zuletzt das Leuchten bedingt, erfolgt um so leichter und bei um so geringerer Potentialdifferenz, je dünner der betreffende Dampf ist, und dies Moment muss doch bei dem Vergleich in erster Linie mit berücksichtigt werden, sonst können die Schlüsse eventuell sehr fehlerhaft sein.

Herr Dr. Kauffmann: Um diese Einwände zu vermeiden, habe ich in meinem Vortrage Naphthalin mit Nitrobenzol verglichen. Beide besitzen annähernd dasselbe Molekulargewicht.

Herr Prof. Dr. Hittorf: Ja, haben die gleiche Siedepunkte?

Herr Prof. Dr. Küster-Clausthal: Nitrobenzol hat einen Siedepunkt von 186 und Naphthalin von 206. Jedenfalls ist ja der Siedepunkt nicht

zu vergleichen mit der Dampftension bei Zimmertemperatur.

Herr Dr. Kauffmann: Ich erhitze doch das Ganze zum Sieden. Die Siedepunkte unterscheiden sich nur um 8°.

Vorsitzender: Ich möchte vorschlagen, dass diejenigen Herren, welche heute Nachmittag bei der Besichtigung des Instituts nicht da sein können, sich jetzt die Versuche ansehen.
(Pause.)

Vorsitzender: Ich eröffne also wieder die Sitzung und bitte Herrn Professor Abegg, das Wort zu nehmen.

Herr Prof. Dr. Abegg-Breslau:

ÜBER KOMPLEXE SALZE.

Aus einer grösseren Reihe von Betrachtungen über die Natur der anorganischen Verbindungen, die ich gemeinsam mit meinem Freunde Bodländer anstellte, und deren Publikation¹⁾ unmittelbar bevorsteht, möchte ich einiges über Komplexsalzbildung mitteilen, in der Meinung, dass diese Gruppe von Salzen von besonderem elektrochemischen Interesse ist.

Für die anorganischen Verbindungen ist die Fähigkeit der Ionenspaltung als charakteristisch zu bezeichnen; die Fähigkeit der Atome, undissoziierte Molekeln zu bilden, tritt dem gegenüber weniger hervor, sie ist wesentlich der Gegenstand der organischen Chemie. Man muss demnach bei anorganischen Verbindungen ausser von einer Affinität zwischen Atom und Atom noch von einer solchen zwischen Atom und elektrischer Ionenladung sprechen, welche letztere als Elektroaffinität bezeichnet werden möge.

Die Zersetzungsspannung eines Ions, welche die elektromotorische Kraft angiebt, die zur Trennung der Ladung vom Ion aufgewendet werden muss, ist zwar kein genaues Maass für die Elektroaffinität des Ions, da sich keine isolierten Atome, sondern Molekeln abscheiden; sie giebt aber im Verein mit Betrachtungen über Löslichkeit und Dissociationszustand von Elektrolyten, sowie die Fähigkeit zur Komplexbildung ein annäherndes Maass für die Reihen-

folge der Ionen nach ihrer Elektroaffinität. Die höchsten Zersetzungsspannungen entsprechen, um mit Le Blanc zu reden, der grössten Haftintensität zwischen Atom und Ladung, oder der grössten Elektroaffinität. Danach ergibt sich die Reihenfolge (gegen $H=0$ Volt):

$Na + 2,8$ Volt, (?)	H	0 Volt,
$Mg + 1,47$ „ (?)	Sb	$<- 0,13$ Volt,
$Al + 1,28$ „ (?)	Bi	$<- 0,25$ „
$Mn + 1,06$ „	As	$<- 0,31$ „
$Zn + 0,74$ „	Cu^{II}	$- 0,34$ „
$Cd + 0,38$ „	Ag	$- 0,78$ „
$Fe^{II} + 0,33$ „	Hg^I	$- 0,79$ „
$Tl^I + 0,30$ „	Pd^{II}	$<- 0,82$ „ (?)
$Ni + 0,22$ „	Pl^{IV}	$<- 0,94$ „ (?)
$Co + 0,22$ „	Au^{III}	$<- 1,10$ „ (?)
$Pb + 0,17$ „		
$Sn^{II} + 0,16$ „		
	Cl	$+ 1,31$,
	Br	$+ 0,94$,
	J	$+ 0,52$.

Von den Metallen besitzen demnach die unedlen grössere Elektroaffinität als die edlen.

