

## Werk

**Titel:** Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

**Jahr:** 1903

**Kollektion:** Mathematica

**Digitalisiert:** Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

**Werk Id:** PPN360709532

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

**LOG Id:** LOG\_0485

**LOG Titel:** b) Ionengleichgewichte.

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

## Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

## Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen  
Georg-August-Universität Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen  
Germany  
Email: [gdz@sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

die Gültigkeit von (61) ist natürlich ebenso wie die Geradlinigkeit der Dampfdruckkurve daran gebunden, daß (56) auch noch auf konzentrierte Lösungen angewendet werden kann.

Über Assoziation s. Enzykl. V 10, Nr. 35, 37, 69.

### b) Ionungleichgewichte.

**13. Elektrolytische Dissoziationstheorie.** *Grothuss*<sup>94)</sup> meinte, die elektrolytische Leitung fände so statt, daß sich die Moleküle wie eine Kette aneinanderreihen und unter dem Einfluß der elektrischen Kraft ihre Bestandteile gegenseitig austauschen. Gegen diese Vorstellung sprach, daß schon die kleinsten elektrischen Kräfte reichen, um Stromdurchgang zu erzielen. *Clausius*<sup>95)</sup> nahm daher an, daß die den Strom leitenden Bestandteile, die Ionen, auch ohne Stromdurchgang zeitweise frei sein müßten, welche Hypothese *Williamson*<sup>96)</sup> zur Erklärung chemischer Vorgänge schon ausgesprochen hatte. Allerdings führte *Clausius* seine Annahme nur schüchtern durch, um den Einwänden der Chemiker auszuweichen, indem er meinte, daß nur ganz wenige Ionen für kurze Zeit frei zu sein brauchten. Einen großen Fortschritt brachte *Arrhenius*. Er hob hervor<sup>97)</sup>, daß die Leitfähigkeit mit der chemischen Aktivität parallel gehe, und schrieb beide der Betätigung von „aktiven“ Molekeln zu; und zwar sollten die einfachen Molekeln aktiv sein, während die nicht aktiven komplex sein sollten. Diese Anregung griff *Ostwald*<sup>98)</sup> auf und wies experimentell an zahlreichen Beispielen die geforderte Übereinstimmung von Leitfähigkeit und chemischer Aktivität nach. Inzwischen hatte *van t'Hoff*<sup>99)</sup> seine Lösungstheorie aufgestellt. Hierbei zeigte es sich, daß gerade bei Salzen und Säuren die berechneten Molekelzahlen hinter den beobachteten wesentlich zurückbleiben. Dem trug *van t'Hoff* rein formal durch Einführung eines Koeffizienten  $i$  Rechnung, der das Verhältnis der beobachteten zur berechneten Zahl darstellt. Fast gleichzeitig hatte *Planck*<sup>100)</sup> die gleichen Formeln abgeleitet und war auf denselben Umstand aufmerksam geworden. Er schrieb ihn, geleitet durch die analogen Verhält-

94) *Ch. J. D. v. Grothuss*, Ann. de chim. 58 (1806), p. 54, vorher 1805 zu Rom und 1806 zu Mitau erschienen.

95) *R. Clausius*, Pogg. Ann. 101 (1857), p. 338.

96) *A. Williamson*, Liebig's Ann. 77 (1851), p. 37.

97) *S. Arrhenius*, Bijh. till K. Sv. Vet. Ak. Handl. 8 (1884), Nr. 13 u. 14.

98) *W. Ostwald*, J. f. prakt. Ch. 30 (1884), p. 93, 225; 31 (1885), p. 433.

99) *J. H. van t'Hoff*, Kgl. Sv. Vet. Ak. Handl. 21 (1886), Nr. 17, siehe auch Ann. 294.

100) *M. Planck*, Wied. Ann. 32 (1887), p. 462; Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 577; 2 (1888), p. 405.

nisse bei Gasen, sofort einer Dissoziation zu, ohne aber auf die Art derselben näher einzugehen. Doch übte diese Ansicht keinen Einfluß auf die Meinungen der Chemiker aus. Da tat *Arrhenius*<sup>101)</sup> den entscheidenden Schritt, indem er die Spaltung der Moleküle in Ionen, welche für die Stromleitung und die chemische Aktivität verantwortlich sein sollten, annahm und die durch diese Spaltung erfolgte Vermehrung der Molekelzahlen aus *van t'Hoffs*  $i$  berechnete. Die Dissoziationshypothese fand anfangs den heftigsten Widerstand bei den Chemikern, der sich gleichzeitig auch gegen die *van t'Hoffschen* Anschauungen richtete.<sup>102)</sup>

**14. Verdünnungsgesetz und Löslichkeitsbeeinflussung.** a) *Allgemeines.* Wir schreiben den Ionen mit *Arrhenius* die gleiche Form des Potentials zu wie neutralen Molekülen. Zerfällt ein Molekül  $M$  in  $a_1$  positive und  $a_2$  negative Ionen, so gilt

$$(6'') \quad \mu_M^0 + RT \lg x_M = a_1(\mu_1^0 + RT \lg x_1) + a_2(\mu_2^0 + RT \lg x_2)$$

$$(61'') \quad \frac{x_1^{a_1} x_2^{a_2}}{x_M} = K.$$

Ferner ist

$$\frac{x_1}{a_1} = \frac{x_2}{a_2}.$$

Je größer die Verdünnung, desto mehr zerfällt nach (61'').

Den Bruchteil der zerfallenden Moleküle bezeichnet man als *Dissoziationsgrad*  $\alpha$

$$(64) \quad \alpha = \frac{\frac{x_1}{a_1}}{\frac{x_1}{a_1} + x_M} = \frac{\frac{x_2}{a_2}}{\frac{x_2}{a_2} + x_M}.$$

Nun bedeute  $v$  das Volumen der Lösung in Litern, welches 1 Mol des unzerfallen gedachten Elektrolyten enthält,  $n_0$  die entsprechende Molzahl des Lösungsmittels (Molekulargewicht  $M_0$ , Dichte  $s$ ). Dann ist bei genügender Verdünnung

$$n_0 M_0 = v s \cdot 1000$$

$$\frac{1}{n_0} = x_M + \frac{x_1}{a_1},$$

also

$$(64') \quad x_M + \frac{x_1}{a_1} = \frac{x_M}{1 - \alpha} = \frac{1}{v} \frac{M_0}{s} \cdot \frac{1}{1000}.$$

Wir setzen nun  $a_1 = a_2 = 1$ , d. h. wir nehmen an, daß der Zerfall

101) *S. Arrhenius*, 6. Circ. Brit. Ass. Com. f. El. May. 1887; Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 632.

102) Siehe die Literatur zu Nr. 29.

nur in je ein positives und negatives Ion stattfindet. Dann ergibt Einsetzen von (64), (64') in (61') (mit der Abkürzung  $K' = 1000 K \frac{s}{M_0}$ ) das *Ostwaldsche Verdünnungsgesetz*<sup>103)</sup>

$$(65) \quad \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = K'v.$$

Für kleine  $\alpha$  ist der Nenner nahe konstant, der Dissoziationsgrad also proportional  $\sqrt{v}$ , für große  $\alpha$  kann der Zähler durch 1 ersetzt werden, der unzerfallene Bruchteil wird umgekehrt proportional  $v$ .

Die Konzentration des unzersetzten Salzes hängt nur von dem *Produkt der Ionenkonzentrationen* ab; wird jene konstant gehalten (etwa durch Sättigung der Lösung über festem Salz), so muß auch dieses Produkt konstant bleiben (*Löslichkeitsprodukt*).

Bei Substanzen, die *in mehrere Ionen* zerfallen können, besonders also bei mehrbasischen Säuren und sauren Salzen, geht der Prozeß stufenweise vor sich; die Gleichgewichte der aufeinanderfolgenden Dissoziationsstufen sind unabhängig voneinander zu behandeln. Im allgemeinen ist bei schwach dissoziierten Stoffen die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe (also bei Säuren die für das zweite Wasserstoffion, bei sauren Salzen die für das Wasserstoffion) wesentlich kleiner als die der ersten Stufe, so daß man sie meist nicht direkt bestimmen kann; doch gelingt dies<sup>104)</sup>, indem man die Wasserstoffionkonzentration des sauren Salzes mißt, die sich nahe unabhängig von der Konzentration desselben ergibt. Häufig wird bei schwachen mehrbasischen Säuren die zweite Dissoziation merkbar, wenn die erste etwa 50% erreicht hat, was sich durch ein Steigen der Konstanten bei weiterer Verdünnung anzeigt. In homologen Reihen erniedrigen diejenigen Einflüsse die zweite Dissoziationskonstante, welche die erste erhöhen.

Die *Dissoziationswärme*, die bei der Dissoziation verbraucht wird, folgt aus

$$\frac{\partial \lg K}{\partial T} = \frac{\Delta Q}{RT^2}.$$

Sie ergibt sich<sup>105)</sup> für die meisten schwachen Elektrolyte als negativ (was einer Abnahme von  $\alpha$  mit steigendem  $T$  entspricht) und von der Größenordnung einiger hundert bis tausend kleiner Kalorien. Mit

103) W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, 1. Aufl. Leipzig 1887, 2, p. 723.

104) A. A. Noyes, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 495; W. A. Smith, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 144; R. Wegscheider, Wr. Monatsh. f. Ch. 23 (1902), p. 599; 26 (1905), p. 1235.

105) S. Arrhenius, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 96; 9 (1892), p. 339; H. Jahn, Z. f. ph. Ch. 16 (1895), p. 72; H. Euler, Z. f. ph. Ch. 21 (1896), p. 257; R. Schaller, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 497.

steigender Temperatur nimmt sie algebraisch stark ab, doch kommen auch Maxima und Minima vor. Eine zahlenmäßige Diskussion dieses Verlaufs fehlt noch vollständig.

Für *nicht gelöste* dissoziierende Substanzen<sup>106)</sup> (z. B. flüssiges Ammoniak oder geschmolzene Salze) gilt bei geringer Dissoziation als Spezialfall von (61'') die Gleichung

$$\frac{x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2}}{1 - x_1 - x_2} = K;$$

was bei höherer Dissoziation an deren Stelle tritt, läßt sich nicht sagen, auch fehlen die Mittel, in diesem Falle die Dissoziation zu bestimmen. Die Dissoziationswärme ist meist positiv.

b) *Gemische von Salzen ohne gemeinsames Ion*. Mischen wir zwei Lösungen verschiedener Salze, so stellen sich in der Lösung für jede mögliche Kombination Gleichgewichte ein. Ist die Lösung so verdünnt, daß keine merklichen Mengen undissoziierten Salzes vorhanden sind, also nur die Ionen, so ist es gleichgültig, in welcher paarweisen Kombination diese in der ursprünglichen Salzlösung vorhanden waren. Es tritt beim Mischen keine Wärmeentwicklung ein (Gesetz der Thermo-Neutralität)<sup>107)</sup>.

Ist die Konzentration einer Molekularart *A* fest vorgeschrieben (gesättigte Lösung), so ändert Hinzufügen *eines fremden Salzes* weder daran noch an den Ionenkonzentrationen etwas (bis auf den Aussalzeffekt, Nr. 36 d). Wohl aber steigt die *Gesamtmenge* des in Lösung befindlichen Salzes *A*, wenn sich neue wenig dissoziierende *Komplexe* bilden. Setzt man etwa zu einer über festem Bodenkörper gesättigten AgBr-Lösung Ammoniak, so löst sich festes AgBr auf, weil sich in der Lösung das komplexe Ion  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  bildet, das sehr wenig in  $\text{Ag}^+$  und  $\text{NH}_3$  dissoziiert ist. Erst bis sich so viel komplexes Ion gebildet hat, daß die durch die gesättigte AgBr-Lösung vorgeschriebene  $\text{Ag}^+$ -Konzentration auch mit dem Komplex im Gleichgewicht steht, ist wieder Gleichgewicht eingetreten.

Aus solchen Komplexen kann das Ion nur in der Form von Salzen ausgefällt werden, deren Löslichkeitsprodukt so klein ist, daß es durch die mit dem Komplex im Gleichgewicht stehende Konzentration des einfachen Ions überschritten wird (im obigen Beispiel wird  $\text{Ag}^+$  durch  $\text{J}^-$  ausgefällt, da das Löslichkeitsprodukt von  $\text{AgJ}$  bei merklichen  $\text{J}^-$ -Konzentrationen durch jene  $\text{Ag}^+$ -Konzentration überschritten wird, die mit  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  im Gleichgewicht ist).

106) F. Kohlrausch und A. Heydweiller, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 317; K. Frenzel, Z. f. El. 6 (1899), p. 477, 485.

107) W. Ostwald, Z. f. ph. Ch. 8 (1889), p. 588.

c) *Beeinflussung durch Salze mit gemeinsamem Ion, isohydrische Lösungen.*<sup>108)</sup> Wir sahen, daß die Dissoziationsverhältnisse eines Salzes  $AB$  durch das Ionenkonzentrationsprodukt  $C_A C_B$  bestimmt wird. Dieses kann auch verändert werden durch Zusatz eines anderen Salzes  $A'B$ , das dasselbe Ion  $B$  enthält. Denn für das Ionengleichgewicht kommt jetzt die *Gesamtmenge von B* in Betracht und da diese steigt, muß sich ein Teil von  $A$  mit  $B$  zu unzersetzttem  $AB$  vereinigen. *Durch Zusatz eines gleichionigen Salzes wird daher die Dissoziation zurückgedrängt*, und zwar desto mehr, je mehr von dem gemeinsamen Ion hinzukommt. So kann man den Dissoziationsgrad einer schwachen Säure dadurch herabsetzen, daß man ein weitgehend dissoziiertes Neutralsalz mit dem gleichen Anion zusetzt (*Abstumpfen* einer Säure). Durch Messung des Unterschiedes der übergeführten Salzmengen bei Stromdurchgang vor und nach der Mischung zweier Salze kann man, wenn auch ungenau, auf den Unterschied in der Änderung des Dissoziationsgrades schließen.<sup>109)</sup>

War vor dem Zusatz die Konzentration von  $AB$  so groß, daß die Lösung gesättigt war, hatte also  $C_A C_B$  den Wert des Löslichkeitsproduktes, so wird dieses *durch Zusatz von A'B überschritten* und es muß festes  $AB$  ausfallen.

Bei Fällungen werden diese desto vollständiger, je mehr Fällungsmittel zugesetzt wird.<sup>110)</sup> (Fällt man z. B.  $AgNO_3$  mit  $KCl$ , so bleibt desto weniger  $Ag$ -Ion in Lösung, je höher die Konzentration von  $Cl^-$  wird, abgesehen von Komplexbildung.)

*Arrhenius* hat untersucht<sup>111)</sup>, wann beim Mischen beliebiger Volumina  $v$  und  $V$  zweier Lösungen mit einem gemeinsamen Ion keine Änderung des Dissoziationsgrades auftritt (isohydrische Lösungen) Er findet, daß dies dann der Fall ist, wenn in beiden das gemeinsame Ion die gleiche Konzentration hat, denn dann bleibt, wenn

108) *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 9 (1892), p. 602; 27 (1898), p. 267; *A. A. Noyes* u. *D. Schwartz*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 279.

109) *A. Schrader*, Z. f. El. 3 (1897), p. 498; *K. Hopfgartner*, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 115; *H. Hoffmeister*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 345.

110) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 284; 5 (1890), p. 1; *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 372; *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 241; 9 (1893), p. 602; *C. Hoitsema*, Z. f. ph. Ch. 20 (1896), p. 272; *F. Barmwater*, Z. f. ph. Ch. 45 (1908), p. 557. Ausführliche Anwendungen bei *W. Ostwald*, Die wissenschaftl. Grundlagen der anal. Chemie, 6. Aufl., Dresden u. Leipzig 1917.

111) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 1, nach Messungen von *C. Bender*, Wied. Ann. 22 (1884), p. 179; 31 (1887), p. 872; *S. Arrhenius*, Wied. Ann. 30 (1887), p. 51; *H. Wolf*, Z. f. ph. Ch., 40 (1902), p. 222; *A. J. Wakemann*, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 159.

keine Umsetzung eintritt, beim Mischen diese Konzentration konstant, während die Konzentration des anderen Ions  $C_1$  und die des unzeretzten Salzes  $C_M$  die Werte  $\frac{C_1 v}{v + V}$ ,  $\frac{C_M v}{v + V}$  annehmen, so daß den Gleichgewichtsbedingungen weiter genügt wird. Entsprechendes gilt für die zweite Lösung.

Infolge der überwiegenden Ionenbeweglichkeit des  $H^+$  haben isohydrische Säuren nahe gleiche Leitfähigkeit  $\lambda$ .<sup>112)</sup> Die Isohydrie bleibt auch noch bei solchen Konzentrationen bestehen<sup>113)</sup>, bei welchen man eine Gültigkeit der Formeln nicht mehr erwarten kann. Abweichungen deuten auf chemische Reaktionen. (Solche sind auch dann zu vermuten, wenn geringere Gefrierpunktserniedrigungen auftreten, als erwartet werden.<sup>114)</sup>)

**15. Mitwirkung des Lösungsmittels. Hydrolyse.** Im Wasser besteht das Gleichgewicht (bei Konstantsetzung des Wasserpotentials)

$$(66) \quad C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = K_{H_2O} = 0,6 \cdot 10^{-14}.^{115)}$$

Bei einer Säurelösung in Wasser ist die  $H^+$  Konzentration durch die Säure gegeben und nimmt einen wesentlich größeren Wert an als in reinem Wasser.  $C_{OH^-}$  stellt sich dementsprechend kleiner ein, umgekehrt ist es bei Basen. Beim Neutralisieren von vollständig dissoziierten Basen und Säuren, die ein vollständig dissoziiertes Neutralisalz geben, ist der einzige Vorgang der (infolge der Kleinheit von  $K_{H_2O}$  praktisch vollständige) Zusammentritt von  $H^+$  und  $OH^-$  zu undissoziiertem  $H_2O$ , die freiwerdende Neutralisationswärme ist gleich der Dissoziationswärme  $Q_{H_2O}$  des Wassers, muß also bei allen Säuren und Basen, die obigen Bedingungen genügen, gleich sein. Sonst tritt noch die bei der Änderung des Dissoziationsgrades auftretende Wärmemenge hinzu.<sup>116)</sup> Ist z. B. nur die Base nicht ganz dissoziiert, so ist

$$Q = Q_{H_2O} - Q_B(1 - \alpha).$$

Es gibt nun Ionen, welche mit einem der Ionen des Lösungsmittels Verbindungen mit ähnlich kleiner oder noch geringerer Dis-

112) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 31 (1899), p. 197.

113) *R. Hofmann*, Z. f. ph. Ch. 45 (1903), p. 584; 51 (1905), p. 59.

114) *M. Le Blanc* u. *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 385.

115) *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 155; *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 805; *J. Wijs*, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 514; *F. Kohlrausch* u. *A. Heydweiller*, Wied. Ann. 53 (1894), p. 209; *A. Heydweiller*, Ann. d. Ph. 28 (1909), p. 503.

116) *S. z. B. S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 96; 9 (1892), p. 339.

soziationskonstante als der des Wassers bilden.<sup>117)</sup> Dann tritt die sogenannte *Hydrolyse* ein, das andere Ion des Wassers tritt im Überschuß auf, die Lösung reagiert nicht neutral. Es sei unter *S* das Säureanion, unter *B* das Kation verstanden. Dann gelten die Gleichgewichtsformeln

$$(67a) \quad C_{H^+} C_{S^-} = K' C_{SH}, \quad C_{OH^-} C_{B^+} = K'' C_{BOH}. \quad (67b)$$

Ist  $K'' < K_{H_2O} > K'$ , so ist in der Lösung wesentlich das unzersetzte Hydroxyd und die unzersetzte Säure nebeneinander vorhanden. Ist  $K' C_{BOH} < K_{H_2O} < K' C_{SH}$  (starke Säure, sehr schwache Base), so ist  $C_{H^+}$  groß, weil  $C_{OH^-}$  durch das Gleichgewicht (67 b) klein gehalten wird, während das Gleichgewicht (67 a) nur das (klein bleibende)  $C_{SH}$  bestimmt. Die Lösung reagiert dann sauer (z. B.  $BiCl_3 + 3H_2O = Bi(OH)_3 + 3H^+ + 3Cl^-$ ).

Wie Pfeiffer gezeigt hat, ändert auch die veränderte Auffassung Werners<sup>118)</sup> über den chemischen Vorgang bei der Hydrolyse (67) nicht.

Ganz Analoges tritt auch bei anderen Lösungsmitteln ein (Alkoholyse).<sup>119)</sup>

**16. Schwache und starke Elektrolyte.** a) *Schwache Elektrolyte.* Beim Vergleich mit der Erfahrung hat es sich herausgestellt, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen schwachen und starken Elektrolyten besteht. Erstere, d. h. solche, welche erst bei großen Verdünnungen merklich dissoziiert sind, gehorchen den theoretischen Formeln. Wenn man nach der Gleichung von Arrhenius und Ostwald bei verschiedenen Verdünnungen die Dissoziationskonstante berechnet, findet man sie tatsächlich gut konstant.<sup>120)</sup> Allerdings zeigen sich manchmal bei sehr großen Verdünnungen Abweichungen, sei es ein Ansteigen oder das Auftreten von Minimis oder Maximis. Doch kann

117) J. Walker, Z. f. ph. Ch. 32 (1900), p. 137; J. Shields, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 167; H. Lundén, J. chim. phys. 5 (1907), p. 145; J. Lundberg, Z. f. ph. Ch. 69 (1909), p. 442; A. A. Noyes, Y. Kato u. R. B. Sosman, Z. f. ph. Ch. 73 (1910), p. 1; Th. Madsen, Z. f. ph. Ch. 36 (1901), p. 290.

118) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, p. 232, 2. Aufl. Braunschweig 1913. P. Pfeiffer, Ber. d. D. chem. Ges. 40 IV (1907), p. 4036.

119) H. Goldschmidt, Z. f. El. 22 (1916), p. 11.

120) W. Ostwald, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 270; 3 (1889), p. 241, 369; H. G. Bethmann, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 385; R. Bader, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 289; P. Walden, Z. f. ph. Ch. 8 (1891), p. 433; 10 (1892), p. 563, 638; F. P. Ebersbach, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 609; G. Bredig, Z. f. ph. Ch. 13 (1894), p. 289; E. Franke, Z. f. ph. Ch. 16 (1895), p. 463; E. Bauer, Z. f. ph. Ch. 56 (1906), p. 215.



dies auf Unsicherheiten der Bestimmung zurückzuführen sein, da man von den gemessenen Werten auf unendliche Verdünnungen extrapolieren und die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels abziehen muß. Kleine Fehler hierbei fallen für die Rechnung stark ins Gewicht.<sup>121)</sup> Die aus der Leitfähigkeit bestimmten Dissoziationsgrade stimmen mit den nach den anderen Methoden (Nr. 21) gemessenen gut überein.<sup>122)</sup>

b) *Starke Elektrolyte.*<sup>123)</sup> Ganz anders liegt es bei starken Elektrolyten, die schon bei geringer Verdünnung weitgehend dissoziiert sind. Berechnet man hier die Dissoziationskonstante, so findet man stets eine sehr starke Abnahme derselben mit steigender Verdünnung.<sup>124)</sup> Auch stimmen die nach der Leitfähigkeitsmethode berechneten Dissoziationen meist ungefähr, aber durchaus nicht genau mit den aus den Gefrier- usw. Methoden berechneten.<sup>125)</sup> Endlich zeigt sich ein starker Einfluß von Neutralsalzen auf die Löslichkeit (s. Nr. 34, 36) und das Potential von Ketten.<sup>126)</sup> Auch findet sich eine Wirkung von Neutralsalzen in Fällen, wo sie nicht erwartet wird, z. B. bei Katalysen (Nr. 24).

Man hat versucht, den tatsächlichen Gang der Dissoziation durch eine Reihe von Interpolationsformeln darzustellen, von denen einige im folgenden zusammengestellt sind (die Indizes  $J$  und  $M$  weisen auf Ionen und Salzmoleküle hin, die Größen  $D$  und  $\rho$  sind Konstante,  $v$  bedeutet das in Nr. 14a definierte Volumen):

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\sqrt{v}} \quad (127),$$

$$K = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 v}, \quad K' = \frac{C_J^{\frac{3}{2}}}{C_M} \quad (128),$$

121) S. z. B. *R. Lorenz*, Z. f. anorg. Ch. 108 (1919), p. 81, 191.

122) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 632; *J. H. van t'Hoff* u. *L. Reich*, Z. f. ph. Ch. 3 (1889), p. 198; *H. C. Jones*, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 623; *R. Abegg*, Z. f. ph. Ch. 20 (1896), p. 207; *M. Wildermann*, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 337; *R. Wegscheider*, Wr. Monatsh. f. Ch. 23 (1902), p. 317.

123) Zusammenfassungen und Literatur: *K. Drucker*, Die Anomalie der starken Elektrolyte, Stuttgart 1905; *J. R. Partington*, J. Chem. Soc. 97 (1910), p. 1158; *A. Sachanow*, Z. f. El. 20 (1914), p. 529; *N. Dhar*, Z. f. El. 22 (1916), p. 245; s. ferner z. B. *A. A. Noyes* u. *W. D. Coolidge*, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 323; *W. Roth*, Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 228; *B. Schapire*, Z. f. ph. Ch. 49 (1904), p. 513.

124) Allerdings ist auch bei starken Elektrolyten manchmal gute Übereinstimmung behauptet worden; s. *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 3 (1889), p. 170, 241, 369.

125) *S. A. A. Noyes* u. *K. G. Falk*, J. Am. Chem. Soc. 34 (1912), p. 485.

126) *Z. B. G. Poma*, Z. f. ph. Ch. 87 (1914), p. 196; 88 (1914), p. 671.

127) *M. Rudolphi*, Z. f. ph. Ch. 17 (1895), p. 385.

128) *J. H. van t'Hoff*, Z. f. ph. Ch. 18 (1895), p. 300.

$$K = \frac{\alpha^n}{(1-\alpha)\sqrt{v}} \quad (129), \quad K = \frac{\alpha^n v}{1-\alpha} \quad 1,4 < n < 1,9 \quad (130),$$

$$K = \frac{\alpha^n}{1-\alpha} v^{1-n}, \quad K' = \frac{C_J^n}{C_M} \quad 1,36 < n < 1,55 \quad (131),$$

$$K = \frac{\alpha^2}{v + \alpha q} \quad (132), \quad K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} - D \left( \frac{\alpha}{v} \right)^m \quad (133)$$

Die ersten drei sind häufig benützt und stimmen in vielen Fällen besser als das *Ostwaldsche* Verdünnungsgesetz (65), reichen aber ebenfalls nicht immer aus.

Die beiden ersten hat man durch Annahme von Komplexbildung sei es der Ionen, sei es der unzersetzten Moleküle zu deuten versucht.

Andererseits hat man angenommen, daß sich die Dissoziation nicht aus den Leitfähigkeiten berechnen lasse oder daß die Ionen selbst eine dissoziierende Wirkung ausüben.<sup>134)</sup>

So hat *P. Walden*<sup>135)</sup> die Dielektrizitätskonstante schwach leitender Lösungen (gute Elektrolyte in schwach ionisierenden Medien) untersucht und eine starke Zunahme derselben mit der Konzentration gefunden, und zwar eine desto größere, je besser die Leitfähigkeit ist (daß leichter dissoziierbare Salze eine größere Dielektrizitätskonstante haben, ist leicht erklärlich, da diese ja den Widerstand des Moleküls gegen elektrische Deformation mißt). Diese Wirkung wird sowohl den neutralen Molekülen als auch den Ionen zugeschrieben. Infolge des großen Einflusses der Dielektrizitätskonstante der Umgebung auf die Dissoziation (Nr. 17) glaubt nun *Walden* dadurch die Abweichungen von (65) (und eventuell auch den Gang der Leitfähigkeit, Nr. 20) erklären zu können, daß mit steigender Konzentration die Dielektrizitätskonstante der Lösung und damit die Dissoziationskonstante zunimmt. Natürlich sollte auch die Dissoziationskonstante des Lösungsmittels selbst zunehmen.

Doch haben *Bain* und *Coleman*<sup>136)</sup> keine Zunahme des Ionisationsgrades von Wasser durch Salzzusatz feststellen können. Auch scheint es unwahrscheinlich, daß dieser Effekt bei wässrigen Lösungen viel

129) *F. Kohlrausch*, Berl. Ber. 1900, p. 1002; Z. f. El. 13 (1907), p. 333.

