

Physikalisch-chemische Eigenschaften von Lösungen in verflüssigten Gasen. 15

Leitfähigkeit von Säuren und Salzen in flüssigem Ammoniak ¹

Von *E. N. Gurjanowa* und *W. A. Pleskow*

Die Erforschung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Lösungen von Elektrolyten im flüssigen Ammoniak ist von grossem Interesse und bildet den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die Zahl der Arbeiten, die der Untersuchung ammoniakalischer Lösungen gewidmet sind, ist bedeutend grösser als die Zahl der Arbeiten, die sich auf irgendein Lösungsmittel, mit Ausnahme von Wasser, beziehen.

Das grosse Interesse, das diesen Lösungen entgegengebracht wird, ist damit zu erklären, dass die Erforschung ihrer Eigenschaften viel Material nicht nur zur Charakteristik des Ammoniaks als Lösungsmittel geben kann, sondern auch für die allgemeine Theorie der Lösungen.

Die verhältnismässig kleine Dielektrizitätskonstante D des flüssigen Ammoniaks verursacht eine beträchtliche Vergrösserung der elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen in ammoniakalischen Lösungen im Vergleich zum Wasser. Insbesondere haben Monossohn und Pleskow ² gezeigt, dass die klassische Debye-Onsagersche Theorie auf Lösungen starker Elektrolyte in flüssigem Ammoniak, sogar bei ausserordentlich hohen Verdünnungen (50000—100000 Lit/Mol) nicht anwendbar ist. Andererseits verursacht die kleine Zähigkeit des flüssigen Ammoniaks eine bedeutende Erhöhung der Ionenbeweglichkeit.

¹ Vorliegende Arbeit ist die Dissertationsschrift von E. N. Gurjanowa zur Erlangung der Kandidatenwürde der chemischen Wissenschaften.

² Monossohn u. Pleskow, Z. physik. Chem., **156**, 176 (1931).

Jedoch erschöpft sich nicht die Besonderheit des Ammoniaks nur in seinen physikalischen Eigenschaften, wie die Dielektrizitätskonstante und die Zähigkeit. Äusserst charakteristisch ist die im Vergleich zum Wasser erhöhte Affinität des NH_3 -Moleküls zum Proton, was besonders augenfällig durch die Existenz des stabilen Ammoniumions und eine im Vergleich zur Hydratationsenergie im Wasser bedeutend grössere Solvatationsenergie des H^+ im Ammoniak zum Ausdruck kommt. Nach den Angaben von Pleskow und Monossohn³ erreicht dieser Unterschied 17,3 cal. Die grosse Affinität des Ammoniaks zum Wasserstoffion muss sich zweifellos im Verhalten der im flüssigen Ammoniak gelösten Säuren widerspiegeln. Bekanntlich ist nach der Franklinschen Theorie⁴ das Ammoniumion NH_4^+ im flüssigen Ammoniak das Analogon zum Hydroxoniumion H_3O^+ in Wasser.

Alle Verbindungen, die im flüssigen Ammoniak NH_4^+ -Ionen abspalten, sind Säuren. In erster Linie gehören hierher die Ammoniumsalze und Säureamide (z. B. $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CONH}^+ + \text{NH}_4^-$).

Es muss betont werden, dass wenn auch die Franklinsche Theorie in erheblichem Masse formal ist, die Analogie zwischen den NH_4^+ - und H_3O^+ -Ionen sehr tief geht.

Insbesondere besitzen die ammoniakalischen Lösungen von Ammoniumsalzen in der Tat eine Reihe von Säureeigenschaften färben entsprechend Indikatoren, scheiden mit Metallen Wasserstoff aus und besitzen nach einer Arbeit von Schattenstein⁵ katalytische Aktivität.

Das Ziel dieser Arbeit bestand einerseits in der Bestimmung der Leitfähigkeit einer Reihe von Ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak, um die Anwendbarkeit der gegenwärtigen Leitfähigkeitstheorien von Debye-Onsager⁶ und Fuoss und Kraus⁷ auf diese Lösungen zu prüfen. Andererseits wurde der Einfluss der schon oben bemerkten spezifischen Besonderheit des flüssigen Ammoniaks —

³ Pleskow u. Monossohn, Acta Physicochimica URSS, 2, 621 (1935).

⁴ Franklin, „Nitrogen System of Compounds“, 1935.

⁵ Schattenstein, Acta Physicochimica URSS, 3, 37 (1935).

⁶ Onsager, Physik. Z., 26, 188 (1927); Onsager, Physik, Z., 27, 177 (1928).

⁷ Fuoss u. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 55, 21, 476, 1019 (1933); Fuoss, Chem. Rev., 17, 27 (1935).

die grosse Affinität zum Proton auf das Verhalten einer Reihe verschieden starker Säuren in ammoniakalischen Lösungen untersucht. Es sei bemerkt, dass während die Leitfähigkeit der Säureamide ziemlich eingehend von Franklin und Kraus⁸ und Smith⁹ untersucht wurde, die gezeigt haben, dass die Stärke der Säureamide in Ammoniak im allgemeinen parallel mit der Stärke der entsprechenden Säuren in Wasser geht, die Leitfähigkeit der Ammoniumsalze fast garnicht untersucht wurde. Neben der Leitfähigkeit einer Reihe verschiedener Säuren im Ammoniak wurde von uns auch die Leitfähigkeit von Nitraten von Erdalkalimetallen untersucht. Dies wurde im Grunde getan, um mit Hilfe einer genaueren Methodik die vorhandenen experimentellen Daten von Franklin und Kraus⁸ genauer zu fassen.

Experimenteller Teil

Wir untersuchten die Leitfähigkeit folgender Verbindungen:

NH_4NO_3 , NH_4Cl , NaCl , NH_4Br , NH_4ClO_4 , KClO_4 , CH_3COOH ,
 CH_3COONa , CH_3COOK , HCOOH , HCOO^-Na^+ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, H_2S , HCN , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

in flüssigem Ammoniak.

Die Messungen wurden bei $-40,0^\circ$ und bei Verdünnungen bis zu 100000 Lit/Mol ausgeführt.

Die Messmethodik stimmte im wesentlichen mit der in der Arbeit von Monosohn und Pleskow² beschriebenen überein.

Die abgewogenen Mengen der untersuchten Salze wurden in kleinen Glasschälchen (Volumen = $0,5 \text{ cm}^3$) eingebracht.

Betrag die Gewichtsmenge jedoch weniger als 0,01 g, so wurde in das Schälchen eine abgewogene Menge wässriger Lösung des zu untersuchenden Stoffes von bekannter Konzentration gegeben; die Lösung verdampfte im Vakuumexsikkator und nach sorgfältiger Trocknung wurde das Schälchen mit dem Salzurückstand in das Gerät eingeführt.

Es sei hier betont, dass die Messresultate nicht von der Grösse und der Einführungsweise der Gewichtsmengen abhingen, und dass die Daten der verschiedenen Serien gut miteinander übereinstimmen.

⁸ Franklin u. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **23**, 277 (1900); J. Am. Chem. Soc., **27**, 191 (1905); Z. physik. Chem., **69**, 272 (1909).

⁹ Smith, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2162 (1927).

Die Gewichtsproben der Ameisen- und Essigsäure wurden etwas anders eingeführt. Die sorgfältig gereinigte Säure (die Reinigung wird weiter unten beschrieben) wurde einer vorsichtigen Destillation im Vakuum (bei 10^{-3} mm Hg) unterzogen und in Ampullen zu 0,1—0,5 g abgefüllt. Um Verluste zu vermeiden, wurde sowohl die Ampulle als auch das Gerät vorher abgekühlt.

Diese Methode konnte bei der Verwendung von Zyanwasserstoff nicht benutzt werden, da deren Dampfdruck sogar bei -50° noch zu gross ist. In diesem Falle gingen wir auf folgende Weise

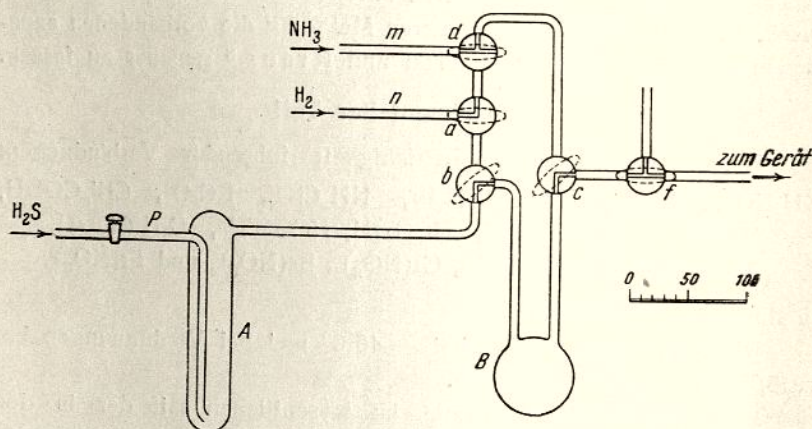


Fig. 1.

vor: reine Blausäure (Darstellung und Reinigung ist weiter unten beschrieben) wurde in einen mit einem Hahn versehenen Pyknometer destilliert.

Aus dem Pyknometer wurde die erforderliche Menge HCN durch einen besonderen Schliff in das Gefäss (das mit flüssiger Luft gekühlt und durch die Ölpumpe evakuiert wird) getrieben, worauf das Ammoniak sich sofort darin kondensiert. Die HCN-Menge wurde aus dem Gewichtsunterschied des Pyknometers vor und nach der Destillation bestimmt.

Vom Schwefelwasserstoff wurden Volumenproben mit Hilfe des in Fig. 1 abgebildeten Geräts genommen.

Das zwischen den Hähnen *b* und *c* eingeschlossene Volumen *B* diente als Volumenmass des zur Untersuchung benutzten gasför-

migen Schwefelwasserstoffs. Das Volumen wurde genau durch Kalibrierung mit Quecksilber gemessen. Während des Versuchs befand sich dieser ganze Teil des Geräts bis dicht an die Hähne *b* und *c* in einem Wasserthermostaten. Nach dem Füllen des Geräts mit gasförmigem Schwefelwasserstoff (der durch Verdampfung von flüssigem H_2S , der sich in dem von einer Mischung von Azeton und fester Kohlensäure gekühlten Auffänger *A* befand) wurde letzterer durch einen trockenen Wasserstoffstrom mit Hilfe eines Systems von Hähnen *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* in das Gerät zur Leitfähigkeitsmessung verdrängt und vermischte sich mit dem darin kondensierten flüssigen Ammoniak. Das Gewicht des Schwefelwasserstoffs wurde aus dem Volumen und der normalen Dichte aus der einfachen Gasgleichung berechnet. Es betrug gewöhnlich ungefähr 0,05 g.

Messungen

Die Messapparatur bestand aus einer geraden Messbrücke (1 m lang) aus kalibriertem Platin-Iridiumdraht von 0,2 mm Durchmesser, einem Widerstandsmagazin (Hartmann und Braun) bis $10^5 \Omega$, einem Lampengenerator von akustischer Frequenz und einem 2-Lampenverstärker mit Telefon.

Zur Kompensation von kapazitiven Widerständen, die besonders stark bei der Leitfähigkeitsmessung verdünnter Lösungen auftreten, wurde dem Magazin oder dem Gefäß zur Leitfähigkeitsmessung ein variabler Luftkondensator parallelgeschaltet. Die Stellung des Tonminimums wurde bis zu einer Genauigkeit von 0,1—0,3 mm gefunden.

In Anbetracht dessen, dass die Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessung verdünnter Lösungen in der Hauptsache durch die Eigenleitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks beschränkt war, schien es unzweckmässig, eine komplizierte Schaltung zu verwenden.

Spezielle Versuche zeigten, dass die Messungen der Leitfähigkeit unabhängig von den Gefäßkonstanten und von der Generatorfrequenz (die zwischen 1200—2000 Hertz variierte) waren.

Alle von uns untersuchten Elektrolyte mit Ausnahme von HCOOH , CH_3COOH und HCN , waren Präparate der Firmen Kahlbaum, de Haen und Merck, die bei den für sie höchstzulässigen Temperaturen getrocknet wurden.

Essigsäure. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Essigsäure wurde ein Präparat von Kahlbaum benutzt, dessen Schmelz-

punkt bei $12,7^{\circ}$ lag, was einem Wassergehalt von 3% entsprach. Durch mehrfaches (10—12 mal) Ausfrieren wurde die Schmelztemperatur auf 14° erhöht, danach wurde diese Säure einer Behandlung mit wasserfreiem Kupfersulfat unterzogen, was eine weitere Erhöhung ihrer Schmelztemperatur auf $15,5^{\circ}$ brachte. Hierauf wurde zur Säure eine berechnete Menge Essigsäureanhydrid (Kahlbaum) zugegeben, die gerade ausreichend zur Reaktion mit dem Wasserrest war, und die Mischung wurde (im abgeschmolzenen Rohr) auf 180° — 200° C erhitzt; auf dieser Temperatur wurde sie 12 Stunden lang gehalten. Darauf wurde die Säure in dem oben beschriebenen Gerät im Vakuum destilliert; ihre Schmelztemperatur lag bei $16,4$ — $16,5^{\circ}$ C.

Ameisensäure. Zur Messung wurde Ameisensäure (Kahlbaum) mit einem Schmelzpunkt von $5,6^{\circ}$ benutzt; durch mehrfaches Ausfrieren wurde ihr Schmelzpunkt auf $8,25^{\circ}$ erhöht, und dann wurde sie im Vakuum in dem obenbeschriebenen Gefäß destilliert. Das endgültige Produkt besass den Schmelzpunkt $8,40^{\circ}$.

Schwefelwasserstoff. Der Schwefelwasserstoff wurde aus Natriumsulfid und Salzsäure gewonnen. Das erhaltene Gas ging durch eine Waschflasche mit Wasser, wurde sorgfältig mit Phosphoranhydrid getrocknet und durch Abkühlung mit einer Mischung aus Azeton und fester Kohlensäure verflüssigt. Ein Teil wurde dann in das oben beschriebene Gefäß B (Fig. 1), das sich im Thermostat befand, eingelassen.

Blausäure. Die Blausäure wurde aus Ferrizyankalium ($K_4Fe(CN)_6$] unter Einwirkung von Schwefelsäure erhalten, mit Phosphoranhydrid getrocknet und in besonderen Pyknometern gesammelt, aus welchen bestimmte Mengen der Säure zur Arbeit benutzt wurden.

Diskussion der Ergebnisse

Wie schon oben hingewiesen wurde, ist die Leitfähigkeit einiger von uns untersuchten Elektrolyte, nämlich: Ammoniumchlorid, Ammonium-, Strontium- und Bariumnitrat von Franklin und Kraus⁸ in den Jahren 1900—1905 untersucht worden.

Beim Vergleichen der Leitfähigkeitswerte dieser Elektrolyte, die von Franklin und Kraus bei $-33,5^{\circ}$ erhalten wurden, mit den unsrigen, geht aus den Fig. 2, 3, 4, u. 6 hervor, dass im allgemeinen die Kurven parallel verlaufen: das etwas stärkere Auseinanderge-

Tabelle 1

V — die Verdünnung in Lit/Äquiv. Δ — die Äquivalentleitfähigkeit

NH ₄ NO ₃ Fig. 2				NH ₄ Cl Fig. 3			
I		II		I		II	
V	Δ	V	Δ	V	Δ	V	Δ
9,39	106,02	333,6	187,5	10,08	62,8	345,8	148,1
19,51	115,37	699,1	209,55	20,98	72,38	736,7	177,9
40,58	129,26	1458	229,3	43,81	86,42	1546	206,1
86,57	147,88	3017	244,75	94,05	106,87	3235	231,9
182,8	169,78	6341	254,56	194,2	130,58	6824	250,0
388,0	198,34	13360	260,53	411,2	158,13	14471	263,4
827,5	216,4	28620	266,1	877,0	188,0	30294	270,6
1758	235,63	60780	270,4			63060	273,5

NaCl Fig. 4				NH ₄ Br Fig. 5			
I		II		I		II	
V	Δ	V	Δ	V	Δ	V	Δ
74,31	124	49,35	112	2,93	86,03	49,63	126,8
166,2	149,9	111,5	135	6,23	91,67	108,5	148,2
379,7	179,5	255,2	163,4	13,34	100,1	236,9	173,3
860,5	210,4	579,3	194	28,07	112,6	517,1	199,2
1961,4	238,2	1322	222,9	59,99	130,05	1137	224
4430	260,1	3042	249,5	129,1	152,0	2464	243,6
10020	273,2	6906	268,5	272,5	177,0	5317	258,8
22740	282,6	15470	280	579,5	201,8	11410	270,0
50920	284	35090	285,2	1228	225,5	24920	279
		79070	287,7	2597	244,2	54150	278,8
				5559	259,2		
				11650	269,6		

