungen besitzen<sup>3)</sup>. In welcher Weise diese Molekularkräfte die binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte herbeizuführen vermögen, hat der Verfasser an anderer Stelle dargelegt, auf die er hier nur verweisen kann<sup>4)</sup>.

Es ist an jener Stelle ausgeführt, dass die zunehmende Wirkung der Molekularkräfte sich auf die beiden Verbindungen  $EA$  und  $EK$  stets in der Weise äussern muss (Folgerung aus dem zweiten Hauptsatz), dass *ceteris paribus* stets die Löslichkeit der Verbindung mit der grösseren Affinitätskonstanten auf Kosten der mit der kleineren bevorzugt wird. In der Nähe des kritischen Punktes sind die Verteilungskonstanten beider Verbindungen einander angenähert gleich und nur wenig von 1 verschieden. Mit abnehmender Temperatur, d. i. mit zunehmenden Molekularkräften aber wächst ihre Verschiedenheit, wobei sich die Verteilungskonstanten beider

Verbindungen mit genügend grossen Molekularkräften Grenzwerten nähern, die durch das Verhältnis  $k_2 : k_3$ , bzw. durch den reziproken Wert dieses Verhältnisses gegeben sind. Für  $k_2 = k_3$  besitzen Säure und Basis eines Stoffes, das sind die Verbindungen  $EK$  und  $EA$  in dem Lösungsmittel  $KA$  gleiche Löslichkeiten, während für  $k_2 > k_3$  die Basis und für  $k_2 < k_3$  die Säure die bevorzugt lösliche Verbindung ist. Es folgt hieraus, dass einerseits nur Lösungsmittel mit grossen Molekularkräften ein erhebliches Lösungsvermögen besitzen können, und dass andererseits das Lösungsvermögen der Lösungsmittel mit grossen Molekularkräften nicht für beliebige, sondern nur für Verbindungen solcher Stoffe erheblich ist, die zu den Komponenten des Lösungsmittels merklich verschiedene Affinitäten besitzen.

Der für uns wesentliche Unterschied der Theorie der „elektrisch geladenen“ Ionen von der hier dargelegten Auffassung liegt nun darin, dass diese Theorie annimmt, dass beim Uebergang in die Flüssigkeitsphase besondere Molekülarten, die „elektrisch geladenen“ Ionen entstehen, während bei unserer Auffassung eine solche Verschiedenheit zwischen den Spaltungsprodukten beider Phasen nicht besteht. Wir können somit bei unserer Auffassung direkt von dem Verteilungssatze Gebrauch machen, wobei nur dem Umstande Rechnung getragen werden muss, dass ein Transport der Spaltungsprodukte aus oder in die Flüssigkeitsphase nur in der Weise möglich ist, dass die durch die Molekularkräfte bewirkte binär-äquivalente Koppelung nicht gestört wird. Die zu Anfang dieser Abhandlung hervorgehobene Parallelität zwischen dem Verhältnis von  $k_2$  und  $k_3$  und dem elektrischen Verhalten eines Elementes gegen ein bestimmtes Lösungsmittel wird somit bei unserer Auffassung, bei der die Bildung besonderer Molekülarten nicht notwendig ist, durchaus naheliegend und ohne weitere prinzipielle Schwierigkeit exakt formulierbar. Im folgenden sei nun noch dargelegt, dass die Erfahrung einen solchen Zusammenhang nicht nur für das Wasser, sondern auch für andere Lösungsmittel vorausgehen lässt.

Als anorganische Lösungsmittel, über die, wenn auch nicht direkt, so doch indirekt genügendes Material für unsere Betrachtungen vorliegt, kommen Ammoniak, Cyanwasserstoff, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff in Betracht. Messungen elektrolytischer Potentiale gegen diese Lösungsmittel liegen bisher nicht vor, doch können wir diese aus dem chemischen Verhalten der Elemente gegen die einzelnen Lösungsmittel und aus den Löslichkeiten ihrer Verbindungen schätzen, wobei wir von dem Nernst-Bodländer'schen Schlusse

1) Drudes Ann. 5, 276 (1901).