Ich möchte nun ausführen, dass die Komplexbildung mit der Elektroaffinität in nächstem Zusammenhange steht, und schicke dazu folgende Definition voraus:

Eine komplexe Verbindung ist eine solche, deren eines Ion aus einer Molekularverbindung zwischen einem einzelnen

1) Ztschr. anorg. Chem. Bd. 20, S. 453 ff. (1899).

existenzfähigen Ion („Einzelion“) und einer elektrisch neutralen Molekel („Neutralteil“) besteht.

So ist das Anion des Natriumplatinchlorids $PtCl_6$ komplex, nämlich zusammengesetzt aus den beiden Einzelionen Cl und dem Neutralteil $PtCl_4$.

Bei der Elektrolyse solcher Verbindungen wandert zwar, wie unser Altmeister Hittorf gezeigt hat, das komplexe Ion im ganzen, jedoch kommt erfahrungsgemäss nie das komplexe Ion, sondern stets nur sein Einzelion an der Elektrode zur Entladung und Abscheidung, wie im Na_2PtCl_6 nicht $PtCl_6$, sondern Chlor.

Daraus folgt, dass die Ionenladung am Komplex fester haftet als an seinem Einzelion, oder die Zersetzungsspannung des ersteren höher wie die des Einzelions ist.

Einzelion.

Durch die Addition eines Neutralteils wird also die Elektroaffinität eines Einzelions gestärkt, und es müssten die schwächsten Ionen demnach besonders zur Komplexbildung neigen. In der That wächst die Neigung zur Neutralteiladdition deutlich vom Chlor zum Jod und ist geradezu typisch beim schwachen Cyan, wie die steigende Löslichkeit (infolge Komplexbildung) von $AgCl$, $AgBr$, AgJ und $AgCy$ in den entsprechenden Alkalisalzen beweist. Stark elektroaffine Ionen, wie die Alkalimetalle, das Nitrat- und Chloration, bilden dagegen, wie zu erwarten, keine Additionsverbindungen.

Neutralteil.

Da der Neutralteil im Komplex ohne Betätigung seiner Fähigkeit bleibt, Ionen zu bilden, so werden solche Molekeln als Neutralteile besonders geeignet sein, deren Bestandteile eine geringe Ionisierungstendenz besitzen, also zunächst Salze aus schwach elektroaffinen Kationen und Anionen.

Ungeeignet sind demgemäss Alkalisalze, die in der That keine Neutralteile von komplexen Verbindungen bilden; dagegen vermag bereits Aluminiumsulfat (in den Alaunen) als Neutralteil zu fungieren; die noch relativ grosse Elektroaffinität seiner Bestandteile äussert sich darin, dass in verdünnten Lösungen die Alaune fast völlig in die beiden einzelnen Sulfate, resp. deren Ionen, zerfallen sind. Typische Komplex-

oder Neutralteil-Bildner sind jedoch, wie voraussehen, die Edelmetalle, deren wenigstens elektroaffine, wie Gold und Platin, fast ausschliesslich als Neutralteile komplexer Salze vorkommen, während ihre Fähigkeit zu selbständiger Ionenbildung fast fehlt. So bilden $PtCl_4$ und $AuCl_3$ nach Hittorfs jüngster Untersuchung mit Wasser sogar den Neutralteil komplexer Verbindungen in den Anionen $[AuCl_3 \cdot O]^{--}$ und $[PtCl_4 \cdot O]^{--}$.

Aminsalze und komplizierte Säuren.

Verbindungen, welche überhaupt keiner merklichen Ionenspaltung unterliegen, wie NH_3 und seine Derivate, oder Säureanhydride, wie WO_3 , CrO_3 , SO_3 , SiO_2 , B_2O_3 , sind offenbar besonders geeignete Neutralteile, sofern sie ihrer chemischen Natur nach überhaupt mit den betreffenden schwachen Einzelionen einen homogenen¹⁾ Komplex bilden können.

So sind die vielen bekannten Aminsalze als Elektrolyte mit komplexem Kation aufzufassen, in denen mit den schwach elektroaffinen Einzelionen der Schwermetalle der Neutralteil NH_3 kombiniert ist. Solche Verbindungen bilden besonders die schwächsten Kationen, wie Cu , Ag , Cr^{III} , Pt^{II} , Hg^{II} . Ebenso addieren schwache Anionen, wie SiO_3^{--} , CrO_4^{--} , SO_4^{--} , BO_2^{--} , PO_4^{--} , als Neutralteile eine grosse Reihe von Säureanhydriden, unter denen WO_3 und MoO_3 als die Neutralteile der wolframkieselsauren und phosphormolybdänsauren Salze besonders bekannt sind; auch die Bichromate enthalten ein komplexes Anion $(CrO_3 \cdot CrO_4)^{--}$ mit CrO_3 als Neutralteil und dem schwachen CrO_4 als Einzelion.

Hydrate.

Besonders als Neutralteil geeignet ist das Wasser, und in der That spricht vieles dafür, dass die Ionen namentlich von geringer Elektroaffinität, und zwar sowohl Anionen als Kationen, hydratisiert sind. Erstens bilden Salze aus schwachen Ionen viel häufiger feste Hydrate als die starken Ionen, und die Existenz fester

¹⁾ Dies hängt, gleich den Löslichkeitsverhältnissen, von einem gewissen Grade chemischer Analogie ab, die um so mehr vorhanden ist, je ähnlicher sich Neutralteil und Einzelion zusammengesetzt sind. Deshalb erscheinen trotz typischer Undissociiertheit die organischen Molekeln selten als Neutralteile, nur die Methyl- und Aethylalkoholate zeugen von einer solchen Fähigkeit organischer Molekeln.

Hydrate deutet jedenfalls auf eine Hydratation auch im gelösten Ionenzustand.

Ferner sprechen eine Reihe von elektrischen Wanderungsgeschwindigkeiten für das Vorhandensein von Ionenhydraten, indem vielfach Ionen von kleinerem Atomgewicht langsamer als solche mit grösserer Masse wandern, wie z. B. die Wanderungsgeschwindigkeit vom *Li* zum *Na* zum *K* steigt. Demnach müsste *Li* stärker als *Na*, und dieses stärker als *K* hydratisiert sein, und diese Annahme steht in vollem Einklang mit ihrer Elektroaffinität, welche vom *Li* zum *Na* zum *K* wächst.

Ganz analog ist die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit der Halogenionen gegenüber der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit der Halogenmolekeln von Euler¹⁾ gedeutet worden.

Da die Existenz fester Hydrate zwar Ionenhydratation anzeigt, nicht aber die Nichtexistenz derselben Ionenhydrate ausschliesst, so ist es noch nicht möglich, über die Ionenhydratation quantitative Angaben zu machen; aus den wenigen vorliegenden Krystallwassertensionsbestimmungen geht aber hervor, dass in vergleichbaren Hydraten verschiedener Einzelionen die Festigkeit der Wasserbindung mit steigender Elektroaffinität abnimmt, wie in den Chloriden vom *Ca* zum *Sr* und *Ba*, und in den Sulfaten vom *Cu* zum *Zn*; im gleichen Sinne spricht, dass unter den Chloriden das stark elektroaffine *K* kein, das schwächere *Na* ein unbeständiges, und das noch schwächere *Li* ein beständiges Hydrat bildet.

Die Thatsache, dass die komplexen Ionen stärker als die Einzelionen sind, lässt folgende physikalische Erklärung²⁾ zu:

Durch die Neutralteiladdition wird das Volum und damit die Oberfläche des Ions vergrössert, so dass die pro Valenz stets gleiche Ionenladung auf dem Komplex ein geringeres elektrisches Potential erhält als auf dem Einzelion; das höhere Potential bedingt aber eine grössere Tendenz des Ions, sich zu entladen, die also durch Komplexbildung verringert wird, was mit der grösseren Elektroaffinität gleichbedeutend ist³⁾.

1) Wied. Ann. **63**, 273 (1897).

2) Eine andere, welche mit der Annahme lokalisierter Ionenladung harmoniert, siehe Zeitschr. f. anorgan. Chem. **20**, S. 476

3) Auch die Häufung von Ladungen auf einem Ion erhöht das elektrische Potential, so dass mehrwertige Ionen schwächer als einwertige sind.

Dass die Vergrösserung eines Ions die Aufnahme der elektrischen Ladung erleichtert, zeigt auch der Vergleich der Atomvolumina und der Elektroaffinität elementarer Ionen:

Die stärksten, nämlich die Alkalien, finden sich in den ausgeprägten Maximis der Atomvolumkurve nach Loth. Meyer, und die Zunahme der Elektroaffinität vom Lithium zum Natrium zum Kalium geht mit der Zunahme ihres Atomvolums parallel.

Zum Schluss sei die Nützlichkeit der entwickelten Anschauungen an einem speziellen Fall erläutert:

Unter den bisher bekannten Komplexen mit salzartigem Neutralteil findet sich kein einziges Kation, es ist jedoch kein Grund vorhanden, dass ein komplexes Kation nicht existiere, und wir können nach dem oben Gesagten ein solches konstruieren aus 1. einem schwach elektroaffinen Einzelkation, z. B. *Ag*, und 2. aus einem Neutralteil von möglichst chemischer Aehnlichkeit, dessen Bestandteile ebenfalls schwach elektroaffine Ionenbildner sind, z. B. *AgJ*; 3. einem möglichst starken, zur Kationenbildung nötigen Anion, z. B. *NO₃*.

In der That verrät die sehr grosse Löslichkeit von *AgJ* in konzentrierten Lösungen von *AgNO₃* die Bildung eines Komplexsalzes, dessen Zusammensetzung in Lösung von Herrn Hellwig im hiesigen Institute zu $[Ag_2AgJ]^{++}(NO_3)_2^{--}$ festgestellt wurde, sowie die Thatsache, dass das Jod hier im Komplex $[Ag_2AgJ]$ zur Kathode wandert.

In ähnlicher Weise lassen sich eine ganze Reihe weiterer Komplexsalze auffinden, resp. darstellen; und da der Besitz passender Komplexsalze z. B. für die elektrolytische Herstellung von Metallen auch in der praktischen Elektrochemie wertvoll ist, so können die mitgeteilten Ueberlegungen, trotzdem sie, streng genommen, mehr anorganischen Charakters sind, vielleicht auch an dieser Stelle Interesse erwecken.

(Beifall.)

Vorsitzender: Ich möchte fragen, ob jemand zu dem Vortrage das Wort wünscht?

Herr Prof. Dr. Ostwald-Leipzig: Meine Herren! Dieser überaus interessante Vortrag, der voraussichtlich eine ganze Reihe von Erörterungen hervorrufen wird, hat mich an die

erste Zeit der Entwicklung unserer neueren Theorie erinnert. Bei einer Gelegenheit, bei der auch unser Vorsitzender beteiligt war, nämlich bei der Diskussion der neueren Lösungstheorie in der British Association in Leeds, ist, wenn ich mich recht erinnere, das Wort „Verwandtschaft der Elektrizität“ zuerst gefallen und hat damals einen grossen Sturm der Entrüstung erregt. Heute ertragen wir einen derartigen Ausdruck offenbar mit sehr viel grösserer Leichtigkeit.

Nun möchte ich in dem, was uns Herr Abegg mitgeteilt hat, zwei verschiedene Bestandteile unterscheiden: den einen Bestandteil, den ich als die Fortsetzung und Vertiefung der vergleichenden Studien über die Eigenschaften der Ionen bezeichnen möchte. Ich darf vielleicht für mich in Anspruch nehmen, dass ich zum ersten Mal versucht habe, in Lehrbuchangelegenheiten eine allgemeine Gruppierung der Ioneigenschaften vorzunehmen. Ich muss aber bekennen, dass ich bei weitem nicht in dem Maasse vor- und eingedrungen bin, wie uns das heute Herr Professor Abegg gezeigt hat, namentlich mit seinen sehr einleuchtenden Erörterungen über die Bildung der komplexen Ionen. Einzelne Punkte muss ich allerdings beanstanden. Das ist der eine Teil der Sache.

Der andere Teil sind die hypothetischen Veranschaulichungen. Ich muss mich da als ganz weitgehenden Skeptiker bekennen, und wenn ich so aus den Geräuschen der Zuhörerschaft auf das Maass von Zustimmung oder Ablehnung urteilen kann, so darf ich vielleicht voraussetzen, dass dieser Teil der Ausführungen weniger gezündet hat als der andere, der, glaube ich, unter allen Umständen für die Wissenschaft verbleibt.

Ich möchte also an sachlichen Kleinigkeiten folgendes erwähnen. Die Atomvolum-Betrachtung stimmt in der Reihe der Halogene nicht. Da hat das Jod das grösste Atomvolumen, ist aber nicht das stärkste, sondern das schwächste Ion. Ferner ist gegen die ganze Beziehung zwischen der Verwandtschaft zur Elektrizität und dem Atomvolum, die allerdings mehr dem hypothetischen Teil angehört, folgendes zu erwähnen. Sie erinnern sich vielleicht der zahlreichen Arbeiten über die Affinitätsgrössen von Säuren und Basen. Aus denen hat sich nachweisen lassen, dass gleich zusammengesetzte Ionen auch

von analoger Konstitution, doch verschiedene Affinitätsgrössen zeigen. Vielleicht noch deutlicher tritt das heraus bei dem Dissociationsverhältnis der zweibasischen Säuren, welche, wenn man überhaupt für sich existierende Atome von bestimmter Gestalt und bestimmten Ladungsverhältnissen annehmen will, mit Notwendigkeit zu der Folgerung führen, dass die Ladungen auf den Atomen lokalisiert sind. Also wir wissen z. B., dass bei zweibasischen Säuren die Dissociation des zweiten Wasserstoffs davon unabhängig ist, wie leicht oder schwer der erste Wasserstoff dissociiert. Sollten die Ladungen sich über das ganze Ding verbreiten, dann, muss ich gestehen, kann ich nicht einsehen, warum solche Verschiedenheiten bestehen können. Bleibt die Ladung lokalisiert, dann kann ich sie begreifen. Das ist ja eine Sache, die aber offenbar mit der Hauptsache weniger zusammenhängt, sondern nur mit der Frage der Atomvolum, und die ich nicht weiter urgieren will.

Die Verbindung von Jodsilber und Silbernitrat ist nicht so unbekannt. Wenn Herr Professor Abegg noch mit mir die Zeit des Kollodiumprozesses durchgemacht hätte, dann hätte er dieses Salz sehr häufig in sehr unerfreulicher Veranlassung kennen gelernt, denn es macht „Nadelstiche“ auf der nassen Platte, wenn man sie etwas lange in der Kassette hat liegen lassen und das Silbernitrat etwas zu konzentriert ist. Bei weiterem Eintrocknen krystallisieren schöne Kryställchen von diesem Salze aus, und es ist eine alte Regel für die Technik, dass man eine Silbernitratlösung, die man zum Sensibilisieren von Jodcollodiumplatten benutzt, vorher mit Jodsilber sättigen muss, von dem sie ganz erhebliche Quantitäten auflöst.

Das wäre so das Wesentliche, was ich zu sagen hätte. Einige Widersprüche wegen der komplexen Verbindungen werden Ihnen schon aufgefallen sein. Cyan und Eisen bilden einen beständigen Komplex, während der des Nickels viel unbeständiger ist. Wismut bildet anscheinend überhaupt kein komplexes Cyanid. Also da ist die Reihenfolge umgekehrt. Es wird sich noch eine Anzahl anderer Widersprüche finden lassen, aber das sind nicht Widersprüche im eigentlichen Sinne, sondern, und ich spreche offenbar darin nur etwas aus, was Herr Professor Abegg unausgesprochen gelassen hat, obwohl

es ihm ebenso geläufig ist wie mir, es sind noch andere Faktoren für die Komplexbildung maassgebend, als diese, die er in den Vordergrund gestellt hat. Die Aufgabe der Wissenschaft wird es sein, nachher auch diese anderen Faktoren in ihrer Wirksamkeit kennen zu lernen.

Herr Professor Abegg-Breslau: Ich möchte auf die Einwendungen meines verehrten Herrn Vorredners erwidern, zunächst für die Ionen Chlor, Brom, Jod. Dass da die Atomvolumina nicht stimmen, kann ja wohl darin liegen, dass die Ionen hydratisiert sind. Es ist eben, wie auch schon gesagt worden ist, nicht zu sagen, dass diese Reihenfolge der Metalle unbedingt die Reihenfolge der Elektro-Affinitäten ist. Ich sagte gleich im Anfange, dass die Elektro-Affinität die elektromotorische Kraft darstellt, die die Ladungen von den freien Atomen entfernen kann. Es existiert ja aber eine Energiedifferenz zwischen Atomen und dem, was bei der Entladung zum Vorschein kommt, nämlich den Molekeln. Also was da noch für ein Betrag von Energie dazukommt oder abgeht, darüber lässt sich zunächst nichts sagen, und das soll also nur eine Reihenfolge sein, die im einzelnen wohl auch noch verschieden ausfallen kann von der, wie sie jetzt dort steht.

Ein zweiter Punkt betrifft den Einwand in Anbetracht der Verhältnisse der mehrbasischen Säuren. Herr Geheimrat Ostwald sagt, dass die Ladungen an einzelnen Teilen lokalisiert zu denken seien. Ich will das nicht bestreiten, ich will bloss ausführen, dass auch unsere Meinung, dass die Ladung sich über den ganzen Komplex verteilt, zu demselben Resultat führt. Es ist das ein Punkt, den ich überhaupt vergessen hatte zu erwähnen. Nämlich gerade so, wie das geringere Volumen eines Ions sein Potential bei gegebener elektrischer Ladung erhöht, so muss eine Erhöhung der Anzahl der Ladungen natürlich bei gegebenem Volumen auch das Potential der Ladungen erhöhen und die Trennung der Ladungen von den Ionen erleichtern. Da finden wir ganz allgemein, dass jedes mehrwertige Ion — also wenn Ionen in verschiedener Valenz existenzfähig sind — das schwächere ist, dass das wenigerwertige das stärkere ist. Das steht also vollständig im Einklang, und für die mehrbasischen Säuren würde auch das zutreffen, dass

eine Anhäufung der Ladungen (Zuruf des Herrn Prof. Dr. Ostwald: Das ist ein Missverständnis!) sich dadurch verbietet, dass schon eine Ladung da ist, dass also das Potential der Ladung erhöht werden muss. Und schliesslich in Bezug auf die neue Entdeckung dieses komplexen Silberjodnitrates möchte ich nur hervorheben: ich weiss wohl, dass dieses Salz bekannt; es findet sich auch in Dammers Handbuch. Ich betonte ausdrücklich, dass es in Lösung existierend nachgewiesen ist, und dass das Jod also, wie gesagt, zur Kathode wandert, ist vielleicht ein Punkt, der doch noch zu der Sache beitragen kann.

Vorsitzender: Ist das letztere experimentell nachgewiesen?

Herr Prof. Dr. Abegg-Breslau: Jawohl, das ist in diesem Institut von Herrn Hellwig nachgewiesen worden.

Herr Prof. Dr. Hittorf-Münster: Wie ist es nachgewiesen? Es könnte doch nur durch Ueberführung bestimmt worden sein. Es sind dies Salze, die ich nicht gewagt hätte, für Ueberführungsbestimmungen zu benutzen, weil zu befürchten war, dass sie schon in der konzentriertesten Lösung, die von diesen Salzen herstellbar ist, in die beiden Bestandteile mehr oder weniger getrennt werden. Wie haben Sie Ueberführungsbestimmungen gemacht? Haben Sie eine direkte Lösung oder eine fest dargestellte Verbindung benutzt?

Herr Prof. Dr. Nernst-Göttingen: Den Versuch hat Herr Hellwig hier gemacht. Er wurde so ausgeführt, dass das Salz in einem grossen Ueberschuss von Silbernitrat gelöst war. Deshalb konnte die Bestimmung der Ueberführungszahl nur qualitativ erfolgen. Aber es ist sicher nachgewiesen, dass an der Kathode eine Anreicherung von Jod stattgefunden hat.

Herr Prof. Hittorf-Münster: Sie haben keine genauen Zahlen. Aber das ist doch mehr oder weniger als ein quantitativer Versuch zu bezeichnen, sobald Sie nachweisen, dass die Zunahme des Jod an der betreffenden Elektrode stattgefunden hat.

Herr Prof. Dr. Nernst-Göttingen: Jawohl, das ist sicher.

Herr Prof. Dr. Ostwald-Leipzig: Ich habe mich offenbar ein bischen zu kurz ausgedrückt, was die mehrbasischen Säuren anlangt. Ich will den Fall präzisieren. Wenn wir zwei isomere zweibasische Säuren nehmen, bei denen also die übrigen Verhältnisse so gleich wie möglich sind, und wir bestimmen da die Dissociation des zweiten Wasserstoffatoms, so finden wir sie verschieden. Bei Fumar- und Maleinsäure sind sie ausserordentlich verschieden. Wir können kompliziertere Dinge nehmen, wie die isomeren Zimmtsäuren und dergleichen Stoffe. Die sind auch untersucht worden, und da zeigt sich gerade dieselbe Verschiedenheit, wo also die Differenzen der Molekularvolumen sehr klein geworden sind. Da sehe ich nicht ein, wie, wenn die erste Ladung da ist, die zweite verschiedenartig beeinflusst werden könnte, wenn die erste eben nicht lokalisiert wäre.

Zu dem anderen Punkte möchte ich natürlich meine Ueberzeugung zum Ausdruck bringen, dass der wenn auch nur qualitative Nachweis der Ueberführung des Jod zur Kathode ein sehr schönes wissenschaftliches Resultat ist. Dass das Salz aber in Lösung existieren kann, das geht ja doch eben aus der erheblichen Löslichkeit des Jodsilbers in Silbernitrat ohne weiteres hervor.

Herr Dr. Bredig-Leipzig: Ich wollte noch im Anschluss an den interessanten Vortrag von Herrn Prof. Abegg mitteilen, dass eine Arbeit, die auf Anregung von Herrn Geh. Hofrat Ostwald im physikalisch-chemischen Institut von Herrn Dittrich ausgeführt ist, ebenfalls für die wiederholt schon ausgesprochene Annahme (Ostwald, Lehrb. II [1], 791; Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 202) spricht, dass sich der Dissociationsgrad mehr oder weniger additiv — es braucht ja nicht gerade die Summe zu sein, sondern irgend eine kombinatorische Funktion — aus der Natur der beiden Ionen, des Anions und des Kations, zusammensetzen lässt und nur in verschwindendem Maasse von der Art der Kombination abhängt. Herr Dr. Dittrich hat die Dissociation, Leitfähigkeit u. s. w. der Uranylsalze bestimmt, und während der Dissociationsgrad für die meisten Salze mit Ionen von starker Ionisierungstendenz, wie z. B. für die

Natronsalze, im allgemeinen der gleiche ist, weil eben der Einfluss der verschiedenen Anionen verschwindet und nur der des Natriums übrig bleibt, so zeigen andere Salze, wo beide Ionen nur schwache Elektro-Affinität haben, die Eigenschaft, dass sich ihre Dissociationsgrade einigermaßen in der Reihenfolge ihrer Säuren ordnen. So zeigen denn auch nach Herrn Dittrichs Messungen die verschiedenen Uranylsalze in ihrer Dissociation ganz erhebliche Unterschiede, und zwar in derselben Reihenfolge, wie die Affinitätsgrösse der entsprechenden Wasserstoffsalze, nämlich in der Reihenfolge ihrer freien Säuren. Es sind da z. B. grosse Unterschiede zwischen den Salzen der Trichlor-essigsäure und Essigsäure konstatiert worden, deren Leitfähigkeitswerte sich wie 20 zu 100 verhalten, und die übrigen Säuren fügen sich in diese Reihenfolge ein. Bei den Uranylsalzen trifft auch das zu, was sich ebenfalls aus der eben vortragenen Theorie von Bodländer und Abegg voraussagen lässt, dass gerade die schwächer dissociierten Salze, wie das Acetat oder Oxalat, stärkere Neigung zur Komplexbildung zeigen. Das ist durch Ueberführungsbestimmungen, Löslichkeitsbestimmungen und elektrische Leitfähigkeitsmessung nachgewiesen worden. Wenn das Uran, wie sich herausstellte, in dem einen Falle nach der Kathode geht, in dem andern Falle nach der Anode, so ist es sogar sehr wahrscheinlich, dass beide Vorgänge zu gleicher Zeit passieren können, wie auch ich schon früher bei Magnesiumsalzen vermutet habe.

Dann wollte ich noch auf eine andere Frage hinweisen, die mit dem von Abegg und Bodländer vermuteten Zusammenhang von Atomvolumen und elektrostatischer Kapazität der Ionen in Verbindung steht. Hier ist die Frage aufgetaucht, die ja auch schon vielfach ventilirt ist, namentlich von Nernst — wie benimmt sich das elektrostatische Feld der Ionen? — und da taucht die andere Frage dazu auf: Auf welchem Wege kann man etwas darüber experimentell erfahren? Ich habe einmal (Ztschr. f. angew. Chem. 1898, 952) versucht, eine experimentelle Thatsache daran zu knüpfen, im Anschluss an die schönen Untersuchungen von Barus & Schneider, Linder & Picton und Bodländer über die sedimentierende Wirkung der Elektrolyte (vergl. auch Coehn, diese Zeit-

schrift IV, 63) auf die Kolloide und Suspensionen. Nach allem, was man bisher über die Kolloide weiss, handelt es sich auch hier um Suspensionen oder wabenartige heterogene Strukturen, deren Korngrösse meist kleiner ist, als die Lichtwellenlänge, also etwa tausend- bis zehntausendmal grösser als das, was wir molekulare Dimension nennen. Nun ist für die Suspension von Bodländer und auch für die Kolloide erst neulich wieder von von Meyer und Lottermoser gezeigt worden, dass Sedimentierung eintritt durch Elektrolytzusätze, und zwar meist mit Geschwindigkeiten von der Reihenfolge der Leitfähigkeit dieser Zusätze, dass dagegen die Nichtelektrolyte meist nicht sedimentieren. Ich habe zur Erklärung dieser eigenartigen Erscheinung nun folgende Hypothese im Anschluss an Coehns Theorie von der Wanderung der Kolloide aufgestellt: Wenn die Suspension eine kleinere Dielektrizitätskonstante hat, als das Medium, in dem sie suspendiert ist, so wird sie im allgemeinen eine Potentialdifferenz gegen das Medium haben, und die einzelnen Teile werden sich abstossen und aufgeschlämmt bleiben. Bringe ich aber in diese Suspension jetzt Ionen hinein, so habe ich durch die elektrisch geladenen, positiven und negativen Ionen gleichsam einen Kondensator mit starkem elektrostatischen Felde von molekularer Dimension hineingebracht, und es muss jetzt diejenige Verschiebung eintreten, die das Lösungsmittel mit der grössten Dielektrizitätskonstante zwischen die Ionen bringt und alle übrigen Stoffe, welche die Dielektrizitätskonstante des Mediums im Ionenfelde vermindern, hinauswirft. Es wird also ein suspendiertes Teilchen mit kleinerer Dielektrizitätskonstante als die des Wassers durch das elektrostatische Feld der zugesetzten Ionen herausgeworfen, also sedimentiert werden. Es ist das eine reine Hypothese, aber eine Hypothese, welche einmal an diese Molekulartheorie experimentell anzuknüpfen sucht und welche vielleicht die Sedimentierung durch Ionenzusatz erklären kann.

Herr Dr. Platner-Witzenhausen: In Betreff der nicht erwähnten Fluoride ist zu bemerken, dass schon Berzelius eigenartige Reaktionen angiebt; nach meinen Erfahrungen stehen sie den Cyanverbindungen nahe. Es ist ferner, so viel ich weiss, von Peters über die komplexen

Verbindungen der Fluoride gearbeitet. Es dürften daher sich die Fluoride zu diesen Dingen ganz besonders eignen.

Herr Prof. Dr. Foerster-Dresden: Es ist mir stets als eine sehr wunderbare Thatsache aufgefallen, dass aus den Lösungen komplexer Salze die Metalle häufig in so wesentlich verschiedener Form niedergeschlagen werden gegenüber der Form, in der sie aus chemisch einfachen Salzlösungen niedergeschlagen werden. Ich habe mir bis jetzt immer die Vorstellung gebildet: Die Erscheinung hängt zusammen mit der Ionenkonzentration, dass ein Metall in grösseren Krystallen sich ausscheidet, je grösser die Ionenkonzentration in der Nähe der Kathode ist. Ich war daher höchst überrascht, zu sehen, dass in ammoniakalischen Lösungen Zink und Kadmium gerade das entgegengesetzte Verhalten zeigen, dass, während Zink und Kadmium ja sehr leicht in schönen glatten Ueberzügen erhalten werden, aus ammoniakalischen Lösungen Zink sich in langen verästelten Nadeln niederschlägt, wie man es kennt am Zinn, das aus Zinnchlorürlösung elektrolytisch abgeschieden wird. Es könnte das sehr wohl zusammenhängen mit der Bildung der komplexen Kationen, die hier auftreten, und ich möchte Herrn Prof. Abegg fragen, in welcher Form das Silber aus diesem Jodsilber-Silbernitrat ausfällt.

Herr Prof. Bodländer-Braunschweig: Nach allen Versuchen scheint es so, dass bei der Elektrolyse neutrale komplexe Verbindungen zunächst ausfallen, die dann erst zerfallen. Es sind das Beobachtungen, die sehr schwer zu verfolgen sind. Aber der krystallinische Niederschlag, der sich an der Kathode bildet, schwärzt sich ganz auffallend leicht, und es scheint, dass in der That zunächst einmal eine Verbindung von Silber mit Jodsilber ausscheidet, natürlich neben sehr viel überschüssigen Teilen Silber.

Vorsitzender: Sie können zufrieden sein, Herr Kollege, mit der Anregung, die schon jetzt von Ihrem Vortrage ausgeht, und ich glaube, darin die frohen Vorboden zu sehen für gute spätere Erfolge.

Ich möchte dann jetzt Herrn Dr. Knoblauch das Wort erteilen zu seinem Vortrage.

Herr Dr. Oscar Knoblauch-Leipzig: