

# Zur Theorie der Salzwirkung

Von

Philipp Groß

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Wir wollen zunächst den Zusammenhang zwischen der Aussalzwirkung und der Neutralsalzwirkung — diese wollen wir in Hinkunft Elektrolytwirkung nennen nach einem Vorschlag von A. Skrabal<sup>1</sup> — bei der bimolekularen Reaktion zwischen einem Ion und einem Neutralkörper nach dem Schema  $A_{\text{Ion}} + B = C_{\text{Ion}} + D$  untersuchen, wobei wir von dem Debye'schen<sup>2</sup> Modell der Aussalzwirkung Gebrauch machen.

Unter Aussalzwirkung versteht man die Beeinflussung des thermodynamischen Potentials einer aufgelösten Substanz durch der Lösung zugesetzte Salze. Das Problem könnte vollständig nur gelöst werden durch eine allgemeine Theorie der Mischungen. Um die Aussalzwirkung durch die Ladung der Ionen zu erklären, hat Debye folgendes Modell vorgeschlagen: Das Ion ist umgeben von einem inhomogenen elektrischen Feld. Haben Lösungsmittel und aufgelöster Neutralkörper verschiedene Dielektrizitätskonstante, so bewirkt das Feld eine Konzentrationsverschiebung, und zwar häuft sich die Substanz mit größerer Dielektrizitätskonstante in der Nähe des Ions an, die andere wird aus der Umgebung des Ions verdrängt. Die Abhängigkeit der Konzentration der aufgelösten Substanz von der Entfernung vom Ion ist in Lösungen, die in bezug auf diese verdünnt sind, gegeben durch:

$$x = x_0 e^{-\frac{R^2}{r^2}}, \quad (1)$$

wobei  $x_0$  den Molenbruch des Neutralkörpers an einer feldfreien Stelle bedeutet und  $x$  diesen in der Entfernung  $r$  vom Ion.  $R$  ist die charakteristische Länge der Theorie der Aussalzwirkung. Beim Übergang zu Volumskonzentrationen ( $c$ ) gilt entsprechend:

$$c = c_0 e^{-\frac{R^2}{r^2}}, \quad (1)$$

$c_0$  ist mit der analytischen Konzentration ( $\bar{c}$ ) verknüpft durch:

$$c_0 = f \bar{c}, \quad (2)$$

wobei  $f$  den Aktivitätskoeffizienten, bezogen auf Volumkonzentrationen bedeutet. Wir kommen auf diese Zusammenhänge noch kurz zurück.

<sup>1</sup> A. Skrabal, Z. physikal. Chem. B, 3, 1929, S. 247.

<sup>2</sup> P. Debye und I. Mc Aulay, Physikal. Ztschr. 26, 1925, S. 23; P. Debye Z. physikal. Chem. 130, 1927, S. 56.

Wenn in der Debye'schen Theorie des Aussalzeffektes die oben auseinandergesetzte elektrische Wirkung besonders betont wird, so hat dies nur den Sinn, daß vermutet wird, daß diese Wirkung groß ist im Verhältnis zu anderen, spezielleren Wirkungen. Diese Vermutung wurde durch die Experimente in der Hinsicht bestätigt, daß der berechnete Effekt mit dem beobachteten der Größe nach ungefähr übereinstimmt und daß weiters in jenen Fällen, in denen von der Theorie Umkehrung des Effektes verlangt wird, diese auch gefunden werden konnte<sup>3</sup>.

Unter der Elektrolytwirkung versteht man die Wirkung, die an der Reaktion nicht beteiligte Elektrolyte auf die Geschwindigkeit einer Reaktion haben und in engstem Zusammenhang damit die Abweichungen von der strengen Gültigkeit der klassischen Theorie der chemischen Kinetik bei höherer Konzentration eines an der Reaktion beteiligten Ions<sup>4</sup>; bei diesem Effekt haben wir es nämlich einfach mit der Eigen-Elektrolytwirkung der Ionen des reagierenden Elektrolyten zu tun. Es ist klar, daß Reaktionen, deren Teilnehmer sich im Gleichgewicht mit anderen Ionen und Molekülen befinden, durch Elektrolyte beeinflußt werden, wenn diese das Gleichgewicht verschieben und dadurch Konzentrationsänderungen der an der Reaktion beteiligten Stoffe bewirken. Diesen sekundären Elektrolyteffekt<sup>5</sup> wollen wir außer acht lassen und nur den primären Effekt betrachten, der von vornherein nicht durch derartige Gleichgewichtsverschiebungen erklärt werden kann. Das hier behandelte Problem ist in letzter Zeit öfters diskutiert worden<sup>6</sup>. Es hat sich gezeigt, daß eine von Brönsted angegebene Formel die Experimente weitgehend wiedergibt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nach dieser Formel proportional den Konzentrationen der reagierenden Stoffe und einem Koeffizienten  $h$ , der gegeben ist durch  $h = k \frac{f_{\text{Ion}} f}{f_x}$ . Darin bedeutet  $f_x$  den Aktivitätskoeffizienten eines instabilen kritischen Komplexes. Die individuellen Größen dieses Aktivitätskoeffizienten sind nicht näher angebar, seine Wertigkeitsabhängigkeit ist gegeben durch das Gesetz von der Erhaltung der Elektroneutralität. Im Falle der hier behandelten Reaktion müssen die Koeffizienten  $f_{\text{Ion}}$  und  $f_x$  Aktivitätskoeffizienten gleichwertiger Ionen sein und ihr Quotient  $\frac{f_{\text{Ion}}}{f_x} = g(p)$  ist höchstens von ungefähr der gleichen Größe wie der Aktivitätskoeffizient  $f$  des Nichtelektrolyten, da er nur das Verhältnis individueller Ioneneigenschaften ausdrückt, das übrigens nicht

<sup>3</sup> Groß und Schwarz, Anz. Ak. Wiss. Wien 15, 1928, S. 183.

<sup>4</sup> Wir meinen darunter vor allem das Ansteigen der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen bei höheren Konzentrationen einer starken Säure. (Katalysekoeffizient, E. Schreiner, Z. anorg. Chem. 116, 1921, S. 102.) Vgl. hierzu Brönsted I. u. A. Kailan, Z. physikal. Chem. 101, 1922, S. 77.

<sup>5</sup> J. N. Brönsted, Chemical Rev. 5, 1923, S. 278.

<sup>6</sup> J. N. Brönsted, I, Z. physikal. Chem. 102, 1922, S. 169; II, ibd. 115, 1925, S. 337; N. Bjerrum, Z. physikal. Chem. 108, 1924, S. 82; J. A. Christiansen, Z. physikal. Chem. 113, 1924, S. 35; A. Skrabal, l. c.

näher angebbar ist<sup>7</sup>. Abgesehen davon besteht im besonderen bei der durch Wasserstoffionen katalysierten Rohrzuckerinversion und bei der sauren Hydrolyse der Ester zum Teil Übereinstimmung<sup>8</sup>, zum Teil weitgehende Parallelität<sup>9</sup> zwischen dem Aktivitätskoeffizienten des Neutralsalzes und der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Wir werden im folgenden das Auftreten von vorgelagerten Gleichgewichten (eventuell von Folgereaktionen), aus denen sich erst die eigentliche Reaktion ergibt, nicht berücksichtigen; dabei soll aber keineswegs geleugnet werden, daß in speziellen Fällen derartige Komplikationen eintreten.

Vor der Behandlung des früher angegebenen Problems scheint es uns aber wichtig, einige allgemeine Bemerkungen über Reaktionsgeschwindigkeiten zu machen, bei denen wir uns der Übersichtlichkeit halber auf zwei Reaktionsteilnehmer beschränken wollen. Der Ansatz der klassischen Kinetik läßt sich modellmäßig etwa so verstehen, daß eine Reaktion polymolekularer Art dann zustande kommt, wenn die reagierenden Moleküle „zusammenstoßen“, d. h. in eine zur Reaktion geeignete Konfiguration kommen. Bei entsprechend gewählten Versuchsbedingungen (genügender Verdünnung, Aufrechterhaltung des thermischen Gleichgewichtes) ist dann die Zahl der „Zusammenstöße“ proportional der Dichte der Reaktionsteilnehmer.

Schon daraus geht die verhältnismäßige Beschränktheit in der exakten Anwendbarkeit der rein klassischen Gesetze hervor. Der Fall liegt hier ähnlich wie bei der Anwendung der Theorie der verdünnten Lösungen, bei der es sich auch als notwendig herausgestellt hat, den Abweichungen von den idealen Gesetzen durch Einführung von Aktivitäten Rechnung zu tragen.

Es wurde nun vielfach versucht, diesen thermodynamischen Korrektionsgrößen explizite Bedeutung für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten beizulegen. Dies wird dadurch nahegelegt, daß ja umgekehrt die kinetischen Gleichungen den Fall des Gleichgewichtes mit einschließen müssen, der seinerseits durch Aktivitätskoeffizienten bestimmt ist.

Der Sachverhalt stellt sich unserer Auffassung nach folgendermaßen dar: Die Wahrscheinlichkeit eines „Zusammenstoßes“, d. h. einer besonderen geometrisch-dynamischen Konfiguration der Reaktionsteilnehmer ist im allgemeinen abhängig nicht nur von deren wechselseitiger potentieller Energie, sondern auch von der Anordnung aller umgebenden Moleküle. Hierbei wird die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Konfiguration so zu berechnen sein, daß wir das Potential des Reaktionsteilnehmers *A* auf *B* bestimmen unter Festhaltung dieser

<sup>7</sup> Das Anwendungsgebiet der Brönsted'schen Formel liegt wohl hauptsächlich bei reinen Ionenreaktionen.

<sup>8</sup> (Brönsted, I.) s. besonders die Übereinstimmung bei Debye und McAulay, l. c., S. 23.

<sup>9</sup> H. S. Harned und G. Åkerlöf, Trans. Faraday Soc. 24, 1928, S. 673.

beiden Reaktionsteilnehmer und Mittelung über die Lagen aller anderen Moleküle des Systems. Dieses Potential wird aber im allgemeinen anders sein als jenes mittlere Potential, das der Reaktionsteilnehmer  $A$  an der Stelle hervorruft, an der bei der Reaktion der Teilnehmer  $B$  lokalisiert ist, wenn wir bei dieser zweiten Mittelung auch den Reaktionsteilnehmer  $B$  alle möglichen Lagen annehmen lassen. Die Gleichsetzung dieser beiden mittleren Potentiale ist berechtigt, wenn durch die Anwesenheit von  $B$  das Feld um  $A$  nur wenig geändert wird. Sie wird jedoch grundlegend falsch, wenn der Einfluß von  $B$  auf die Verteilung der anderen Moleküle von gleicher Größenordnung ist wie der Einfluß von  $A$ . Es ist also erlaubt, mit dem nach der zweiten (im allgemeinen nicht gültigen) Methode berechneten Potential in die Reaktionsgleichungen einzugehen, wenn  $A$  ein Ion ist und  $B$  ein Neutralkörper, der die Feldverteilung um  $A$  nur durch Änderung der Dielektrizitätskonstante sehr gering beeinflusst. Prinzipiell unrichtig wird nach dem oben Dargelegten die Gleichsetzung der Potentiale, wenn es sich etwa um die Reaktion von entgegengesetzt geladenen Ionenpaaren handelt, deren Annäherung den vollständigen Zusammenbruch der um jedes einzelne Ion bestehenden Ladungswolke zur Folge hat<sup>10</sup>.

Die erwähnte Vermutung, daß die Aktivitätskoeffizienten explizite Bedeutung für die Kinetik besitzen, erweist sich nach dem Gesagten also als unzutreffend und ist höchstens in ausgezeichneten Spezialfällen richtig. Denn die Aktivitätskoeffizienten beziehen sich ihrem Wesen nach auf die zweite, oben geschilderte Art der Potentialbestimmung, nicht aber auf die erste, die, wie gezeigt, allein für die Reaktionsgeschwindigkeit in Betracht kommt.

Den uns interessierenden Fall der Reaktionskinetik zwischen Ion und Neutralkörper behandeln wir nun folgendermaßen: Wir setzen die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration der Ionen ( $c$ ) und der Konzentration des Neutralkörpers ( $c_A$ ) in einem bestimmten Abstand ( $A$ ) vom Ion, erhalten also:

$$v = g(p)k'cc_A = gk'c_0e^{-\frac{R^4}{A^4}} = kgc\tilde{c}f.$$

Hierin bedeutet  $k'$  eine Konstante. Für die Konzentration  $c_A$  verwenden wir den von der Aussalzwirkung her bekannten Ausdruck:  $c_A = c_0e^{-\frac{R^4}{A^4}}$ ,<sup>11</sup> wo  $c_0$  mit der analytischen Konzentration nach (2) zusammenhängt durch  $c_0 = f\tilde{c}$ . Die Berechtigung in

<sup>10</sup> Wir halten ausdem im Text Gesagten die Ableitung Christiansens für keine Lösung. Daß ein aus der Debyeschen Elektrolytheorie folgender Ansatz prinzipiell inkorrekt sein muß, ergibt sich auch daraus, daß er die notwendige Eindeutigkeit nicht liefert. Es ist nämlich das mittlere Debyesche Potential von  $A$  auf  $B$  bei Berücksichtigung von Ionenradien im allgemeinen anders als das von  $B$  auf  $A$ .

<sup>11</sup> Wir verwenden hier sinngemäß die Formel der ersten Näherung.

unserem Falle für den kinetischen Effekt, die nach den beiden Methoden erhaltenen Potentiale zu vertauschen, ergibt sich aus den obigen Darlegungen. Wir erhalten hiemit also zwanglos den Zusammenhang mit dem Aktivitätskoeffizienten des Neutralkörpers.

Die Funktion  $g(p)$  (von der Konzentration und den individuellen Eigenschaften der Ionen) ist ein Maß für den übrigen Einfluß der umgebenden Ionen auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Über ihre Abweichung von 1 können wir keine allgemeine Aussage machen. Aus der Parallelität zwischen Reaktionsbeschleunigung und Aussalzwirkung bei den früher geschilderten katalytischen Reaktionen können wir schließen, daß hier  $g(p)$  in der Nähe der Einheit liegt. Es ist beachtenswert, daß in diesem Falle eine thermodynamische Notwendigkeit für eine Einführung von  $g(p)$  nicht besteht. Hingegen würde die Einführung von  $g(p)$  notwendig werden, wenn bei der Reaktion ein Ion mit anderem Ionenradius entstünde.

Wir haben einleitend erwähnt, wie weit die Debye'sche Theorie der Aussalzwirkung den Experimenten gerecht wird. Da diese aber bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen durchgeführt sind und wohl auch nur bei solchen mit einiger Genauigkeit durchzuführen sind, erschien es von Wichtigkeit für die Theorie der Aussalzwirkung, zu untersuchen, ob eine Extrapolation wenigstens des rein elektrischen Effektes von höheren Konzentrationen auf hinreichende Verdünnung zulässig ist. Debye hat nämlich in seiner letzten Ableitung die Feldstärke, die ein Ion in seiner Umgebung erzeugt, als konzentrationsunabhängig, nur gegeben durch die Ladung des Ions, angesetzt. In Wirklichkeit wird sie aber mit zunehmender Ionenkonzentration durch die umgebende Ionenwolke geschwächt.

Zur Berechnung wird ein Ion herausgegriffen und die Konzentrationsabhängigkeit des aufgelösten Nichtelektrolyten von der Entfernung vom Ion nach den Prinzipien<sup>12</sup> der Thermodynamik bei Anwesenheit äußerer Felder bestimmt. Die Feldstärke ist gegeben durch das Potential um das herausgegriffene Ion. Dieses hat nach der Debye'schen Elektrolyttheorie<sup>13</sup> im Mittel den Wert

$$\psi_i = \frac{z_i e^{z_i a_i} e^{-\kappa r}}{(1 + \kappa a_i) D r};$$

hierin bedeutet  $\kappa$  die charakteristische Länge der Debye'schen Elektrolyttheorie, gegeben durch

$$\kappa^2 = \frac{4 \pi e^2}{D k T} \sum p_i z_i^2.$$

<sup>12</sup> Siehe z. B. Ph. Kohnstamm, *Thermostatik*, Leipzig 1927 ff., S. 283. Der dort nicht näher behandelte Fall, daß die Mischungsenergie vom äußeren Feld abhängt, tritt bei der Vermischung im elektrischen oder magnetischen Feld im allgemeinen ein.

<sup>13</sup> P. Debye und E. Hückel, *Physikal. Ztschr.* 24, 1923, S. 185.

wobei  $z_i$  die Wertigkeit des  $i$ -ten Ions bedeutet,  $p_i$  die Zahl der Ionen von der Sorte  $i$  im  $cm^3$ ,  $D$  die Dielektrizitätskonstante der Lösung,  $\varepsilon$  die Elementarladung und  $k$  die Boltzmannsche Konstante. Der Ionenradius  $a'$  soll ein angenähertes Maß für den Einfluß darstellen, den die individuellen Eigenschaften der Ionen bei höheren Konzentrationen auf die Ausbildung der Ionenwolke haben. Die durch das äußere Feld<sup>14</sup> bedingte Energie in Volumelement  $d\tau$  ist dann gegeben durch:

$$dE = \frac{z_i^2 \varepsilon^2 (1 + \alpha r)^2 e^{2x(a'_i - r)}}{8\pi r^4 D (1 + \alpha a'_i)^2} d\tau, \quad d\tau = v_0 dn_0 + v_1 dn_1. \quad (5)$$

Hierin sind  $n_0$  und  $n_1$  die Molzahlen des Lösungsmittels (0) und des aufgelösten Nichtelektrolyten (1),  $v_0$  und  $v_1$  die entsprechenden molaren Volumina, die wir im folgenden als unabhängig von Konzentration und Druck ansehen. Das totale, molare thermodynamische Potential jeder Substanz darf sich mit der Entfernung vom Ion nicht ändern, d. h. es muß gelten:

$$\begin{aligned} \mu_0 &= \mu'_0 + e_0 = \mu_0^0 & \left(\frac{d\mu_0}{dr}\right)_{x, n_i} &= \left(\frac{d\mu_1}{dr}\right)_{x, n_i} = 0; \\ \mu_1 &= \mu'_1 + e_1 = \mu_1^0 \end{aligned} \quad (6)$$

dabei bedeuten  $\mu'_0$  und  $\mu'_1$  die molaren thermodynamischen Potentiale bei den entsprechenden Konzentrationen und  $\mu^0$  sind die  $\mu$  an Stellen verschwindenden Feldes,  $e_0$  und  $e_1$  sind die durch das äußere Feld bedingten molaren Energien der beiden Substanzen, definiert durch:

$$de_0 = \left(\frac{\partial dE}{\partial n_0}\right)_{n_1}, \quad de_1 = \left(\frac{\partial dE}{\partial n_1}\right)_{n_0}. \quad (7)$$

Aus (6) folgt:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0}{dr} &= \left(\frac{\partial \mu'_0}{\partial x} + \frac{\partial e_0}{\partial x}\right) \frac{dx}{dr} + v_0 \frac{dp}{dr} = 0 \\ \frac{d\mu_1}{dr} &= \left(\frac{\partial \mu'_1}{\partial x} + \frac{\partial e_1}{\partial x}\right) \frac{dx}{dr} + v_1 \frac{dp}{dr} = 0 \end{aligned}$$

und hieraus:

$$\begin{aligned} v_1 \frac{\partial \mu'_0}{\partial x} - v_0 \frac{\partial \mu'_1}{\partial x} + v_1 \frac{\partial e_0}{\partial x} - v_0 \frac{\partial e_1}{\partial x} &= 0 \\ v_1 \mu'_0 - v_0 \mu'_1 + v_1 e_0 - v_0 e_1 &= \text{const} = v_1 \mu_0^0 - v_0 \mu_1^0. \end{aligned}$$

Ist die Lösung verdünnt in bezug auf den Nichtelektrolyten, so ist die Änderung des thermodynamischen Potentials der Lösung durch die Konzentrationsänderung klein von höherer Ordnung und wir erhalten:

$$v_0 RT \log \frac{x}{x_0} = v_1 e_0 - v_0 e_1. \quad (8)$$

Darin bedeutet  $x_0$  den Molenbruch des aufgelösten Nichtelektrolyten an einer Stelle verschwindender Feldstärke, er ist gleich

<sup>14</sup> Dabei vertauschen wir die Mittelwerte  $\frac{\partial \psi}{\partial r}$  und  $\left(\frac{\partial \psi}{\partial r}\right)^2$ . Der hiedurch bedingte Fehler ist klein, solange die Beeinflussung durch die Ionenwolke nur eine Korrektur bedeutet.

der Aktivität, die er in einer Lösung hätte, in der abgesehen von den elektrischen Kräften der Ionen die gleichen Attraktionskräfte wirken. Für  $v_1 e_0 - v_0 e_1$  erhalten wir, wenn wir von der Abhängigkeit von  $\kappa$  von der Dielektrizitätskonstante und vom Volumen absehen, d. h. die durch den aufgelösten Nichtelektrolyten bedingte Änderung in der Dicke der Ionenwolke vernachlässigen und  $\kappa$  nur als einen von der Konzentration des Salzes abhängigen äußeren Parameter behandeln, aus (5) und (7)

$$v_1 e_0 - v_0 e_1 = \frac{z_i^2 \varepsilon^2 v^2 \varphi_i^2}{8 \pi D^2 r^4} \cdot \frac{dD}{dx}, \quad \varphi_i = \frac{(1 + \kappa r)}{(1 + \kappa a_i)} e^{-\kappa(r - a_i)}.$$

Wir gehen unter den üblichen Vernachlässigungen zu Volumskonzentrationen ( $c$ ) über, setzen für die Dielektrizitätskonstante  $D = D_0 (1 - \alpha c)$  und erhalten:

$$c = c_0 e^{-\frac{R^4}{r^4} \varphi^2}, \quad R^4 = \alpha \frac{z_i^2 \varepsilon^2 D_0}{8 \pi R T D^2}.$$

Wir haben früher gesehen, daß  $x_0$  die Aktivität des aufgelösten Nichtelektrolyten ist, wenn die Lösung, abgesehen von der rein elektrischen Wechselwirkung, ideal ist; entsprechend ist  $c_0 = f \bar{c} \dots$  (2). Zu bestimmen ist nur mehr die Konzentration  $c_0$ . Die Volumseinheit können wir nun einteilen in Räume ( $\tau$ ) für jedes Ion, wobei die Größe eines Raumes gegeben ist durch die Zahl aller Ionen  $\Sigma p_i$ . Dann erhalten wir, daß  $c_0$  gegeben ist durch:

$$c = c_0 \Sigma p_i \int_{\tau} e^{-\frac{R^4}{r^4} \varphi^2} d\tau = c_0 \left[ 1 - 4 \pi \Sigma p_i \int_{a_i}^{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{R^4}{r^4} \varphi} \right) r^2 dr \right],$$

wobei wir das zweite Integral bis unendlich erstrecken können. Der Aktivitätskoeffizient ist also gegeben durch die Beziehung:

$$\frac{1}{f} = 1 - 4 \pi \Sigma p_i \int_{a_i}^{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{R^4}{r^4} \frac{(1 + \kappa r)^2}{(1 + \kappa a_i)^2} e^{-2\kappa(r - a_i)}} \right) r^2 dr = 1 - 4 \pi R^3 \Sigma p_i I_i.$$

Das darin auftretende Integral  $I_i$  geht für  $\kappa = 0$  über in

$$\frac{1}{R^3} \int_a^{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{R^4}{r^4}} \right) r^2 dr = \int_{\frac{a}{R}}^{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{1}{\rho^4}} \right) \rho^2 d\rho = I'$$

für das Debye Reihenentwicklungen angegeben hat. Es ist:

$$I'_1 \left( \frac{a}{R} \right) = 1 \cdot 21 - \frac{1}{3} \left( \frac{a}{R} \right)^3 + \left( \frac{a}{R} \right)^3 e^{-\left( \frac{R}{a} \right)^4} \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{a}{R} \right)^4 - \frac{7}{4^2} \left( \frac{a}{R} \right)^8 + \dots \right]$$

gültig für kleines  $\frac{a}{R}$  und

$$I'_2 \left( \frac{a}{R} \right) = \frac{R}{a} \left[ 1 - \frac{1}{2! \cdot 5} \left( \frac{R}{a} \right)^4 + \dots \right]$$

gültig für großes  $\frac{a}{R}$ . Zur Auswertung unseres Integrals gehen wir nach dem Verhältnis  $\frac{a}{R}$  verschieden vor. Ist erstens  $a > R$ , so kann man die Basis- $e$ -Potenz entwickeln und erhält, wenn die Reihe nach dem ersten Glied abgebrochen wird, — die Glieder, die den Integrallogarithmus enthalten, fallen dann durch partielle Integration gerade weg —

$$I_3(a) = \frac{R}{a} \frac{e^{2\kappa(a'-a)}}{(1+\kappa a')^2} \left(1 + \frac{\kappa a}{2}\right).$$

Setzen wir für diesen Fall großer Ionenradien  $a' = a$ , so stellt

$\frac{1 + \frac{\kappa a}{2}}{(1 + \kappa a)^2}$  den Faktor dar, den die Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung zur Aussalzwirkung liefert. Um ihn numerisch zu diskutieren, setzen wir einen mittleren Wert für  $a$  ein ( $a = 3 \cdot 10^{-8}$ ) und bekommen eine Schwächung von etwa 30% in 0.1 normaler Lösung eines einwertigen binären Elektrolyten.

Ist zweitens  $a < R$ , so teilen wir das Integrationsintervall bei  $b = \beta R$ , wobei  $\beta > 1$  (z. B.  $\beta = \frac{5}{4}$ ) gewählt wird. Dann wird

$$I = \frac{1}{R^3} \int_a^b \left(1 - e^{-\frac{R^4 \rho^2}{r^4}}\right) r^2 dr + \frac{1}{R^3} \int_b^\infty \left(1 - e^{-\frac{R^4 \rho^2}{r^4}}\right) r^2 dr = I_4 + I_3(b).$$

Für das Integral  $I_3(b)$  haben wir oben eine Näherung gefunden; zur Auswertung von  $I_4$  entwickeln wir nach Potenzen von  $\kappa$  und erhalten:

$$I_4 = \frac{1}{R^3} \int_a^b \left(1 - e^{-\frac{R^4}{r^4}}\right) r^2 dr - \kappa^2 R \int_a^b \frac{1}{r^2} e^{-\frac{R^4}{r^4}} (r^2 - a'^2) dr$$

gültig für kleine  $\kappa b$ . Im zweiten der auftretenden Integrale setzen wir (der hiedurch bedingte Fehler ist ganz belanglos) die untere Grenze gleich 0, gehen zur Variablen  $\rho = \frac{r}{R}$  über und erhalten, wenn wir das erste Integral durch die beiden Debye'schen, durch die es ausgedrückt werden kann, ersetzen

$$I_4 = I_1\left(\frac{a}{R}\right) - I_2(\beta) - \kappa^2 R^2 \left[ \int_0^\beta e^{-\frac{1}{\rho^4}} d\rho - \frac{a'^2}{R^2} \int_0^\beta \frac{1}{\rho^2} e^{-\frac{1}{\rho^4}} d\rho \right].$$

Die mit  $\kappa^2 R^2$  multiplizierten Integrale ergeben nacheinander

$$I_3 = \int_0^1 e^{-\frac{1}{\rho^4}} d\rho + \int_1^\beta e^{-\frac{1}{\rho^4}} d\rho = -1.226 + \beta + \frac{1}{3\beta^3} - \frac{1}{2!7\beta^7} + \dots$$

wobei wir den Wert von 0 bis 1 durch numerische Integration erhielten, und

$$I_6 = - \int_{\varrho=0}^{\varrho=\beta} e^{-\frac{1}{\varrho^4}} d\left(\frac{1}{\varrho}\right) = \Pi\left(\frac{1}{4}\right) - \left(\frac{1}{\beta} - \frac{1}{5\beta^5} + \frac{1}{2!9\beta^9} - \dots\right),$$

wenn  $\Pi\left(\frac{1}{4}\right) = 0.906$  die Gaußsche Funktion von  $1/4$  bedeutet. Zusammengefaßt erhält man für diesen Fall starker Aussalzwirkung

$$I = 1.21 - \frac{1}{3} \left(\frac{a}{R}\right)^3 - \frac{3}{2} \alpha R + \alpha^2 R^2 \left[ 1.23 - \frac{1}{3\beta^3} + \frac{a'^2}{R^2} \left( 0.91 + \frac{1}{5\beta^5} \right) \right].$$

Um den Einfluß abzuschätzen setzen wir auch hier mittlere Zahlenwerte ein ( $a' = 3 \cdot 10^{-8}$ ,  $R = 3 \cdot 10^{-8}$ ) und bekommen eine Korrektur von etwa 20% in einer 0.1 normalen Lösung eines binären einwertigen Elektrolyten für den Grenzfall  $a = 0$ . Die Korrekturen sind also in beiden Fällen, wenn es gestattet ist, die Formeln der Debye'schen Elektrolytheorie bis zu so hohen Konzentrationen zu verwenden, durchaus merklich. Daß die Schwächung des Aussalzeffektes auch wirklich eintritt, geht aus den erwähnten Versuchen hervor, bei denen die erwartete Umkehrung des Aussalzeffektes auf ein Mol bezogen mit steigender Konzentration des Salzes abnimmt.

#### Zusammenfassung:

Es wird gezeigt, daß ein expliziter Zusammenhang zwischen Aktivitätskoeffizienten und Reaktionsgeschwindigkeiten im allgemeinen nicht zu erwarten ist. Das Auftreten des Aktivitätskoeffizienten des Neutralkörpers bei der Reaktion zwischen einem Ion und einem Nichtelektrolyten wird modellmäßig verlangt. Es wird gezeigt, daß die gegenseitige Beeinflussung der Ionen eine merkliche Schwächung des elektrischen Aussalzeffektes hervorruft.