2) *ib.* 8, 539 (1902); 13, 492 (1904).

3) Brühl, Zeitschr. f. physik. Chemie 30, 1 (1899).

4) Drudes Ann. 17, 285 (1905).

Gebrauch machen, dass die Löslichkeiten der Verbindungen mit zunehmenden elektrolytischen Lösungstensionen der Komponenten anwachsen. Die Spaltungsprodukte des Ammoniaks sind die  $NH_2$ -Gruppe und der Wasserstoff. Das elektrische Verhalten der Elemente gegen Ammoniak wäre nach unserer Anschauung somit durch die Grösse des Verhältnisses  $k_2 : k_3$ , d. h. durch die Grösse des Verhältnisses der Affinitätskonstanten zur  $NH_2$ -Gruppe und zum Wasserstoff bestimmt. Für die Alkalimetalle ist dieses Verhältnis grösser als 1. Diese Elemente müssen sich daher in Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung lösen, wie es auch tatsächlich der Fall ist. Da der Wert dieses Verhältnisses aber sehr viel kleiner ist, wie der Wert des entsprechenden Verhältnisses bei Wasser als Lösungsmittel, so müssen die Alkalimetalle gegen Ammoniak sehr viel weniger elektronegativer sein, wie gegen Wasser. Die Erfahrung zeigt dementsprechend, dass die Alkalimetalle, während sie das Wasser sehr stürmisch zersetzen, aus Ammoniak nur sehr allmählich Wasserstoff entwickeln.

Nach den Untersuchungen von Franklin und Kraus<sup>1)</sup>, denen auch die vorstehenden Angaben entnommen sind, sind die Verbindungen der Halogene in Ammoniak durchweg schwerlöslich, woraus folgen würde, dass die Halogene gegen Ammoniak nur eine geringe elektrolytische Lösungstension besitzen, und dass sie im Sinne der hier dargelegten Auffassung, da ihre Affinitäten zum Wasserstoff ziemlich beträchtlich sind, auch zur  $NH_2$ -Gruppe schon immerhin merkliche Affinitäten besitzen müssten. Angaben über  $NH_2$ -Halogenverbindungen hat der Verfasser in der Literatur nicht finden können, doch kann man vielleicht aus der Existenz des Hydroxylamins auch auf die Möglichkeit dieser Verbindungen schliessen. Nach Angaben der gleichen Forscher sind im Ammoniak auch die Hydroxydverbindungen schwer löslich, was in Anbetracht der Existenz des Hydroxylamins mit unserer Anschauung übereinstimmt.

Die Spaltungsprodukte des Cyanwasserstoffes sind die Cyangruppe und der Wasserstoff. Das Verhältnis  $k_2 : k_3$  ist für die Metalle grösser als 1, doch erreicht der Wert dieses Verhältnisses nur weit geringere Beträge wie beim Wasser. Infolgedessen ist das Verhalten der Metalle gegen Cyanwasserstoff weniger elektronegativer wie gegen Wasser. Nach Angaben von Kahlenberg und Schlundt<sup>2)</sup> zersetzen Kalium und Natrium Cyanwasserstoff unter Wasserstoffentwicklung. Doch sind auch die Cyanverbindungen dieser Metalle, die also den Hydroxyden beim Wasser entsprechen, in Cyanwasserstoff nur relativ schwer löslich. Die Ver-

bindungen der Metalle der anderen Gruppen sind nach den vorliegenden Untersuchungen fast ausnahmslos schwer löslich. Was die Halogene anbetrifft, so haben die genannten Forscher das Verhalten des Chlorwasserstoffes im Cyanwasserstoff untersucht und gefunden, dass er löslich ist, und dass die Lösungen Säurecharakter haben, so dass sich unter anderem auch Zink in ihnen unter Wasserstoffentwicklung lösen kann. Da die Affinitäten der Halogene zum Cyan nur gering, die zum Wasserstoff aber recht erheblich sind, so ist auch hier Uebereinstimmung mit unserer Auffassung.

Die Spaltungsprodukte des Schwefeldioxyds, genaue Untersuchungen fehlen bisher, sind wahrscheinlich die  $OS$ -Gruppe und der Sauerstoff. Da nach dem chemischen Verhalten fast alle Elemente zu diesen Spaltungsprodukten keine sehr verschiedenen Affinitäten besitzen, so müssten nach unserer Anschauung die anorganischen Salze im allgemeinen schwer oder unlöslich im Schwefeldioxyd sein, was auch mit den Untersuchungen von Walden und Centnerszwer<sup>1)</sup> in Einklang steht.

Die soeben betrachteten Lösungsmittel besitzen alle grosse Molekularkräfte, die in den Werten der Verdampfungswärmen, Oberflächenspannungen, Dielektrizitätskonstanten<sup>2)</sup> u. s. w. zum Ausdruck kommen. Die anderen der vorhin aufgezählten Lösungsmittel  $H_2S$ ,  $H_3P$ ,  $HCl$ ,  $HBr$  und  $HJ$  besitzen nach den bisher vorliegenden Untersuchungen<sup>3)</sup> nur geringe Molekularkräfte. Sie sollten daher schon aus diesem Grunde kein erhebliches Lösungsvermögen besitzen, und eine Reihe von Untersuchungen verschiedener Forscher<sup>4)</sup> hat ergeben, dass in diesen Lösungsmitteln von den zahlreich untersuchten anorganischen Salzen kein einziges eine irgendwie erhebliche Löslichkeit besitzt. Die binären Spaltungsprodukte von  $H_2S$  sind Wasserstoff und die  $HS$ -Gruppe, die von  $H_3P$  Wasserstoff und die  $H_2P$ -Gruppe. Zu diesen Spaltungsprodukten besitzt wohl die Mehrzahl der Elemente keine erheblich verschiedenen Affinitäten. Die beiden Lösungsmittel würden somit nach unserer Auffassung auch dann kein erhebliches elektro-

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 513 (1902).

2) Den Zusammenhang zwischen den Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeiten und ihren Molekularkräften hat der Verfasser an der erwähnten anderen Stelle dargelegt. l. c., 332.

3) Die D. C. von flüssigem  $H_2S$  ist nach Eversheim (Drudes Ann. 13, 492 [1904]) bei  $+11^\circ$  gleich 5,83 und nach Mc. Intosh und B. D. Steele (Proc. Royal Soc. 73, 450 [1904]) haben alle fünf Lösungsmittel nur kleine Oberflächenspannungen und Associationsfaktoren.

4) Helbig und Fausti, Centralblatt 1904, I, 855; Antony und Magoi, ib. 1905, I, 1691; H. Archibald und Mc. Intosh, Proc. Royal Soc. 73, 455 (1904).

1) Amerik. chem. Journal 20, 820 und 24, 83.

2) Journ. of phys. Chem. 6, 447 (1902).

lytisches Lösungsvermögen besitzen, wenn sie grosse Molekularkräfte haben würden. Anders ist es bei den drei Halogenwasserstoffen  $HCl$ ,  $HBr$  und  $HJ$ . Zu den Spaltungsprodukten dieser Lösungsmittel besitzt die Mehrzahl der Elemente weitgehend verschiedene Affinitäten, und sie würden daher auch ein erhebliches elektrolytisches Lösungsvermögen aufweisen, wenn ihre Molekularkräfte erheblich grössere Werte besitzen würden. Da nun der Fluorwasserstoff eine grosse Verdampfungswärme besitzt, und für ihn ausserdem die Bedingung einer möglichst grossen Verschiedenheit der Affinitäten seiner Komponenten für die Mehrzahl der Elemente sehr weitgehend erfüllt ist, so müsste der Fluorwasserstoff nach unserer Auffassung ein grosses elektrolytisches Lösungsvermögen besitzen. Untersuchungen über dieses Lösungsmittel liegen jedoch bisher nicht vor.