NH ₄ ClO ₄ Fig. 4				KClO ₄ Fig. 4			
I		II		I		II	
V	Δ	V	Δ	V	Δ	V	Δ
22,49	142	18,69	139,2	46,52	159,3	35,98	152,6
51,37	156,4	41,68	152,7	106,4	185,2	79,67	173,8
116,7	175,7	94,98	171,5	246,6	210,5	185,1	200,6
262,2	197,3	214,8	192,8	557,9	238,3	421,4	227,2
600,9	218,1	485,6	213,7	1241	262,5	953,7	253,6
1323	236	1108	231,5	2809	283,7	2137	273,9
2971	248,9	2526	245	6372	297,1	4826	289,6
6663	258	5773	256,7	14180	302	11010	298,5
15240	266,2	13020	263,9	31290	306,3	24490	304,2
33310	269,1	29150	267,9	68330	307	55370	305,7

CH ₃ COOH Fig. 2				CH ₃ COONa Fig. 3			
I		II		I		II	
V	Δ	V	Δ	V	Δ	V	Δ
4,12	11,25	29,51	16,65	101,3	28,9	107,8	30,58
9,32	12,45	67,52	22,3	225,8	40,1	240,9	41,45
21,59	15,17	154,5	30,9	522,3	56,3	547,7	57,78
48,91	19,85	354,1	43,4	1178	74,5	1259	80,18
111,5	27,17	803,1	60,7	2732	105,4	2844	107,8
257,9	38,18	1842	84,2	6121	136,0	6514	140,4
587,8	53,54	4185	113,1	13710	169,5	14920	173,4
1346	74,44	9596	148,7	30940	200,0	33370	202
3061	101,6	21840	183,9	71480	226,4	76340	229,7
6993	132,3	49890	216,5				
		112600	246,1				

CH ₃ COOK Fig. 2				HCOOH Fig. 3			
I		II		I		II	
V	Δ	V	Δ	V	Δ	V	Δ
89,46	28,82	89,59	28,87	4,62	26,83	11,52	30,12
205,4	40,5	201,2	39,98	10,37	29,67	26,01	37,51
470,4	56,86	460,7	56,11	23,21	35,77	59,55	47,4
1072	79	1045	78,01	51,75	45,71	137,7	63,85
2432	108,2	2406	107,2	116,8	60,48	309,7	85,16
5524	143,6	5513	142,4	265,9	81,23	700,8	112,4
12520	182,3	12470	180,6	610,4	108,1	1598	144
28120	220,5	28040	218,5	1423	141,0	3699	180,7
64450	256,3	63020	253,1	3158	174,9	8431	213,6
				7124	208,1	19060	237,9
				16330	236,1	43480	255,2
				36940	252,3		
				84730	260,6		

HCOONa Fig. 5				C ₆ H ₅ COOH Fig. 5			
I		II		I		II	
V	Δ	V	Δ	V	Δ	V	Δ
70,01	54,2	90,46	59,1	91,57	30,84	81,66	29,62
160,5	72,4	208,0	80,65	206,5	42,27	184,5	40,63
366,0	96,5	475,1	107,0	466,0	57,94	421,0	55,95
8,8,3	125,9	1087	139,3	1068	79,15	960,0	76,35
1889	160,5	2500	175,6	2453	105,15	2206	102
4239	193,9	5621	205,3	5634	135,1	5018	130,7
9648	224	13200	234,5	12860	165,0	11490	160,1
21560	245	29750	257,7	29500	191,7	26330	186,7
48800	262			66680	209,2	60440	206

C ₆ H ₅ COONa Fig. 4				H ₂ S Fig. 6			
I		II		I		II	
V	Δ	V	Δ	V	Δ	V	Δ
394	60,54	211,6	47,45	17,3	67,97	38,85	82,54
898,6	82,09	479,2	64,48	38,85	82,33	87,81	103,05
2071	109,2	1091	86,71	89,53	103,0	197,8	129,5
4718	139,0	2497	114,0	194,6	128,2	452,0	160,7
10500	168,1	5654	142,7	441,7	158,9	1030	194,4
24340	192,0	13050	171,4	985,3	190,2	2333	225,5
54190	208,0	29020	194,6	2204	220,1	5223	250,1
		66030	208,2	4981	243,8	11760	266,9
				11250	263	26500	273,1
				24800	268,7	59600	273,2
				56700	271,1		

HCN Fig. 6				Sr (NO ₃) ₂ Fig. 4			
I		II		I		II	
V	Δ	V	Δ	V	Δ	V	Δ
5,82	73,25	46,05	73,32	4,05	83,53	7,92	96,75
12,78	81,42	10,22	80,62	9,29	101,3	17,87	118,6
28,65	94,88	22,88	92,67	20,8	124,0	40,39	145,45
63,49	116,7	51,08	110,6	47,83	152,9	93,93	177,4
141,8	138,6	115,2	134,4	109,7	184,9	215,1	211
319,0	167,6	261,3	163,7	249,3	219,8	493,4	253,1
721,0	199,2	585,8	193	569,3	255,7	1132	299,9
1639,5	228,1	1309	222,3	1319	308,3	2592	356,3
3719	251,8	2951	244,8	3064	368	5946	423,3
8416	269,9	6587	261,7	6930	434,5	13580	487,8
18890	274,2	15040	275,6	15794	498,4		
42690	276,2	33400	277,6				

Ba(NO ₃) ₂ Fig. 6				Ca(NO ₃) ₂ Fig. 4			
I		II		I		II	
V	Δ	V	Δ	V	Δ	V	Δ
159,3	113,1	77,03	93,12	123,1	106,3	21,65	70,63
359,9	139,1	173,5	114,5	273,7	131,1	48,47	83,56
816,6	168,8	382,5	139,9	628,4	161,5	108,0	101,0
1819	199,9	867,8	169,9	1433	194,4	247,2	126,3
4096	234,4	1940	201,6	3234	229,9	565,1	155,6
9292	273,8	4383	235,9	7212	270	1296	188,5
21100	324,5	9753	275	16090	317,9	2950	224,1
47870	384,3	22070	383,6	36790	379,2	6713	265,1
110300	452,6	49150	384,3	83090	447,2	15610	316,5
						35220	376,4
						72370	443,8

hen der Kurven für NH_4Cl und NH_4NO_3 ist dadurch zu erklären, dass Franklin und Kraus die Korrektur auf die Eigenleitfähigkeit des Ammoniaks nicht anbrachten, welche sich ziemlich stark

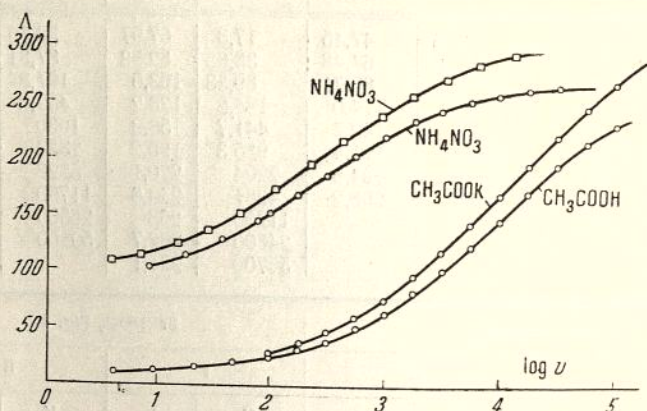


Fig. 2.

□ — Angaben von Franklin u. Kraus ($-33,5^\circ$).

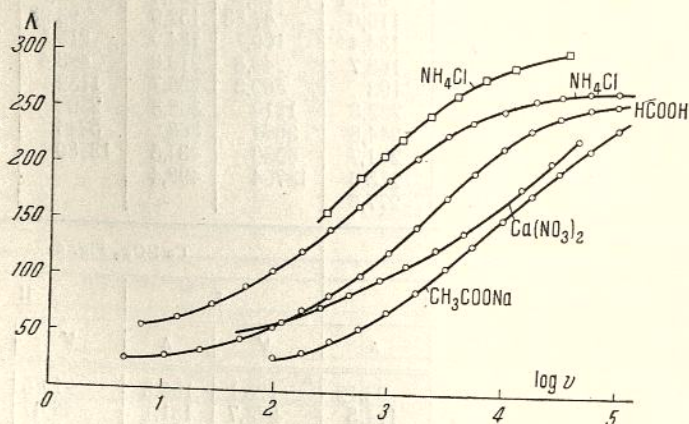


Fig. 3.

□ — Angaben von Franklin u. Kraus ($-33,5^\circ$).

auf die Leitfähigkeit der verdünnten Lösungen auswirkt, indem sie ungefähr 5% der zu messenden Grösse bei 100 000 Lit/Mol ausmacht.

Zur Bestimmung der Grenzleitfähigkeiten (Λ_0) der untersuchten Elektrolyte, versuchten wir vor allem die Extrapolation nach Kohl-

rausch anzuwenden, die die Leitfähigkeit als Funktion der Quadratwurzel aus der Konzentration ausdrückt. Die $\Lambda - \sqrt{c}$ -Kurven sind für einige von uns untersuchte typische starke und schwache Elektrolyte in Fig. 7 angeführt.

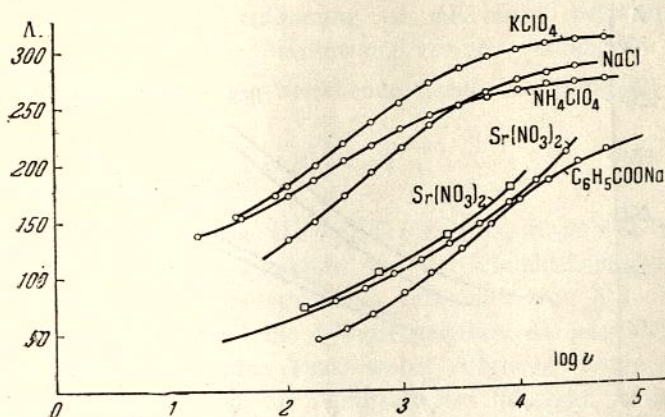


Fig. 4.

□ — Angaben von Franklin u. Kraus (-33.5°).

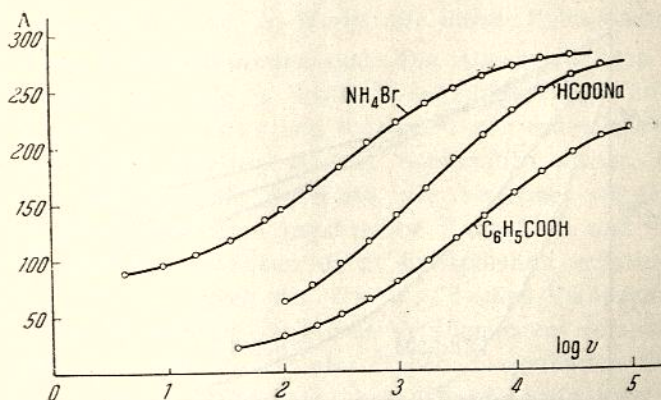


Fig. 5.

Für die starken Elektrolyte vom Typ NH_4ClO_4 , NH_4Cl , HCN und andere ist lineare Abhängigkeit von Λ von $\sqrt{c}$ (für kleine c) ziemlich gut zu erkennen, und die Extrapolation auf unendliche Verdünnung kann in diesen Fällen mit verhältnismässig kleinem Fehler

ausgeführt werden. Zu beachten ist jene Tatsache, dass in vielen Fällen bei äussersten Verdünnungen ein gewisses Abweichen von der Geradlinigkeit zu bemerken ist (konkav nach der Abszissenachse zu gekrümmt); diese Abweichungen können durch die Ungenauigkeit,

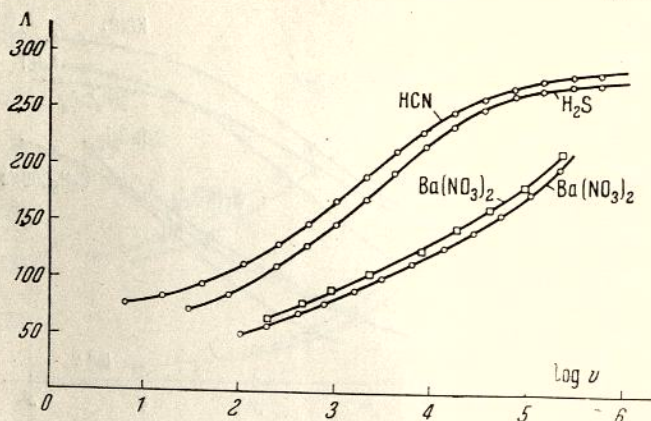


Fig. 6.

□ — Angaben von Franklin u. Kraus ($-33,5^\circ$)

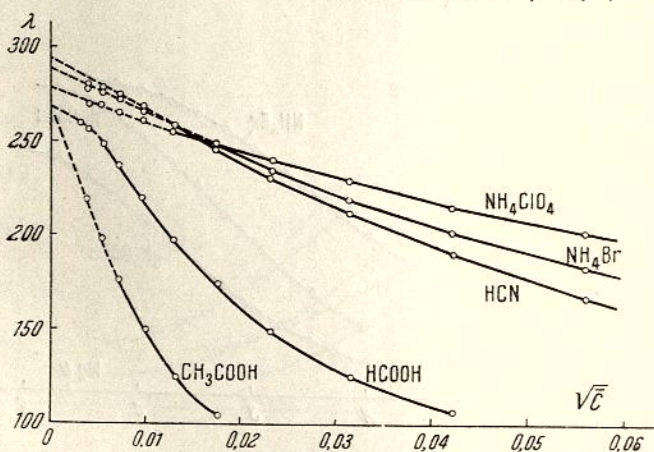


Fig. 7.

die mit der Anbringung der Korrektur auf die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels verbunden ist, erklärt werden. Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit dafür nicht ausgeschlossen, dass sich hier ein prinzipiell anderer Grund, auf den wir weiter unten zurückkommen, äussert.

Für die schwächeren Elektrolyte, für die als Beispiel die Essigsäure und ihre Salze dienen können, ist eine lineare Abhängigkeit von Λ von $\sqrt{c}$ bei den von uns erzielten Verdünnungen (Größenordnung 100 000 Lit/Mol) noch nicht zu beobachten, und eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung ist mit einem beträchtlichen Fehler von ca. 10% für die Bestimmung von Λ_0 verknüpft.

Die zwischen Λ und $\sqrt{c}$ bestehende lineare Abhängigkeit in der Form

$$\Lambda = \Lambda_0 - \alpha \sqrt{c}$$

fließt aus der Theorie von Debye-Onsager, nach welcher der Richtungskoeffizient α eine Funktion von der Dielektrizitätskonstante und der Zähigkeit des Lösungsmittels (als auch von Λ_0) darstellt. In Tabelle 2 sind in Spalte 1 die α -Werte gegeben, die nach Debye-Onsager berechnet worden sind, wobei folgende Werte für die Dielektrizitätskonstante und die Zähigkeit des flüssigen Ammoniaks (bei -40°) benutzt worden sind: $D=23$ (interpoliert nach Angaben von Palmer und Schlundt¹⁰) $\eta=0,00276$ (Monosohn und Pleskow); in Spalte 2 stehen die experimentell gefundenen α -Werte, — in Spalte 3 die Λ_0 -Werte, die durch Extrapolation der $\Lambda-\sqrt{c}$ -Kurven berechnet worden sind. Die Angaben in den Klammern sind angenähert. Die in Spalte 4 angeführten Λ_0 -Werte sind nach der Methode von Fuoss und Kraus⁶, von denen später noch die Rede sein wird, erhalten worden. Schliesslich stehen in der Spalte 5 zum Vergleich die Λ_0 -Werte, die berechnet wurden von Kraus und Bray¹¹ nach den Angaben von Franklin und Kraus (für $-33,5^\circ$), die von denselben durch Extrapolation erhalten wurden, indem sie die Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes in Ammoniaklösungen (für grosse Verdünnungen) voraussetzen.

Aus dem Vergleich der in der Tabelle angeführten Größen α folgt, dass die Debye-Osagersche Theorie bei den erreichten Verdünnungen (Größenordnung 100 000 Lit/Mol) auf die Elektrolytlösungen in flüssigem Ammoniak quantitativ nicht anwendbar ist. Für starke Elektrolyte betragen die Abweichungen von der Theorie 200—300%, für schwächere sind sie noch grösser; z. B. ist α für

¹⁰ Palmer u. Schlundt, J. Physic. Chem., **15**, 381 (1911).

¹¹ Kraus u. Bray, J. Am. Chem. Soc., **35**, 1335 (1913).

die Essigsäure und ihre Salze experimentell zu 13—16 mal grösser als der theoretisch berechnete Wert gefunden worden. Besonders starke Abweichungen werden bei den Nitraten der Alkalierdmetalle beobachtet.

Tabelle 2

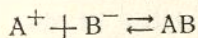
Elektrolyt	α nach De- bye-On- sager berechnet	α experimen- tell	Δ_0 nach Kohl- rausch	Δ_0 nach Fuoss Kraus	Δ_0 nach Kraus Bray (-33,5°)
	1	2	3	4	5
KClO ₄	1,06	1,49	317	318	—
NH ₄ ClO ₄	0,99	1,73	280	279	—
NH ₄ NO ₃	0,98	1,70	278	278	302
NH ₄ Br	1,01	2,34	290	288	303
NaCl	1,02	1,95	331	299	—
NH ₄ Cl	1,00	3,15	286	282	310
HCN	1,02	2,50	294	294	—
H ₂ S	1,01	2,65	287	287	—
HCOOH	0,98	4,25	275	274	—
HCOONa	1,01	6,46	292	282	—
C ₆ H ₅ COOH	0,90	(8,3)	(238,7)	225	—
C ₆ H ₅ COONa	0,92	(7,8)	(241,5)	229	—
CH ₃ COOH	0,98	(13,4)	(276)	256	—
CH ₃ COONa	0,98	(13,1)	(274)	256	—
CH ₃ COOK	1,08	(16,8)	(323)	297	—
$\frac{1}{2}$ Ba(NO ₃) ₂	3,73	(39)	(280)	—	—
$\frac{1}{2}$ Sr(NO ₃) ₂	3,86	(41)	(296)	—	—
$\frac{1}{2}$ Ca(NO ₃) ₂	3,82	(41)	(293)	—	—

Bekanntlich gilt diese Theorie nur als Grenzfall. Wegen der verhältnismässig kleinen Dielektrizitätskonstante müssen die elektrostatischen Wechselwirkungskräfte im flüssigen Ammoniak eine viel grössere Rolle spielen als im Wasser. Offenbar sind die von Debye-Onsager gemachten Annäherungen in dem betrachteten Lösungs-

mittel nur bei äusserst schwachen Konzentrationen zulässig, die mit Hilfe der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Methode nicht untersucht werden können.

Vor ziemlich kurzer Zeit veröffentlichten Fuoss und Kraus⁷ eine Theorie, die die Leitfähigkeit von Lösungen in Lösungsmitteln mit verhältnismässig kleiner Dielektrizitätskonstante beschreibt. Diese Theorie, die eine Weiterentwicklung der Ansichten Bjerrums darstellt, sieht den Hauptgrund des abweichenden Verhaltens solcher Lösungen von der klassischen Debye-Onsager'schen Theorie in der Erscheinung der sogenannten „Ionenassoziation“, die darin besteht, dass bei beträchtlichen elektrostatischen Kräften zwischen den Ionen die Wahrscheinlichkeit, dass zwei ungleichnamige Ionen sich fast bis zur Berührung nähern, ziemlich gross ist. Ein solches „Ionenpaar“ ist in erster Annäherung elektrisch neutral und ist nicht an der Leitfähigkeit beteiligt.

Obzwar die Theorie die Möglichkeit gibt, unmittelbar die Anzahl der Ionenpaare als Funktion der Konzentration und der Eigenschaften des Lösungsmittels zu berechnen, machen Kraus und Fuoss eine weitere Annahme über die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf das Gleichgewicht zwischen den Ionenpaaren und den freien Ionen



und bestimmen die Dissoziationskonstante (genauer gesagt die Ionenassoziationskonstante) des Elektrolyts. Wenn auch eine derartige Annahme nicht streng begründet ist, so bringt jedoch bei kleiner Ionenanzahl im Zwischenzustand (zwischen freiem und assoziiertem) offenbar keinen grossen Fehler. Andererseits vereinfacht sie die Berechnung ausserordentlich, gestattet, theoretisch die Leitfähigkeit des gegebenen Elektrolyten als Funktion der Konzentration zu gewinnen (bei Kenntnis der Grenzleitfähigkeit Λ_0 und des Radius des Ionenpaares, der gleich der Summe der Radien der das Ionenpaar bildenden Ionen ist) und gibt in Gestalt der Dissoziationskonstante eine bequeme Charakteristik seiner Stärke.

Es schien uns daher vollkommen natürlich, eine Bearbeitung der von uns erhaltenen Resultate vom Standpunkte der Fuoss-Kraus'schen Theorie zu versuchen. Insbesondere war die Bestimmung der Grenzwerte Λ_0 nach der Methode von Fuoss und Kraus

von Interesse, insofern die Kohlrauschsche Extrapolation für schwächere Elektrolyte nur sehr angenäherte Werte gibt.

In Spalte 4 der Tabelle 2 sind die Λ_0 -Werte angeführt, die aus experimentellen Punkten nach der oben beschriebenen Fuoss-Kraus'schen Theorie berechnet worden sind.

Aus dem Vergleich der Grenzleitfähigkeiten, die durch Extrapolation nach Kohlrausch und nach Fuoss und Kraus berechnet worden sind, ist ersichtlich, dass wir für starke Elektrolyte eine sehr gute Übereinstimmung haben.

Da man bei der Berechnung von Λ_0 nach Fuoss und Kraus die theoretischen Werte von α benutzt, sollte man schliessen, dass bei Verdünnungen, die viel grösser als die von uns erreichten sind, die graphischen Darstellungen von $\Lambda = f(\sqrt{c})$ Gerade geben müssen, die nach der Debye-Onsager'schen Theorie entsprechende Neigungen haben. Dass wir jedoch gerade im Konzentrationsgebiet 0,00001—0,0001 norm. Geradlinigkeit erhalten haben, ist dadurch zu erklären, dass in diesem Gebiete sich der Wendepunkt der Kurven befindet. Dies wird durch die weiter oben bemerkte Tendenz der Geraden, nach unten abzubiegen, bestätigt, und ebenfalls dadurch, dass in der Regel die nach Fuoss und Kraus berechneten Λ_0 etwas tiefer liegen als die nach Kohlrausch extrapolierten.

Bei schwachen Elektrolyten ist die Diskrepanz zwischen den nach beiden Methoden bestimmten Λ_0 bedeutend grösser, wobei immer die nach Fuoss und Kraus gefundenen Werte beträchtlich tiefer liegen, was vollkommen mit dem oben Gesagten übereinstimmt.

Um die Grenzen der Anwendbarkeit der Theorie von Fuoss und Kraus auf Lösungen in flüssigem Ammoniak aufzuklären, wurden von uns nach der nach den genannten Autoren bezeichneten Methode die Λ -Werte einiger Elektrolyte für verschiedene Konzentrationen berechnet.

Die für NH_4ClO_4 und CH_3COOH in Tabelle 3 angeführten Resultate der Rechnungen sind typisch.

Die erste Spalte dieser Tabelle enthält die Konzentration in g Mol/Lit, die zweite $\Lambda_{\text{exp.}}$, die dritte Λ nach Fuoss und Kraus berechnet und die vierte—die Differenz beider Grössen ($\Delta\Lambda = \Lambda_{\text{exp.}} - \Lambda_{\text{ber.}}$).

Aus der Betrachtung dieser Tabelle folgt, dass die Theorie von Fuoss und Kraus auf schwache Elektrolyte in einem sehr breiten

Tabelle 3

c	Λ exp.	Λ theor.	$\Delta\Lambda$	f	γ
Perchloratammonium					
0,05	140,5	64,9	75,6	0,50	0,61
0,02	156,3	111,5	44,8	0,56	0,68
0,01	171,5	158,4	13,1	0,61	0,74
0,005	190,2	182,6	7,6	0,68	0,79
0,002	220,4	213,7	6,7	0,76	0,86
0,001	230,0	228,2	1,8	0,82	0,91
0,0005	243,0	242,0	1,0	0,86	0,94
0,0001	262,5	261,5	1,0	0,94	0,97
0,00002	270,0	269,4	0,6	0,96	0,98
Essigsäure					
0,1	12,0	9,98	2,20	0,04	0,05
0,05	14,5	13,3	1,2	0,05	0,067
0,01	26,0	26,8	-0,8	0,09	0,11
0,005	34,0	34,2	-0,2	0,117	0,15
0,001	66,0	67,0	-1,0	0,22	0,28
0,0001	150,0	149,2	-1,2	0,52	0,50

Konzentrationsintervall, beginnend z. B. von $c = 0,1 - 0,05$ norm., anwendbar ist. Bei starken Elektrolyten ist die Anwendbarkeit dieser Theorie auf verdünntere Lösungen, beginnend bei $0,002 - 0,001$ norm., beschränkt.

In der vierten und fünften Spalte der Tabelle 3 ist experimentell bestimmt der Leitfähigkeitskoeffizient f und der nach Fuoss und Kraus berechnete Dissoziationsgrad γ angegeben.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sind die γ -Werte merklich kleiner als 1, sogar in verdünnten Lösungen. Somit spielt also die Assoziation der Ionen im flüssigen Ammoniak keine minder wichtige Rolle als die Wechselwirkung zwischen den Ionen im Sinne der Debye-Onsager'schen Theorie. Insbesondere gilt dies natürlich für schwächere Elektrolyte vom Type der Essigsäure.

Zusammenfassend können wir sagen, dass die Vorstellung über das Vorhandensein einer Ionenassoziation befriedigend die Änderung der Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Ammoniak in einem ziemlich breiten Konzentrationsintervall wiedergibt. Daher sind die nach Fuoss-Kraus berechneten Λ_0 -Werte (besonders für schwache Elektrolyte) bedeutend zuverlässiger als die nach Kohlrausch bestimmten.

Unter Benutzung dieser Grössen und der nachstehenden Ionenbeweglichkeiten:

K'	Na'	NO ₃ '
164,0	130,1	165,0

(von Fuoss und Kraus berechnet¹²) erhielten wir nach den Angaben von Pleskow und Monosohn folgende Ionenbeweglichkeiten für die von uns untersuchten Elektrolyte (Tabelle 4).

Bei Betrachtung dieser Tabelle fällt vor allem die verhältnismässig kleine Beweglichkeit des Ammoniumions auf.

Tabelle 4

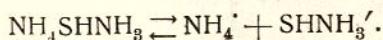
Ion	Salz	Beweglichkeit bei -40,0°
Cl'	NaCl	169
NH ₄ '	NH ₄ NO ₃	113
"	NH ₄ Cl	113
Br'	NH ₄ Br	175
ClO ₄ '	NH ₄ ClO ₄	166
"	KClO ₄	153
HCOO'	HCOONH ₄	161
CH ₃ COO'	CH ₃ COONH ₄	143
C ₆ H ₅ COO'	C ₆ H ₅ COONH ₄	112
SHNH ₃ '	NH ₄ SHNH ₃	174
CN'	NH ₄ CN	181
1/2 Ba ⁺⁺	Ba(NO ₃) ₂	(167)
1/2 Sr ⁺⁺	Sr(NO ₃) ₂	(183)
1/2 Ca ⁺⁺	Ca(NO ₃) ₂	(180)

¹² Fuoss u. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 55, 1019 (1933).

Zweifellos ist die relative Erniedrigung der Beweglichkeit des NH_4 -Ions durch dessen grosse Solvation in flüssigem Ammoniak zu erklären, die ihrerseits durch die grosse Affinität des Protons zum NH_3 -Molekül bedingt ist.

Es ist zu bemerken, dass die aus den Grenzleitfähigkeiten von NH_4NO_3 (unter Benutzung der Beweglichkeit von NO_3') und NH_4Cl (unter Benutzung der Beweglichkeit von Cl') berechneten Beweglichkeiten für NH_4 vollkommen zusammenfallen. Beim ClO_4 -Ion ist eine gewisse Diskrepanz zwischen den aus den Leitfähigkeiten von NH_4ClO_4 und KClO_4 berechneten Beweglichkeiten vorhanden. Die Ursache dieser Diskrepanz gelang uns nicht zu bestimmen: z. T. kann sie durch eine geringere Zuverlässigkeit des KClO_4 -Präparats und ungenaue Extrapolation erklärt werden. Dies gilt auch für die Beweglichkeiten der Anionen organischer Säuren, wo die Berechnung aus den Leitfähigkeiten der Na- und K-Salze etwas kleinere Werte gibt. Da die von uns benutzten Säuren höchst sorgfältig gereinigt waren, während jedoch die Salze einer solchen Reinigung nicht unterzogen werden konnten, sind diese Ziffern in Tabelle 4 nicht angeführt.

Die Grenzleitfähigkeit von H_2S deutet darauf hin, dass er im flüssigen Ammoniak wie eine einbasische Säure dissoziiert; andererseits existiert bei tiefer Temperatur und einem Überschuss an Ammoniak in der Lösung neutrales Schwefelammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Es ist höchst wahrscheinlich, dass das zweite NH_3 -Molekül in demselben anders (schwächer) gebunden ist als das erste; darauf weist besonders die äusserste Unbeständigkeit von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ hin, das unter gewöhnlichen Bedingungen in $\text{NH}_4\text{SH} + \text{NH}_3$ zerfällt. Daher geht aller Wahrscheinlichkeit nach die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs in flüssigem Ammoniak nach folgenden Schema vor sich:



Die in der Tabelle angeführten Beweglichkeiten der Erdalkalimetalle haben nur orientierende Bedeutung, da die Extrapolation in diesen Fällen höchst unzuverlässig ist.

Das zweite Ziel unserer Untersuchungen war die Erforschung des Einflusses der spezifischen Eigenschaften des Ammoniaks auf das Verhalten der Säuren. Wie aus den oben angeführten Leitfähigkeitskurven ersichtlich ist, unterscheiden sich die Kurven für die

Säuren und den ihnen entsprechenden Salzen sehr wenig voneinander.

Auf diese Weise verschwindet der im Wasser vorhandene Unterschied zwischen der Stärke schwacher Säuren und ihrer Alkalisalze im flüssigen Ammoniak. Dies erscheint eigentlich nicht unerwartet, da wir es bei Säuren im flüssigen Ammoniak mit ihren Ammoniumsalzen zu tun haben, was seinerseits die Folge einer scharf ausgedrückten Affinität des NH_3 -Moleküls zum Proton ist.

Tabelle 5

Elektrolyt	Lösungs- mittel	$c =$						
		0,0002	0,0001	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
HCl	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	0,948	0,894	0,662	0,450	0,377	0,246	0,216
		—	—	0,992	0,981	0,974	0,947	0,924
H_2S	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	0,981	0,941	0,692	0,467	0,384	0,254	—
		—	—	—	0,006	0,003	0,001	—
HCN	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	0,945	0,935	0,715	0,540	0,455	0,315	0,266
		—	—	—	—	—	—	0,0001
HCOOH	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	0,934	0,807	0,456	0,265	0,205	0,126	0,109
		—	—	0,346	0,198	0,132	0,090	0,04
HCOONa	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	0,934	0,803	0,476	0,268	0,216	—	—
		—	—	0,976	0,925	0,901	0,890	0,821
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	0,897	0,697	0,345	0,186	0,142	—	—
		—	—	0,226	0,109	0,078	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$	NH_3	0,913	0,720	0,374	0,201	—	—	—
CH_3COOH	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	0,845	0,587	0,257	0,133	0,101	0,06	0,04
		—	0,303	0,116	0,056	0,04	0,018	0,013

Am interessantesten ist das Verhalten derjenigen Säuren in flüssigem Ammoniak, welche in wässrigen Lösungen zu den schwächeren gehören, in erster Linie Blausäure und Schwefelwasserstoff. In der Tabelle 5 sind die Leitfähigkeitskoeffizienten dieser und einiger organischer Säuren in Wasser und in flüssigem Ammoniak angeführt. Die Daten der Tabelle 5 zeigen, dass diese beiden Säuren in flüssigem Ammoniak in ihrer Stärke hinter solchen Säuren wie HCl und HNO_3 nicht

zurückstehen. In gleicher Weise sind auch die Leitfähigkeitskoeffizienten schwacher organischer Säuren, wenn sie auch etwas kleiner sind als die Leitfähigkeitskoeffizienten starker Säuren, bedeutend grösser als die Leitfähigkeiten derselben Säuren in wässrigen Lösungen. Somit also hat flüssiges Ammoniak eine nivellierende Wirkung auf die Säurestärke, indem sie eine Verstärkung schwacher Säuren hervorruft, was besonders klar bei den schwächsten anorganischen (H_2S und HCN) ausgeprägt ist. Diese Verstärkung kann besonders anschaulich durch die nach der Fuoss-Krausschen Theorie berechneten und in Tabelle 6 angeführten Dissoziationskonstanten charakterisiert werden, wo auch die Summen der Ionenradien (a) gegeben sind. Es sei daran erinnert, dass nach dieser Theorie die Dissoziationskonstante für das gegebene Lösungsmittel eine eindeutige Funktion des Radius des Ionenpaares ist, wobei die Vergrößerung des letzteren einen äusserst steilen Anstieg der Dissoziationskonstante hervorruft. In der letzten Spalte der Tabelle 6 sind die Dissoziationskonstanten der Säuren in wässrigen Lösungen angegeben.

Tabelle 6

Elektrolyt	K_{NH_3}	$a \cdot 10^8$	$K_{\text{H}_2\text{O}}$
NH_4ClO_4	$5,4 \cdot 10^{-3}$	6,00	
NH_4NO_3	$4,3 \cdot 10^{-3}$	5,18	
NH_4Br	$2,4 \cdot 10^{-3}$	3,99	
NH_4Cl	$1,28 \cdot 10^{-3}$	3,31	
HCN	$1,9 \cdot 10^{-3}$	3,66	$4,7 \cdot 10^{-10}$
H_2S	$9,8 \cdot 10^{-4}$	3,05	$5,7 \cdot 10^{-8}$
HCOOH	$3,4 \cdot 10^{-4}$	2,60	$2,14 \cdot 10^{-4}$
HCOONa	$3,5 \cdot 10^{-4}$	2,59	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	2,32	$6,6 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	2,38	
CH_3COOH	$7,7 \cdot 10^{-5}$	2,16	$1,82 \cdot 10^{-5}$
CH_3COONa	$1,0 \cdot 10^{-4}$	2,22	
CH_3COOK	$7,7 \cdot 10^{-5}$	2,15	

Wie schon oben bemerkt wurde, sind die Dissoziationskonstanten von Fuoss und Kraus bekanntermassen von bedingtem Charakter. Indessen geht aus der Tabelle hervor, dass ihre Werte die relative Stärke der Säuren richtig wiedergeben und den oben angeführten Leitfähigkeiten entsprechen.

Ein Vergleich der Dissoziationskonstanten von H_2S ($5,7 \cdot 10^{-8}$ in Wasser und $0,98 \cdot 10^{-3}$ in flüssigem Ammoniak) und besonders von HCN ($4,7 \cdot 10^{-10}$ und entsprechend $1,9 \cdot 10^{-3}$) zeigt, wie gross die verstärkende Wirkung des flüssigen Ammoniaks sein kann.

Wir müssen noch besonders bei dem Verhalten organischer Säuren verweilen. Wie aus dem oben Dargelegten klar hervorgeht, ist ihre Verstärkung merklich kleiner als die von H_2S und HCN , und diese Säuren sind ebenso wie ihre Salze in flüssigem Ammoniak Elektrolyte von mittlerer Stärke.

Demgemäss ist auch die Summe der Ionenradien für sie merklich kleiner als bei den Elektrolyten vom Typ NH_4ClO_4 oder NH_4Cl . Jedoch besitzen in Wirklichkeit die $\text{CH}_3\text{COO}'$ - und $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}'$ -Ionen grössere Radien als die einfachen anorganischen Anionen: hierauf weisen z. B. ihre kleiner gewordenen Beweglichkeiten hin. Dieser Widerspruch weist zweifellos darauf hin, dass zwischen den Ionen organischer Säuren in flüssigem Ammoniak neben den rein elektrostatischen auch Kräfte chemischer Natur existieren, die die Dissoziation herabsetzen und eine Verkleinerung der Radien der Ionenpaare der Fuoss-Krausschen Theorie verursachen. Der Chemismus findet in dieser Theorie seinen indirekten Ausdruck gerade in der Grösse dieser Radien, die bekanntermassen fiktiv sind. Auf jeden Fall ist ihre Grössenordnung (10^{-8} cm) vollkommen plausibel.

Man kann hier noch darauf hinweisen, dass in der Literatur Angaben vorhanden sind, welche die verstärkende Wirkung des flüssigen Ammoniaks auf schwache Säuren bestätigen. In Tabelle 7 sind die Dissoziationskonstanten (durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt) einiger der Arbeiten von Kraus und Bray¹¹ und Smith⁹ (NH_4N_3) entnommenen Verbindungen angeführt; es darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass die hier angeführten Werte von K in flüssigem Ammoniak nach der Methode von Kraus und Bray berechnet worden sind und mit den von uns erhaltenen Grössen nicht unmittelbar verglichen werden können.

Tabelle 7

Elektrolyt	$K_{\text{NH}_3} (- 33^\circ)$	$K_{\text{H}_2\text{O}}$
Nitromethan	$0,53 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
O-Nitrophenol	$3,90 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-7}$
Phthalimid	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$2,52 \cdot 10^{-7}$
NH_4N_3	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$

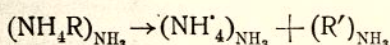
Schliesslich wurde in der Arbeit von Schattenstein⁵ eine ausserordentliche Verstärkung der katalytischen Aktivität schwacher Säuren in flüssigem Ammoniak nachgewiesen; wenn auch letztere nicht unmittelbar mit der thermodynamischen Aktivität verglichen werden kann, so liegt doch zweifellos bei den Erscheinungen dieselbe Ursache zugrunde. Wie schon mehrfach geäussert wurde, ist diese Ursache auf eine bedeutend grössere Affinität des Protons zum Ammoniakmolekül im Vergleich zu seiner Affinität zum Wassermolekül zurückzuführen.

Pleskow und Monossohn³ haben gezeigt, dass die Solvationsenergie des H^+ im Ammoniak dessen Hydratationsenergie um 17,3 kal übertrifft. Wir versuchten dieses Resultat zur Berechnung der Dissoziationswärmen von Säuren in flüssigem Ammoniak zu benutzen. Wenn auch die Stärke der Säure, die durch ihre Dissoziationskonstante ausgedrückt wird, streng genommen durch die freie Energie und nicht durch die Dissoziationswärme definiert ist, so muss jedoch der bekannte Parallelismus zwischen Dissoziationswärme und Stärke des Elektrolyten bestehen. Dass dies sich wirklich so verhält, beweisen die Spalten 2 und 4 der Tabelle 8, wo die Dissoziationskonstanten und Dissoziationswärmen von Säuren in wässrigen Lösungen angeführt sind.

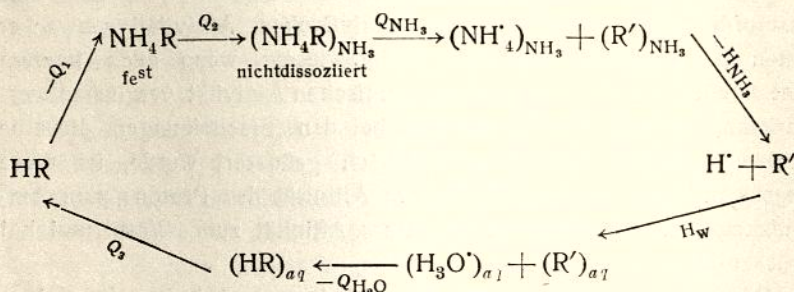
Je schwächer die Säure ist, um so grösser ist in der Regel ihre Dissoziationswärme, die bei HCl 11 kal erreicht. Es kann noch hinzugefügt werden, dass bekanntlich die Dissoziationswärme selbst des Wassers, das eine Dissoziationskonstante von der Grössenordnung 10^{-16} besitzt, 14 kal beträgt. Die elektrolytische Dissoziationswärme von NH_3 ($K \sim 10^{-36}$) ist noch grösser — 23 — 24 kal. Man könnte

daher annehmen, dass die Dissoziationswärmen aller Säuren in flüssigem Ammoniak klein sein müssen.

Die Berechnung der Dissoziationswärmen der Säuren in flüssigem Ammoniak, d. h. der Reaktionswärmen vom Typ:



(der Index NH_3 ist analog dem Index aq von wässrigen Lösungen) kann durch einen Kreisprozess ausgeführt werden, dessen Schema folgendes Aussehen hat:



Das Molekül der Säure HR verbindet sich mit dem Molekül NH_3 , das entstandene Molekül des Ammoniums Salzes NH_4R löst sich ohne Dissoziation in flüssigem Ammoniak, dann dissoziiert es in die solvatisierten Ionen $(\text{NH}_4^+)_{\text{NH}_3}$ und $(\text{R}')_{\text{NH}_3}$, letztere desolvatisieren sich, werden in Wasser überführt, hydratisiert und verbinden sich zu dem nichtdissoziierten Molekül $(\text{HR})_{\text{aq}}$, welches sich schliesslich aus dem Wasser ausscheidet. Die Summe der Wärmeeffekte dieses Zyklus ist Null, d. h.

$$Q_1 + Q_2 + Q_{\text{NH}_3} - H_{\text{NH}_3} + H_{\text{W}} - Q_{\text{H}_2\text{O}} - Q_3 = 0.$$

Hier bedeutet Q_1 die Bildungswärme des festen Salzes NH_4R aus flüssigem Ammoniak und Säure (deren Zustand belanglos ist), Q_2 — die Lösungswärme von NH_4R (ohne Dissoziation) in flüssigem Ammoniak, Q_{NH_3} — dessen Dissoziationswärme in Ammoniak, H_{NH_3} — die Summe der Solvatationswärmen der Ionen H^+ und R' im flüssigen

Ammoniak, H_w — die Summe ihrer Hydratationswärme, Q_{H_2O} — die Dissoziationswärme der Säure HR im Wasser und Q_3 — ihre Lösungswärme (ohne Dissoziation) im Wasser.

Hieraus folgt

$$Q_{NH_3} = Q_{H_2O} + (H_{NH_3} - H_w) + Q_3 - (Q_1 + Q_2).$$

Um die Berechnung von Q_{NH_3} zu ermöglichen, mussten wir folgende Annahmen machen:

1) dass die Solvatationswärmen der Anionen im flüssigen Ammoniak gleich ihren Hydratationswärmen sind;

2) Q_2 der Lösungswärme des Ammoniumsalzes in Wasser gleichsetzen und

3) Q_3 der kalorimetrisch bestimmten Lösungswärme der Säure in Wasser gleichsetzen.

Die erste Annahme bringt natürlich einen Fehler mit sich. Es sei jedoch bemerkt, dass, wie von Pleskow und Monossohn¹³ gezeigt wurde, die Solvatationswärmen in Ammoniak und die Hydratationswärmen aller halogenen Anionen wie auch vieler Kationen sehr wenig voneinander verschieden sind, grössere Unterschiede werden nur dort beobachtet, wo eine spezifische Wechselwirkung, wie z. B. zwischen H^+ und NH_3 vorhanden ist. Leider ist die Berechnung der Solvatationswärmen in Wasser und Ammoniak für die meisten uns interessierenden Anionen wegen Mangels an Daten über die Löslichkeit und Aktivität nicht möglich. Auf jeden Fall kann der durch diese Annahme auftretende Fehler nicht erheblich sein. Ebenso kann auch die zweite Annahme keine grosse Ungenauigkeit mit sich bringen. Die Lösungswärmen nichtdissozierender Verbindungen sind im allgemeinen klein, und wenn auch natürlich die Wechselwirkung zwischen den NH_4R -Molekülen und den Molekülen des Lösungsmittels in Wasser und flüssigem Ammoniak verschieden sind, so ist der ganze Effekt jedoch nur von zweitrangiger Bedeutung. Obwohl die Auflösung von Ammoniumsalzen in Wasser von einer Dissoziation begleitet ist, so hat sie jedoch keine wesentliche Bedeutung, da die Dissoziationswärmen starker Elektrolyte (die die Ammoniumsalze in Wasser sind) fast Null sind.

¹³ Pleskow u. Monossohn, Acta Physicochimica U. R. S. S., 1, 871 (1935); 2, 679 (1935).

Die dritte Annahme schliesslich wird durch folgende Überlegung gerechtfertigt. Wenn es sich um starke Säuren handelt (z. B. HCl), so sind ihre Dissoziationswärmen wenig von Null verschieden. Wenn jedoch die Säure schwach ist, so ist sie praktisch bei den Konzentrationen, bei welchen die kalorimetrischen Bestimmungen durchgeführt werden, nicht dissoziiert.

In beiden Fällen kann folglich die kalorimetrisch bestimmte Lösungswärme der Lösungswärme ohne Dissoziation gleichgesetzt werden.

In Tabelle 8 sind die Resultate der Berechnungen angeführt. Wir benutzten die Tabellen von Landolt-Börnstein und die Critical Tables, wobei in den Fällen, wenn es nötig war (NH_4CN und NH_4HS), die Hydrolyse der Salze in Wasser berücksichtigt wurde. Die Differenz der Solvatationswärmen von H^+ in Ammoniak und Wasser (17,3 kal) wurde, wie bereits oben gesagt wurde, der Arbeit von Pleskow und Monossohn entnommen. Die Dissoziationswärmen der starken Säuren HNO_3 , HCl und HBr in Wasser wurden gleichgesetzt, ihre Dissoziationskonstanten gleich 1; beides ist rein konventionell, da für diese Verbindungen das Dissoziationsgleichgewicht in Wasser keinen wirklichen physikalischen Sinn hat.

Tabelle 8

Berechnung der Dissoziationswärmen in flüssigem Ammoniak

Säure	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$	Q_{NH_3}	$K_{\text{H}_2\text{O}}$	K_{NH_3}	$Q_{\text{NH}_3} - Q_{\text{H}_2\text{O}}$	$RT \ln \frac{K_{\text{NH}_3}}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$
HCl (Gas)	(0)	1,6	(1)	$1,28 \cdot 10^{-3}$	1,6	—
HBr „	(0)	1,7	(1)	$2,41 \cdot 10^{-3}$	1,7	—
HNO_3 (Flüssigkeit)	(0)	0,6	(1)	$4,31 \cdot 10^{-3}$	0,6	—
HCOOH „	— 0,3	1,6	$2,14 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	1,9	0
CH_3COOH „	— 0,5	— 0,5	$1,82 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$	0	1
HCN	— 11,2	— 0,3	$4,7 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	11,5	9
H_2S	— 6,1	0,4	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	6,5	6
HJ (Gas)	(0)	1,7	(1)	—	1,7	—
HN_3 (Flüssigkeit)	— 6,0	— 0,7	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	5,3	2

Wie aus der Tabelle klar hervorgeht, ist die Dissoziationswärme in flüssigem Ammoniak in allen Fällen nahe bei Null; sie schwankt in den Grenzen 1—1,5 kal.

Somit ist die oben ausgesprochene Annahme vollkommen gerechtfertigt. Überdies ist, wie die zwei letzten Rubriken der Tabelle zeigen, der Unterschied der Dissoziationswärmen in Wasser und Ammoniak von derselben Grössenordnung wie die Grössen $RT \ln \frac{K_{\text{NH}_3}}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$, d. h. in den meisten Fällen bestimmt die Dissoziationswärme mit einem hohen Grad an Genauigkeit die Lage des Dissoziationsgleichgewichts.

Zur Ergänzung weisen wir noch darauf hin, dass von uns versucht wurde, die Dissoziationswärmen in flüssigem Ammoniak aus dem Temperaturkoeffizienten der Dissoziationskonstanten zu berechnen, die aus den Leitfähigkeitskurven für $-40,0^\circ$ und $-35,0^\circ$ gefunden wurden. Leider ist aber diese Änderung mit der Temperatur zu klein und die Genauigkeit der Bestimmung der Dissoziationskonstante ungenügend; aus diesen Gründen gibt die Berechnung sehr schwankende Ziffern (für CH_3COOH von der Grössenordnung einiger Kalorien) die nicht zuverlässig sind.

Zusammenfassung

1. Die Theorie von Debye-Onsager ist in ihrer klassischen Form auf Elektrolytlösungen in flüssigem Ammoniak bis zu Konzentrationen von der Grössenordnung 10^{-5} norm. nicht anwendbar.

2. Die Theorie von Fuoss-Kraus gestattet den Kurvenverlauf der Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Ammoniak für starke Elektrolyte im Bereich $c < 0,001$ — $0,002$ norm. und für schwache im Bereiche $c < 0,1$ — $0,05$ norm. richtig wiederzugeben.

Die Berechnung der Dissoziationskonstanten und der Ionenpaarradien nach der Fuoss-Kraus'schen Methode kann als anschauliche Charakteristik bezüglich der Stärke der verschiedenen Elektrolyte dienen.

3. Das flüssige Ammoniak nivelliert die Stärke der verschiedenen Säuren, indem es die schwachen verstärkt, was besonders bei anorganischen Säuren merklich ist.

Organische Säuren, wie auch ihre Alkalisalze sind schwächer, was durch das Vorhandensein spezifischer Kräfte zwischen den Kationen und organischen Anionen zu erklären ist.

4. Die Verstärkung der Säuren steht in engem Zusammenhang mit der grossen Affinität des Ammoniaks zum Proton. Dies wird durch die Berechnung der Dissoziationswärmen im flüssigen Ammoniak bestätigt, welche unter Berücksichtigung der Erhöhung der Solvatationsenergie des Protons im flüssigen Ammoniak zeigt, dass für alle Säuren die Dissoziationswärme nahe bei Null liegt.

Wir sprechen hiermit dem Leiter des Laboratoriums für verflüssigte Gase, Prof. A. M. Monossow, für eine Reihe wertvoller Hinweise bei der Ausführung und der Diskussion der vorliegenden Arbeit unseren Dank aus.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Laboratorium für verflüssigte Gase,
Moskau.

Eingegangen am
13. Juli 1936.