

Über eine neue Form und Grundlage des Verdünnungsgesetzes der Elektrolyte

Von

G. v. Georgievics

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe
der k. k. Deutschen technischen Hochschule in Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1915)

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Vorgänge, welche sich in wässerigen Lösungen von Elektrolyten abspielen, hat bekanntlich nicht immer zu befriedigenden Resultaten geführt. Es gilt dies namentlich für den wichtigsten Fall, für das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz, da die große Mehrzahl der starken Elektrolyte diesem Gesetze nicht gehorcht und es auch bisher trotz vielfacher Bemühungen nicht gelungen ist, eine befriedigende Erklärung für diese »Anomalie der starken Elektrolyte« zu finden.

Auf eine Besprechung der vielen Versuche, welche zur Aufklärung dieses Widerspruches zwischen Theorie und Experiment gemacht worden sind, kann hier nicht näher eingegangen werden; es sei aber doch konstatiert, daß heute wohl niemand mehr das Bestehen einer chemischen Beziehung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff bezweifelt und daß eine Reihe von Forschern in diesem früher nicht beachteten Umstand eine Erklärung für das so verschiedene Verhalten der Elektrolyte sucht. Wenn nun auch eine solche noch nicht gefunden worden ist, so hat man doch durch den

experimentellen Nachweis, daß die mehrfach und schon recht frühzeitig gemachte Annahme einer »Ionenhydratation« berechtigt ist, einen wichtigen Schritt nach vorwärts gemacht. Dieser glückliche Gedanke, welcher uns eine Erklärung für die bei den Wanderungsgeschwindigkeiten obwaltenden Verhältnisse gebracht hat, ist jedoch nicht weiter verfolgt worden.

Von der Überzeugung ausgehend, daß bei einer Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel auch der nicht dissoziierte Teil eines gelösten Elektrolyten ins Spiel kommen müsse und daß es sich hier um einen Vorgang handelt, welcher der Adsorption analog ist, habe ich den Versuch gemacht, Beziehungen zwischen dem Verdünnungsgesetz der Elektrolyte und der chemischen Affinität der letzteren gegen Wasser aufzufinden. Den Ausgangspunkt für diese Untersuchung bildete die Formel, durch welche das Verdünnungsgesetz zum Ausdruck gebracht wird: $\frac{C_i^n}{C_s} = K.$ ¹

Die Formel enthält im Zähler einen Exponenten, der nach Ostwald, dem Massenwirkungsgesetz entsprechend, für binäre Elektrolyte = 2 ist. Später hatte van't Hoff gefunden, daß dieser Exponent für starke Elektrolyte besser = 1.5 gesetzt wird, und noch später hat L. Storch² vorgeschlagen, diesen Exponenten allgemein mit n zu bezeichnen, da er scheinbar für verschiedene Elektrolyte verschieden groß ist. Der Unterschied im Verhalten der verschiedenen Elektrolyte kommt demnach in diesem n -Wert zum Ausdruck und es schien daher recht wahrscheinlich, daß diesem Wert eine besondere Bedeutung innewohnt.

In Verfolgung des oben genannten Zieles ergab sich daher die Aufgabe, einen Weg zu suchen, auf welchem sich Beziehungen dieser n -Werte zu anderen Eigenschaften der betreffenden Stoffe ergeben konnten.

¹ C_i bedeutet die Konzentration des dissoziierten Teiles, C_s die des nicht dissoziierten; K ist eine Konstante.

² Zeitschr. f. phys. Chem., 19, 13 (1896); siehe auch W. D. Bancroft, ib., 31, 188 (1899).

Dies geschah auf folgende Weise: Nehmen wir an, es wäre $n = 1$, dann würde die graphische Darstellung von $\frac{C_i^n}{C_s} = K$ eine gerade Linie ergeben, die man als die Resultierende zweier Kräfte, der einen, welche die Komponenten des Elektrolyten zusammenhält, und einer zweiten, die ihn in Ionen zu spalten sucht, auffassen kann. Stellen wir uns weiter vor, es käme eine dritte Kraft ins Spiel, welche bei steigender Konzentration C_i (die Konzentration des dissoziierten Teiles) zu verkleinern sucht. Wenn dies geschieht, dann wird n größer als 1 werden müssen. Tatsächlich ist dieser Exponent bei allen Elektrolyten größer als 1 und es entsteht nun die Frage, welche Kräfte diese Vergrößerung von n bewirken könnten.

Bei Adsorptionen, an welche zunächst gedacht werden mußte, üben bekanntlich¹ die Moleküle des Adsorbens eine chemische Anziehung auf die Moleküle des aufgenommenen Stoffes aus. Wirkt nun Wasser auf den nicht dissoziierten Teil eines gelösten Elektrolyten als Adsorbens, dann könnte möglicherweise die hierbei auftretende Anziehung die Ionen-spaltung behindern² und dadurch eine Vergrößerung des n der Storch'schen Formel bewirken. Auch eine Adsorption der Ionen durch Wasser, die der meist angenommenen »Hydratation« der Ionen entspricht, müßte eine Vergrößerung von n zur Folge haben. Denn die »Bildung von Wasserhüllen um die Ionen« wird, wie man allgemein annimmt, die Beweglichkeit derselben beeinträchtigen und es würden daher, im Falle einer Ionenadsorption durch Wasser, die aus den Leitfähigkeiten berechneten Werte von C_i in der Verdünnungsformel kleiner gefunden werden müssen. Diese Betrachtung zeigt demnach, daß eine Adsorption des gelösten Elektrolyten durch

¹ Es werden hier die Ergebnisse meiner »Studien über Adsorption in Lösungen« (M. f. Ch., 1911, p. 466, 857, 969; 1913, p. 733, 751, 1851; 1914, p. 643) als bekannt vorausgesetzt.

² Hiebei wird angenommen, daß die Spaltung in Ionen, wenigstens teilweise, durch die Affinität bewirkt wird, welche Wasser zu den Bestandteilen des Elektrolyten besitzt. Diese Affinität wird aber nicht zu voller Wirkung kommen können, wenn ein Teil derselben durch den ungespaltenen Elektrolyten selbst gebunden wird.

Wasser eine Vergrößerung des n in der Storch'schen Formel bedingen könnte. Da nun die Adsorption von der chemischen Affinität der in Frage kommenden Stoffe zueinander bedingt wird, so wäre hiermit eine mögliche Beziehung zwischen dem Verdünnungsgesetz und der chemischen Affinität der Elektrolyte gegen Wasser gefunden. Ist diese Beziehung wirklich vorhanden, dann müssen die n -Werte der Elektrolyte ihrer chemischen Affinität zu Wasser parallel laufen, vorausgesetzt, daß nicht noch andere Einflüsse vorhanden sind, die diese Beziehung verdecken.

In ähnlicher Weise wie eine Ionenadsorption könnte auch eine zwischen den Ionen wirkende Anziehung, an deren Vorhandensein nicht gezweifelt werden kann, eine Vergrößerung der n -Werte bewirken. Denn auch diese Anziehung wird eine Beeinträchtigung der Ionenbeweglichkeit und in weiterer Folge eine Verkleinerung der Werte für C_i bedingen. Die gegenseitige Anziehung der Ionen wird bei Vorhandensein von Wasserhüllen um die Ionen geringer werden; je stärker demnach die Adsorption ist, welche der gelöste Elektrolyt erleidet, um so weniger wird die Ionenanziehung zur Geltung kommen können und umgekehrt. Bei gleichzeitiger Wirkung von Adsorption und Ionenanziehung wird demnach die oben erwähnte Beziehung zwischen den chemischen Affinitäten der gelösten Stoffe zu Wasser und den entsprechenden n -Werten vielleicht gar nicht mehr in Erscheinung treten.

Zur Untersuchung dieser Verhältnisse sind die n -Werte für eine größere Anzahl von Säuren und Salzen berechnet worden.

Dies geschah auf folgende Weise: Aus der Gleichung $\alpha = \frac{\Lambda v}{\Lambda_\infty}$ wurde der Dissoziationsgrad und aus diesem und der betreffenden Konzentration C_i und C_s berechnet. Bezeichnet man diese für eine Konzentration mit C_{i_1} und C_{s_1} und für die nächstfolgende mit C_{i_2} und C_{s_2} , so ergibt sich die Gleichung $\frac{C_{i_2}^n}{C_{s_2}} = \frac{C_{i_1}^n}{C_{s_1}}$, aus welcher das n gerechnet werden konnte.

Da die n -Werte auch für ein und denselben Elektrolyten nicht konstant sind, so mußte für jeden einzelnen eine ganze Reihe von n -Werten gerechnet werden. In den folgenden Tabellen I, II, III, IV sind diese Werte für Säuren zusammengestellt.

Tabelle I.

Konzentration	<i>n</i> -Werte von				
	HCl	HBr	HJ	HNO ₃	H ₂ SO ₄
0·0005—0·001	—	—	—	—	1·34
0·001 —0·002	1·08	—	—	1·09	1·4
0·002 —0·005	1·17	—	—	1·19	1·5
0·005 —0·01	1·2	—	—	1·21	1·56
0·01 —0·02	(1·18)	—	—	1·24	1·47
0·02 —0·05	1·26	—	—	1·28	1·48
0·05 —0·1	—	—	—	1·27	1·51
0·1 —0·2	1·32	1·27	1·23	(1·41)	1·18
0·2 —0·5	1·34	1·45	1·37	1·36	1·11
0·5 —1	1·66	1·71	1·61	1·35	1·1
1 —2	2·11	2·1	1·95	2·37	1·25
2 —3	2·72	2·75	2·79	2·6	1·52
3 —4	3·9	4·27	4·38	3·9	1·86
4 —5	7·42*	—	—	7·78	2·64
5 —7	—	—	—	—	4·93*

Tabelle II.

Ameisensäure		Essigsäure		Buttersäure	
Konzentration	<i>n</i>	Konzentration	<i>n</i>	Konzentration	<i>n</i>
—	—	0·1—0·5	2·07	0·114—0·572	2·52
—	—	0·5—1	2·55	0·572—1·15*	5·3
1·094—2·131	2·13	1—2	3·62	—	—
2·131—4·65	2·97	2—3	33·3	—	—
4·65 —6·96	7·83	—	—	—	—

Tabelle III.

Konzentration	n-Werte von		
	Monochlor- essigsäure	Dichlor- essigsäure	Trichlor- essigsäure
0·0459—0·1016	2·04	1·83	—
0·1016—0·4287	2·24	1·95	—
0·4287—0·8454	(1·78)	2·42	—
0·8454—1·3345	2·77	3·49	—
1·3345—1·593	2·53	10·8	—
1·593 —1·887	5·25	14·4	—
0·648 —1·043	—	3·04	2·5
1·043 —1·38	—	5·32	5·3
1·38 —1·887	—	14·4	29·3

Tabelle IV.

Kon- zentration	n-Werte von						
	Oxal- säure	Malon- säure	Wein- säure	Äpfel- säure	Bern- stein- säure	Glutar- säure	Adipin- säure
2048—1024	1·21	1·43	1·66	1·73	1·84	—	—
1024—512	1·14	1·55	1·76	1·75	—	1·91	(1·89)
512—256	1·14	1·65	1·79	1·86	1·88	1·95	1·97
256—128	1·19	1·72	1·84	1·85	(1·96)	(1·91)	(1·93)
128—64	1·21	1·79	1·87	(1·82)	1·95	1·97	1·99
64—32	1·3	1·83	1·9	2·01	1·96	—	—
Mittelwerte der n..	1·2	1·66	1·8	1·84	1·92	1·94	1·95

Bemerkungen zu den Tabellen I bis IV.

Die Daten für das Leitvermögen sind für Tabelle I, III und für Essigsäure den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein (4. Aufl., p. 1104, 1106, 1107, 1098, 1099, 1104), jene für Ameisensäure, Buttersäure und Tabelle IV dem Buche »Leitvermögen der Elektrolyte« von Kohlrausch-Holborn, 1898 (p. 154, 155, 176, 177, 178, 179, 181) entnommen. Die letzteren, welche als molekulare Leitfähigkeiten angegeben sind, wurden auf äquivalente Werte umgerechnet.

Zur Berechnung der Grenzleitfähigkeiten wurden für Tabelle I, II die von Kohlrausch und Steinwehr angegebenen Wanderungsgeschwindigkeiten (F. Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen, p. 80), für Tabelle III und IV jene von Bredig (Zeitschr. f. phys. Chem., 13, 1894, p. 233, 237) benutzt. Die letzteren sind noch mit dem Umrechnungsfaktor 1·069 multipliziert worden.

Bei den mit einem * bezeichneten Zahlen tritt ein Fallen der Werte für C_i mit steigender Konzentration ein. Zu Tabelle III sei schließlich noch bemerkt, daß die meisten der Werte durch Interpolation gerechnet werden mußten, um sie vergleichbar zu machen. Dadurch sind wohl manche Unstimmigkeiten veranlaßt worden.

Die Betrachtung dieser vier Tabellen ergibt folgendes: Die n -Werte sind, wie schon erwähnt, nicht konstant; mit steigender Konzentration tritt ausnahmslos ein Größerwerden derselben ein.¹ Nur bei Schwefelsäure zeigt sich innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereiches ein Minimum dieser Werte, das wahrscheinlich mit der zweiten Dissoziationsstufe dieser Säure in Zusammenhang steht. Die Werte für C_i steigen, wie nicht anders zu erwarten ist, mit der Konzentration; in einigen Fällen werden sie aber, bei den höchsten Konzentrationen, wieder kleiner. Hier fangen offenbar jene Komplikationen an, welche man als die Anomalie der konzentrierten Lösungen bezeichnet. Ein Vergleich der den gleichen Konzentrationen entsprechenden n -Werte ergibt folgendes: In der Gruppe der Mineralsäuren finden wir gleich große n , bis auf Schwefelsäure, wo die bis zum Bereiche des erwähnten Minimums gehenden n -Werte die größten sind. Hier ist demnach die in der Einleitung gemachte Voraussetzung erfüllt, da das Studium einer Reihe von Zustandseigenschaften wässriger Salzlösungen (innere Reibung, Löslichkeitsbeeinflussung u. a.²) ergeben hat, daß das Sulfation eine größere chemische Affinität gegen Wasser besitzt als die Halogenionen. Bezüglich der letzteren liegen widersprechende Angaben vor, woraus man schließen kann,

¹ Vereinzelt Abweichungen (dieselben sind in Klammern gesetzt worden) sind sicher durch Versuchsfehler bedingt.

² Eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Forschungsergebnisse findet man in der Abhandlung von N. Dhar, Zeitschr. f. Elektrochem., 20, 1914, p. 57, nebst wertvollen Zusätzen von C. Drucker.

daß ihre Affinitäten zu Wasser ziemlich gleich groß sein dürften. In der Gruppe: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure einerseits, Monochlor-, Dichlor-, Trichloressigsäure andererseits steigen die n -Werte (wenn man von jenen, die den verdünntesten Lösungen entsprechen, absieht) von der ersten bis zur letzten Säure, also ebenso wie die inneren Reibungen ihrer wässerigen Lösungen und die molekularen Lösungswärmen und mithin auch ebenso wie die ihrer Verteilung zwischen Wasser und Benzol entsprechenden x -Werte. In der Gruppe der zweibasischen Fettsäuren endlich steigen die n -Werte in der Reihenfolge: Oxalsäure, Malonsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure — demnach in gleicher Ordnung wie die Koeffizienten der inneren Reibung ihrer Natronsalze, mit alleiniger Ausnahme von Oxalsäure, die in bezug auf innere Reibung auffallenderweise nach Malonsäure zu stehen kommt.

Es war leider nicht möglich, diese Untersuchung auch bei Benzoesäure und Salicylsäure durchzuführen, da die Leitfähigkeiten für Salicylsäure nur bis zur Konzentration 0·015 ermittelt sind und die in Frage stehende Beziehung der n -Werte und der chemischen Affinitäten zu Wasser meist erst bei höheren Konzentrationen in Erscheinung tritt. Bis zu der angegebenen Konzentration zeigen Benzoesäure und Salicylsäure gleich große n -Werte.

Innerhalb einer Gruppe von Säuren besteht demnach Parallelität zwischen den n -Werten und den inneren Reibungen. Im Hinblick auf die zwischen innerer Reibung und chemischer Affinität bestehenden Beziehungen¹ kann demnach geschlossen werden, daß die Größe der n -Werte von Säuren durch die chemische Affinität bestimmt wird, welche diese Elektrolyte zu Wasser besitzen.

Da weiters Beziehungen der inneren Reibung zu den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen nachgewiesen worden sind,² so kann man folgern, daß auch zwischen den letzteren und den n -Werten eine Beziehung vorhanden sein muß. Eine

¹ Siehe die zweite Abhandlung über den Verteilungssatz, M. f. Ch., 1915.

² Wagner, Zeitschr. f. phys. Chem., 5, 49; Bredig, ib., 13 (1894), 243, und eine Reihe neuerer Arbeiten.

größere innere Reibung entspricht einer kleineren Wanderungsgeschwindigkeit und umgekehrt und es sollte demnach auch zwischen der letzteren und den n -Werten ein solches Verhältnis bestehen. Das ist nun tatsächlich der Fall, ja es ist diese Beziehung sogar vollkommener als jene zwischen der inneren Reibung und den n -Werten, da sie für die oben genannten einbasischen Fettsäuren auch ohne Einteilung in zwei Gruppen Geltung besitzt. Ordnet man diese Säuren nach der Größe der Wanderungsgeschwindigkeiten ihrer Anionen, so erhält man die Reihe:

Tabelle V.

	$a' \text{ }^1$
Ameisensäure	51·2
Essigsäure	38·3
Monochloressigsäure	37·3
Dichloressigsäure	35·4
Trichloressigsäure	32·8
Buttersäure	30·7

¹ a' bedeutet Wanderungsgeschwindigkeit des Anions, siehe Bredig, l. c.

während ihre Anordnung nach den n -Werten dieselbe Reihe in umgekehrter Folge ergibt. Das gleiche gilt auch für die Gruppe der zweibasischen Fettsäuren, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist:

Tabelle VI.

	$a' \text{ }^1$	Mittlere n -Werte
Oxalsäure	71·1	1·2
Malonsäure	62·2	1·66
Weinsäure	57·9	1·8
Äpfelsäure	57·6	1·83
Bernsteinsäure	56·2	1·92
Glutarsäure	52·5	1·94
Adipinsäure	49·6	1·97

¹ Nach Bredig, l. c.

Bemerkenswert ist das Verhalten der gechlorten Essigsäuren in bezug auf ihre Wanderungsgeschwindigkeiten; denn hier entspricht, im Gegensatz zu den anderen Säuren, eine größere Wanderungsgeschwindigkeit einer kleineren Leitfähigkeit. Es hat demnach auch die von einigen Autoren ausgesprochene Regel, zufolge welcher die Leitfähigkeiten den inneren Reibungen umgekehrt proportional sein sollen, hier keine Gültigkeit.

Die nachgewiesene Beziehung zwischen den n -Werten der Säuren und den Wanderungsgeschwindigkeiten bildet einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der Ansicht, daß die chemischen Affinitäten, welche Säuren gegen Wasser besitzen, in ihren n -Werten zum Ausdruck kommen.

Es sei hier auch noch darauf hingewiesen, daß die Annahme der Bildung von Adsorptionsverbindungen beim Auflösen von Elektrolyten in Wasser auch mit den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in Beziehung gebracht werden kann. Aus dem positiven Vorzeichen der Hydratationswärme folgt nämlich, daß auch Adsorptionsverbindungen mit Wasser als Adsorbens mit steigender Temperatur zerfallen müssen. Dies muß, wenn es sich um Elektrolyte handelt, eine Vergrößerung der Ionenbeweglichkeit zur Folge haben, die um so bedeutender sein wird, je mehr die Ionen durch ihre Affinität zu Wasser in ihrer Beweglichkeit gehindert waren. Dies sollte nun auch in den Temperaturkoeffizienten in jenen Fällen zum Ausdruck kommen, wo die Vergrößerung der Leitfähigkeit bei Temperaturerhöhung hauptsächlich durch eine erhöhte Ionenbeweglichkeit bedingt wird. Ein solches Parallellaufen der Temperaturkoeffizienten und der chemischen Affinitäten gegen Wasser läßt sich tatsächlich bei Salzen konstatieren und kommt auch in dem Befunde von H. Jones und Springer,¹ wonach der genannte Temperaturkoeffizient am größten bei jenen Salzen ist, die am stärksten hydratisiert sind, zum Ausdruck.

n -Werte von Basen und Salzen.

In den folgenden Tabellen sind die n -Werte von Kalium- und Natriumoxyhydrat und die von 25 Salzen zusammengestellt.

¹ Cöthener Chem. Ztg., 1914, p. 44.

Tabelle VII.

Konzentration	n -Werte von	
	KOH	NaOH
0·001—0·002	1·3	—
0·002—0·006	—	1·02
0·005—0·01	1·32	—
0·006—0·01	—	1·13
0·01 —0·03	(1·44)	1·14
0·03 —0·05	1·34	1·27
0·05 —0·1	1·46	1·3
0·1 —0·5	1·37	1·53
0·5 —1	1·54	1·73
1 —2	1·88	2·07
2 —3	2·33	3·15

Tabelle VIII.¹

Konzentration	n -Werte von	
	CsNO ₃	RbNO ₃
0·000977—0·001953	2·85	1·87
0·001953—0·00391	2·36	1·55
0·00391 —0·00781	1·62	(2·07)
0·00781 —0·01562	(1·19)	1·55
0·01562 —0·03125	1·63	1·34
0·03125 —0·0625	1·68	1·51
0·0625 —0·125	1·6	1·75
0·125 —0·25	1·61	1·48
0·25 —0·5	—	1·58

¹ Die Daten für das Leitvermögen sind bei dieser Tabelle der Abhandlung von W. Biltz, Zeitschr. f. phys. Chem., 40, 219 (1902) entnommen.

Tabelle IX.

Konzentration	<i>n</i> -Werte von			
	KNO ₃	NaNO ₃	LiNO ₃	K ₂ SO ₄
0·0001—0·0002	1·43	1·56	1·5	1·34
0·0002—0·0005	1·51	1·51	1·52	1·42
0·0005—0·001	1·49	1·48	1·48	1·43
0·001 —0·002	1·48	1·49	1·46	} 1·49
0·002 —0·005	1·53	1·5	1·47	
0·005 —0·01	1·51	1·48	1·48	1·5
0·01 —0·02	1·51	1·42	1·49	1·48
0·02 —0·05	1·53	1·47	1·45	1·48
0·05 —0·1	1·49	1·48	1·45	1·43
0·1 —0·2	1·49	1·47	1·44	1·4
0·2 —0·5	1·49	1·51	1·49	1·37
0·5 —1	1·54	1·61	1·61	1·61
1 —2	1·67	1·87	—	—
2 —3	1·77	2·37	—	—

Tabelle X.

Konzentration	<i>n</i> -Werte von					
	Cs Cl	Rb Cl	K Cl	NH ₄ Cl	Na Cl	Li Cl
0·0001—0·0002	1·3	1·67	1·36	1·7	1·4	1·48
0·0002—0·0005	1·39	1·49	1·45	1·57	1·48	1·55
0·0005—0·001	1·4	1·51	1·48	—	1·48	1·55
0·001 —0·002	1·5	1·43	1·49	1·54	1·48	1·48
0·002 —0·005	1·46	1·46	1·48	1·52	1·47	1·48
0·005 —0·01	1·49	1·5	1·47	1·46	1·45	1·48
0·01 —0·02	} 1·43	1·45	1·45	1·47	1·48	1·47
0·02 —0·03		1·53	} 1·4	1·46	} 1·45	} 1·45
0·03 —0·05		1·49				
0·05 —0·1	—	1·39	1·41	1·47	1·44	1·47
0·1 —0·2	—	} 1·28	1·36	1·36	1·42	1·46
0·2 —0·3	—		} 1·32	1·3	} 1·43	} 1·48
0·3 —0·5	—					
0·5 —1	—	—	1·27	1·29	1·49	1·59
1 —2	—	—	1·35	1·3	1·68	1·84
2 —3	—	—	1·44	1·39	2·17	2·28
3 —4	—	—	—	1·45	—	—
4 —5	—	—	—	1·83	—	—

Tabelle XI.

Konzentration	<i>n</i> -Werte von				
	RbJ	KJ	NH ₄ J	NaJ	LiJ
0·0001—0·0002	—	1·26	—	—	—
0·0002—0·0005	—	1·33	—	—	—
0·0005—0·001	—	1·47	—	—	—
0·001—0·002	—	1·46	—	—	—
0·002—0·005	—	1·44	—	—	—
0·005—0·01	—	1·43	—	—	—
0·01—0·02	—	1·43	—	—	—
0·02—0·05	—	1·41	—	—	—
0·05—0·1	—	1·26	1·35	1·46	1·62
0·1—0·2	1·39	} 1·28	1·4	1·4	1·39
0·2—0·5	1·27		1·31	1·4	1·44
0·5—1	1·2	1·2	1·18	1·41	1·51
1—2	1·26	1·27	1·24	1·61	1·68
2—3	1·5	} 1·75	1·55	2·43	2·38
3—4	2·17				

Tabelle XII.

Konzentration	<i>n</i> -Werte von			
	KC ₂ H ₃ O ₂	NH ₄ C ₂ H ₃ O ₂	NaC ₂ H ₃ O ₂	LiC ₂ H ₃ O ₂
0·0002—0·0005	3·5	—	—	—
0·0005—0·001	1·84	—	—	—
0·001—0·002	1·68	—	—	—
0·002—0·005	1·69	—	—	—
0·005—0·01	1·55	—	—	—
0·01—0·02	1·59	—	—	—
0·02—0·03	1·5	—	—	—
0·03—0·05	1·46	—	—	—
0·05—0·1	1·51	—	—	—
0·1—0·2	1·5	—	1·51	1·62
0·2—0·5	1·52	—	1·59	1·74
0·5—1	1·66	1·41	1·81	2·23
1—2	2·03	2·59	2·57	4·05
2—3	3·34	3·2	6·16	—

Tabelle XIII.¹

Konzentration	<i>n</i> -Werte von			
	Ba Cl ₂	Ca Cl ₂	Mg Cl ₂	Zn Cl ₂
0·001—0·002	} 1·61	1·4	1·44	1·46
0·002—0·01		1·42	1·46	1·45
0·01 —0·05	1·45	1·41	1·49	1·45
0·05 —0·1	1·4	1·38	1·39	1·37
0·1 —0·5	1·37	1·36	1·37	1·49
0·5 —1	1·42	1·44	1·51	1·68

Aus diesen Zusammenstellungen ist folgendes zu entnehmen: Aus Tabelle VII ist ersichtlich, daß die *n*-Werte von Kalium- und Natriumoxydhydrat, ebenso wie jene der Säuren, mit steigender Verdünnung dem Endwert 1 zustreben. Die von Natriumoxydhydrat sind in höheren Konzentrationen (von 0·1 angefangen) größer als jene von Kalihydrat, was der größeren chemischen Affinität des Natriumions zu Wasser entspricht.

Ein ganz anderes Bild als die Säuren und die genannten Basen geben die Salze (Tabelle VIII bis XIII). Wenn man auch die gegebenen Zahlen im Hinblick auf manche Unsicherheiten, namentlich bei den zu ihrer Berechnung angewendeten Werten für die Grenzleitfähigkeiten, als nicht durchaus verlässlich bezeichnen könnte, so ergibt sich doch aus dem ganzen Zahlenmaterial, welches recht verschiedene Salze umfaßt, mit Sicherheit, daß die *n*-Werte von Salzen ganz anders verlaufen als jene der Säuren und Basen. Ein Kleinerwerden derselben mit wachsender Verdünnung findet hier nur bei jenen *n* statt, welche den höchsten Konzentrationen entsprechen, und auch die bei den Säuren und Basen

¹ Die Leitfähigkeiten für die Tabellen VII bis XIII (mit Ausnahme von VIII) sind den Tabellen von Landolt-Börnstein, p. 1102 bis 1106, entnommen. Für die Ionenbeweglichkeiten wurden benutzt die Angaben von F. Förster (Elektrochemie, p. 80) und Kohlrausch-Holborn für Tabelle XIII (p. 200); doch wurde der Wert für $\frac{1}{2}$ Ba⁺ auf 55 erniedrigt und jener für $\frac{1}{2}$ Mg⁺ auf 49·7 erhöht.

konstatierte Parallelität dieser Werte und der chemischen Affinitäten der betreffenden Elektrolyte zu Wasser ist hier nicht vorhanden; die n -Werte der verschiedenen Salze sind im allgemeinen nahezu gleich groß. Nur bei den Acetaten der Alkalien (Tabelle XII) zeigt sich eine starke Andeutung des Vorhandenseins einer solchen Beziehung bei den n -Werten der höheren Konzentrationen, da diese in der Reihe K, Na, Li von links nach rechts wachsen, ebenso wie die chemischen Affinitäten, welche diese Ionen Wasser gegenüber besitzen. Auch sind hier die n -Werte im allgemeinen größer als die der anderen Salze. Betrachtet man die anderen Salzreihen, so bemerkt man wohl, daß in den höchsten Konzentrationen die n -Werte von Na und Li meist größer sind als die der entsprechenden Kaliumsalze; dem stehen aber bei Cs- und Rb-Salzen n -Werte gegenüber, die nicht kleiner sind als die entsprechenden Werte für Kalium, sondern größer.

Der Verlauf der n -Werte bei Salzen ist demnach durchaus verschieden von jenem, welcher bei den Säuren und Basen konstatiert worden ist.

Um zu einer Erklärung für diese Unterschiede sowie für den Verlauf der n -Werte überhaupt zu kommen, muß auf jene Vorstellung zurückgegriffen werden, welche den Ausgangspunkt dieser Untersuchung gebildet hatte, derzufolge sich der Zerfall eines Elektrolyten in seine Ionen als die Wirkung zweier Kräfte darstellt (siehe die Einleitung). Wenn diese allein, ohne weitere Beeinflussung durch Adsorption und Ionenanziehung zur Wirkung kommen, dann muß das n der Verdünnungsformel = 1 werden, ein Idealfall, der bei Säuren und Basen auch wirklich eintritt, wenn die Verdünnung bis zum Aufhören der Adsorption¹ fortgeschritten ist (siehe

¹ Daß Adsorptionen in stärkster Verdünnung verschwinden, ist in der 2. Abhandlung der »Studien über Adsorption in Lösungen«, M. f. Ch., 1911, p. 857, gezeigt worden. Diese durch das Experiment begründete Anschauung läßt sich übrigens, entgegen einigen in der Literatur befindlichen Angaben, auch theoretisch erklären, wenn man berücksichtigt, daß Wasser stark assoziiert ist und daß diese Assoziation beim Auflösen von Stoffen in Wasser verändert wird.

Tabelle I und VII). Das allmähliche Wachsen der n -Werte mit steigender Konzentration, das bei allen Säuren und den zwei untersuchten Basen statthat, wird durch die adsorbierende Wirkung des Wassers bewirkt und muß durch diese bedingt sein, da die n -Werte der genannten Elektrolyte den chemischen Affinitäten derselben zu Wasser parallel laufen. Der Verlauf dieser n -Werte entspricht demnach vollkommen den entwickelten Vorstellungen.

Bei den Salzen sind die Verhältnisse komplizierter. Da hier die n -Werte bei wachsender Verdünnung nicht kleiner werden, so muß, in dem Maße, als die Adsorption schwächer wird, eine weitere Kraft ins Spiel kommen, welche das Kleinerwerden der n -Werte verhindert und diese Kraft kann wohl nur die Ionenanziehung sein. Dadurch wird auch die Beziehung zwischen den n -Werten und den chemischen Affinitäten zu Wasser verdeckt; denn ebenso wie infolge der Adsorption die n -Werte der Alkalisalze in der Reihe Cs, Rb, K, Na, Li von links nach rechts größer werden sollten, muß die Ionenanziehung aus dem in der Einleitung genannten Grunde in umgekehrter Reihenfolge stärker werden und ein Größerwerden der n -Werte in diesem Sinne bewirken. Die Konstanz der n -Werte bei wachsender Verdünnung¹ und die annähernde Gleichheit der n verschiedenen Salze erscheint demnach erklärlich und es ist nur mehr die Frage zu beantworten, warum denn die Ionenanziehung, welche dieses Verhalten bedingt, nur bei den Salzen und nicht auch bei den Säuren und Basen erkennbar wird.

Die Beantwortung dieser Frage wird erleichtert, wenn man berücksichtigt, daß der Grund für die große Verschiedenheit in dem Verhalten der genannten Elektrolyte nur in einer solchen Eigenschaft derselben, beziehungsweise ihrer Ionen gesucht werden kann, in welcher die zwischen Salzen einerseits, den Säuren und Basen andererseits bestehende Verschiedenheit in ebenso auffallender Weise zum Ausdruck kommt. Eine solche Eigenschaft ist, wie nicht weiter aus-

¹ Dies gilt bei Ausschluß der n -Werte, welche den höchsten Konzentrationen entsprechen.

geführt zu werden braucht, die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. Ihre Beziehung zur Ionenanziehung wird leicht erkannt, wenn man berücksichtigt, daß diese durch eine Entfernung der Ionen voneinander, mithin auch durch die Ionenwanderung, welche der elektrische Strom bewirkt, verringert werden muß. Da nun das H^+ und das OH^- außergewöhnlich große Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen, so wird auch die Ionenanziehung bei Säuren und auch bei Basen eine außergewöhnlich große Verminderung erfahren müssen. Es wird demnach verständlich, daß der Einfluß der Ionenanziehung bei diesen Elektrolyten (namentlich bei den Säuren) nicht so wie bei den Salzen in Erscheinung tritt. Wenn dieser Schluß richtig ist, dann werden die besprochenen Verschiedenheiten der n -Werte bei Ausschaltung der Ionenwanderung, d. h. bei Berechnung dieser Werte aus den Gefrierpunktserniedrigungen nicht auftreten dürfen (siehe weiter unten). Die Ionenanziehung kommt übrigens höchstwahrscheinlich auch bei den n -Werten von Kaliumoxydhydrat in Betracht. Diese (Tabelle VII) sind nämlich, wie schon erwähnt und erklärt worden ist, in den höheren Konzentrationen kleiner als jene von Natronhydrat; bei fortschreitender Verdünnung nehmen aber die n -Werte der Kaliverbindung langsamer ab, so daß sie schließlich größer werden als jene von Natronhydrat. Es kommt hier offenbar, wie bei den Salzen nur in geringerem Maße, nach dem Aufhören der Adsorption die Ionenanziehung zur Geltung, die beim K^+ stärker als beim Na^+ sein muß. Die Basen nehmen also in dieser Hinsicht eine Mittelstellung zwischen Säuren und Salzen ein, was mit der Größe der Wanderungsgeschwindigkeiten der betreffenden Ionen in Einklang steht.

Die Betrachtung der Tabellen VIII bis XIII zeigt weiter, daß bei den untersuchten Salzen, mit Ausnahme der Alkalinitrate, ein (schon bei Schwefelsäure beobachtetes) Minimum der n -Werte auftritt. Dasselbe zeigt sich besonders deutlich bei den Haloidsalzen der Alkalien (und zwar bei derselben Konzentration wie bei Schwefelsäure). Es tritt also im Bereiche dieses Minimums eine Verlangsamung der Dissoziation ein. Zur Erklärung dieser Erscheinung können wir annehmen, daß in konzentrierteren Lösungen die Salze zum Teil in Form von Autokomplexverbindungen vorhanden sind, nach deren schließlichem Zerfall beim Verdünnen eine Verlangsamung der Ionenbildung eintreten könnte.

Diese Erklärung findet eine Stütze in folgendem: Bei den Chloriden der Alkalien tritt nämlich dieses Minimum, wenn man den Gang der n -Werte bei fortschreitender Verdünnung betrachtet, zuerst bei Kalium, dann der Reihe nach bei Ammonium, Natrium, Lithium auf. In dem Maße, in welchem die Tendenz zur Komplexbildung größer wird, tritt demnach der Zerfall der angenommenen Autokomplexverbindungen auch später, d. h. bei größerer Verdünnung ein.

Die n -Werte der Alkalinitrate sind am gleichmäßigsten; ein Minimum ist hier nicht erkennbar. Die van't Hoff'sche Formel $\frac{Cj^{1.5}}{C_s} = K$ wird daher bei diesen Salzen am besten anwendbar sein.

n -Werte von Säuren und Salzen aus Gefrierpunktserniedrigungen berechnet.

Die chemischen Affinitäten der Elektrolyte zu Wasser sind schon vor längerer Zeit als die Ursache abnormer Erscheinungen auf kryoskopischem Gebiet erkannt worden. Erwähnt seien namentlich die Untersuchungen von S. Arrhenius¹ und W. Biltz,² welche gelehrt haben, daß die bei Salzen der alkalischen Erden und der Alkalien auftretenden Anomalien der molekularen Gefrierpunktserniedrigungen, die in einem mehr oder weniger stark ausgeprägten Minimum dieser Werte zutage treten, von den chemischen Affinitäten der betreffenden Kationen gegen Wasser bedingt werden. In analoger Weise äußern sich auch die zwischen Anionen und Wasser vorhandenen Affinitäten, wie man z. B. durch vergleichende Betrachtung der molekularen Gefrierpunktserniedrigungen der Nitrate und Chloride von Kalium und Natrium sehen kann.³

Da man, wie in der vorliegenden Abhandlung gezeigt worden ist, mit Hilfe der n -Werte einen näheren Einblick in die Dissoziationsverhältnisse der Elektrolyte gewinnen kann, so war es nunmehr geboten, auch jene n -Werte zu ermitteln, die sich aus den molekularen Gefrierpunktserniedrigungen

¹ Zeitschr. f. phys. Chem., 2, 491 (1888).

² *Ib.*, 40, 185 (1902); siehe auch Jones, Am. Chem. Journ., 23, 89, 512 (1900).

³ Siehe auch W. Biltz, l. c.

berechnen lassen.¹ Auch hier werden Adsorption und Ionenanziehung die Größe der n -Werte in bestimmter Weise beeinflussen. Was zunächst die voraussichtliche Wirkung der Adsorption betrifft, so wird die zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und jenen des Wassers wirkende Anziehung ihre Trennung erschweren und mithin die Gefrierpunktserniedrigung erhöhen;² man wird größere Werte für C_i und mithin kleinere n -Werte zu erwarten haben. Die aus den osmotischen Dissoziationsgraden gerechneten n -Werte werden daher, im Gegensatz zu jenen, die aus elektrolytischen α -Werten abgeleitet sind, voraussichtlich um so kleiner sein, je größer die chemische Affinität des betreffenden Elektrolyten ist, die er Wasser gegenüber besitzt. In der Gruppe der Alkalien sollte demnach Cäsium die größten und Lithium die kleinsten n besitzen.

Der zweite Faktor, der ins Spiel kommt, die Ionenanziehung, wird die Trennung der Moleküle des Wassers von jenen des gelösten Stoffes erleichtern und somit voraussichtlich eine Vergrößerung der n -Werte bedingen. Jene Elektrolyte, die der Adsorption am wenigsten unterworfen sind und bei welchen daher die Ionenanziehung am stärksten wirken kann, werden die größten n -Werte zeigen müssen. Es sollte also auch infolge der Ionenanziehung Cäsium die größten, Lithium die kleinsten osmotischen n -Werte besitzen; die n -Werte müßten fallen in der Reihenfolge Cs, Rb, K, Na, Li. Das ist nun tatsächlich der Fall, wie man aus den folgenden Tabellen ersehen kann.

¹ Die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen geben durch Division mit dem theoretischen Wert (1·85) die van't Hoff'schen i -Werte, aus welchen die Dissoziationsgrade nach der Gleichung $i = 1 - \alpha + n\alpha$ ermittelt worden sind. Die weitere Berechnung der n -Werte geschah so, wie früher angegeben wurde.

² Siehe S. Arrhenius, l. c., p. 500.

Tabelle XIV.

Konzentration	<i>n</i> -Werte aus osmotischen α gerechnet	
	HNO ₃	H ₂ SO ₄
0·005—0·006	1·88	1·79
0·006—0·01	1·87	1·75
0·01—0·02	1·69	1·56
0·02—0·05	1·57	1·45
0·05—0·1	1·37	1·37
0·1—0·2	1·31	1·31
0·2—0·3	—	1·27
0·3—0·4	—	1·24

Tabelle XV.

Konzentration	<i>n</i> -Werte aus osmotischen α gerechnet					
	CsNO ₃	RbNO ₃	KNO ₃	NH ₄ NO ₃	NaNO ₃	LiNO ₃
0·01—0·02	2·05	—	1·35	1·21	1·3	—
0·02—0·05	(1·83)	—	1·45	(1·56)	1·32	—
0·05—0·1	2·3	(2·56)	1·62	1·51	1·34	1·09
0·1—0·2	2·11	1·96	1·65	1·58	1·35	—
0·2—0·3	1·81	1·89	—	—	—	—
0·3—0·5	—	1·61	—	—	—	—

Tabelle XVI.

Konzentration	<i>n</i> -Werte aus osmotischen α gerechnet von							
	CsCl	RbCl	KCl	NH ₄ Cl	NaCl	LiCl	KBr	NaBr
0·005—0·01	—	—	1·94	1·74	1·46	1·2	—	—
0·01—0·02	—	—	1·63	1·44	1·41	1·18	—	—
0·02—0·05	—	—	1·5	1·34	1·44	1·29	1·64	1·57
0·05—0·1	—	—	(1·28)	1·42	1·31	1·306	1·45	1·37
0·1—0·2	2·07	1·42 ¹	1·37	1·32	1·39	—	1·37	1·45
0·2—0·3	1·74	1·46	1·39	—	1·25	—	1·31	—
0·3—0·5	1·56	1·43						

¹ Dieser *n*-Wert gilt für die Konzentration 0·1095—0·2.

Die zur Berechnung der n -Werte benutzten molekularen Gefrierpunkts-erniedrigungen sind für die Cäsium- und Rubidiums Salze der Arbeit von W. Biltz (Zeitschr. f. phys. Chem., 40 [1902], p. 198, 218), alle anderen den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein (4. Aufl., p. 822) entnommen.

Man sieht, daß die n -Werte der Alkalinitrate und -chloride (Tabelle XV und XVI) in der Reihe Cs, Rb, K, NH₄, Na, Li von links nach rechts allmählich kleiner werden; ebenso zeigt Schwefelsäure (Tabelle XIV) der Erwartung entsprechend kleinere n als Salpetersäure.

Die vermutete Beziehung zwischen den n -Werten und den chemischen Affinitäten der Elektrolyte zu Wasser tritt demnach bei Berechnung der n aus osmotischen Daten auch bei Salzen zutage. Hier sowohl wie auf elektrolytischem Gebiete haben sich also die Voraussetzungen, die hinsichtlich des Einflusses der Adsorption auf die n -Werte gemacht worden sind, als zutreffend erwiesen.

Aus den Tabellen XIV, XV und XVI ist weiter zu ersehen, daß die osmotischen n -Werte jedes Elektrolyten einen Gang besitzen: Bei Salpetersäure und Schwefelsäure findet ein ununterbrochenes Steigen der n -Werte mit der Verdünnung statt; bei den Salzen ist der Gang dieser Werte je nach der Natur des Elektrolyten und der Konzentration verschieden; man beobachtet sowohl ein Fallen wie auch ein Steigen. Es wäre gewagt, bestimmte Regeln ableiten zu wollen, da die vorliegenden Daten zu wenig zahlreich sind und schließlich auch die Richtigkeit aller dieser Werte wohl mit Recht bezweifelt werden kann. Immerhin läßt sich sagen, daß wahrscheinlich auch bei den Salzen, wie bei Salpetersäure und Schwefelsäure, im Bereiche der größten Verdünnung die n -Werte mit der Verdünnung steigen und daß hier, ebenso wie bei den elektrolytischen n -Werten der Salze, bei mittleren Konzentrationen ein Minimum derselben auftritt.

Der Verlauf der osmotischen n -Werte von Salzen ist demnach im wesentlichen nicht verschieden von jenem, der sich aus den Leitfähigkeiten ergeben hat. Bei den Säuren

hingegen zeigt sich eine sehr auffallende Verschiedenheit: die osmotischen n werden bei wachsender Verdünnung allmählich größer, die elektrolytischen werden kleiner!

Im Hinblick auf das schon früher bei Besprechung des Verhaltens der elektrolytischen n -Werte von Säuren Gesagte wird auch diese große Verschiedenheit erklärlich. Es ist dort bereits die Ionenanziehung als ein den Verlauf der n -Werte bedingender Faktor bezeichnet und darauf hingewiesen worden, daß sich der Einfluß der Ionenanziehung bei Säuren auf osmotischem Gebiet anders äußern müßte als auf elektrischem. Denn während derselbe im letzteren Falle infolge der Ionenwanderung in den Hintergrund treten muß, bleibt er in dem ersteren Falle bestehen. Die elektrolytischen n der Säuren müssen daher bei steigender Verdünnung, beim Aufhören von Adsorption und Ionenanziehung, welche vergrößernd auf diese Werte wirken, kleiner werden; und andererseits müssen die osmotischen n der Säuren infolge der Fortdauer der die n vergrößernden Ionenanziehung und bei Abnahme der Adsorption, welche diese n -Werte verkleinert, eine Vergrößerung erfahren.

Es haben sich demnach auch die Voraussetzungen, die hinsichtlich des Einflusses der Ionenanziehung auf die n -Werte gemacht worden sind, als zutreffend erwiesen. Ohne die Annahme einer Ionenanziehung und deren Abhängigkeit von den Wanderungsgeschwindigkeiten könnte der so überraschend verschiedene Verlauf der elektrolytischen und osmotischen n -Werte bei den Säuren kaum anders als durch die Annahme erklärt werden, daß diese n -Werte zwei ganz verschiedenen Dissoziationsvorgängen entsprechen. Ein Zweifel an der Gültigkeit der Dissoziations-theorie erscheint aber im Hinblick auf die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung wohl noch weniger berechtigt als früher. Es ist allerdings klar geworden, daß die aus den Leitfähigkeiten gerechneten Dissoziationsgrade die tatsächlich erfolgte Ionenspaltung nicht ganz richtig zum Ausdruck bringen; dasselbe gilt aber auch für die aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten α -Werte. Der direkte Vergleich der auf

die eine und die andere Weise erhaltenen Dissoziationsgrade ergibt aber doch nur recht kleine Unterschiede. Bei den starken Mineralsäuren und den Alkalichloriden sind die osmotischen α größer als die elektrolytischen, bei den Alkalinitraten ist ihr Größenverhältnis je nach der Konzentration und der Natur des Metalls verschieden. Viel deutlicher treten alle diese Verschiedenheiten in dem Gang der n -Werte hervor.

Zusammenfassung der Resultate.

Die vorliegende Untersuchung hat ergeben, daß zwischen dem in der allgemeinen Verdünnungsformel enthaltenen Exponenten n einerseits, den inneren Reibungen und den Wanderungsgeschwindigkeiten andererseits bestimmte Beziehungen bestehen, die auf die zwischen Wasser und den Elektrolyten vorhandenen chemischen Affinitäten zurückgeführt werden können.

Diese Beziehung allein genügt indessen nicht, um den so verschiedenen Verlauf der n -Werte zu erklären; diese müssen noch einem anderen Einfluß unterliegen und es war möglich, zu zeigen, daß durch die Annahme einer bis in den Bereich der größten Verdünnungen gehenden Ionenanziehung eine Erklärung für diesen Verlauf gegeben werden kann, wonach die Größe der n -Werte durch Adsorption (mit Wasser als Adsorbens) und Ionenanziehung bestimmt erscheint. Dies und der Umstand, daß die n -Werte von der Anzahl der Ionen unabhängig sind, wie man aus dem Vergleich der Tabelle XIII mit den vorhergehenden sehen kann, nötigt zu dem Schlusse, daß das Massenwirkungsgesetz für den Vorgang der elektrolytischen Spaltung in wässrigen Lösungen keine Gültigkeit besitzt. Gestützt wird diese Folgerung auch noch durch die Tatsache, daß sich die elektrolytischen n -Werte von Säuren und Basen mit steigender Verdünnung dem Endwert 1 nähern. Man kann sich dieses überraschende Verhalten erklären, wenn man die elektrolytische Spaltung als das Resultat der Einwirkung von zwei Kräften auffaßt, der einen, welche die Bestandteile des Elektrolyten zusammenhält, und einer zweiten, welche ihn in Ionen zu spalten sucht. Die Formel, durch

welche die elektrolytische Spaltung ausgedrückt wird, geht daher in diesem Falle in die einfachste Form: $\frac{C_i}{C_s} = K$ über und da dies unter Umständen geschieht, unter welchen man annehmen muß, daß die Wirkung von Adsorption und Ionenanziehung aufhört (und auch andere Komplikationen nicht mehr vorhanden sind), so hätte man in dieser einfachen Formel den Ausdruck des Gesetzes zu erblicken, durch welches die elektrolytische Spaltung der genannten Elektrolyten geregelt wird. Die Veränderlichkeit des Dissoziationsgrades mit der Konzentration, wie sie sich aus seiner experimentellen Bestimmung ergibt, wäre demnach, in verdünnteren Lösungen, nur durch die Wirkung von Adsorption und Ionenanziehung bedingt.

Setzt man voraus, daß prinzipielle Unterschiede zwischen dem Dissoziationsvorgang von Säuren und Basen einerseits und jenem der Salze andererseits nicht vorhanden sind, dann müßte man folgern, daß auch bei Salzen die Ionen-dissoziation tatsächlich gemäß der Formel $\frac{C_i}{C_s} = K$ verläuft.

Es sei schließlich noch darauf hingewiesen, daß die Sorption, die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen, durch eine vollkommen analoge Formel: $\frac{C_1^n}{C_2} = K^1$ dargestellt wird und daß auch hier $n = 1$ wird, wenn der den einfachen Vorgang komplizierende Faktor (in diesem Falle die Adsorption) in Wegfall kommt.² Auch hier unterliegt ein Stoff der gleichzeitigen Einwirkung von zwei Kräften, deren Resultierende, wenn andere Einflüsse nicht vorhanden sind, durch die einfache Formel: $\frac{C_1}{C_2} = K$ dargestellt werden kann.

¹ C_1 und C_2 sind die Konzentrationen in den beiden Phasen.

² M. f. Ch., 1911, p. 857.