Eine Theorie der elektrolytischen Lösungstensionen muss also einerseits auf die Molekularkräfte des Lösungsmittels und andererseits auf die Affinitäten der Elemente zu den Komponenten des Lösungsmittels Rücksicht nehmen. Einen Entwurf einer solchen Theorie, der auch in quantitativer Beziehung durchaus plausible Re-

sultate ergeben hat, hat der Verfasser an der erwähnten anderen Stelle durchgeführt. Hier sind nur die Momente hervorgehoben worden, die bei experimentellen Untersuchungen als Richtlinien dienen können, zumal irgend welche anderen Gesichtspunkte, ob ein gegebenes Element in einem gegebenen Lösungsmittel Ionen zu bilden vermag, bisher vollständig fehlen.

Wenn wir z. B. den Kohlenstoff in den Ionenzustand überführen wollten, so kämen hierzu einerseits, und dieser Punkt wird schon seit längerem beachtet, nur Lösungsmittel mit erheblichen Molekularkräften in Betracht, und andererseits wäre zugleich erforderlich, dass der Kohlenstoff zu den Komponenten des betreffenden Lösungsmittels weitgehend verschiedene Affinitäten besässe.

Zum Schluss möchte der Verfasser noch seinem Freunde, Herrn Dr. von Halban, Dank sagen für eine Reihe von Ratschlägen über die Darstellung dieser von den gewöhnlichen Anschauungen stark abweichenden Betrachtungen.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut, Juli 1905.

(Eingegangen: 7. Juli.)

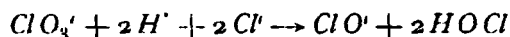
## ÜBER ELEKTROLYTISCHE CHLORATBILDUNG. BEMERKUNGEN ZU EINER MITTEILUNG DES HERRN H. SIRK.

Von F. Foerster und Erich Müller.

**H**err H. Sirk teilt im Heft 17 dieses Jahrganges der Zeitschr. f. Elektrochemie Versuche mit, welche die Beschleunigung der Einwirkung von Salzsäure auf Chlorsäure durch Platin erweisen. Er kommt auf Grund seiner Ergebnisse zu einer Folgerung für die elektrolytische Chloratbildung, die wir selbst schon seiner Zeit eingehend diskutierten und als nicht haltbar bezeichneten.

Herrn Sirks Gedankengang ist etwa der folgende:

Da die Reaktion

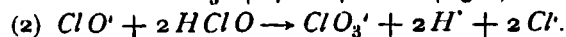
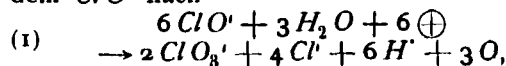


durch die Gegenwart von Platin beschleunigt wird, so wird es nach den allgemeinen Prinzipien auch die umgekehrte der Bildung von Chloration durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Hypochlorit.

Letzterer Umstand ist für die fast ausschliesslich mit Platinelektroden ausgeführte Chloralkalielektrolyse von Bedeutung, indem so ein neuer Gesichtspunkt zur Erklärung der bei diesem Vorgang eintretenden Chloratbildung gegeben wird.

Foerster und Müller behaupten, dass die bei der Elektrolyse der Alkalichloridlösungen

auf tretende Chloratbildung bewirkt werde aus dem  $ClO'$  nach



Der Hauptgrund, der die beiden Forscher veranlasste, auch dem Vorgang (1) eine grössere Bedeutung bei der Bildung von Chlorat bei der Alkalichloridelektrolyse beizumessen, war wohl der Umstand, dass es nach der für (2) ermittelten geringen Geschwindigkeit unwahrscheinlich ist, dass dieser Vorgang für die dauernde Umwandlung des vom Strome gelieferten Hypochlorits in Chlorat genügt hätte. Nunmehr ist durch den Nachweis einer Beschleunigung dieses Vorganges (2) durch Gegenwart von Platin eine Stütze für seine ausschliessliche Geltung während der Elektrolyse gewonnen. So weit der Gedankengang von Sirk.

Hierzu möchten wir bemerken, dass weder die Beobachtung der beschleunigten Umwandlung von unterchloriger Säure durch Platin in Chlorsäure, noch der Gesichtspunkt, diese zur Erklärung der elektrolytischen Chloratbildung heranzuziehen, neu ist. Was Sirk aus der nach seinen Versuchen durch Platin beschleunigten Reaktion: