

# Zur Kenntnis der Aussalzwirkung

Von

Philipp Groß und Karl Schwarz

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1930)

1. Die eingehende experimentelle Untersuchung der Aussalzwirkung an Substanzen, die die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels (Wasser) in bekannter Weise beeinflussen, erfolgte, um die Gültigkeit der Debye'schen Theorie<sup>1</sup> zu überprüfen und ihre Grenzen festzulegen. Unabhängig hiervon erschien eine derartige Untersuchung<sup>2</sup> von Interesse, erstens im Hinblick auf den experimentell feststellbaren Zusammenhang zwischen der Elektrolytwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit<sup>3</sup> und der Aussalzwirkung und zweitens zur Abschätzung des Aktivitätskoeffizienten des undissoziierten Moleküls bei der teilweisen Dissoziation mittelstarker und schwacher Elektrolyte<sup>4</sup>. Dabei sollte die Abhängigkeit der Aussalzwirkung von der Konzentration und den individuellen Eigenschaften (insbesondere der Wertigkeit) der Salze, von den individuellen Eigenschaften und der Konzentration der beeinflussten (auszusalzenden) Substanz und von der Temperatur festgestellt werden.

Untersucht wurde die Verteilung von Azeton und Blausäure zwischen Benzol und Wasser, den wässrigen Lösungen von Salzen und von einigen Nichtelektrolyten. Verteilungs-

<sup>1</sup> P. Debye und Mc. Aulay, *Physikal. Ztschr.* 26, 1925, S. 23; P. Debye, *Z. physikal. Chem.* 130, 1927, S. 56. <sup>2</sup> Zusammenstellung und Diskussion älterer Untersuchungen: *Hdb. d. angew. phys. Chem.*, herausgegeben von G. Bredig, Bd. VII, V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, S. 48 ff., Leipzig 1907; M. Randall und C. F. Failey, *Chem. Reviews* 4, 1927, S. 271 und S. 285; G. Scatchard, *Chem. Reviews* 3, 1926, S. 2386, *Trans Faraday Soc.* 23, 1927, S. 454; Neuere Untersuchungen über Löslichkeits- oder Verteilungsbeeinflussung in mäßig konzentrierten Lösungen: K. Linderström-Lang, *Compt. Rend. Laborat. Carlsberg* 15, Nr. 4, 1924, ebenda 17, Nr. 13, 1929 (Hydrochinon, Chinon, Bernsteinsäure, Borsäure); S. Glasstone und J. Pound, *Journ. Chem. Soc. London* 1925, S. 2660; S. Glasstone, D. W. Dimond, E. C. Jones, *Journ. Chem. Soc. London* 1926, S. 2935, Äthylazetat; S. Glasstone, J. Bridgmann, W. R. P. Hodgson, ebenda 1927, S. 635 (Anilin); Kwantaro Endo, *Journ. Chem. Soc. Jap.* 47, 1926, S. 374, *Bull. chem. Soc. Japan*, 2, S. 24, *Chem. Centr.* 1927, II, S. 1535 (Phenolverteilung); W. Herz und E. Stanner, *Z. physikal. Chem.* 128, 1927, S. 399 (Azeton-, Phenol-, Benzoessäure-, Trimethylamin-Verteilung); J. St. Carter und R. Hardy, *Journ. Chem. Soc. London* 1928, S. 127 (*m*-Kresol); G. Akerlöf, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 51, 1929, S. 984 (Diazetonalkohol-Verteilung); N. Schlesinger u. W. Kubasowa, *Z. physikal. Chem.* 142, 1929, S. 25 (Äthylazetat); E. Abel u. E. Neusser, *Monatsh. Chem.* 53/54, 1929, S. 855, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 138, Supplement 1929, S. 855 (Salpetrige Säure). <sup>3</sup> J. N. Brönsted, *Z. physikal. Chem.* 103, 1922, S. 169; *Chem. Reviews.* 5, 1928, S. 278. <sup>4</sup> M. Randall und C. F. Failey, *Chem. Reviews* 4, 1927, S. 291.

messungen bieten gegenüber der Messung der Löslichkeiten von festen Körpern und Flüssigkeiten den Vorteil, daß sie die Variation der Konzentration der auszusalzenden Substanz in weiten Grenzen gestatten, gegenüber der Messung der Löslichkeit von Gasen haben sie den Vorzug größerer Genauigkeit. Weiters bieten sie den Vorteil, daß hier der Wert der Dielektrizitätskonstante aus Messungen bei höherer Konzentration interpoliert werden kann. Sie haben allerdings den Nachteil, daß die Konzentration in zwei Phasen bestimmt werden muß, wodurch die Fehlermöglichkeit vergrößert wird. Dieser Nachteil läßt sich aber dadurch einschränken, daß man bei der Analyse beider Phasen ungefähr die gleiche Menge der verteilten Substanz zur Untersuchung bringt. Durch dieses Vorgehen wird man von systematischen Versuchsfehlern weitgehend unabhängig. Wir kommen darauf bei der Fehlerschätzung noch zurück.

Der Vergleich der Versuchsstoffe Azeton und Blausäure erschien deshalb interessant, weil, wie ursprünglich vermutet wurde, die Dielektrizitätskonstante von Blausäurelösungen höher, die Dielektrizitätskonstante von wässrigen Azetonlösungen nach Messungen von Drude<sup>5</sup> aber kleiner als die von reinem Wasser ist. Die Dielektrizitätskonstante von wässrigen Blausäurelösungen hat Herr O. Werner gemessen<sup>6</sup> und seine Ergebnisse, die diese Vermutung bestätigen, den Verfassern freundlichst mitgeteilt. Beide Substanzen bieten den Vorteil, daß ihr Verteilungsverhältnis nicht allzu viel von eins verschieden ist und daß sie sich in beiden Phasen gut analytisch bestimmen lassen. Als aussalzende Substanzen<sup>7</sup> wurden verwendet: Kaliumchlorid und die Nitrate des Lithiums, Natriums, Kaliums und Zäsiams. Außerdem führten wir noch einige Versuche mit Harnstoff und Glycerin durch. Die Messungen an Harnstoff, dessen Löslichkeitsverhältnisse denen der Salze ähnlich sind, sollten zur Abschätzung des nichtelektrostatischen Teiles der Aussalzwirkung herangezogen werden. An den Salzen, mit Ausnahme des Lithiumnitrats, war eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Salzwirkung zu erwarten. Es erschien schließlich nicht ohne Interesse, die Ausnahmstellung des Lithiumnitrats in bezug auf seine Aussalzwirkung weiter zu verfolgen.

2. Zu allen Lösungen wurde Leitfähigkeitswasser verwendet. Da Benzol, thiophenfrei, kristallisierbar, „z. A.“, Kahlbaum und Merck in alkalischer Lösung einen merklichen Jodverbrauch hatte, reinigten wir es durch wiederholtes Ausfrieren und schließliches Destillieren bis zum Verschwinden des Jodverbrauches. Azeton wurde über die Bisulfitverbindung gereinigt, die Analyse nach der später angegebenen Methode ergab den aus der Einwaage berechneten Wert. Blausäure wurde in be-

<sup>5</sup> P. Drude, Z. physikal. Chem. 23, 1897, S. 291. <sup>6</sup> Herrn Professor Dr. P. Walden und Herrn Dr. O. Werner möchten die Verfasser auch an dieser Stelle den wärmsten Dank für das durch Ausführung dieser Messungen gezeigte Entgegenkommen aussprechen. <sup>7</sup> Die Versuche werden mit mehreren typischen, auch mehrwertigen Salzen fortgesetzt.

kannter<sup>8</sup> Weise aus analysenreinem Ferrozyankalium und analysenreiner Schwefelsäure hergestellt und das Destillat in Benzol aufgefangen. Eine solche Lösung ließ sich gekühlt längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Kaliumnitrat, Merck p. a., Kaliumchlorid, Merck p. a., und Zäsiumnitrat, Merck, wurden aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und bei 120—150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Wir überzeugten uns durch Analyse von der Reinheit dieser Salze. Natriumnitrat „De Haën z. A. mit Garantieschein“ wurde direkt verwendet. Lithiumnitrat wurde aus dem Merckschen Salz durch zweimaliges Umlösen in absolutem Alkohol gewonnen und im trockenen Luftstrom bei 130—150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Salz war neutral, nitrit- und alkoholfrei. Die Analyse ergab: eingewogen:  $\text{LiNO}_3 = 0.8367 \text{ g}$ , gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4 = 0.6667 \text{ g}$ , berechnet:  $\text{LiNO}_3 = 0.8362 \text{ g}$ . Harnstoff, „Marke Kahlbaum“, wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Glycerin wurde im Vakuum destilliert, zur Kontrolle der Reinheit wurde eine Dichtebestimmung ausgeführt. Die Salzlösungen wurden durch direkte Einwaage hergestellt. Von ihrer Richtigkeit überzeugten wir uns vielfach durch Analyse.

3. Die Bestimmung<sup>9</sup> des Azetons erfolgte durch Rücktitration des nach der Reaktion  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3 \text{ KOJ} = \text{CHJ}_3 + 2 \text{ KOH} + \text{CH}_3\text{COOK}$  überschüssigen Jods. Da die Lichtempfindlichkeit<sup>10</sup> des hiebei entstehenden Jodoforms bei Gegenwart von Benzol in direktem Tageslicht Fehler bis zu 5% bewirken kann, wurde die Analyse in mit Glasschliff verschließbarem Titriercölbchen ausgeführt, deren größter Teil lichtundurchlässig lackiert war. Der durchsichtige Teil steckte in einer geeignet geformten schwarzen Papphülse, die nur für Augenblicke zur Beobachtung des Umschlages geöffnet wurde. Zur Analyse wurden etwa  $5 \text{ cm}^3$  jeder Phase verwendet. Zu den Analysen der wässrigen Phase wurden  $5 \text{ cm}^3$  Benzol zugefügt, wodurch in beiden Fällen unter den gleichen Bedingungen gearbeitet wurde. Zur Erlangung richtiger Werte war es notwendig, daß die Lauge vollkommen nitritfrei war und daß während der Reaktion fünf Minuten lang stark geschüttelt wurde. Die Probeanalysen stimmten untereinander und mit den aus der Einwaage berechneten Werten mindestens auf 0.2% überein. Titriert wurde mit  $\frac{1}{50}$ normaler, auf mehrfach umkristallisiertes  $\text{KJO}_3$  eingestellter Thiosulfatlösung. Die Bestimmung der Blausäure erfolgte mit etwa  $\frac{1}{40}$ normaler Silbernitratlösung nach Liebig unter Zusatz von Kaliumjodid. Den Umschlagspunkt bildete die erste bleibende Trübung. Die Silberlösung wurde mit Natriumchloridlösung nach Gay-Lussac und durch direkte gravimetrische Silberbestimmung eingestellt.

Die Versuche wurden in einem elektrisch geheizten Thermostaten bei  $15^\circ \text{ C} \pm 0.006^\circ$  und bei  $25^\circ \text{ C} \pm 0.004^\circ$  ausgeführt. Die Schüttelzeit betrug mindestens zwei Stunden; vorher hatten wir uns bei einer Reihe von Versuchen davon überzeugt, daß bei eingestelltem Temperaturgleichgewicht das Verteilungsgleichgewicht sich nach 15 Minuten eingestellt hat. Als Versuchsgefäße wurden zylindrische Gefäße mit doppeltem Verschuß, einem inneren, langen, gut eingeschliffenen Glasstöpsel und einem an diesen anliegenden Gummistopfen verwendet. Sie boten gegenüber den versuchsweise verwendeten zugeschmolzenen den Vorteil, daß man den Inhalt der einmal geöffneten Kolben leicht vor dem Verdunsten schützen konnte. Aus beiden Schichten wurden die Proben zur Analyse in üblicher Weise (Wassermantel mit Thermostatenwasser über die Pipette

<sup>8</sup> G. Bredig und M. Shirado, Z. Elektrochem. 33, 1927, S. 209. <sup>9</sup> I. Messinger, Ber. D. ch. G. 27, 1838, S. 3366. <sup>10</sup> W. B. Hardy und E. G. Willecock, Z. physikal. Chem. 47, 1904, S. 346.

bei Benzol) pipettiert. Aus jeder Phase wurden mindestens zwei Proben analysiert. Diejenigen Versuche mit Azeton wurden verworfen, bei denen diese Analysen Differenzen von mehr als 0.25% zeigten. Bei den Versuchen an Blausäure wurden zur Analyse der wässrigen Phase zweimal je 2 cm<sup>3</sup> in die bereits mit je 10 cm<sup>3</sup> ein-normaler Natronlauge versehenen Titrierkölbchen pipettiert und nur jene Versuche verwertet, bei denen die Analysen wenigstens auf 0.2% übereinstimmten. Zur Analyse der benzolischen Phase wurden 10 cm<sup>3</sup> der Lösung in einem kleinen Scheidetrichter mit Kapillarahnh und -ansatz dreimal mit je 4 cm<sup>3</sup> ein-normaler Natronlauge und dann mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser ausgeschüttelt. Versuche ergaben, daß das zurückbleibende Benzol frei von Blausäure war. Nach den ersten Vorversuchen zeigte es sich, daß die zuerst aus der benzolischen Phase entnommene Probe konstant um etwa 1% blausäurereicher war als die zweite. Wir nahmen an, daß diese Differenz von einer Verdunstung der flüchtigen Blausäure aus der oberen Benzolschicht verursacht wird, verwerteten nur jene Versuche, bei denen die beiden Analysen auf 0.8—1.1% übereinstimmten und nahmen den Wert der ersten Entnahme als den richtigen an.

Die Fehler, die durch Temperaturschwankungen entstanden sind, können bei Azeton nicht größer als 0.02% sein, bei Blausäure sind sie noch wesentlich niedriger. Wie die Eichung der verwendeten Meßkolben und Pipetten ergab — die kleineren Pipetten hatten die von Kohlrausch angegebene Form —, können alle durch Pipettieren usw. entstandenen Fehler 0.05% nicht überschreiten. Absolute Fehler der Titerlösungen wirken sich auf die Verteilung nicht aus und dürften außerdem nicht größer als 0.15% sein. Als einzige sich auswirkende Fehlerquelle bleiben schließlich die Analysierfehler und, besonders bei der Blausäure, die Verdunstung übrig. Die Schwankungen der Titrerwerte von Azeton betragen im Mittel nur 0.1%. Da die Analyse auch in der wässrigen Phase unter Zusatz von Benzol vorgenommen wurde, können aus der verschiedenen Beschaffenheit der Phasen für die Analysen keine Fehler entstanden sein. Der mittlere Fehler für den in den Tabellen mit  $f_c$  bezeichneten Wert dürfte daher 0.2% nicht überschreiten. Der größte überhaupt vorkommende Fehler ist kleiner als 0.5%. Die Analysenfehler bei der Zyanwasserstoffbestimmung waren ebenso groß wie beim Azeton. Der Fehler, der durch Verdunsten entstanden ist, dürfte bei der zuerst entnommenen Probe sehr klein sein und muß sich außerdem für die Neutralsalzwirkung kompensieren. Eine Unsicherheit ist aber darin begründet, daß nur eine einzige Analyse wirklich verwendet werden konnte, da ja durch den Vergleich der Differenz beider Analysen nur gröbere Fehler entdeckt werden konnten. Wir haben deshalb bei den Versuchen an Blausäure durch Häufung der Versuchswerte (Wiederholung unter möglichst gleichen Bedingungen) diesen Fehler zu verringern versucht. Wir schätzen den mittleren Fehler in der gemessenen Verteilung auf etwa 0.2%, den in den Werten von  $f_c$  auf etwa 0.3%. Eine Ausnahme bilden die Versuche mit Nichtelektrolyten, deren Bestimmung in der wässrigen Phase auf einfachem Weg nicht möglich war

und die deshalb nur in der benzolischen Phase bestimmt wurden. Es wurde immer gleichzeitig ein Versuch mit genau derselben Azetonkonzentration ohne beeinflussende Substanz angesetzt, der auch gleichzeitig analysiert wurde. Die Berechnung erfolgte nach der Gesamtmenge des Azetons. Hier dürften die Fehler im Mittel wohl 0·4—0·5% betragen, die einzelner Werte bis zu 1%. Immerhin konnte so die Größenordnung der Löslichkeitsbeeinflussung noch genau genug bestimmt werden.

4. In den zunächst folgenden Tabellen 1 und 2 geben wir die Versuchsergebnisse der Verteilung von Azeton bzw. Blausäure zwischen Wasser und Benzol an. Es bedeutet  $c$  die Konzentration in Molen pro Liter, der Index  $w$  bezieht sich durchgängig auf die wässerige, der Index  $b$  auf die benzolische Phase.

Tabelle 1.

Verteilung von Azeton zwischen Wasser und Benzol.

25·00° C

$c_w$	$c_b$	$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)$ gef.	$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)$ ber.
0·01583	0·01437	0·898	0·899
0·02113	0·01892	0·897	0·899
0·03209	0·02898	0·901	0·901
0·0800 <sub>1</sub>	0·0726 <sub>0</sub>	0·907	0·906
0·1058	0·0965 <sub>0</sub>	0·912	0·909
0·3116	0·2899	0·930	0·933
0·3125	0·2909	0·931	0·933
0·6133	0·5932	0·967	0·968
0·6150	0·5940	0·966	0·968
0·6804	0·6635	0·975	0·975
0·904 <sub>0</sub>	0·906 <sub>1</sub>	1·002	1·001

15·00° C

0·02267	0·01740	0·767	
0·02302	0·01768	0·768	
0·02306	0·01768	0·766	
0·1140	0·0887 <sub>0</sub>	0·778	

Tabelle 2.

Verteilung von Blausäure zwischen Wasser und Benzol.

15·00° C

$c_w$	$c_b$	$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)$ gef.	$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)$ ber.
0·01084 <sup>11</sup>	0·002665	0·2460	0·2461 <sup>11</sup>
0·02167 <sup>11</sup>	0·005342	0·2465	0·2465 <sup>11</sup>
0·04334 <sup>11</sup>	0·01073	0·2476	0·2474 <sup>11</sup>

<sup>11</sup> Diese Messungen sind einer Versuchsreihe entnommen, die Fräulein Maria Iser über Anregung des einen von uns nach einer etwas modifizierten Arbeitsweise und einer anderen Analysenmethode durchgeführt hat. Beim graphischen Ausgleich der übrigen Werte wurden sie nicht benützt; die Übereinstimmung ist recht befriedigend.

(Zu Tabelle 2.)

$c_w$	$c_b$	$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)_{\text{gef.}}$	$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)_{\text{ber.}}$
0·2321	0·05916	0·2549	0·2549
0·2905	0·0749	0·2579	0·2572
0·3214	0·0828	0·2577	0·2584
0·3494	0·0905	0·2591	0·2595
0·3777	0·0981	0·2597	0·2607
0·3999	0·1051	0·2629	0·2615
0·4740	0·1254	0·2645	0·2645
0·4830	0·1275	0·2640	0·2648
0·4933	0·1307	0·2650	0·2652
0·5532	0·1486	0·2686	0·2676
0·6507	0·1772	0·2723	0·2715
0·917 <sub>8</sub>	0·2598	0·2821	0·2821
	ca. 8° C		t° C
0·4123	0·1053	0·2554	8·0
0·4193	0·1072	0·2557	8·0—8·3
0·4203	0·1079	0·2566	8·3
0·7789	0·2087	0·2680	8·3

Bei Gültigkeit der Theorie der verdünnten Lösungen (Nernst'scher Verteilungssatz) sollten die Werte von  $\left(\frac{c_b}{c_w}\right)_{\text{gef.}}$ , die in der dritten Spalte der Tabellen angegeben sind, konstant sein, vorausgesetzt, daß die aufgelöste Substanz bei den Konzentrationen, die miteinander im Verteilungsgleichgewicht stehen, in beiden Lösungsmitteln gleiches Molekulargewicht hat. Man entnimmt aus der Tabelle, daß diese Forderung nicht erfüllt ist. Die graphische Darstellung in den Figuren 1 und 2 zeigt aber, daß das Verteilungsverhältnis  $\left(\frac{c_b}{c_w}\right)$  eine lineare Funktion der Konzentration in der wässerigen Phase ist. Dieses Verhalten läßt sich nach der Theorie der verdünnten Lösungen leicht verstehen, wenn die verteilte Substanz in der wässerigen Phase normal, in der benzolischen Phase teilweise oder ganz zu Doppelmolekülen assoziiert ist. Bezeichnen wir wie bisher mit  $c$  die analytischen Konzentrationen, mit  $c'$  die Konzentrationen einfacher Moleküle, mit  $c''$  die Konzentrationen der Doppelmoleküle, so muß gelten:

$$K = \frac{c'_b}{c'_w} \quad (1)$$

$$k_b = \frac{c''_b}{c'_b{}^2} \quad (2)$$

und weiters:

$$c_b = c'_b + 2c''_b = c'_b (1 + 2k_b c'_b) \quad (3)$$

$$c_w = c'_w \quad (3')$$

Hieraus folgt die gefundene lineare Abhängigkeit:

$$\frac{c_b}{c_w} = K + 2k_b K^2 c_w \quad (4)$$

Daran ändert sich auch wenig, wenn in der wässrigen Phase ebenfalls Assoziation stattfindet, sofern nur die Assoziationskonstante hinreichend klein ist für die folgenden Entwicklungen. In diesem Falle nämlich gilt noch:

$$k_w = \frac{c'_w}{c''_w} \quad (2a)$$

$$\text{und an Stelle von (3') : } c_w = c'_w + 2 c''_w \quad (3a)$$

$$\text{und hieraus: } \frac{c_b}{c_w} = K \frac{1 + 2k_b K c'_w}{1 + 2k_w c'_w} = K + 2K(k_b K - k_w) c_w \quad (4a)$$

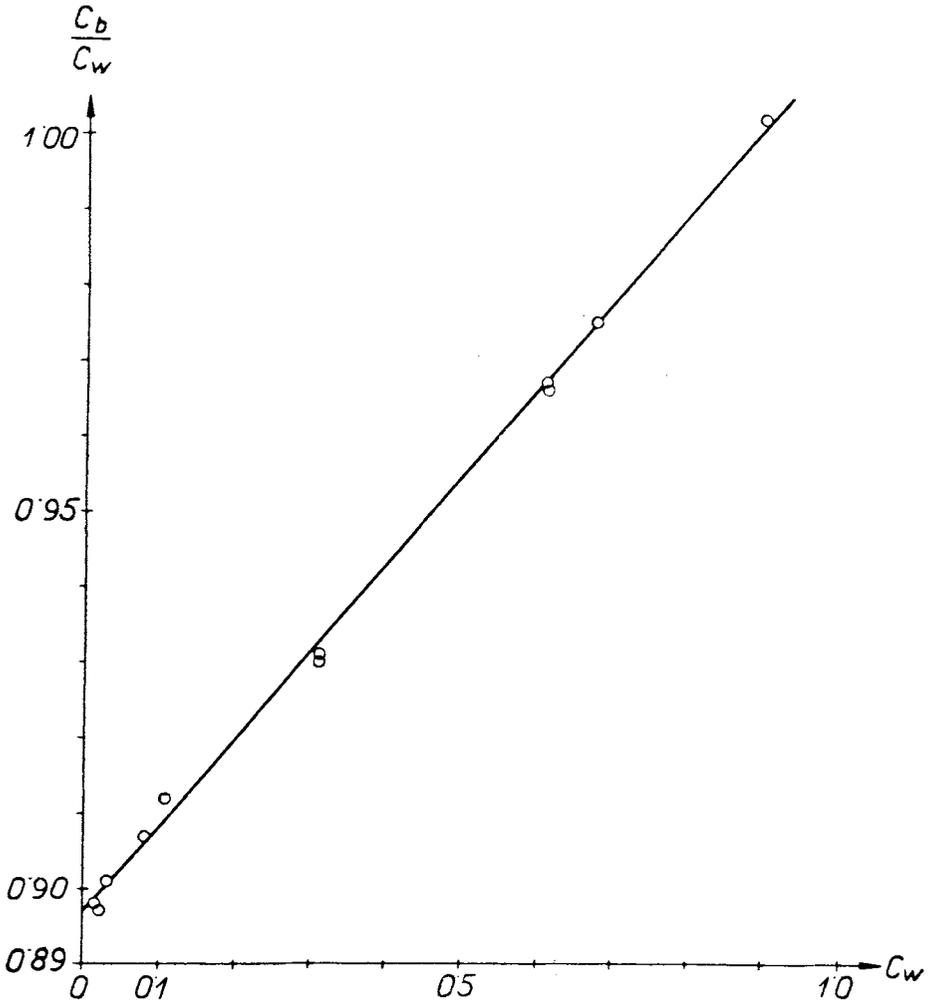


Fig. 1.

Verteilung von Azeton zwischen Wasser und Benzol.

Wir haben durch graphischen Ausgleich gefunden, daß sich für Azeton das Verhältnis  $\frac{c_b}{c_w}$  gut darstellen läßt durch:

$$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)_{\text{Azeton}} = 0.897 + 0.115 c_w. \quad (5)$$

Die Zahlen der 4. Spalte der Tabelle 1 geben die so berechneten Verteilungsverhältnisse an. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Für die Assoziationskonstante bezogen auf Volumskonzentrationen erhält man hieraus:  $k_b = 0.071_6$ . Die Differenz von 2—3% zwischen den hier angeführten und den früher von Herz und Fischer<sup>12</sup> und in der letzten Zeit von Herz und Stanner<sup>13</sup> bestimmten Verteilungsverhältnissen, die voneinander um einige Prozente differieren, liegt außerhalb unserer Versuchsfehler.

Zur Umrechnung der Volumskonzentration in Mol pro 1000 g Lösungsmittel (in Hinkunft mit  $m$  mit dem entsprechenden Index bezeichnet) haben wir die Dichte wässriger und benzolischer Azetonlösungen bestimmt. Wir erhielten für die Dichte von wassergesättigtem Benzol:  $d_4^{25} = 0.8727$  und  $d_4^{15} = 0.8831$  in guter Übereinstimmung mit dem in den „International Critical Tables“<sup>14</sup> für 20° C angeführten Wert  $d_4^{20} = 0.878$ . Für die Dichte wässriger Azetonlösungen bei 25° C erhielten wir  $d_{w4}^{25} = 0.997 (1 - 0.0067 c_w)$  in guter Übereinstimmung mit den Angaben in den „I. C. T.“<sup>15</sup>. Für die Dichten der benzolischen Lösung fanden wir:  $d_{b4}^{25} = 0.873 (1 - 0.005 c_b)$ . Das Verhältnis der Gewichtskonzentrationen läßt sich mit genügender Genauigkeit darstellen durch:

$$\left(\frac{m_b}{m_w}\right)_{\text{Azeton}} = 1.024 + 0.133 m_w. \quad (5')$$

Zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten benzolischer Azetonlösungen verwenden wir die Definitionsgleichung:  $m_b \gamma_b = K m_w \gamma_w$ , wobei  $\gamma$  den Aktivitätskoeffizienten bezogen auf Gewichtskonzentrationen (Mol/1000 g Lösungsmittel) bedeutet. Der Aktivitätskoeffizient wässriger Azetonlösungen bei 25° wurde aus Gefrierpunkten, spezifischen Wärmen und Verdünnungswärmen berechnet<sup>16</sup>. Er läßt sich gut darstellen durch:

$$\gamma_w = 1 - 0.065 m_w.$$

Um den Aktivitätskoeffizienten in benzolischer Lösung durch Identifikation unserer Gleichung (5') für das Verteilungsverhältnis mit der Definitionsgleichung bestimmen zu können, ist es notwendig, die Molarität in Wasser explizit durch die Molarität in Benzol auszudrücken. Dazu muß

<sup>12</sup> W. Herz und Fischer, Ber. D. ch. G. 28, 1905, S. 1138. <sup>13</sup> I. c. <sup>14</sup> I. C. T. I, S. 198. <sup>15</sup> I. C. T. III, S. 112. <sup>16</sup> Wir entnehmen die Zahlenwerte dieser Aktivitätskoeffizienten der Zusammenstellung im zweiten Ergänzungsband des „Landolt-Börnstein-Roth“. Für die Überlassung ihres Manuskriptes zur Einsichtnahme danken wir den Herren Otto Redlich u. Peter Rosenfeld, den Verfassern des betreffenden Kapitels, herzlichst. Für die Molarität des Azetons erhält man unter Verwendung unserer Dichtewerte  $m_w = c_w \cdot 1.003 / (1 - 0.066 c_w)$ . Verwendet man unsere Darstellung für den Aktivitätskoeffizienten, so ergibt sich mit sehr großer Annäherung  $m_w \gamma_w \sim c_w$ , d. h. daß die Theorie der verdünnten Lösungen, wenn man die Konzentration in Mol pro Litern ausdrückt, im betrachteten Konzentrationsbereich ( $c < 1$ ) mit großer Genauigkeit gilt.

man die quadratische Gleichung nach  $m_w$  auflösen. Will man unter der Wurzel in eine Potenzreihe entwickeln, so muß man die Entwicklung bis zu recht hohen Gliedern treiben. Wir haben der Einfachheit halber einen quadratischen Ansatz für die Darstellung von  $m_w$  als Funktion von  $m$  verwendet, der innerhalb des Versuchsbereiches die Experimentalergebnisse mit genügender prozentischer Genauigkeit wiedergibt und dementsprechend für den Aktivitätskoeffizienten in Benzol gefunden:

$$\gamma_b = 1 - 0.178 m_b + 0.027 m_b^2.$$

Für die Übergangswärme von Azeton aus unendlich verdünnter benzolischer in wässrige Lösung findet man aus den Versuchen bei 15.0° C und 25.0° C 28<sub>30</sub> cal./Mol.

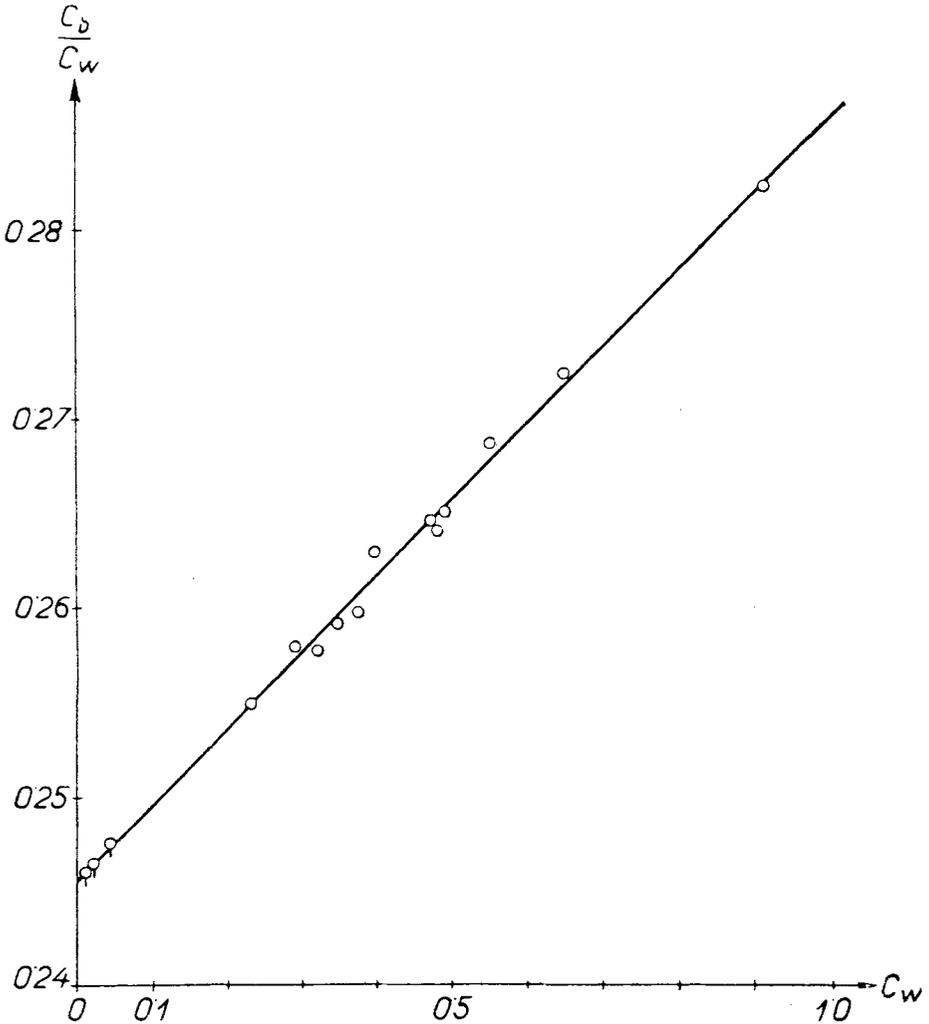


Fig. 2.

Verteilung von Blausäure zwischen Wasser und Benzol.

Das Verteilungsverhältnis der Blausäure zwischen Benzol und Wasser bei 15° C läßt sich innerhalb des gemessenen Konzentrationsbereiches mit hinreichender Genauigkeit wiedergeben durch:

$$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)_{\text{Blausäure}} = 0.2458 + 0.0397 c_w. \quad (6)$$

Die Ergebnisse sind in Spalte 4 der Tabelle 2 angeführt. Für die Assoziationskonstante der Blausäure in benzolischer Lösung erhält man wie früher  $k_b = 0.32$ .

Einige Dichtebestimmungen wässriger Blausäurelösungen bei 15° C haben gezeigt, daß die Dichte sich mit hinreichender Annäherung darstellen läßt durch:  $d_{w_4}^{15} = 0.999 (1 - 0.0036 c_w)$  in genügender Übereinstimmung mit den Dichtebestimmungen von Bredig und Shirado bei 18° C<sup>17</sup>. Für die Dichte benzolischer Blausäurelösungen bei 15° C haben wir gefunden:  $d_{b_4}^{15} = 0.883 (1 - 0.0059 c_b)$ .

Für das Verhältnis der Gewichtskonzentrationen erhalten wir wie früher:

$$\left(\frac{m_b}{m_w}\right)_{\text{Blausäure}} = 0.2779 + 0.0368 m_w. \quad (6')$$

Zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten von wässrigem Zyanwasserstoff verwenden wir die Dampfdruckmessungen von Bredig und Shirado bei 18° C (Verdünnungswärmen und spezifische Wärmen scheinen nicht gemessen zu sein. Die Konzentrationen der beiden verdünntesten Lösungen, deren Dampfdrucke wir verwenden, sind etwa doppelt und viermal so groß als die unserer konzentriertesten Lösung) und erhalten:  $\gamma_w = 1 - 0.040 m_w$ . Identifizieren wir wie früher unter Verwendung des oben angeführten Aktivitätskoeffizienten, so erhalten wir:

$$\gamma_b = 1 - 0.619 m_b + 0.42 m_b^2.$$

Das Dipolmoment der Blausäure<sup>18</sup>  $\mu_{\text{HCN}} = 2.59 \cdot 10^{-18}$  e. st. E. ist kleiner als das von Azeton<sup>19</sup>  $\mu_{\text{Az.}} = 2.71 \cdot 10^{-18}$  e. st. E. Die stärkere Assoziation von Blausäure ist bei Berücksichtigung der geometrischen Konfiguration (Molekülgröße, chemische Konstitution) verständlich.

5. Zur Auswertung der Aussalzversuche verwendeten wir eine graphische Darstellung der Verteilungsversuche ohne Salzzusatz. Stand nun bei einem bestimmten Aussalzversuch die wässrige Phase von einer gegebenen Konzentration ( $c_{w_s}$ ) im Gleichgewicht mit der benzolischen Phase von der Konzentration ( $c_b$ ), so wurde aus der graphischen Darstellung die Konzentration einer rein wässrigen Lösung ( $c_{w_0}$ ) entnommen, die mit der benzolischen Phase derselben Konzentration ( $c_b$ ) im Gleichgewicht steht. Das Verhältnis der Konzentrationen in rein wässriger und wässriger Salzlösung  $\frac{c_{w_0}}{c_{w_s}}$ , denen gleiche Konzentrationen in der benzolischen Phase entsprechen, gibt

<sup>17</sup> l. c. <sup>18</sup> O. Werner, Z. physikal. Chem. B 4, 1929, S. 380. <sup>19</sup> J. Krehma und J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 1927, S. 2408; H. A. Stuart, Ztschr. f. Physik 51, 1928, S. 496; K. H. Wolf, Z. physikal. Chem. B 2, 1929, S. 39.

in den verdünnten azetonischen Lösungen direkt den Aktivitätskoeffizienten der auszusalzenden Substanz in einer Salzlösung, bezogen auf eine rein wässrige Lösung derselben Volumskonzentration, an. In den konzentrierteren Lösungen ist strenge die Konzentrationsänderung der ausgesalzenden Substanz und die damit verbundene Verschiedenheit des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  zu berücksichtigen. Wegen der im allgemeinen recht kleinen Aussalzwirkungen an Blausäure gibt dort eine derartige Korrektur wenig aus<sup>20</sup>, in den konzentrierteren Azetonlösungen ist sie, wenn man, wie wir es zunächst getan haben, auf Volumskonzentrationen bezieht, zu vernachlässigen, weil die Gesetze der verdünnten Lösungen, bezogen auf Volumskonzentrationen, praktisch erfüllt sind. Die so gefundenen Aktivitätskoeffizienten stellen das unmittelbare Experimentalergebnis dar und sind in den Tabellen mit  $f_c$  (bzw.  $\frac{1}{f_c}$ ) bezeichnet.

Wir haben außerdem im Anschluß an die Tabellen von Randall und Failey das Verhältnis der Konzentrationen, ausgedrückt in Molen in gleichen Massen Wasser<sup>21</sup>, berechnet und in den Tabellen mit  $f_m$  bezeichnet angegeben<sup>22</sup>.

Die zunächst folgenden Tabellen 3 und 4 sind als Beispiele einer Messungsserie an je einer der beiden Substanzen bei einer Temperatur und einer mittleren Konzentration angeführt. Die Bezeichnungsweise am Kopf der Tabellen ist bis auf  $c_s$ , das die Volumskonzentration in Molen pro Liter für das Salz angibt, die schon im Text verwendete. In der Tabelle 4 ist an 5. Stelle auch noch der bei der betreffenden Konzentration gültige Wert des Verteilungsverhältnisses in salzfreier Lösung angegeben.

Tabelle 3.  
Kaliumchlorid — Azeton.  
15·00° C.

$c_s$	$c_w$	$c_b$	$\left(\frac{c_w}{c_b}\right)_s$	$\frac{1}{f_c}$
0·5	0·02181	0·01883	1·158	0·890
1·0	0·02068	0·02002	1·033	0·793

<sup>20</sup> Bei Anbringung der Korrekturen käme eine Unsicherheit dadurch hinein, daß wir den Aktivitätskoeffizienten aus Dampfdruckmessungen höherer Konzentration berechnet haben. <sup>21</sup> Wir verwendeten die Dichten der Salzlösungen des „Landoit-Börnstein-Roth-Scheel“. Die geringen Dichteänderungen durch Azeton- (Blausäure-) Zusatz haben wir im Zähler und Nenner vernachlässigt <sup>22</sup> In den konzentrierten Lösungen ist dieses Verhältnis bei starker Aussalzwirkung wegen des durch die verschiedene Konzentration bedingten Unterschieds in den Aktivitätskoeffizienten nicht genau gleich dem Aktivitätskoeffizienten, bezogen auf eine gleich konzentrierte (Mol pro Gewicht Wasser) wässrige Lösung. Die Umrechnung, die wir numerisch nicht ausgeführt haben, läßt sich angenähert leicht folgendermaßen führen: Die Aktivitäten beider Lösungen (mit Salzzusatz Index  $s$ , ohne Salzzusatz kein Index), die mit der benzolischen Lösung einer (der gleichen) Konzentration im Verteilungsgleichgewicht stehen, müssen einander gleich sein:

$$\gamma m = \gamma_s m_s f, \quad \gamma = 1 - \delta m, \quad f = \frac{m \gamma}{m_s \gamma_s} = f_m [1 + \delta \bar{m} (1 - f_m)]$$

$\bar{m}$  = mittlere (ungefähre) Gew.-Molarität, bei der der Versuch ausgeführt wurde.

(Zu Tabelle 3.)

$c_s$	$c_w$	$c_b$	$\left(\frac{c_w}{c_b}\right)_s$	$\frac{1}{f_c}$
1·5	0·01947	0·02119	0·919	0·705
2·0	0·01817	0·02227	0·816	0·626
2·0	0·01824	0·02232	0·817	0·627

Tabelle 4.

Kaliumchlorid — Blausäure.

15·00° C.

$c_s$	$c_w$	$c_b$	$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)_s$	$\frac{1}{f_c}$	$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)_o$
0·5	0·5177	0·1392	0·2690	0·993	0·2672
0·5	4777	1284	2687	989	2658
0·5	5838	1584	2713	995	2699
0·5	3200	0836	2611	992	2589
0·5	4970	1329	2674	996	2663
1·0	4368	1189	2721	971	2642
1·0	5136	1416	2756	971	2676
1·0	5007	1374	2743	974	2670
1·0	5531	1525	2760	975	2691
1·0	4867	1331	2735	974	2664
1·0	3175	0842	2653	976	2590
1·5	4349	1210	2782	951	2646
1·5	5085	1432	2816	951	2679
1·5	3407	1201	2789	947	2643
2·0	4285	1223	2853	928	2647
2·0	4743	1357	2860	932	2667
2·5	4264	1248	2928	905	2650
2·5	5498	1637	2978	908	2706

Die Tabellen 3 und 4 geben Aussalzversuche an Azeton in rund 0·02 molarer und an Blausäure in rund 0·5 molarer Lösung wieder. Man sieht, daß besonders bei der flüchtigen Blausäure diese mittlere Konzentration nicht streng eingehalten werden konnte. Hierauf ist auch kein Gewicht zu legen, da es sich gezeigt hat, daß wegen der geringen Abhängigkeit der Aussalzwirkung von der Konzentration der auszusalzenden Substanz die hier vorkommenden Konzentrationsschwankungen auf den Koeffizienten der Aussalzwirkung keinen Einfluß haben. Die Aussalzversuche bei im Verhältnis 1 : 30 variierten Azetonkonzentrationen werden noch angegeben, für Blausäure geht die Unabhängigkeit des Aussalzeffektes zumindest bei mäßiger Variation der Konzentration auch schon aus dem Vergleich einzelner Daten in Tabelle 4 hervor. Wir geben deshalb in den folgenden Tabellen der Kürze halber nur mehr die mittleren<sup>23</sup> Konzentrationen der verteilten Substanzen an. Am Kopfe jeder

<sup>23</sup> Genaue Angaben nach Art der Tab. 3 und 4; K. Schwarz, Dissertation, Wien, phil. Fak. 1923.

Tabelle führen wir an: Die aussalzende Substanz, die verteilte Substanz, deren mittlere Konzentration und die Versuchstemperatur. Die Bezeichnung an den Spaltenköpfen ist die im Text verwendete. Außer den im Hinblick auf Debyes Theorie angeführten Koeffizienten  $\frac{1}{f_c}$  bzw.  $f_m$  und  $b_c = \frac{1 - \frac{1}{f_c}}{c_s}$  bzw.  $b_m = \frac{1 - \frac{1}{f_m}}{c_s}$  geben wir auch noch  $\beta = \frac{\log f_m}{c_s}$  an. Die entsprechende Formel für den Aussalzeffekt  $\log f = \beta c_s$  wurde zur empirischen Darstellung öfters<sup>24</sup> verwendet und in der ersten Mitteilung Debyes über Aussalzwirkung abgeleitet. Sie stimmt für den Fall großer Ionenradien mit der später aufgestellten für kleine Salzkonzentration überein.

Tabelle 5.

## Kaliumchlorid.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m$	$100 \beta$
Azeton, $c_w = 0.02$ , $25^\circ \text{C}$ .					
0.125	0.976	1.023	19	18	7
0.25	0.944	1.053	22	20	9.3
0.5	0.890	1.109	22.0	19.7	9.0
0.75	0.840	1.167	21.4	19.1	8.9
1.0	0.792	1.227	20.8	18.6	8.9
1.5	0.705	1.357	19.7	17.5	8.8
2.0	0.625	1.503	18.8	16.7	8.85
2.5	0.557	1.655	17.7	15.8	8.74
Azeton, $c_w = 0.6$ , $25^\circ \text{C}$ .					
0.5	0.883	1.118	23.4	21.1	9.7
1.0	0.779	1.248	22.1	21.9	9.6
1.5	0.686	1.396	20.7	18.9	9.66
Azeton, $c_w = 0.02$ , $15^\circ \text{C}$ .					
0.5	0.890	1.109	22.0	19.7	9.0
1.0	0.793	1.225	20.7	18.6	8.8
1.5	0.705	1.358	19.7	17.5	8.86
2.0	0.627	1.503	18.6	16.7	8.85
Blausäure, $c_w = 0.5$ , $15^\circ \text{C}$ .					
0.5	0.993	0.995	1.4	-1.0	-0.2
1.0	0.973	1.000	2.7	0.0	0.0
1.5	0.950	1.007	3.3	0.5	0.2
2.0	0.930	1.013	3.5	0.7	2.8
2.5	0.907	1.025	3.7	1.0	4.3

<sup>24</sup> Setschenow, Mem. de l'Acad. imp. sc. St. Petersburg (7) 22, Nr. 6, 1875, Z. physikal. Chem. 4, 1889, S. 117; M. Randall und C. F. Failey, l. c.

Tabelle 6.

## Kaliumnitrat.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m$	$100 \beta$
Azeton, $c_w = 0.02$ , $15^\circ \text{C}$ .					
0.2	0.984	1.010	8.0	5.0	2.2
0.4	0.963	1.024	9.2	5.7	2.6
0.8	0.920	1.053	10.0	6.2	2.8
1.2	0.870	1.095	10.8	7.2	3.28
1.6	0.821	1.141	11.2	7.7	3.58
Azeton, $c_w = 0.05$ , $25^\circ \text{C}$ .					
0.05	0.997	—	—	—	—
0.1	0.995	—	—	—	—
0.2	0.986	1.008	7.0	4.0	1.7
0.4	0.962	1.025	9.5	6.0	2.7
0.8	0.918	1.056	10.2	6.7	3.0
1.2	0.869	1.097	10.9	7.4	3.35
1.6	0.823	1.139	11.1	7.6	3.58
Azeton, $c_w = 0.1$ , $25^\circ \text{C}$ .					
0.1	0.990	—	—	—	—
0.2	0.983	1.011	8.5	5.5	2.4
0.4	0.968	1.019	8.0	4.7	2.0
0.8	0.920	1.053	10.0	6.3	2.8
1.2	0.871	1.094	10.8	7.1	3.25
1.6	0.818	1.145	11.4	7.9	3.67
Azeton, $c_w = 0.02$ , $15^\circ \text{C}$ .					
0.4	0.961	1.024	10	6.0	2.3
0.8	0.912	1.063	11.0	7.4	3.3
1.2	0.864	1.102	11.3	7.7	3.49
1.6	0.812	1.151	11.7	8.2	3.82
Blausäure, $c_w = 0.5$ , $15^\circ \text{C}$ .					
0.4	1.026	0.958	-6.5	-10.9	-4.7
0.8	1.046	0.925	-5.8	-10.3	-4.2
1.2	1.057	0.900	-4.7	-9.2	-3.8
1.6	1.062	0.878	-3.9	-8.7	-3.5

Tabelle 7.

## Zäsiumnitrat.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m$	$100 \beta$
Azeton, $c_w = 0.1$ , $25^\circ \text{C}$ .					
0.1239	0.991	1.003	7.2	2.4	1.0
0.2463	0.980	1.008	8.1	3.2	1.4
0.4875	0.964	1.013	7.4	2.7	1.2
Azeton, $c_w = 0.1$ , $15^\circ \text{C}$ .					
0.5	0.960	1.016	8.0	3.1	1.4
Blausäure, $c_w = 0.5$ , $15^\circ \text{C}$ .					
0.4	1.037	0.944	-9.2	-15	-6.3
0.6	1.049	0.923	-8.1	-14	-5.8

Tabelle 8.  
Natriumnitrat.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	100 $b_c$	100 $b_m$	100 $\beta$
Blausäure, $c_w = 0.6$ , 15° C.					
0.4	1.004	0.986	—1	—3.5	—1.5
0.8	0.998	0.979	+0.2	—2.5	—1.2
1.2	0.989	0.977	+0.9	—2.1	—0.85
1.6	0.981	0.972	+1.2	—1.6	—0.77
2.0	0.966	0.975	+1.7	—1.2	—0.55

Tabelle 9.

## Lithiumnitrat.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	100 $b_c$	100 $b_m$	100 $\beta$
Azeton, $c_w = 0.02$ , 25° C.					
0.520	0.985	0.999	2.9	—0.2	—0.1
1.037	0.969	0.999	3.0	—0.1	—0.04
1.535	0.958	0.996	2.9	—0.3	—0.12
2.046	0.941	0.994	2.9	—0.3	—0.13

Blausäure,  $c_w = 0.5$ , 15° C.

0.507	0.981	1.004	3.8	0.8	0.3
0.974	0.961	1.011	4.0	1.1	0.48
1.461	0.938	1.019	4.2	1.3	0.56
1.948	0.916	1.029	4.3	1.5	0.63

Tabelle 10.

## Harnstoff.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	100 $b_c$	100 $b_m'^{25}$	100 $\beta'^{25}$
Azeton, $c_w = 0.02$ , 25° C.					
1.0	1.017	0.942	—1.7	—5.8	—2.5
2.0	1.031	0.886	—1.6	—5.9	—2.4
Blausäure, $c_w = 0.5$ , 15° C.					
1.0	1.005	0.954	—0.5	—4.6	—2.0
2.0	1.008	0.907	—0.4	—4.7	—1.9

Tabelle 11.

## Glyzerin.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	100 $b_c$	100 $b_m'^{25}$	100 $\beta'^{25}$
Azeton, $c_w = 0.02$ , 25° C.					
0.5570	0.939	1.024	10.9	4.1	1.8
1.114	0.876	1.052	11.7	4.1	1.81
1.670	0.822	1.073	10.6	3.6	1.61
2.204	0.781	1.081	10.0	2.9	1.30

$$^{25} b' = \frac{c_s}{m_s} b, \quad \beta' = \frac{c_s}{m_s} \beta, \quad m_s = \text{Mole Substanz (Harnstoff, Glyzerin) je 1000 g}$$

Wasser.

(Zu Tabelle 11.)

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	100 $b_c$	100 $b_m'^{25}$	100 $\beta'^{25}$
Blausäure, $c_w = 0.5$ , $15^\circ \text{C}$ .					
0.564	0.960	1.002	7.1	+0.4	+0.2
1.126	0.923	0.999	6.8	-0.1	-0.004
1.688	0.887	0.995	6.7	-0.3	-0.1
2.251	0.849	0.991	6.7	-0.3	-0.15

Aus den Tabellen kann man entnehmen, daß der Aussalzeffekt sehr abhängig ist von der Natur der auszusalzenden Substanz, wenig von deren Konzentration, wenig von der Temperatur. Der Aussalzeffekt ist abhängig von der Natur des Salzes und dessen Konzentration ungefähr proportional. Die logarithmische Beziehung dürfte mit für viele Zwecke hinreichender Genauigkeit bis zu höheren Konzentrationen anwendbar sein.

6. Die Deutung der Aussalzversuche könnte, da sie in verhältnismäßig konzentrierten Lösungen durchgeführt wurden, vollständig nur an Hand einer allgemeinen Theorie der Mischungen<sup>26</sup> geschehen, die alle chemischen und physikalischen<sup>27</sup> Wechselwirkungen sowohl der aufgelösten Moleküle untereinander, als auch mit den Molekülen des Lösungsmittels berücksichtigt. Durch den Experimentalbefund, daß die Aussalzwirkung ungefähr proportional der Konzentration des Zusatzsalzes ist, wird die Anwendung der Theorie der verdünnten Lösungen verboten. Ein chemischer Effekt, der eine Aussalzwirkung unmittelbar gibt, wäre die Bildung von Ionenhydraten bestimmter chemischer Zusammensetzung wegen des Entzuges des Lösungsmittels. Durch Bildung einer Verbindung zwischen Blausäure und den Ionen der zugesetzten Salze wäre die Umkehrung des Aussalzeffektes an der Blausäure qualitativ verständlich. Die Berechnung bestimmter Hydrationszahlen<sup>28</sup> aus Aussalzversuchen scheint uns aber unzulässig. Wir sind der Ansicht, daß diese Erscheinungen wohl in einzelnen Fällen besonders hervortreten können, daß aber die mehr physikalischen Wirkungen, von denen die Aussalzwirkung im Debye'schen Sinne einen maßgebenden Teil darstellt, berücksichtigt werden müssen.

Der Debye'schen Theorie der Aussalzwirkung liegt die Verteilung von Neutralmolekülen bestimmten Dipolmoments um ein Ion zugrunde. Es muß aus der Umgebung eines Ions unter

<sup>26</sup> W. Nernst, Z. physikal. Chem. 38, 1901, S. 484; H. Jahn, Z. physikal. Chem. 37, 1901, S. 490. <sup>27</sup> Theoretische Behandlung der Salzwirkung wegen des geänderten Binnendruckes (Elektrostriktion, Nernst und Drunde, Z. physikal. Chem. 15, 1894, S. 79) (H. v. Euler, Z. physikal. Chem. 31, 1899, S. 368) und des damit verschobenen, inneren Wassergleichgewichtes: G. Tammann, Z. anorg. Chem. 158, 1926, S. 25. Die Theorie der Elektrostriktion (s. a. T. J. Webbs, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1926, S. 2589) und die elektrostatische Theorie der Aussalzwirkung haben grundlegende Punkte gemeinsam. <sup>28</sup> Glasstone und Mitarbeiter, l. c.

sonst gleichen Umständen die Substanz niedrigerer Dielektrizitätskonstante zugunsten der höherer verdrängt werden. Im Falle hinreichend verdünnter Lösungen gilt für den Aktivitätskoeffizienten eines Nichtelektrolyten in einer Salzlösung nach dieser Theorie die Beziehung:

$$\frac{1}{f} = 1 - \frac{4\pi N}{1000} \Sigma c_J J_J \quad (7)$$

$$J_{J_1} = \int_{a_J}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{R^4}{r^4}}\right) r^2 dr \quad \text{wenn } D = D_0 (1 - \alpha c_w) \quad (8)$$

$$J_{J_2} = \int_{a_J}^{\infty} \left(1 - e + \frac{R^4}{r^4}\right) r^2 dr \quad \text{wenn } D = D_0 (1 + \alpha c_w) \quad (8a)$$

$$R^4 = \alpha \frac{z_J^2 \epsilon^2 10^3}{8 \pi N k T D} \quad \alpha > 0 \quad (9)$$

(Der Index  $J$  bezieht sich auf ein Ion [Wertigkeit  $z_J$ , Radius  $a_J$ ],  $D$  = Dielektrizitätskonstante,  $D$  der Lösung des Nichtelektrolyten,  $D_0$  des Wassers, die universellen Konstanten sind wie gewöhnlich bezeichnet.)

Bei der Ableitung werden die üblichen Vernachlässigungen der Theorie der verdünnten Lösungen gemacht, von Sättigungserscheinungen in der Nähe des Ions wird abgesehen. Für den Fall, daß die Dielektrizitätskonstante der Lösung des Nichtelektrolyten kleiner ist als die des Lösungsmittels (8), kann das Integral im Ausdruck des Aktivitätskoeffizienten dargestellt werden durch:

$$J_1' = R' \left[ 1 \cdot 21 - \frac{1}{3} \left( \frac{a}{R} \right)^3 \right] \quad (8')$$

$$J_1'' = \frac{R^4}{a} \left[ 1 - \frac{1}{2! \cdot 5} \left( \frac{R}{a} \right)^4 + \dots \right] \quad (8'')$$

Es gilt die erste Formel für  $R > a$ , die zweite für  $R < a$ . Für den Fall verschwindender Ionenradien ist die Aussalzwirkung endlich und von den individuellen Eigenschaften des Ions bis auf die Wertigkeit unabhängig. Das wird auch physikalisch gefordert, weil auch ein beliebig kleines Ion, dadurch daß es aufgelöste Substanz vollständig aus seiner unmittelbaren Umgebung verdrängt, im ganzen doch nur einen endlichen Effekt hervorbringen kann. Für den Fall der Umkehrung der Aussalzwirkung hätte ein Ion von verschwindendem Radius nach (8 a) eine beliebig große Einsalzwirkung. Wir sind der Ansicht, daß dieses Ergebnis der Theorie völlig sinngemäß und nicht durch Vernachlässigungen entstanden ist. Sieht man nämlich von den endlichen Dimensionen des Ions und der aufgelösten Substanz ab, so müßte an der Stelle des Ions<sup>29</sup> eine

<sup>29</sup> Rein formal wäre als untere Grenze bei der Integration der kleinste Abstand des Moleküls vom Ionenmittelpunkt, also etwa die Summe von Ionen- und Molekülradius, einzusetzen.

über alle Grenzen steigende Anreicherung der Substanz eintreten, weil ja die Feldstärke dort unendlich groß würde. Ist der Radius größer als  $R$ , so läßt sich auch in diesem Fall das Integral entwickeln.

$$J_2 = -\frac{R^4}{a} \left[ 1 + \frac{1}{2! \cdot 5} \left( \frac{R}{a} \right)^4 + \dots \right] \quad (8'a)$$

Für den umgekehrten Fall beschränken wir uns auf den Hinweis, daß die Einsalzwirkung mit sinkendem Ionenradius sehr stark steigen muß. Wir glauben aber nicht, daß dann der Radius des Ions allein maßgebend bleibt, denn für den Fall sehr starker Einsalzwirkung wird die geometrisch-elektrische Konfiguration von Ion und Molekül von Einfluß sein. Deshalb wird man zumindest für wässrige Lösungen mit der oben gegebenen Entwicklung sinngemäß das Auslangen finden<sup>30</sup>.

Die Debye'sche Darstellung gilt eigentlich nur für die Extrapolation auf sehr verdünnte Elektrolytlösungen, bei höherer Konzentration wird der Effekt geschwächt durch die gegenseitige Beeinflussung der Ionen<sup>31</sup>. An Stelle von (8') und (8'') gilt dann in erster Annäherung:

$$J_1'(x) = R^3 \left[ 1 \cdot 21 - \frac{1}{3} \left( \frac{a}{R} \right)^3 - \frac{3}{2} x R + \dots \right]$$

$$J_1''(x) = \frac{R^4}{a} \left[ 1 - \frac{3}{2} x a \right], \quad x^2 = \frac{4 \pi \varepsilon^2 N}{D k T 10^3} \Sigma c_J z_J^2,$$

wobei die erste Formel für kleine, die zweite für große Ionenradien gilt. Aus diesen Formeln ist zu ersehen, daß schon in verhältnismäßig verdünnten Lösungen eine deutliche Schwächung des elektrischen Feldes eintreten wird, und daß diese Schwächung für sich wieder abhängig ist von den individuellen Eigenschaften der Ionen, durch die sich auch die Aktivitätskoeffizienten gleichwertiger Ionen in nicht mehr hoch verdünnten Lösungen unterscheiden.

Wir haben die charakteristische Länge der Debye'schen Theorie der Aussalzwirkung für Azeton nach den Messungen wässriger Azetonlösungen von *Drude* berechnet. Für kleine Konzentrationen ist die Dielektrizitätskonstante gut darstellbar<sup>32</sup> durch:  $D = D_0 (1 - 0.036 c_w)$ . Danach ist die charakteri-

<sup>30</sup> Es ist dies ein Übergangsfall zwischen physikalischer Wechselwirkung und der Bildung einer chemischen Verbindung. Auf Fälle, bei denen formal ein Unterschied der beiden Betrachtungsweisen auftritt, hoffen wir nach Vermehrung des experimentellen Materials über Einsalzwirkung zurückzukommen. <sup>31</sup> Ph. Gröb, *Monatsh. Chem.* 53-54, 1929, S. 449, bzw. *Sitz. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 138, Suppl. 1929, S. 449.

<sup>32</sup> Wir verwendeten die auf die neuen Normalwerte umgerechneten Angaben in den I. C. T. Fehler durch anormale Dispersion dürften für die verdünnten Lösungen des uns interessierenden Bereiches belanglos sein.

stische Länge für Azeton gleich  $R_{Az.} = 2.03 \cdot 10^{-8}$  cm. Die Messungen der Dielektrizitätskonstante wässriger Blausäurelösungen lassen sich durch eine einfache Funktion nicht gut darstellen. Wir haben ziemlich willkürlich durch sämtliche Meßpunkte eine Gerade gelegt, die der Formel entspricht:  $D = D_0 (1 + 0.0039 c_w)$ ,  $R_{HCN} = 1.2 \cdot 10^{-8}$  cm. Die Messungen geben aber unzweifelhaft den Anstieg der Dielektrizitätskonstante mit der Blausäurekonzentration. Die oben angeführten Werte für  $R$  ergeben für den Grenzwert der Aussalzwirkung den Aktivitätskoeffizienten:  $\frac{1}{f} = 1 - 0.167 c_s$  bzw.  $\frac{1}{f} = 1 - \frac{0.26}{a} c_s$  für Azeton<sup>33</sup> und  $\frac{1}{f} = 1 + \frac{0.027}{a} c_s$  für Blausäure, wenn der Ionenradius in Angström-Einheiten angegeben wird. Man darf beim Vergleich der berechneten<sup>34</sup> und der gefundenen Aussalzkoeffizienten numerische Übereinstimmung aus den folgenden, zum Teil schon diskutierten Gründen nicht erwarten. Die Fehler, die durch Anwendung der Gesetze der verdünnten Lösungen gemacht werden, können, wie man aus dem Vergleich der Werte  $f_m$  und  $f_c$  sieht, beträchtlich sein. Der Einfluß der Ionenwolke bedingt schon in den verdünntesten Lösungen, bei denen der Aussalzeffekt mit einiger Sicherheit meßbar ist, Korrekturen von mehr als 20%. Die Annahme, daß die Salze bei den verhältnismäßig hohen Konzentrationen vollkommen dissoziiert sind, ist nicht sichergestellt. Die Größe des beim Azeton gemessenen Effektes stimmt aber bei Kaliumchlorid, Kaliumnitrat und Zäsiumnitrat mit der Theorie ungefähr überein. Die Messungen an Kaliumnitrat und Zäsiumnitrat für Azeton und Blausäure miteinander verglichen und verglichen mit Harnstoff als Nichtelektrolyten zeigen, daß die Forderungen der Debye'schen Theorie, insbesondere die nach Umkehrung des Aussalzeffektes — gemessen an den Aktivitätskoeffizienten  $f_m$  — erfüllt sind. Bei Kaliumchlorid zeigt sich die Umkehrung des Effektes nur bei ganz kleinen Konzentrationen. Doch spricht der große Unterschied zwischen der starken Aussalzwirkung am Azeton und der fast verschwindenden an der Blausäure durchaus für die Theorie Debye's. Dem Verhalten der erwähnten Nitrate entspricht auch Natriumnitrat<sup>34</sup>. Auch das Lithiumnitrat widerspricht unseres Erachtens der Debye'schen Theorie nicht. Der Aussalzeffekt von Lithiumnitrat ist im allgemeinen klein, wesentlich kleiner als der der übrigen Salze. Man muß also annehmen,

<sup>33</sup> Die Zahlen sind für 25° bei Azeton und 15° bei Blausäure gerechnet. Die theoretischen Koeffizienten  $\frac{1}{c_s} (1 - \frac{1}{f})$  wachsen um etwa 1%<sub>∞</sub> pro Grad C. <sup>34</sup> Wo bei man jedenfalls bestimmte (numerische), anderweitig genügend sichergestellte Annahmen über den Ionenradius machen müßte. <sup>35</sup> Wie aus dem Vergleich unserer Werte mit der Zusammenstellung von Randall und Failey geschlossen werden kann. Inzwischen begonnene Messungen bestätigen diese Vermutung.

daß der elektrostatische Effekt hier von anderen vielleicht mehr chemischen Effekten verdeckt wird. Man darf überhaupt die Umkehrung des Effektes nur bei den Salzen erwarten, die im allgemeinen Aussalzwirkung in der für die charakteristischen Salze typischen Größe zeigen. Die erwähnte geringe Temperaturabhängigkeit des Aussalzeffektes und die geringfügige Abhängigkeit von der Konzentration des Nicht-elektrolyten in den diesbezüglichen Versuchen an Azeton stehen in Übereinstimmung mit der elektrostatischen Theorie.

---