

# Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

**Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen**

und

**Dr. W. Borchers-Duisburg**

als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil

als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 4.

20. August 1897.

IV. Jahrgang.

Die „Zeitschrift für Elektrochemie“ erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztg.-Cat. Nr. 8031), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen, Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein. Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Dr. W. Borchers, Duisburg, Fürstenstrasse 8, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freixemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäußert werden.

## ÜBER IONENREAKTIONEN UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE ELEKTRO-CHEMIE.

Experimentalvortrag, gehalten am 23. Februar 1897 im chemischen Institut der Universität Breslau.

Von F. W. Küster.



Wenn wir die Litteratur der Elektrochemie durchforschen, so gewahren wir, dass jetzt vor 10 Jahren unsere Wissenschaft an einem entscheidenden Wendepunkte in ihrer Entwicklung angelangt war. Die vor jener Zeit erschienenen Arbeiten der verschiedenen, nicht gerade zahlreichen Forscher zeigen nur sehr selten inneren Zusammenhang, es sind vereinzelt dastehende Versuche in ein grosses, noch in keiner Weise zu übersehendes Gebiet vorzudringen, die mehr oder weniger scheiterten oder scheitern mussten, weil die einzelnen Expeditionen, ziellos und führerlos umherirrend, sich häufiger gegenseitig hinderten und bekämpften, als förderten. Wohl machten uns eine Reihe tüchtiger Forscher mit einer grossen Zahl von Thatsachen bekannt, aber es war unmöglich, dieselben mit einander in inneren Zusammenhang zu bringen und systematisch zu verwerten.

Da brachte das Jahr 1887 eine entschiedene Wendung zum Bessern. In diesem Jahre stellte Svante Arrhenius seine Theorie der elektro-

lytischen Dissociation\*) auf, und diese Theorie ist mit einem in der Geschichte der Wissenschaften fast beispiellosen Erfolge befähigt gewesen, man möchte sagen mit einem Schlage die grosse Mehrzahl der vorhandenen Probleme fast spielend leicht zu lösen und eine in sich abgeschlossene Theorie der aus dem Gebiete der Elektrochemie bekannten Thatsachen aufzustellen.

Aber der Wert einer guten Theorie besteht nicht nur darin, dass sie den inneren Zusammenhang bekannter Thatsachen vor Augen führt, sie muss mehr leisten, sie muss Unbekanntes vorhersehen lassen und eine sichere Führerin und Veranlasserin künftiger, erfolgreicher Forschungsreisen sein. Und auch diese Prüfung hat die Arrhenius'sche Theorie mit glänzendstem Erfolge bestanden. Wir sehen dieselbe seit Jahren eine immer wachsende Zahl eifriger Forscher in Theorie und Praxis zu schönen Resultaten führen. Und noch mehr, nicht nur in dem engeren Gebiete, für das

\*) Zeitschr. f. ph. Chem. 1, 631.

sie ursprünglich aufgestellt war, feiert sie eine immer länger werdende Reihe von Triumphen, auch auf einen anderen Teil unserer Wissenschaft, auf die analytische Chemie, hat sie entschieden fördernd gewirkt. Wir können sagen, ohne uns dem Vorwurf der Übertreibung auszusetzen, durch sie ist die analytische Chemie aus einer Kunst erst eine wirkliche Wissenschaft geworden. Denn so unentbehrlich die analytische Chemie auch überall da ist, wo man überhaupt Chemie treibt, so wenig hatte man sich bemüht, die ihr zu Grunde liegenden allgemeinen Gesetzmässigkeiten aufzufinden und aus ihnen ein einheitliches Lehrgebäude aufzuführen. Der gewaltige Aufwand von Arbeit und Fleiss, der ihr im Laufe langer Jahre zu gute gekommen war, war so gut wie vollständig nur darauf verwandt worden, auf das sorgfältigste, rein empirisch und nur geleitet von Erfahrung und Instinkt, Bedingungen auszuprobieren, die für die Herbeiführung gewisser Reaktionen innegehalten werden mussten. Ganz im Gegensatz zu anderen Teilen unserer Wissenschaft hatte sich ein Bestreben, das Gebiet theoretisch zu bearbeiten, überhaupt nicht zu erkennen gegeben, und auch in den besten Lehrbüchern der analytischen Chemie findet man kaum Andeutungen von Versuchen, in wissenschaftlichen Entwicklungen über die Aufstellung von Formelgleichungen hinauszugehen, nach welchen die Reaktionen verlaufen sollen. \*)

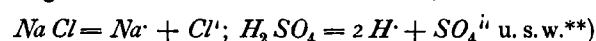
Es mag nun auf den ersten Blick etwas befremdlich erscheinen, wieso zwei so ungleichartige Gebiete unserer Wissenschaft, wie es die Elektrochemie und die analytische Chemie doch augenscheinlich sind, aus einer neuen Lehre einen so gleichartigen, grossen Nutzen ziehen konnten. Die Lösung dieses Rätsels ist eine sehr einfache. Die analytische Chemie beschäftigt sich fast ausschliesslich mit den wässrigen Lösungen von Salzen — zu denen wir im weiteren Sinne auch die Basen und Säuren rechnen — und diese Lösungen sind es auch, welche in der Elektrochemie in erster Linie eine Rolle spielen. Das Wesen solcher Salzlösungen aber ist es ja gerade, was die Arrhenius'sche Theorie zum Gegenstande hat.

Der nordische Forscher lehrt uns, dass die Salze in wässriger Lösung, je nach ihrer Natur und nach dem Verdünnungsgrade der Lösung, mehr oder weniger weitgehend in nähere, elektrisch ge-

ladene Bestandteile, die Ionen, gespalten sind. Diese sind es deshalb, welche bei elektrochemischen Vorgängen sowohl, wie bei den Umsetzungen der analytischen Chemie von ausschlaggebender Bedeutung sind. Für das Verständnis beider Gebiete ist daher die eingehende Kenntnis der Ionenreaktionen die unerlässliche Vorbedingung.

Zunächst wird man nun die Frage aufwerfen, wo kommen die Ionen her, wie und woraus entstehen sie? \*) Ionen bilden sich sehr häufig und unter den verschiedensten Bedingungen, indem eine sehr grosse Zahl chemischer Vorgänge auf der Entstehung von Ionen aus elektrisch neutralen Substanzen beruht. Die verschiedenen Verbindungen zeigen ein sehr verschiedenes Bestreben in den Ionenzustand überzugehen, und dieses Bestreben wird noch durch äussere Bedingungen, namentlich durch die Natur des Lösungsmittels, in sehr verschiedenem Grade begünstigt.

Der häufigste Fall ist der, dass sich elektrisch neutrale Moleküle in Ionen spalten, wie es namentlich beim Auflösen von Salzen, zu denen hier auch die Säuren und Basen zu stellen sind, in Wasser mehr oder weniger weitgehend geschieht. Darauf, dass die Ionenbildung erst während des Auflösens erfolgt, deutet z. B. die Thatsache, dass die wasserfreien Säuren den Strom nicht merklich leiten, während zu ihren wässrigen Lösungen die besten Leiter zweiter Klasse gehören, die wir überhaupt kennen. Trotzdem die Tendenz zur Ionenbildung bei den Salzen eine sehr grosse ist, kann uns der Vorgang doch nicht als Quelle für elektrische Energie dienen, weil die Bildung jeder Menge positiver Elektrizität räumlich nicht trennbar mit der gleichzeitigen Entstehung der äquivalenten Menge negativer Elektrizität verbunden ist, z. B.



Ein zweiter Fall ist der, dass eine elektrisch neutrale Substanz vorhandenen Ionen ihre Ladungen entzieht, um dadurch selbst in den Ionenzustand überzugehen, während die anfangs vorhandenen Ionen dadurch entweder elektrisch neutral werden, oder doch wenigstens einen Teil ihrer elektrischen Ladung verlieren, was allerdings nur bei mehrwertigen Ionen eintreten kann.

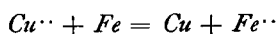
\*) Vgl. W. Ostwald, Lehrbuch II, 786 ff.

\*\*) Jeder Punkt ( $Na^+$ ) bedeutet eine positive, jeder Strich ( $SO_4^{2-}$ ) eine negative, elektrische Ladung; also  $Na$  = Natriumatom,  $Na^+$  = Natriumion.

\*) Vgl. W. Ostwald, Analytische Chemie.

Hierher gehört z. B. die Ausfällung eines Metalles aus seiner Salzlösung durch ein anderes Metall, z. B. die Ausfällung von Kupfer aus Kupfersulfatlösung durch Eisen.

Das Eisen, welches gewissermassen eine grössere Verwandtschaft zur Elektrizität hat, als das Kupfer, entzieht den Kupferionen ihre elektrischen Ladungen, dadurch gehen die Kupferionen in gewöhnliche Kupferatome über, die sich, weil in Wasser unlöslich, abscheiden, während die Eisenatome, die elektrischen Ladungen aufnehmend, als Eisenionen in Lösung gehen:



Hier kann nun der Vorgang der Elektrizitätsaufnahme von dem der Elektrizitätsabgabe räumlich getrennt werden, und hierdurch wird dieser Vorgang zu einer ausnutzbaren Elektrizitätsquelle. Tauche ich in eine mässig verdünnte Natriumsulfatlösung oben ein Stück Eisen und unten ein Stück Kupfer ein, so zeigt sich in einem beide Metalle verbindenden Metalldraht kein nennenswerter und namentlich auch kein dauernder Strom. Umgebe

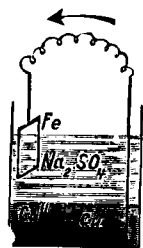
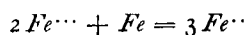


Fig. 31.

ich aber nun das unten liegende Kupferblech durch Einwerfen einiger Kupfersulfatkrystalle mit einer Kupfersulfatlösung, so zeigt das in den Draht eingeschaltete Galvanoskop sofort einen starken Strom an, und bei genauem Zusehen kann man beobachten, dass sich oben Eisen auflöst, während sich unten die äquivalente Kupfermenge niederschlägt. Die sich als gewöhnliche Kupferatome abscheidenden Kupferionen schicken ihre elektrischen Ladungen durch den Draht hindurch dem Eisen zu, das sie seinerseits zur Bildung von Ionen verwendet. So entsteht im Drahte der elektrische Strom. Der ganze Vorgang vollzieht sich demnach ganz ohne Mitwirkung der Schwefelsäureionen  $\text{SO}_4^{--}$ , deren Gegenwart nur erforderlich ist, um überhaupt das Vorhandensein einer grösseren Anzahl von Kationen in der gegebenen Wassermenge zu ermöglichen.

Als Beispiel für den Fall, dass entstehende Ionen vorhandenen ihre Ladungen zwar nicht ganz, wohl aber teilweise entziehen, kann die Reduktion von Ferriionen durch Eisen zu Ferroionen angeführt werden:



Taucht man in eine Kochsalzlösung oben ein Stück Eisen und unten ein Platinblech ein, so zeigt das Galvanoskop im beide Metalle verbindenden Drahte keinen Strom an. Wird aber das unten liegende Platinblech durch Einwerfen von etwas festem Eisenchlorid\*) mit Ferriionen umgeben, so zeigt sich sofort ein Strom im Schliessungsbogen: die Ferriionen schicken durch den Draht dem Eisenblech  $\frac{1}{3}$  ihrer elektrischen Ladung zu, damit dieses Ferroionen zu bilden vermöge, was es denn auch auf Kosten der Ferriionen thut, bis diese vollständig in Ferroionen übergegangen sind.

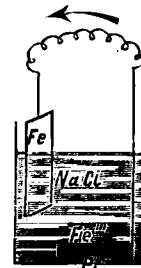
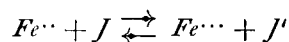


Fig. 32.

Als Gegensatz zu diesem Fall der Ionenbildung kann gewissermassen der dienen, wo eine Substanz, um selbst in Ionen übergehen zu können, anderen, bereits vorhandenen Ionen entgegengesetzten Zeichens eine weitere Ladung aufzwingt. Ein hierher gehörendes Beispiel ist deshalb von besonderem Interesse, weil die fragliche Reaktion umkehrbar ist, und deshalb immer nur bis zu einem gewissen Gleichgewichte verläuft.

Wie bekannt ist, setzt Eisenchlorid aus Jodkalium Jod in Freiheit, während andererseits auch Jod von Ferrosalzen unter Bildung von Ferrisalzen aufgenommen wird.\*\*\*) Es vollzieht sich also der Vorgang



sowohl im einen, wie auch im anderen Sinne.

Man muss deshalb sowohl dadurch Strom erzeugen können, dass man Ferrosalze und Jod an unangreifbaren Elektroden einander gegenüberstellt, wie auch dadurch, dass man Ferrisalze und Jodionen gegen einander schaltet. Die folgenden Versuche sind für diese Beziehungen sehr lehrreich:

Eine grössere, tiefere Krystallisierschale, in der zwei kleinere, flachere stehen, wird bis über den

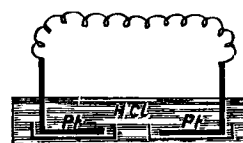


Fig. 33.

Rand der letzteren mit nicht zu verdünnter Chloralkaliumlösung angefüllt. In jeder der kleinen Scha-

\*) Vgl. F. W. Küster, Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 383.

\*\*) Vgl. z. B. die Untersuchungen von Seubert, Zeitschr. f. anorg. Chem.

len liegt ein Platinblech als Elektrode. Giebt man auf das eine Platinblech einige Jodkrystalle und filtriert zum anderen etwas konzentrierte, frisch bereitete Eisenchlorürlösung, so schlägt das Elektrometer in dem Sinne aus, dass die Elektrode beim Jod positiver Pol ist. Das Jod nimmt also durch Übergang in Jodionen negative Ladungen auf, die äquivalente positive Elektrizitätsmenge aber wandert durch den Draht zur anderen Elektrode und ladet dort Ferroionen zu Ferriionen auf.

Dieser Vorgang vollzieht sich jedoch nur so lange, bis in den Lösungen das Verhältnis Ferroionen: Ferriionen und elementares Jod: Jodionen einen gewissen Wert erreicht hat. Wird dieser Wert z. B. dadurch übersprungen, dass die jetzt noch sehr geringe Konzentration der Jodionen durch Zusatz von Jodkalium zur Jodelektrode plötzlich vervielfacht wird, so kehrt sich der Vorgang und damit die Stromrichtung um. Die vorher an der Anode gebildeten Ferriionen schicken dann ihre erst aufgenommenen dritten Ladungen zurück und oxydieren die stark vermehrten Jodionen teilweise wieder zu elementarem Jod. Die Nadel des Galvanoskopes schlägt deshalb im entgegengesetzten Sinne aus, wie vorhin. Die Umkehr kann jedoch mit gutem Erfolge erst dann vorgenommen werden, wenn durch den Stromschluss bereits genügend Ferriionen gebildet sind, der Nadelausschlag im entgegengesetzten Sinne wird jedoch sofort sehr beträchtlich, wenn auch die Konzentration der Ferriionen durch Zufuhr von Eisenchlorid plötzlich vervielfacht wird.

Auch zwischen Anionen und Anionen bildenden Substanzen können sich ganz analoge Vorgänge abspielen, wie das folgende Beispiel zeigt.

In dem H-Rohr tauchen zwei Platinelektroden in Chlorkaliumlösung. Wird zu der einen Elektrode

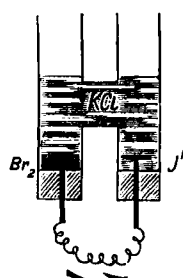


Fig. 34.

etwas Brom gegeben, so zeigt das Galvanoskop\*) noch keinen Strom an, sobald aber zu dem anderen Blech ein Jodkaliumkrystall kommt, schlägt die Nadel weit aus, und zwar in dem Sinne, dass die Bromelektrode der positive Pol ist. Das Brom geht an der Elektrode als Anion in Lösung und nimmt dadurch negative Ladungen mit fort, die entsprechenden positiven Ladungen aber fließen durch den Draht zur anderen Elek-

trode und neutralisieren hier die negativen Ladungen von Jodionen, so dass elementares Jod auftritt, das die Umgebung der Elektrode rasch braun färbt.

Als dritter Hauptfall für die Ionenbildung ist derjenige zu nennen, wo zur Wahrung der elektrischen Neutralität der Lösung ein elektrisch neutraler Körper Kationen, ein anderer aber die äquivalente Menge Anionen bildet, resp. wo Ionen niederer Ladung in solche höherer Ladung übergehen. Als Beispiel könnte man die gleichzeitige Auflösung von Eisen und Jod in Wasser anführen. Da der Vorgang der Eisenionenbildung von dem Vorgang der Jodionenbildung räumlich getrennt werden kann, so lässt sich die Reaktion als Elektrizitätsquelle ausnutzen.

Ein Eisenblech taucht oben und ein Platinblech unten in eine Chlorkaliumlösung. In dem beide Metalle verbindenden Schliessungsbogen zeigt sich kein Strom. Wird aber auf das unten liegende Platinblech ein Jodkrystall geworfen (nötigenfalls, um die Lösung zu beschleunigen, auch Jodkalium), so schlägt die Nadel sofort aus, und zwar in dem Sinne, dass der positive Strom im Schliessungsbogen vom Jod zum Eisen fließt. Es muss das ja auch so sein, denn das Eisen braucht zur Kationenbildung positive Elektrizität, das Jod aber zur Bildung von Anionen negative.

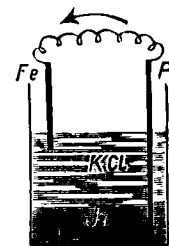


Fig. 35.

Diese drei Bildungsarten von Ionen sind die am häufigsten in Betracht kommenden; sie verlaufen jedoch keineswegs immer so einfach, wie hier geschildert, sie kombinieren sich vielmehr häufig zu komplizierten Fällen.

Nachdem wir nun so die wichtigsten Entstehungsarten der Ionen kennen gelernt haben, erscheint es angemessen, uns mit ihrem Verhalten gegen einander und gegen andere Stoffe zu beschäftigen.

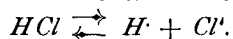
Positive und negative Ionen sind insofern auf einander angewiesen, als in der nämlichen Lösung immer elektrisch äquivalente Mengen von beiden auftreten müssen; denn wäre dies nicht der Fall, so würden die fraglichen Lösungen wegen der relativ grossen elektrischen Ladungen der einzelnen Ionen enorm grosse Überschüsse an positiver resp. negativer Elektrizität aufzuweisen haben. Dies erklärt z. B., warum die Eisenionen, welche durch Auflösen von Eisenchlorid entstehen, durchaus andere

\*) Das von Lüpke empfohlene Zeigergalvanoskop.

sein müssen, wie die Eisenionen, welche Eisenchlorür bildet; denn ersteres sendet pro Atom Eisen drei Chlorionen in Lösung, letzteres aber nur zwei. Das Eisenion des Chlorides muss also die drei negativen Ladungen entsprechende positive Ladung auf sich vereinigen, während das Eisenion des Chlorürs nur zwei positive Ladungen aufzunehmen braucht, um den beiden Chlorionen das Gleichgewicht zu halten. Das Ferriion  $Fe^{+++}$  und das Ferroion  $Fe^{++}$  müssen demnach sich analytisch wie auch elektrisch durchaus verschieden verhalten, obwohl die Grundlage beider das nämliche Eisenatom ist.

Wenn so die Mengenverhältnisse positiver und negativer Ionen durch eine relativ einfache Beziehung miteinander verknüpft sind, so gestalten sich die Beziehungen der Ionen zu ihren elektrisch indifferenten Muttersubstanzen schon etwas verwickelter.

Kein Elektrolyt ist in Lösungen von praktisch in Betracht kommender Konzentration vollständig in Ionen gespalten. Wenn Chlorwasserstoff in Wasser gelöst wird, so vollzieht sich also die Ionenbildung keineswegs quantitativ, es stellt sich vielmehr ein Gleichgewicht her zwischen ungespaltenem Chlorwasserstoff, Wasserstoffionen und Chlorionen:



Der Grad der Ionenspaltung ist vornehmlich von der Natur der sich spaltenden Substanz, von der Natur des Lösungsmittels und von der Konzentration der Lösung abhängig. Es lässt sich das sehr schön an der Hand einiger Versuche zeigen. Hier ist eine gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff in Toluol, die beim Öffnen der Flasche durch entweichenden Chlorwasserstoff gerade so an der Luft raucht, wie die gesättigte wässrige Lösung des Gases. In dieser Lösung ist der Chlorwasserstoff nicht merklich in Ionen gespalten, deshalb zeigt das Galvanoskop auch keinen Strom an, wenn ich zwei Elektroden in die Flüssigkeit tauche, die mit einer Stromquelle von 72 Volt Spannung in Verbindung stehen. Es fehlen eben die Ionen, die Beförderungsmittel für die Elektrizität in allen leitenden Lösungen.

Das Charakteristikum einer Säure sind nun aber die Wasserstoffionen. Da diese Ionen dem Chlorwasserstoff in der Toluollösung fehlen sollen, so kann sich der Chlorwasserstoff in diesem Lösungsmittel auch nicht als Säure bethätigen, es muss ihm demnach z. B. die Fähigkeit abgehen aus Kalkspatpulver die Kohlensäure auszutreiben.

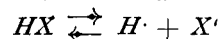
Und in der That, trage ich pulverisierten Kalkspat in diese stark rauchende Salzsäure ein, so sehen wir keine Spur von Gas entweichen, setze ich aber etwas Wasser hinzu, so entweicht Kohlendioxyd, und der starke Nadelausschlag des Galvanoskopes zeigt die gute Leitfähigkeit der Lösung an.

Aber nicht nur die Natur des Lösungsmittels ist von grossem Einfluss auf den Grad der Ionenspaltung, die Natur der Elektrolyte selbst spielt eine wenigstens eben so wichtige Rolle. Vergleichen wir verschiedene Säuren in äquivalenten, wässrigen Lösungen miteinander, so fällt auf, dass sie sich sowohl in Bezug auf ihre Fähigkeit den elektrischen Strom zu leiten, wie auch durch den Grad, mit welchem sie sich als Säuren charakterisieren, sehr wesentlich voneinander unterscheiden. Je stärker eine Säure ist, desto besser leitet sie, und wir erklären uns das so, dass sowohl für die Stärke der Säure als auch für ihre Leitfähigkeit hauptsächlich die Menge der Wasserstoffionen bestimmend ist, welche sie zu bilden vermag.

Dass nicht in erster Linie die Menge der vorhandenen Säure für ihre Wirkung massgebend ist, lässt sich z. B. folgendermassen zeigen.

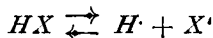
Ich giesse in eine Reihe von Gläsern von demselben mit Methylorange gelb gefärbten Wasser. In das erste leite ich Kohlendioxyd bis zur Sättigung. Das Wasser absorbiert sein eigenes Volum an Kohlendioxyd, und hieraus ergibt sich, dass die so entstandene Säurelösung etwa  $\frac{1}{10}$  normal ist. Trotz dieser relativ grossen Konzentration färbt sich der Indikator nur wenig rot. Setze ich zu dem Inhalt des zweiten Glases nur wenige Tropfen verdünnter Essigsäure, wodurch die Lösung nur etwa  $\frac{1}{100}$  normal wird, so verrät der Indikator doch durch eine viel stärkere Rötung eine weit beträchtlichere Wirkung der Säure, obwohl dieselbe etwa 10 mal verdünnter ist, als die Kohlensäurelösung.

Von grossem Einfluss auf den Grad der Spaltung der Elektrolyte kann nun auch die Gegenwart mitgelöster anderer Stoffe sein. Wenn z. B. eine Säure  $HX$  nach dem Schema



bis zu einem gewissen Gleichgewichte gespalten ist, so wird nach dem Massenwirkungsgesetz dieses Gleichgewicht dadurch gestört werden, dass in das System noch eines der Glieder der Gleichung eingeführt wird. Wird z. B. die Konzentration der Anionen  $X^-$  vergrössert, so muss die der Kationen durch Rückgang der Ionisation so lange abnehmen,

bis hierdurch und durch das gleichzeitige Zunehmen der Konzentration der nicht gespaltenen Säure das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Der Einfluss, welchen z. B. die Vermehrung der Anionen auf die Spaltung der verschiedenen Säuren ausübt, ist nun aber ein sehr verschieden grosser, wie sich sehr leicht zeigen und auch an der Hand einer einfachen Überlegung einsehen lässt. Ist die Säure  $HX$  nach dem Schema



zerfallen und bedeutet

$c$  die Konzentration des nicht gespaltenen Anteiles  $HX$ ,

$a$  die Konzentration der Kationen  $H$  und

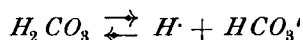
$b$  die Konzentration der Anionen  $X'$ , so ist

$$c \cdot k = a \cdot b$$

wo  $k$  eine Konstante ist.

Bei einer schwachen Säure, d. h. bei einer solchen, welche nur zum kleinen Teil gespalten ist, wird  $c$  gross sein im Vergleich zu  $a$  und  $b$ , es wird nur wenig kleiner sein als  $C$ , die Gesamtkonzentration der Säure, die augenscheinlich  $= c + a$  ist. Wird nun  $b$  durch Einführen neuer Anionen  $X'$  vergrössert, so kann  $c$  nur ganz unwesentlich wachsen, da es ja immer noch kleiner bleiben muss, als das nur wenig grössere  $C$ , es wird also zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes  $a$  praktisch um eben so viel mal kleiner werden müssen, als  $b$  grösser geworden ist. Es wird also die Zahl der Wasserstoffionen in der Lösung einer schwachen Säure relativ ausserordentlich dadurch zurückgedrängt werden können, dass ihr Anion in die Lösung eingeführt wird. Es lässt sich das mit Hilfe der hier noch stehenden Lösungen von Kohlensäure und Essigsäure sehr schön zeigen; denn Kohlensäure ist ja eine sehr schwache Säure, und Essigsäure gehört auch noch zu den schwächeren ihres Geschlechtes.

Hier ist etwas festes Natriumbikarbonat. Bringe ich hiervon auch nur eine kleine Spur in die durch Kohlensäure schwach gerötete Lösung von Methylorange, so zerfällt es nahezu quantitativ in die Ionen  $Na$  und  $HCO_3'$ ; auch die Kohlensäure liefert dieses Anion, indem sie sich nach dem Schema



spaltet. Der durch das Salz in die Lösung eingeführte Zuwachs an  $HCO_3'$  bedeutet nun eine Vervielfachung des Faktors  $b$ , der Faktor  $a$  muss dementsprechend auf einen kleinen Bruchteil seines

Wertes zurückgehen, die Wirkung der so stark verminderten Wasserstoffionen muss unter die Grenze des Wahrnehmbaren zurückgehen, das heisst, die saure Reaktion der Kohlensäure muss durch eine Spur vorhandenen Bicarbonats verhindert werden. Sie sehen, dass das wirklich der Fall ist, die Lösung ist nach Zusatz des Salzes wieder so gefärbt, wie vor dem Einleiten des Kohlendioxydes.

Ganz ähnlich verhält sich nun die durch Essigsäure gerötete Lösung gegen ein Acetat, nur sind hier doch schon etwas grössere Mengen des Salzes erforderlich. Man beobachtet, dass eine Spur davon wohl auch eine kleine Wirkung ausübt, jedoch ist dieselbe nicht so stark, wie bei der Kohlensäure, etwas grössere Mengen des Salzes aber bringen doch noch die saure Reaktion der Säure vollkommen zum Verschwinden.

Die Rolle, welche diese Wirkung des Natriumacetates auf Essigsäure in der analytischen Chemie bei Fällungsreaktionen spielt, lässt sich sehr schön durch den folgenden Versuch zeigen.

Setze ich zu einer verdünnten, wässrigen Lösung von Eisenacetat Schwefelwasserstoffwasser, so fällt schwarzes Schwefeleisen aus. Wird die Lösung aber erst mit Essigsäure ziemlich stark angesäuert, so bleibt sie auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser klar, kommt jedoch ausserdem noch etwas Natriumacetatlösung hinzu, so fällt trotz der unveränderten grossen Menge freier Essigsäure das Schwefeleisen aus.

Ganz anders aber wird nun die Sache bei stärkeren und starken Säuren. Hier ist in der Gleichung

$$c \cdot k = a \cdot b$$

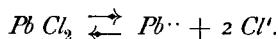
wegen der sehr weit gehenden Ionenspaltung  $c$  immer klein gegen  $a$ , letzteres also nahe gleich  $C$ . Es wird deshalb bei Änderung von  $b$  das Gleichgewicht wesentlich durch die entsprechende Änderung von  $c$  wieder hergestellt werden, so dass also durch Zuführung von Anionen  $X'$  die Zahl der Wasserstoffionen verhältnismässig nicht beträchtlich vermindert werden kann. Deshalb wird die starke Säure in ihrer sauren Reaktion durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze nicht merklich behindert werden. Es lässt sich dies leicht zeigen.

Bringe ich zu der Lösung von Methylorange einen Tropfen Salzsäure, so schlägt die Farbe in ein intensives Rot um — ein Zeichen für das Vorhandensein vieler Wasserstoffionen. Trägt man in die Lösung Chlornatrium ein, so macht sich auch

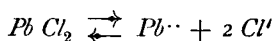
bei den grössten Mengen des Salzes keine Wirkung bemerkbar, die Wasserstoffionen bleiben also bestehen, trotz des ausserordentlich grossen Überschusses an Chlorionen.

Beträchtlich schwächer als die Salzsäure ist schon die Schwefelsäure. Sie färbt in etwa gleicher Menge angewandt zwar auch intensiv rot, aber man kann doch wahrnehmen, dass eine sehr grosse Menge von Natriumsulfat die Wirkung der Säure schon recht merklich zurückdrängt.

Als einfache Folge der Thatsachen, die wir soeben kennen gelernt haben, ergibt sich nun auch die Erscheinung, dass im allgemeinen die Löslichkeit von Elektrolyten dadurch vermindert wird, dass ein auch von dem gelösten Elektrolyten gebildetes Ion noch anderweitig in die Lösung eingeführt wird.\*) Hier haben wir z. B. überschüssiges Bleichlorid in Berührung mit seiner gesättigten, wässrigen Lösung. Wir müssen annehmen, dass in dieser Lösung sowohl ungespaltenes Bleichlorid  $PbCl_2$ , als auch die Ionen  $Pb^{++}$  und  $Cl'$  vorhanden sind. Es herrscht hier ein doppeltes Gleichgewicht, denn einmal steht der nicht gespaltene Teil des gelösten Salzes mit dem festen Salze im Gleichgewicht, weiter aber herrscht Gleichgewicht zwischen diesem gelösten, ungespaltenen Teil und den Ionen des Salzes



Wird nun etwas von einer konzentrierten Kochsalzlösung zu der Bleichloridlösung gegeben, so kann hierdurch das gelöste, nicht gespaltene Salz nicht beeinflusst werden, wohl aber ist das Gleichgewicht



vernichtet, weil durch das Chlornatrium ja massenhaft Chlorionen in die Lösung eingeführt worden sind. Es muss sich also das Gleichgewicht in dem Sinne verschieben, dass sich aus Bleiionen und Chlorionen nicht gespaltenes Chlorblei zurückbildet,  $Pb^{++} + 2Cl' = PbCl_2$ , gerade so, wie vorhin aus Wasserstoffionen und den Säureanionen die fraglichen Säuren zurückgebildet wurden.

Nun war aber die Lösung schon vor dem Zusatz des Kochsalzes für nicht gespaltenes Chlorblei gesättigt, sie muss deshalb durch den Zusatz von Kochsalz hierfür übersättigt werden, so dass festes Chlorblei ausfällt, wenn anders wirklich das

Bleisalz aus seinen Ionen durch Zusatz von Kochsalz zurückgebildet wird. Um diese Forderung der Theorie zu prüfen, gebe ich hier zu der abfiltrierten Bleichloridlösung etwas Kochsalzlösung, und Sie sehen, es entsteht in der That eine reichliche Abscheidung von Chlorblei, obwohl die Lösung in 100 ccm überhaupt nur etwa 0,7 g des Salzes enthält.

Derartige Löslichkeitsbeeinflussungen ermöglichen es nun, an sich schon schwer lösliche Salze noch sehr viel schwerer löslich zu machen — eine That- sache, von der man bekanntlich in der analytischen Chemie den weitgehendsten Gebrauch macht. Auch kann man dadurch, dass man die Konzentration des einen der miteinander im Gleichgewicht stehenden Ionen auf ein bestimmtes Maass bringt, die Konzentration des anderen Iones ebenfalls auf ein kleines und dabei unveränderliches Maass hinunterdrücken — eine That- sache, von der man in der messenden Elektrochemie ganz besonders oft Gebrauch macht.

Zu den interessantesten und wichtigsten Ionenreaktionen gehören nun ohne Zweifel diejenigen, bei welchen Ionen dadurch verschwinden, dass sie mit anderen Ionen oder Molekülen zu neuen Ionen zusammentreten. Die wichtige Erkenntnis derartiger Vorgänge hat in ausserordentlich zahlreiche, früher durchaus dunkle Erscheinungen der analytischen Chemie und der Elektrochemie Licht gebracht.

Die Kupfersalze z. B. geben ganz allgemein eine Reihe von bei allen gewöhnlichen Kupfersalzen wiederkehrenden Reaktionen, und wir schliessen mit Recht, dass diese Reaktionen für das Kupferion charakteristisch sind; denn dieses Ion ist ja der einzige Bestandteil, welchen alle einfachen Kupfersalze miteinander gemein haben. Nun kennen wir aber auch Fälle, wo diese für Kupfersalze charakteristischen Reaktionen bei Kupfer enthaltenden Lösungen ausbleiben, und wir werden dann schliessen, dass sich in diesen Lösungen trotz ihres Gehaltes an Kupfer doch Kupferionen entweder garnicht, oder wenigstens nicht in nachweisbarer Menge finden. Das Kupfer ist nicht mehr selbständiges Ion, sondern Bestandteil eines komplizierter zusammengesetzten, eines komplexen Iones.

Der Elektrochemiker hat nun allen Grund, dem Ausbleiben der normalen Reaktionen von Substanzen in gewissen Lösungen seine volle Aufmerksamkeit zuzuwenden, denn die Lösungen, welche abnorme chemische Reaktionen bezüglich eines

\*) Vgl. W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 372.

in ihnen enthaltenen Metalles geben, sind ohne Ausnahme zugleich solche, in welchen das Metall abnormes **elektrisches** Verhalten zeigt.

Hier habe ich sogenannte Fehling'sche Lösung, eine alkalische Auflösung von weinsaurem Kupfer. Diese verhält sich bekanntlich analytisch abnorm, indem das Kupfer in ihr durch die Mehrzahl der gewöhnlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden kann. Dass sie sich aber auch elektrochemisch ganz abnorm verhält, lässt sich sehr schön auf zweierlei Weisen zeigen.

In diesem einen der beiden U-Rohre sehen sie unten eine Lösung *b* von Kupfersulfat, darüber eine solche *a* von Natriumsulfat; in dem anderen U-Rohr aber ist die untere blaue Flüssigkeit *d* Fehling'sche Lösung, oben bei *c* ist alkalische Seignettesalzlösung. Jetzt stehen noch in den einzelnen Röhren die Grenzflächen zwischen den blauen und den

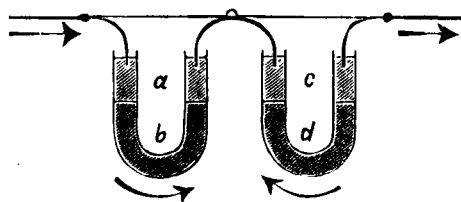


Fig. 36.

farblosen Salzlösungen auf beiden Seiten gleich hoch, schicke ich aber einen elektrischen Strom durch die parallel geschalteten U-Röhren, so sehen sie nach einiger Zeit, dass sich die blaue Zone in der Kupfersulfatlösung im Sinne des positiven Stromes verschoben hat, d. h., die *Cu*-Ionen sind, wie nicht anders zu erwarten, als Kationen mit dem Strom gewandert.

Umgekehrt aber finden wir die blaue Zone in der anderen Röhre im entgegengesetzten Sinne verschoben, das Kupfer ist also hier gegen den Strom gewandert. Der Grund hierfür ist der, dass es in dieser Lösung nicht mehr das durch Alkali oder Carbonate fällbare Kupferkation ist, sondern dass es Bestandteil eines ebenfalls blau gefärbten, komplexen Aniones geworden ist.

Das Fehlen von Kupferionen in der Fehling'schen Lösung, oder, richtiger gesagt, die ausserordentlich klein gewordene Konzentration der Kupferionen in dieser Lösung lässt sich nun noch auf andere Weise elektrisch nachweisen.

In dieser Kette steht eine Kupfer- und eine Bleielektrode in Natriumacetatlösung. Das Elektroskop zeigt keinen Strom an. Nun umgebe ich die Bleielektrode durch Einwerfen einiger Bleiacetatkristalle mit Bleiacetatlösung, und zum Kupfer giesse ich etwas Kupfervitriollösung. Der Ausschlag des Elektrometers zeigt an, dass Blei als Ion in Lösung geht, während die Kupferionen elementar auf der Kupferelektrode niedergeschlagen werden.

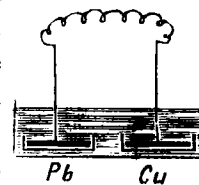


Fig. 37.

Die elektromotorische Kraft dieser Kette wird mit grosser Annäherung wiedergegeben durch die Gleichung

$$\pi = \frac{0,0002}{2} T \left( \log \frac{P_B}{p_B} - \log \frac{P_K}{p_K} \right) \text{ Volt,}$$

worin bedeutet:

$P_B$  = Lösungstension des Bleis

$P_K$  = „ „ „ Kupfers

$p_B$  = osmotische Druck der Bleiionen

$p_K$  = „ „ „ Kupferionen.

Wenn nun in der Fehling'schen Lösung wirklich nur nicht mehr nachweisbare Mengen von Kupferionen vorhanden sind, so wird  $p_K$ , der osmotische Druck dieser Ionen, ausserordentlich klein, der Quotient  $\frac{P_K}{p_K}$  dementsprechend sehr gross sein.

Der  $\log \frac{P_K}{p_K}$  wird dementsprechend auch gross, und

zwar grösser als  $\log \frac{P_B}{p_B}$ , dadurch wird der ganze Ausdruck für  $\pi$  negativ, d. h. die elektromotorische Kraft dreht ihr Vorzeichen um, der Strom muss umgekehrt zirkulieren, wenn das Kupfer in Fehling'scher Lösung steht, als wenn es in Kupfervitriollösung steht.

Um dies zu prüfen, werfe ich hier zu der Kupferelektrode etwas Seignettesalz und Kali; dadurch wird die Kupfervitriollösung in Fehling'sche Lösung verwandelt, die Nadel des Elektroskopes geht zurück, sie erreicht den Nullpunkt, sie schlägt im entgegengesetzten Sinne aus, die Stromrichtung hat sich also umgekehrt. Wir haben hier den chemisch merkwürdigen Fall, dass Blei niedergeschlagen wird, während Kupfer sich löst, während für gewöhnlich umgekehrt Kupfer durch Blei ausgefällt wird.

Der Stand der Elektroskopnadel zeigt, dass der umgekehrte, jetzt zirkulierende Strom kein sehr starker ist. Es kommt das daher, dass in der



Fehling'schen Lösung die Konzentration der Kupferionen, wenn auch eine sehr kleine, so doch noch eine merkliche ist. Wir dürfen nun erwarten, dass die Stromstärke noch wesentlich zunehmen wird, wenn es uns gelingt, die Konzentration der Kupferionen noch weiter zurückzudrängen. Ein Mittel, dies zu erreichen, ist z. B. Cyankalium. Sie sehen deshalb den Ausschlag der Nadel noch bedeutend grösser werden, wenn ich ein Stück Cyankalium zur Kupferelektrode bringe. —

Meine Herren, wir haben jetzt hier eine Zahl von Beispielen besprochen, welche uns so recht deutlich

den engen Zusammenhang zwischen Ionenreaktionen und elektrochemischen Vorgängen zeigen. Die Arrhenius'sche Lehre hat sich im raschen Siegeslaufe die heterogensten Gebiete der wissenschaftlichen Chemie erobert, kein ernst zu nehmender Gegner steht ihr mehr entgegen und die Zahl der Gleichgültigen und der meist nur aus Unkenntnis Zweifelnden wird von Tage zu Tage kleiner. Auf dem Gebiete der Elektrochemie im Besonderen aber hat sie in einer Weise klärend, befruchtend und fördernd gewirkt, wie es in der Geschichte der Wissenschaften wohl selten der Fall gewesen ist.



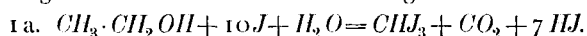
## ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG DES JODOFORMS.

Von K. Elbs und A. Herz.



Seit dem Jahre 1884 besitzt die Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin ein Patent (D. R.-P. Nr. 29771) auf die Darstellung von Jodoform, Bromoform und Chloroform auf elektrolytischem Wege aus den entsprechenden Halogenverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden bei Gegenwart von Alkohol, Aldehyd oder Aceton in der Wärme. Bei der Darstellung von Jodoform soll während der Elektrolyse ununterbrochen Kohlensäure eingeleitet werden. Nachdem der eine von uns schon früher beobachtet hatte\*), dass ein beträchtlicher Zusatz von Alkalikarbonat vorteilhaft, dagegen ein Einleiten von Kohlensäure nicht notwendig ist zur Erzielung einer befriedigenden Ausbeute an Jodoform, so wurden die folgenden Versuche zu dem Zwecke angestellt, einiges Nähere zu erfahren über die bei der Elektrolyse stattfindenden Vorgänge.

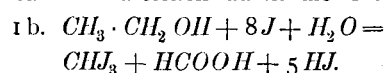
Lässt man in Gegenwart von Alkali oder Alkalikarbonat und in der Wärme Jod auf Alkohol einwirken, so reagieren bekanntlich beide in der Weise auf einander, dass das Endergebniss der Umsetzung dargestellt wird durch die Gleichung



Diese Umsetzung kann vorteilhaft dadurch herbeigeführt werden, dass durch eine mit Alkohol versetzte wässrige Lösung von Jodkalium und Soda ein elektrischer Strom geleitet wird, der aus Jod-

kalium die Ionen Jod und Kalium verfügbar macht. Die Jodionen geben an der Anode ihre Ladung ab, so dass die Aufgabe des Stromes darin besteht, kontinuierlich an der Anode Jod frei zu machen, welches dann mit dem Alkohol nach der obenstehenden Gleichung reagiert. Je geringer die Stromdichte an der Anode ist, desto vollständiger kann sich das freiwerdende Jod mit der Anodenflüssigkeit umsetzen. Der bei dieser Reaktion entstehende Jodwasserstoff bzw. das Kalium- oder Natriumsalz desselben werden durch den Strom wieder zerlegt, wobei an der Anode Jod, an der Kathode Alkali verfügbar wird. Zum grössten Teile regeneriert sich also das nicht an Kohlenstoff gebundene Jod fortlaufend und nur ein kleiner Teil desselben wird an der Anode in jodsaures Alkali umgewandelt.

Es sei bemerkt, dass es nicht unbedingt notwendig ist, eine bis zur Bildung von Kohlensäure gehende Oxydation des Alkohols anzunehmen, wie dies bei Aufstellung der Gleichung 1a geschehen ist; man kann vielmehr voraussetzen, unter gewissen Bedingungen werde die Oxydation mit der Bildung von Ameisensäure ihre Grenze erreichen. Bei dieser Annahme lässt sich die zwischen Alkohol und Jod stattfindende Umsetzung unter Vernachlässigung der Zwischenreaktion darstellen durch die Gleichung



Je nachdem man die Gleichung 1a oder 1b zu Grunde legt, sind vom Strom für die Bildung von 1 Mol. Jodoform 10 oder 8 Atome Jod zu liefern; die für ein und dieselbe Strommenge be-

\*) Siehe Oettel, Elektrochemische Übungsaufgaben (1897), Seite 53.