Karolinenthal und Kladno; von Skandinavien aus Christiania, Stockholm und Lund; von Holland aus Amsterdam, Groningen, Utrecht, Delft, Leiden und Nieuwediep; von Belgien aus Brüssel; von Russland aus Petersburg, Moskau, Reval, Riga, Petrowsko Razumowskago, Hagers, Dorpat, Kiew und Schlüsselburg; von Finnland aus Helsingfors; von Grossbritannien aus Birmingham, Bath, Cambridge, Wednesbury, Edinburg und Dublin; von

Italien aus Bologna und Modena; von Griechenland aus Athen; von den Vereinigten Staaten aus Ithaka, Baltimore, Berkeley (Californien) und Ann-Arbor (Michig.); von Canada aus Toronto und aus Japan; ja selbst ein drahtloser telegraphischer Wunsch aus der Mitte des Atlantischen Ozeans (von Dr. Goldschmidt) zeigte, wie überall in der wissenschaftlichen Welt die Sympathie für den Ehrentag Ostwalds verbreitet war. R. A.

ÜBER DIE VERÄNDERUNG DER SPEZIFISCHEN LEITFÄHIGKEIT VON SALZLÖSUNGEN DURCH ALKALILAUGE¹⁾.

Von Richard Ehrenfeld.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann, k. k. Technische Hochschule in Brünn.)

Die spezifische Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Salzen der Malonsäure, der Bernsteinsäure und der Glutarsäure wird durch successives Hinzutropfen von Lauge bis zu einem gewissen Minimum verringert, um von dort aus durch weiteres Hinzutropfen von Lauge von neuem zu wachsen. Diese merkwürdige Erscheinung hatte der Verfasser durch eine Abspaltung von Wasserstoffionen aus den Methylen-gruppen der genannten, zweibasischen Säuren zu begründen versucht²⁾. Die so entstandenen Wasserstoffionen treten mit den hinzukommenden Hydroxylionen der Lauge zu Wasser zusammen. Seither wurden analoge Versuche in viel umfassenderem Massstabe durchgeführt und hierzu vorerst die Salze gesättigter, organischer Oxy-säuren herangezogen. Die im folgenden angeführten, wässrigen Salzlösungen reagieren auf Lackmuspapier völlig neutral. Die Versuchsanordnung war in allen Fällen so getroffen, dass das Bechergläschen mit der Lösung des Elektrolyten durch einen dreibohrigen Korkstopfen verschlossen war, zwei seiner Bohrungen dienten zur Aufnahme der Elektroden, die dritte zur Aufnahme einer Glasführung, durch welche ein Tropftrichterchen mit Lauge leicht eingeführt werden konnte. Sämtliche Bestimmungen der spezifischen Leitfähigkeit wurden mittels Hör-telephon im Ostwaldschen Thermostaten mit Toluolregulator bei einer Temperatur von 20,3°C. ausgeführt.

Tartronsaures Kalium.

Tartronsäure wurde durch Erhitzen von Nitro-weinsäure mit Alkohol im Wasserbade dar-

gestellt¹⁾ und wiederholt aus Wasser umkristallisiert. Das neutrale Kaliumsalz wurde durch Titration der genau gewogenen Menge Tartronsäure mittels $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge²⁾ in der Hitze dargestellt, wobei die nötigen Vorbedingungen, wie Reinheit der $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge³⁾, Eichung der Büretten, völlige Gewichtskonstanz der Säure bei vorherigem Trocknen u. s. w., in diesem, wie in allen anderen Fällen, auf das strengste eingehalten wurden. Im nachstehenden folgen nun die Resultate der Messungen, wobei in üblicher Weise das spezifische Leitvermögen mit κ , die Widerstandskapazität mit C bezeichnet ist. R , der Widerstand, wurde in allen Fällen so bestimmt, dass im Widerstandskasten nacheinander drei verschiedene Widerstände vorgeschaltet wurden; zu jedem dieser Widerstände gehören zehn Einzelbestimmungen, so dass jedes R einen Mittelwert aus 30 Einzelbestimmungen darstellt. Die gleiche Methode der Messung wurde bei allen noch anzuführenden Versuchen konsequent festgehalten.

$$C = 22705 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge	R	$\kappa \cdot 10^5$
0	27,07	839
1	27,13	837
2	27,14	837
3	27,18	835
5	27,27	833
7	27,23	834
10	27,13	837

Anmerkung. Aus sämtlichen Salzlösungen war durch vorheriges Kochen die Kohlensäure ausgetrieben worden.

1) Demole, Berl. Ber. **10**, 1789.

2) Der Titer sämtlicher in der Arbeit verwendeten Laugen war mittels Oxalsäure bestimmt worden, die aus salzsäurehaltigem Wasser wiederholt umkristallisiert worden war.

3) Sämtliche Laugen waren aus Kalium hydric. puriss., resp. Natrium hydric. puriss. (e. Natrio), beide von Merck, hergestellt worden.

1) Es sei mir an dieser Stelle die Bemerkung gestattet, dass, entgegen den Angaben der ersten Publikation über den gleichen Gegenstand, die Bernsteinsäure zuerst von Walden (Zeitschr. f. physikal. Chemie **8**, 448) als Titersubstanz empfohlen wurde.

2) Diese Zeitschrift **17**, 335 (1903).

Neutrales weinsaures Kalium.

Präparat war puriss. Merck, mehrfach umkristallisiert.

$$C = 21555 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	30,97	696
1	30,97	696
2	31,02	695
3	31,05	694
4	31,10	693
6	31,12	693
8	31,01	695
10	30,89	698

Die im weiteren anzuführenden Lösungen von Salzen dreier Oxyssäuren reagierten auf Lackmuspapier nicht mehr neutral, sondern mehr oder weniger stark basisch. Infolgedessen kann von einem Vorhandensein von Wasserstoffionen in der Lösung, die den Methylen-, resp. den Hydroxylgruppen entstammen sollten, nicht mehr die Rede sein. Jedoch auch diese Salzlösungen zeigten im Verlaufe der Leitfähigkeitsmessungen unter Hinzutropfen von Lauge die gleiche Erscheinung, wie die bisher untersuchten Lösungen von neutraler Reaktion. Vorläufig seien nur die Resultate der bezüglichen Messungen angegeben, während die Erörterung der Ursache dieser Erscheinung auf späterhin verschoben sei.

Aepfelsaures Kalium.

Präparat war puriss. Merck, mehrfach umkristallisiert.

Versuch 1.

$$C = 21555 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	9,91	2175
1	9,96	2164
2	9,98	2159
3	9,97	2161
4	9,95	2166

Versuch 2.

$$C = 21555 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	11,32	1904
1	11,33	1902
2	11,35	1899
3	11,37	1895
5	11,38	1894
7	11,32	1904
9	11,31	1905

Tricarbalylsaurer Kalium.

Tricarbalylsäure wurde durch Behandeln von Aconitsäure mittels Natriumamalgam ¹⁾ hergestellt. Die Aconitsäure war durch mehrstündiges Kochen von Zitronensäure mittels verdünnter Schwefelsäure dargestellt worden. Die mehrfach aus Aether umkristallisierte Tricarbalylsäure wurde in genau gewogener Menge mittels $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge in der Hitze titriert.

1) Wichelhaus, Annal. d. Chemie 132, 62.

$$C = 23339 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	32,31	722
1	32,37	721
2	32,38	720
3	32,45	719
4	32,39	720
5	32,32	722

Zitronensaures Kalium.

Präparat war puriss. Merck, mehrfach umkristallisiert.

Versuch 1.

$$C = 23668 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	31,71	746
1	31,82	743
2	31,70	746
3	31,47	752
4	31,06	762

Versuch 2.

$$C = 23668 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	8,27	2861
1	8,27	2861
2	8,27	2861
4	8,29	2855
6	8,28	2858
8	8,23	2875
10	8,19	2889

Versuch 3.

$$C = 23668 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	29,50	802
1	29,55	800
2	29,55	800
3	29,39	805

Des weiteren wurden nun die Natriumsalze zweier ungesättigter, zweibasischer Säuren: der Fumar- und Maleinsäure zu den gleichen Versuchen herangezogen, ihnen folgte das Kaliumsalz einer ungesättigten, dreibasischen Säure: der Aconitsäure.

Fumarsaures Natrium.

Fumarsäure, puriss. Merck, mehrfach umkristallisiert, wurde in genau gewogener Menge mit $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge in der Hitze titriert. Die Lösung des Salzes reagierte auf Lackmuspapier neutral.

$$C = 21519 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	41,31	520
1	41,43	519
2	41,33	520
3	41,27	521

Maleinsaures Natrium.

Maleinsäure, puriss. Merck, mehrfach umkristallisiert; wurde in genau gewogener Menge

mittels $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge in der Hitze titriert. Die Lösung des Salzes reagierte basisch.

$$C = 23714 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{1000}$ n. Kalilauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	54,05	438
1	54,21	437
2	54,06	438
3	53,88	440

Aconitsaures Kalium.

Aconitsäure, puriss. Merck, mehrfach umkristallisiert, wurde in genau gewogener Menge mit $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge in der Hitze titriert. Die Lösung des Salzes reagierte schwach basisch auf Lackmuspapier.

Versuch 1.
 $C = 22705 \cdot 10^{-5}.$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{10}$ n. Natron- lauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	43,25	524
1	43,40	523
2	43,27	524
3	43,07	527

Versuch 2.
 $C = 22705 \cdot 10^{-5}.$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{10}$ n. Natron- lauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	30,91	734
1	30,96	733
2	30,82	736
3	30,73	738

Im Anschluss an die bisherigen Versuche seien noch die Messungen in der Lösung von Ameisensaurem Natrium angegeben. Die Salzlösung reagierte alkalisch. (Ameisensaures Natrium war durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser in schönen, monoklinen Kristallen erhalten worden.)

$$C = 21050 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	28,94	727
1	28,94	727
2	28,94	727
3	29,05	724
4	28,99	726
5	28,94	727

Obzwar sämtliche Versuchsreihen ein deutliches Bild von der Zunahme des spezifischen Widerstandes mit den hinzukommenden Laugentropfen gewähren, so ist es doch unverkennbar, dass alle diese Versuche leider jedes quantitativen Charakters entbehren müssen, denn mannigfaltige Bemühungen, die Versuchsreihen so zu führen, dass aus ihnen die stärkere oder schwächere Zunahme des spezifischen Widerstandes je nach der Konstitution des Salzes hervorgehe, waren erfolglos. Zahlreiche Abänderungen der Konzentration der Salzlösungen wie der Lauge schufen hierin keinerlei Wandel. Viele Versuchsreihen schlugen fehl, entweder durch sofortige Abnahme des Widerstandes oder durch

unregelmässigen Gang der Leitfähigkeit, was wohl auf Rechnung von zwar geringen, aber doch unvermeidlichen Temperaturschwankungen im Thermostaten zu setzen ist. Es schien nunmehr von Interesse, zu den gleichen Messungen auch Substanzen heranzuziehen, die eine jener organischen Gruppen enthielten, welche einen acidifizierenden Einfluss auf den Wasserstoff benachbarter Gruppen auszuüben vermögen, wie beispielsweise die Sulfon- oder die Nitrogruppe. Demgemäss gelangten Lösungen von Benzolsulfonsaurem Natrium und von pikrinsaurem Natrium zur Messung.

Benzolsulfonsaures Natrium.

Benzolsulfonsaures Natrium (Kahlbaum) war mehrere Male aus Wasser umkristallisiert worden. Die wässrige Lösung reagierte auf Lackmuspapier völlig neutral.

$$C = 21050 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	36,50	576
1	36,50	576
2	36,56	575
3	36,58	575
4	36,44	577
5	36,38	578

Pikrinsaures Natrium.

Pikrinsäure (Kahlbaum), aus Wasser umkristallisiert, wurde in genau gewogener Menge mit $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge in der Hitze titriert.

$$C = 21519 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{10}$ n. Ammoniak ¹⁾	R	$\chi \cdot 10^5$
0	46,51	462
1	46,69	460
2	46,72	461
3	46,62	462
4	46,52	463

Zum Schlusse seien noch die Messungen angeführt, welche in Lösungen des Lävulinsäuren Natriums vorgenommen wurden. Die Lävulinsäure hat bekanntlich als Acetylpropionsäure eine Ketogruppe in ihrer Kette.

Lävulinsaures Natrium.

Lävulinsäure, puriss. Merck, wurde mit Natronlauge neutralisiert und das Natriumsalz wiederholt aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Die wässrige Lösung des Salzes reagiert schwach basisch.

¹⁾ Es schien geboten, in dieser Reihe Ammoniak zu verwenden wegen der schweren Löslichkeit des Kaliumpikrats im Wasser.

$$C = 30348 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Kalilauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	27,06	1121
1	27,10	1119
2	27,24	1114
3	27,10	1119
4	27,08	1120
5	27,05	1122

Es erscheint nunmehr an der Reihe, jene Ursache näher ins Auge zu fassen, als deren Wirkung die Erniedrigung der spezifischen Leitfähigkeit in alkalisch reagierenden Salzlösungen bei Hinzutropfen von Lauge sich kundgibt. Da bekanntlich in Salzlösungen von alkalischer Reaktion die Hydrolyse eine Hauptrolle spielt, so ist als nächstliegend die fragliche Ursache mit der hydrolytischen Dissociation in Zusammenhang zu bringen. In der Tat wiesen jene Salze, sowohl organischer als auch anorganischer Säuren, welche nach der grundlegenden Arbeit von Shields¹⁾ in wässriger Lösung mehr oder minder stark hydrolysiert erscheinen, das gleiche Phänomen auf wie die bisher untersuchten Salze. Vor allem seien die Resultate der diesbezüglichen Messungen angegeben. Sämtliche Salze waren puriss. Merck und mehrfach aus Wasser umkristallisiert.

Borax.

Versuch 1.

$$C = 30348 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Kalilauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	47,02	645
1	47,04	645
2	47,08	644
3	47,24	642
4	47,22	642
5	47,13	643

Versuch 2.

$$C = 30348 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Kalilauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	56,19	540
1	56,19	540
2	56,35	538
3	56,39	538
4	56,28	539
5	56,15	540
6	55,99	542

Essigsäures
Kalium.

$$C = 30348 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Natron- lauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	17,74	1710
1	17,78	1706
2	17,76	1708
3	17,73	1711

Kohlensäures
Kalium.

$$C = 30348 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Natron- lauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	17,71	1713
1	17,73	1711
2	17,77	1707
3	17,85	1700
4	17,81	1703
5	17,78	1706

Kohlensäures
Natrium.

$$C = 30348 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Kalilauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	18,14	1672
1	18,20	1667
2	18,18	1669
3	18,16	1671

Schwefligsäures
Natrium.

$$C = 30348 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Kalilauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	31,88	951
1	31,94	950
2	31,92	950
3	31,92	950
4	31,91	951
5	31,87	952

Salpetrigsäures
Kalium.

$$C = 30348 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Natron- lauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	14,97	2027
1	14,98	2025
2	14,98	2025
3	14,97	2027

Chromsäures
Kalium.

$$C = 30348 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Natron- lauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	20,04	1514
1	20,05	1513
2	20,02	1515
3	19,99	1518

Zu dieser Gruppe von Versuchen seien auch die Messungen in den Lösungen von Ammonsalzen gezählt. Es sei vorausgeschickt, dass gerade diese Messungen die grössten Schwierigkeiten bereiteten und unzählige Male zur Wiederholung gelangen mussten. Lösungen von oxalsäurem Ammon und Rhodanammon lieferten überhaupt keine brauchbaren Resultate.

Chlorammonium.

$$C = 30348 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Kalilauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	12,17	2493
1	12,17	2493
2	12,19	2489
3	12,20	2487
4	12,20	2487
6	12,26	2475
8	12,29	2469
10	12,27	2473

Ammoniumnitrat.

$$C = 28176 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Kalilauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	11,13	2531
1	11,13	2531
2	11,14	2529
3	11,17	2522
4	11,17	2522
6	11,18	2520
8	11,18	2520
10	11,17	2522

Ammoniumsulfat.

$$C = 28176 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Kalilauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	10,54	2673
1	10,56	2668
2	10,57	2665
3	10,58	2663
4	10,58	2663
5	10,57	2665

Alle diese Messungen sind somit in Lösungen ausgeführt worden, welche alkalisch oder, wie

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 167.

die Lösungen der Ammonsalze, sauer reagierten. In diesem letzteren Falle ist die Verringerung der spezifischen Leitfähigkeit leicht erklärlich. In den sauer reagierenden Lösungen hydrolytisch dissociierter Salze enthält das Produkt $[H^+][OH^-]$ bekanntlich eine Ueberszahl von Wasserstoffionen, welche mit den hinzukommenden Hydroxylionen der Lauge zu Wasser zusammenzutreten. Im ersteren Falle, wo die alkalisch reagierenden Salzlösungen in Betracht kommen, kann bisher nur vermutungsweise auf den nahen Zusammenhang der gleichen Erscheinung mit der hydrolytischen Dissociation geschlossen werden. Obzwar, wie bereits betont wurde, trotz vielfältiger Bemühungen, den Versuchen keinerlei quantitative Seite abzugewinnen war, so sei doch darauf hingewiesen, dass die Verringerung der Leitfähigkeit in den Lösungen des Borats und der Karbonate viel charakteristischer erfolgt als in den Lösungen der übrigen Salze, in denen nicht so wie in den beiden erstgenannten Salzen, die stärksten Basen, die wir besitzen, an die schwächsten Säuren gebunden sind.

Neben den Salzen, deren wässrige Lösungen auf Lackmuspapier merklich sauer oder alkalisch reagieren, sind wir gewohnt, jene Salze, denen diese Fähigkeit abgeht, als Neutralsalze zu bezeichnen. Jedoch haben die Forschungen über die Wirkung des Zusatzes eines „Neutralsalzes“ auf die Verseifung von Aethylacetat, die Zuckerinversion und Birotation der Glukose die Annahme zumindest qualitativ bestätigt, dass selbst wässrige Lösungen von KCl , KNO_3 , $NaCl$ und $NaNO_3$ einen, wenn auch äusserst schwachen Ueberschuss von Wasserstoffionen besitzen, wässrige Lösungen von K_2SO_4 und Na_2SO_4 dagegen einen kleinen Ueberschuss von Hydroxylionen enthalten¹⁾. Die hydrolytische Dissociation tritt somit selbst bei jenen Salzen auf, in denen die Stärke von Säure und Base wenig verschieden sind. Es war somit der Gedanke in die Nähe gerückt, analoge Messungen der Leitfähigkeit bei Hinzutropfen von Lauge in den Lösungen von „Neutralsalzen“ vorzunehmen. Diese Messungen waren äusserst schwierig und zeitraubend in ihrer Durchführung, denn ein ungestörter Gang der Leitfähigkeit war nur mühsam und unter vielfacher Variation der Normalität der hinzugeotropften Lauge, wie auch der Konzentration der Salzlösung zu erzielen. Ein gewisses, empirisch festzulegendes Verhältnis zwischen R und der Normalität der Lauge bildete die Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung der Messungen, deren Resultate in nach-

stehendem wiedergegeben sind. Sämtliche zur Verwendung gelangten Präparate waren puriss. Merck und wiederholt aus Wasser umkristallisiert.

Chlornatrium.

$$C = 30348 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Kalilauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	26,57	1142
1	26,60	1140
2	26,61	1140
3	26,69	1137
4	26,68	1137
5	26,61	1140

Kaliumnitrat.

$$C = 28176 \cdot 10^{-5}$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Natronlauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	20,43	1379
1	20,47	1376
2	20,46	1377
3	20,43	1379
4	20,42	1380

Natriumnitrat.

$$C = 28176 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Kalilauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	13,27	2123
1	13,28	2121
2	13,30	2118
3	13,31	2116
4	13,34	2112
5	13,30	2118
6	13,30	2118
8	13,29	2120

Kaliumsulfat.

$$C = 28176 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Natronlauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	28,07	1003
1	28,12	1002
2	28,14	1001
3	28,22	998
4	28,20	999
5	28,17	1000

Natriumsulfat.

$$C = 28176 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Kalilauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	12,06	2336
1	12,07	2334
2	12,08	2332
3	12,08	2332
4	12,11	2326
5	12,16	2317
7	12,13	2322
9	12,11	2326

Natriumoxalat.

(Lösung reagiert neutral.)

$$C = 28176 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Kalilauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	16,81	1676
1	16,84	1673
2	16,86	1671
3	16,90	1667
4	16,85	1672

Zur Vervollständigung dieser Reihe von Versuchen sei daran erinnert, dass bereits in der ersten Abhandlung¹⁾ Daten über dieselben Messungen in Lösungen von Chlorkalium sich vorfinden. Ein Hinzutropfen von $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{7,5}$ und $\frac{1}{5}$ n. Natronlauge brachte keine Erniedrigung der spezifischen Leitfähigkeit hervor. Ebenso hatte die Verwendung von $\frac{1}{100}$ n. Natronlauge das gleiche negative Ergebnis zur Folge, wie die folgende Tabelle es beweist.

¹⁾ Eine sehr lehrreiche Zusammenstellung über diesen Punkt verdanken wir Arndt, Zeitschr. f. anorg. Chemie 28, 364.

¹⁾ Diese Zeitschrift 17, 340.

Chlorkalium.

$$C = 28176 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Natronlauge	R	$\chi \cdot 10^5$
0	24,00	1174
1	23,95	1176
2	23,93	1177

Eine Verwendung von $\frac{1}{1000}$ n. Natronlauge blieb mit den ersten Tropfen ohne Einfluss auf die Grösse der spezifischen Leitfähigkeit. Diese negativen Ergebnisse beanspruchen ein ganz besonderes Interesse, denn sie sind ganz folgerichtig aus den Anschauungen über die hydrolytische Dissociation des Chlorkaliums, wie sie Arndt¹⁾ darlegt, zu entwickeln. Aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet Arndt²⁾ den Dissociationsgrad α für $\frac{1}{10}$ Normallösungen der starken Säuren und Basen mit folgenden Werten:

$$\begin{array}{ccccc} \text{HCl} & \text{HNO}_3 & \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 & \text{KOH} & \text{NaOH} \\ \alpha = 91\% & 92\% & 58\% & 89\% & 84\% \end{array}$$

Da nun der Dissociationsgrad α bekanntlich ein Mass für die Stärke einer Säure oder Base ist, so erscheint im Chlorkalium die zweitstärkste Säure an die stärkste Base gebunden. Das α_{KOH} nähert sich, relativ genommen, dem α_{HCl} so stark, dass die hydrolytische Dissociation und ihre Folge, ein geringer Ueberschuss an Wasserstoffionen, de facto auf ein unendlich geringes Mass herabgedrückt sind, an welchem die Empfindlichkeit der sonst so subtilen Wechselstrommethode zur Bestimmung der Leitfähigkeit ihre Grenze findet. In den Nitraten und Sulfaten ist das Verhältnis von $\alpha_{\text{Säure}}$ zu α_{Base} von 1 so weit entfernt, dass ein, wenn auch äusserst schwacher Ueberschuss von Wasserstoffionen (KNO_3 , NaNO_3), resp. von Hydroxylionen (K_2SO_4 , Na_2SO_4), immerhin noch mit Hilfe dieser Methode sich experimentell nachweisen lässt³⁾. Namentlich lässt sich ja mit Bezug auf die Sulfate die Anwendung der Kohlrauschen Methode dahin modifizieren, dass zur Lösung des K_2SO_4 oder des Na_2SO_4 Wasserstoffionen durch tropfenweises Hinzufügen einer verdünnten Säure gebracht werden, wodurch das Verschwinden von Hydroxylionen in einem anfänglichen Sinken der spezifischen Leitfähigkeit sich kundgeben müsste. In der Tat liess sich hierfür der Beweis durch Anwendung einer $\frac{1}{100}$ n. Essigsäure experimentell erbringen, wovon die folgenden Tabellen Rechenschaft geben.

Kaliumsulfat.

$$C = 28176 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Essigsäure	R	$\chi \cdot 10^5$
0	12,07	2334
1	12,08	2332
2	12,13	2322
3	12,08	2332
4	12,05	2338

Natriumsulfat.

$$C = 28176 \cdot 10^{-5}.$$

Zahl der Tropfen an $\frac{1}{100}$ n. Essigsäure	R	$\chi \cdot 10^5$
0	17,28	1630
1	17,34	1624
2	17,36	1623
3	17,36	1623
4	17,34	1624

Wie bereits eingangs betont, wurden in der ersten Abhandlung über den gleichen Gegenstand¹⁾ die Veränderungen der spezifischen Leitfähigkeit von Salzlösungen durch Hinzutropfen von Alkalilaugen mit der Annahme einer Abspaltung von Wasserstoffionen aus der Methylengruppe der zweibasischen, organischen Säuren gestützt. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung ist jedoch die hydrolytische Dissociation als Hauptfaktor in Betracht zu ziehen, wo es sich um Messungen der spezifischen Leitfähigkeit in Salzlösungen nach der geschilderten Art und Weise handelt. Da auch die Alkalisalze der Malonsäure, der Bernsteinsäure und Glutarsäure in wässriger Lösung mehr oder minder hydrolysiert sein werden, so fällt die Annahme einer Abspaltung von Wasserstoffionen aus den Methylengruppen ganz ausser Betracht, insoweit wenigstens Salzlösungen in Frage kommen. Fasst man dagegen die leichte Substituierbarkeit des Wasserstoffes in jenen organischen Gruppen ins Auge, welche durch eine benachbarte Carboxylgruppe acidifiziert sind, so ist es klar, dass die Frage nach der Abspaltung von Wasserstoffionen aus derartigen Gruppen a priori nicht von der Hand zu weisen ist. Genügt ja beispielsweise schon im Urethan eine einzige Carboxylgruppe, um den Wasserstoff der benachbarten Aminogruppe relativ leicht durch Metalle ersetzbar zu machen.

Leider waren bisher die Schwierigkeiten, die sich einem direkten Beweis für die Abspaltung von Wasserstoffionen aus den Gruppen der genannten Art in den Weg stellten, durchaus unüberwindlich. Ein Haupthindernis bildete die leichte Zersetzbarkeit organischer Substanzen an platinirten Elektroden. Eine Verwendung von unplatinirten Elektroden hatte infolge des ungehinderten Auftretens der Polarisation eine intensive Verwischung des Tonminimums im Gefolge, die selbst durch Einschalten einer neuen Polarisationsquelle in einem Nebenzweig zu Zwecken der Kompensation nicht bis zu jenem Grade behoben werden konnte, der für die Durchführung von Messungen so penibler Art wie die vorliegenden es sind, unerlässlich

1) loc. cit.

2) loc. cit. 364.

3) Siehe hierzu auch Vaubel: „Ueber die Jod-Tanninreaktion als empfindlichste Methode zum Nachweise von Hydroxylionen“; Zeitschr. f. angew. Chem. 45, 1903, S. 1073.

1) Diese Zeitschrift 17, 335.

war. Ein weiteres Hindernis bildete die geringe Leitfähigkeit organischer Substanzen. Betrug der spezifische Widerstand wässriger Lösungen von organischen Substanzen mehr als 50 Ohm, dann genügte nach allen Erfahrungen schon der erste Tropfen einer $\frac{1}{1000}$ n. Lauge, um eine Erhöhung des α hervorzubringen. Betrug jedoch das R mehrere Tausend Ohm, wie etwa im Acetylaceton, dann wurde es schon durch einen Tropfen Wasser um mehrere Prozent erniedrigt. So hat namentlich der letztgenannte Körper trotz vielfältiger Versuche, die in ihn gesetzten Erwartungen nicht erfüllt. Ebenso ergab eine wässrige Lösung von Oxamid, deren Leitfähigkeit durch Zusatz von Chlorkalium erhöht worden war, keine brauchbaren Resultate. Das Gleiche gilt für die Lösungen anderer organischer Substanzen, wie *p*-Dinitrobenzol, Acetanilid, Harnstoff u. s. w. Endlich ist ja eine, wenn auch nur spurenweise Verseifung derartiger Substanzen durch Wasser bei der Temperatur des Thermostaten nicht ausser acht zu lassen. Da nun die zum Nach-

weise von Wasserstoffionen üblichen Methoden, wie Katalyse eines Esters, Messung elektromotorischer Kräfte, aus Gründen, die in der ersten Abhandlung in dieser Zeitschrift¹⁾ dargelegt wurden, auf den vorliegenden Fall nicht anwendbar sind, und auch der Versuch, Wasserstoffionen in acidifizierten, organischen Gruppen durch Bestimmung von Zersetzungsspannungen zu ermitteln, mehr als problematisch erscheint, so muss es der Zukunft vorbehalten bleiben, vielleicht durch neue Methoden den geforderten, schwierigen Nachweis zu erbringen.

Herr Dr. Frenzel hatte die Güte, durch Ueberlassung von Apparaten aus seinem privaten Besitze auch die vorliegende Folge von Messungen zu fördern, wofür ich ihm, sowie Herrn Prof. Dr. Habermann, welcher die Durchführung der vorliegenden Arbeit in seinem Laboratorium gestattete, den besten Dank sage.

(Eingegangen: 10. Dezember.)

1) loc. cit.

DER FORTSCHRITT DER SPRENGTECHNIK SEIT DER ENTWICKLUNG DER ORGANISCHEN CHEMIE.

Von Prof. Dr. W. Will.

(Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft im Hofmann-Hause zu Berlin, am 28. November 1903.)

Der Vortragende trägt zunächst der Tatsache Rechnung, dass die Entwicklung der Sprengtechnik mit der der organischen Chemie eng verknüpft ist. Seit der Entdeckung des Schwarzpulvers im 14. Jahrhundert bis zum Ende des 18. Jahrhunderts hatte dieses weder in seiner Zusammensetzung, noch in seiner Herstellung wesentliche Veränderungen erlitten. Auch die Entdeckung des chloresauren Kalis durch Berthelot und die Beobachtung Dumas', dass die Einwirkungsprodukte von konzentrierter Salpetersäure auf organische Stoffe, wie Holz, Stärke und Baumwolle, explosive Eigenschaften hätten, konnten die Alleinherrschaft des Schwarzpulvers für technische Zwecke nicht erschüttern. Erst 40 Jahre später bahnte die Entdeckung der Nitrocellulose durch Chr. Fr. Schönbein und die des Nitroglycerins durch Sobrero eine vollständige Umwälzung an. Schönbein fand, dass bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure auf Baumwolle die letztere zwar äusserlich wenig, chemisch aber vollständig verändert wird, da sie sich unter Wasseraustritt mit dem Salpetersäurerest verbindet. Er erkannte auch die praktische Bedeutung der neuen Verbindung als Sprengmittel und hielt daher, da es damals noch keinen Patentschutz zur Wahrung des geistigen Eigentums gab, mit den Einzelheiten

der Darstellungsmethoden zurück. So kam es, dass dieselben, nur wenig später, von mehreren Seiten gefunden und publiziert wurden.

Obwohl die Explosivkraft der Nitrocellulose die des Schwarzpulvers um das Zwei- bis Vierfache übertrifft, so stellten sich doch seiner praktischen Verwendung, die von deutscher, englischer und französischer militärischer Seite in Angriff genommen wurden, trotz der verdienstvollen Arbeiten Abels und von Lenks, bedeutende Schwierigkeiten entgegen. Erstens erwies sich die Herstellung der Schiessbaumwolle als keineswegs gefahrlos. Es kam bei der Fabrikation zu gewaltigen Explosionen, die auf Selbstentzündung geschoben werden mussten. Zweitens aber erwies sich ihre Explosivkraft zur Verwendung für Schusswaffen als zu heftig, da dieselben nicht unerheblich beschädigt wurden. Auch für Sprengzwecke erwies sie sich zunächst noch nicht recht geeignet, da ihre Entzündung durch den gewöhnlichen Zündfaden Schwierigkeiten machte.

Die neue Epoche der Sprengtechnik datiert daher eigentlich vom Jahre 1864, in welchem Alfred Nobel seine Versuche zur technischen Ausnutzung des Nitrierungsproduktes des Glycerins, dessen Hauptvorteil er in seinem grossen Volumgewicht erkannte, begann. Seine mit einzig dastehender Energie durchgeführten Ver-