130) *L. Storch*, Z. f. ph. Ch. 19 (1896), p. 13.

131) *W. D. Bancroft*, Z. f. ph. Ch. 31 (1899), p. 188.

132) *J. Larmor*, Mem. Manch. Phil. Soc. 52 (1908), p. 33, 53.

133) *Ch. Kraus* u. *W. Bray*, J. Am. Chem. Soc. 35 (1913), p. 1315.

134) S. z. B. *Ch. Kraus*, Z. f. El. 20 (1914), p. 524; *A. Sachanow*, Z. f. El. 20 (1914), p. 529; s. auch *H. Euler*, Z. f. ph. Ch. 29 (1899), p. 603.

135) *P. Walden*, Bull. Ac. St. Pétersb. 6 (1912), p. 305, 1955.

136) *J. H. Mc Bain* u. *F. Coleman*, nach Nature 102 (1919), p. 432.

ausmachen kann, denn bei verdünnten Lösungen wird die Erhöhung der an und für sich hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers kaum genügend groß sein, um den Dissoziationsgrad merklich zu ändern.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte der experimentelle Beweis, daß bei immer weiter getriebener Verdünnung die Abweichungen vom *Ostwaldschen* Gesetz schließlich verschwinden: nach *Arrhenius* für kleinere Konzentrationen als  $2 \cdot 10^{-4}$  normal, nach *Washburn* und *Weiland* für  $2-7 \cdot 10^{-5}$  normale KCl-Lösungen, wobei  $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 0,02 v$ .<sup>137)</sup>

Man mußte also vermuten, daß bei Ionen die Gesetze verdünnter Lösungen als Grenzgesetze gelten, aber früher als bei neutralen Molekülen ihre Gültigkeit verlieren.

Bezüglich der Lösungen der üblichen Konzentrationen liegt ein Versuch von *Jahn* und *Nernst*<sup>87)</sup> vor, ihre früher genannten Formeln (60) anzuwenden.

Erfolg brachte erst die Berücksichtigung der *elektrischen Kräfte* zwischen den Ionen. Unter der Annahme, daß die Dichte der Ionen eines Vorzeichens durch die Anwesenheit anderer nicht beeinflußt wird, haben *Türin*, *Malmström* und *Kjellin*<sup>138)</sup> Ansätze gemacht, wobei sie so rechnen, daß sie in die mittlere potentielle Energie den mittleren Abstand einsetzen (was unrichtig ist, die richtige Art zu rechnen s. *Debye*<sup>139)</sup>). Es ergibt sich hierbei das Gesetz von *Walden* ( $\epsilon =$  Dielektrizitätskonstante)

$$(75) \quad \alpha = f(\epsilon \sqrt[3]{v}) \quad (\text{Nr. 17}).$$

Erst *Milner*<sup>140)</sup> führt die Rechnung konsequent durch unter Berücksichtigung des Umstandes, daß nach dem *Boltzmannschen*  $e^{-\frac{x}{kT}}$  Satz (Encykl. V 10, Nr. 46) entgegengesetzt geladene Ionen im Mittel einen kleineren Abstand haben als gleichgeladene. Er berechnet das gegenseitige, von den elektrostatischen Kräften herrührende Virial (Encykl. IV 1, Nr. 48; IV 2, Nr. 28; V 10, Nr. 18) der Ionen, das bei *Coulombschen* Kräften identisch ist mit der negativen potentiellen Energie  $U$  (d. h. der Arbeit, die nötig ist, um die Ionen in unend-

137) *S. Arrhenius*, Medd. K. Vet. Nobelinstitut 2 (1913), 42; *E. W. Washburn*, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918), p. 106, 122, 150; *H. J. Weiland*, ebenda 40 (1918), p. 131.

138) *Vl. v. Türin*, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 403; 36 (1901), p. 524; *R. Malmström*, Z. f. El. 11 (1905), p. 797; *E. Baur*, Z. f. El. 11 (1905), p. 936; 12 (1906), p. 725; *F. A. Kjellin*, Z. f. ph. Ch. 77 (1911), p. 192.

139) *P. Debye*, Phys. Z. 21 (1920), p. 178.

140) *S. R. Milner*, Phil. Mag. 23 (1912), p. 551; 25 (1913), p. 743.

liche Entfernung zu bringen) und daher aus der Boltzmannschen Funktion  $\chi$  durch Mittelung erhalten wird.

Milner findet hierfür bei gleichwertigen Ionen ( $N =$  Loschmidt'sche Zahl pro Mol,  $\epsilon =$  Dielektrizitätskonstante,  $e =$  Ionenladung)

$$(68) \quad \frac{U}{N} = \left(\frac{8\pi N}{3} C\right)^{\frac{1}{3}} \frac{e^2}{\epsilon} \Phi \left[ \left(\frac{8\pi}{3} N \frac{C e^6}{\epsilon^3 (kT)^3}\right)^{\frac{1}{3}} \right].$$

$\Phi$  läßt sich nur für kleine Argumentwerte geschlossen darstellen und wird dann

$$(69) \quad \sim \sqrt{\frac{\pi}{2 \epsilon k T}} e \left(\frac{8\pi N}{3} C\right)^{\frac{1}{6}} \cdot 140a)$$

Diese Energie gibt ein Zusatzpotential zu (57)

$$(70) \quad \Delta\mu = T \int_{\infty}^T \left(\frac{U}{T^2} dT\right)_v = RT \int_0^x dx \Phi(x),$$

was sich bei Konzentrationen von  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  normal durch

$$(71) \quad \Delta\mu = -1,62 \sqrt{\frac{C}{T}} \text{ cal.}$$

angenähert darstellen läßt.<sup>143)</sup> Aus  $\Delta\mu$  folgen dann (Nr. 33) alle anderen Eigenschaften der Lösung. Die Gefrierpunktserniedrigungen lassen sich ohne weitere Konstante gut darstellen.

Milner<sup>141)</sup> hat auch den Einfluß der elektrischen Kräfte auf die Beweglichkeit untersucht, ein Problem, das schon von P. Hertz<sup>189)</sup> behandelt wurde und Abnahme der Beweglichkeit mit steigender Konzentration ergeben hatte (Nr. 19).

Im Anschluß an diese Untersuchungen vertritt N. Bjerrum<sup>142)</sup> die Ansicht, daß die starken Elektrolyte vollständig dissoziiert sind. Der bisher angenommene Wert von  $\alpha < 1$  sei vorgetäuscht, und zwar bei Leitfähigkeitsmessungen (vgl. Nr. 18) durch den Effekt von Hertz, der einen (allerdings theoretisch noch nicht berechenbaren) „Leitfähigkeitskoeffizienten“  $f_A < 1$  ergebe.

Ebenso erklärt die Untersuchung von Milner folgende Abweichungen von dem Verhalten neutraler Moleküle: Bei den Potentialmessungen an Ketten das Auftreten eines „Aktivitätskoeffizienten“  $f_a$ ,

$$(72) \quad RT \lg f_a = \Delta\mu,$$

140a) Bei Milner steht  $\sqrt{\frac{2}{3}\pi}$ , doch sind seine Zahlen mit obiger Formel gerechnet.

141) S. R. Milner, Phil. Mag. 35 (1918), p. 214, 352.

142) N. Bjerrum, Z. f. El. 24 (1918), p. 321; Z. f. anorg. Ch. 109 (1920), p. 275. Dies hat Sutherland (Anm. 188) schon früher für alle Elektrolyte behauptet.

bei den Gefrierpunkts- usw. Messungen das Auftreten eines „osmotischen“ Koeffizienten  $f_o$ , definiert durch das Lösungsmittelpotential (vgl. (56))

$$(73) \quad \mu^0 + RT f_o \lg(1 - x),$$

der mit  $f_a$  durch

$$(74) \quad f_o + x \frac{\partial f_o}{\partial x} = 1 + x \frac{\partial \lg f_a}{\partial x}$$

nach (72) und (10') verknüpft ist.

Auch die „*Neutralsalzwirkung*“ (vgl. Nr. 36) läßt sich entsprechend aufklären.

*J. C. Ghosh*<sup>143)</sup> rechnet weniger korrekt als *Milner*. Er betrachtet die Lösung als ein Ionengitter, wie es der entsprechende Salzkristall ist. Für die Leitfähigkeit kommen nur die Ionen in Betracht, deren kinetische Energie größer als die potentielle Gitterenergie  $U$  ist, so daß sie sich aus dem Gitter losreißen können (tatsächlich fehlt da wohl ein Zahlenfaktor). Aus der potentiellen Energie des Gitters folgt

wieder das Zusatzpotential  $\Delta\mu = T \int_{\infty}^x \frac{U}{T^2} dT$ . Beim NaCl-Typus wird

$$U = \frac{Ne^2}{2s} \sqrt{2CN} \text{ gesetzt, also } \Delta\mu = -U.$$

Die Leitfähigkeit ergibt sich durch Multiplikation des Wertes, der ohne elektrostatische Kräfte auftreten würde, mit  $e^{-\frac{U}{RT}}$ .

**17. Einfluß des Lösungsmittels auf die Dissoziation.** Es war schon früh aufgefallen, daß gerade das Wasser, das ja noch in mancher anderen Beziehung eine Sonderstellung einnimmt, so stark ionisierend wirkt, aber bald zeigten sich auch andere Flüssigkeiten wirksam. *Dutoit* und *Aston*<sup>143a)</sup> meinten, daß das Lösungsmittel, um eine starke ionisierende Wirkung auszuüben, stark assoziiert sein müßte. *Brühl*<sup>144)</sup> führte diese Wirkung auf das Vorhandensein ungesättigter Valenzen (besonders von Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff) im Molekül des Lösungsmittels zurück. *Thomson* und *Nernst*<sup>145)</sup> wiesen darauf hin, daß eine große *Dielektrizitätskonstante*  $\epsilon$  günstig wirken müßte, da sie die Kraft zwischen den getrennten Ionen auf den Bruchteil  $\frac{1}{\epsilon}$

143) *J. C. Ghosh*, J. Chem. Soc. 113 (1918), p. 449, 627, 707.

143a) *P. Dutoit* u. *E. Aston*, Paris C. R. 125 (1897), p. 240; *P. Dutoit* u. *L. Friderich*, Bull. Soc. Chim. Paris (3) 19 (1898), p. 321.

144) *J. W. Brühl*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 319; 30 (1899), p. 3.

145) *J. J. Thomson*, Phil. Mag. (5) 36 (1893), p. 320; *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 13 (1894), p. 531.

herabsetzt. *Brillouin*<sup>146)</sup> hat diese Wirkung sehr ausführlich diskutiert, indem er annahm, daß das Ion in einer kugelförmigen Höhlung innerhalb des kontinuierlichen Lösungsmittels sitze. Er zeigte, daß dann ohne thermische Agitation ein Zerfall nicht möglich sei (da auch die größte Dielektrizitätskonstante die Dissoziationswärme nicht negativ machen kann), daß aber bei Vorhandensein derselben der Zerfall *wesentlich erleichtert* wird und zwar desto mehr, je näher die Ladung an der Wand der Höhlung sitzt. *Walden*<sup>147)</sup> hat nun systematisch einen Elektrolyt, das Tetraäthylammoniumjodid  $(C_2H_5)_4NJ$  (und einige andere) in zahlreichen organischen Lösungsmitteln untersucht und die *Thomson-Nernstsche* Regel durchaus bestätigt gefunden, während die beiden anderen oben erwähnten Voraussetzungen nicht eintrafen (übrigens ist es sehr leicht möglich, daß Assoziation, ungesättigte Valenzen und große Dielektrizitätskonstante häufig parallel gehen).

*Walden* zeigt außerdem, daß für diejenigen Verdünnungen in verschiedenen Lösungsmitteln, bei welchen die aus der Leitfähigkeit gefundenen Dissoziationsgrade gleich sind, folgende Formel gilt:

$$(75) \quad \varepsilon \sqrt[3]{v} = \text{konst.},$$

so daß man, wenn die Abhängigkeit der Dissoziation von dem die Verdünnung messenden Volumen  $v$  (Nr. 14 a) in einem Lösungsmittel bekannt ist, diese Abhängigkeit für jedes andere berechnen kann.

Außer den von *Walden* untersuchten organischen Lösungsmitteln sind auch zahlreiche anorganische untersucht worden, so flüssiges Ammoniak<sup>148)</sup>, flüssiges  $SO_2$ <sup>149)</sup>. Hier liegen manchmal komplizierte Verhältnisse vor, die wohl auf chemische Reaktionen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel zurückzuführen sind.<sup>150)151)</sup>

Der Einfluß von Zusätzen von Nichtelektrolyten ist sehr häufig durch Bestimmung der Leitfähigkeit untersucht worden. Derselbe teilt sich in einen Einfluß auf die Fluidität und in einen solchen auf

146) *M. Brillouin*, Ann. chim. phys. (8) 7 (1906), p. 289.

147) *P. Walden*, Z. f. ph. Ch. 54 (1906), p. 129; Bull. Ac. St. Pétersb. 7, (1913), p. 907, 987, 1075; s. auch *G. Carrara*, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, Stuttgart 1908 (Sammlung Ahrens).

148) *H. P. Cady*, J. Phys. Chem. 1 (1897), p. 707; *E. C. Franklin* u. *Ch. A. Kraus*, Am. Ch. J. 23 (1900), p. 277.

149) *P. Walden* u. *M. Centnerszwer*, Z. f. ph. Ch. 39 (1902), p. 513.

150) Daß solche für die Ionisation nötig sind, haben *L. Kahlenberg* u. *H. Schlundt*, J. Phys. Chem. 6 (1902), p. 447, angenommen.

151) Für weitere Fälle s. *P. Walden*, Z. f. ph. Ch. 43 (1908), p. 385; *L. Bruner* u. *A. Galecki*, Z. f. ph. Ch. 84 (1913), p. 513.

die Dissoziation. *Arrhenius*<sup>152)</sup> fand bei Alkoholzusatz eine Verminderung der letzteren (was mit der Abnahme von  $\epsilon$  gut übereinstimmt), bei Zusatz von Ammoniak<sup>153)</sup> zeigte sich erst Verstärkung, dann Verminderung. Andererseits fand *Wildermann*<sup>154)</sup> und *Osaka*<sup>155)</sup> keinerlei Einfluß auf die Dissoziation, bestimmt aus Gefrierpunktmessungen.

c) Geschwindigkeit und Größe der Ionen.

18. Elektrizitätsleitung in Elektrolyten, Überführungszahl. Eine Lösung enthalte im Kubikzentimeter  $C_1$  Mol positive  $\nu_1$ -wertige und  $C_2$  Mol negative  $\nu_2$ -wertige Ionen. Das Salzmolekül zerfalle in  $a_1$  positive und  $a_2$  negative Ionen, so daß wegen der elektrischen Neutralität  $\nu_1 a_1 = \nu_2 a_2$  gilt. Sei  $C$  die Konzentration, die das Salz hätte, wenn es nicht zerfiele. Diese hängt mit dem Dissoziationsgrad  $\alpha$  und den Ionenkonzentrationen  $C_1 C_2$  folgendermaßen zusammen

$$\alpha C = \frac{C_1}{a_1} = \frac{C_2}{a_2}.$$

Die Geschwindigkeit, welche die positiven Ionen beim Potentialgefälle ein Volt pro cm annehmen, sei  $u$ , die der negativen  $v$ . Dann ist der Strom, den beide Ionenarten bei 1 Volt pro cm transportieren,

$$(76) \quad J = (C_1 \nu_1 u + C_2 \nu_2 v) F.$$

Man bezeichnet die Leitfähigkeit dividiert durch  $\nu_1 a_1 C = \nu_2 a_2 C$  als äquivalente Leitfähigkeit  $A$  und erhält also

$$(77) \quad A = \alpha(u + v) F.$$

Geht die Elektrizitätsmenge  $F = 96\,494$  Coulomb durch die Lösung, so werden an der Kathode  $\frac{1}{\nu_1}$  gr Mol Ionen ausgeschieden. Zugewandert ist aber die Menge  $\frac{1}{\nu_1} \frac{u}{u+v}$ , da der Bruchteil  $\frac{u}{u+v}$  des Stromes von den positiven Ionen getragen wird. Infolgedessen ist an der Kathode eine Verarmung um  $\frac{1}{\nu_1} \frac{v}{u+v}$  Mol eingetreten. Entsprechend sind an der Anode nur  $\frac{1}{\nu_2} \frac{v}{u+v}$  Mol zugewandert, wodurch dort eine Verminderung der Konzentration um  $\frac{1}{\nu_2} \frac{u}{u+v}$  erfolgt ist. Die Zahlen

$$(78) \quad n_+ = \frac{u}{u+v}, \quad 1 - n_+ = \frac{v}{u+v} = n_-$$

152) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 9 (1892), p. 487; ferner: *A. J. Wakemann*, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 49; *R. J. Holland*, Wied. Ann. 50 (1893), p. 261; *N. Zelinsky* u. *S. Krapivin*, Z. f. ph. Ch. 21 (1896), p. 35; *E. Cohen*, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 1; *W. Roth*, Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 209.

153) *A. Hantzsch*, Z. f. anorg. Ch. 25 (1900), p. 332.

154) *M. Wildermann*, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 43.

155) *Y. Osaka*, Z. f. ph. Ch. 41 (1902), p. 560.