

Zur Kenntnis der Aussalzwirkung

(Zweite Mitteilung¹)

Von

Philipp Groß und Maria Iser

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1930)

Im folgenden berichten wir über einige weitere Versuche, die wir als Fortsetzung und zur Ergänzung früherer zur Untersuchung der Aussalzwirkung, insbesondere zur Prüfung der Gültigkeit der elektrostatischen² Theorie dieses Effekts, angestellt haben. Sie betrafen wieder die Verteilung von Azeton und Blausäure zwischen Benzol und wässrigen Salzlösungen verschiedener Konzentration. Die Eignung von Verteilungsversuchen für den vorliegenden Zweck und die Gründe zur Wahl der erwähnten Versuchsstoffe wurden in der früheren Mitteilung erörtert. Als aussalzende Substanzen wurden verwendet: Die Chloride des Natriums, Lithiums und Magnesiums, die Sulfate des Kaliums, Magnesiums und des Lanthans und Natriumnitrat. Die Untersuchung der Aussalzwirkung der genannten Alkalichloride und des Natriumnitrats erfolgten zur Ergänzung der früher an einwertigen Salzen erhaltenen Resultate, die der übrigen Salze zum Studium des Wertigkeitseinflusses. Ihre Auswahl wurde so getroffen, daß Komplikationen bei der Analyse (Thiosulfat oder Jodverbrauch, Niederschlagsbildung) oder durch Sekundäreffekte (Hydrolyse) usw., nicht zu erwarten waren.

Zu allen Lösungen wurde Leitfähigkeitswasser verwendet. Das zu Verteilungsversuchen von Azeton verwendete Benzol wurde wie früher beschrieben gereinigt. Im Prinzip ebenso reinigten wir das Benzol zu den Versuchen mit Blausäure, machten uns bei dessen Reinigung aber die bei einem diesbezüglichen Versuch gewonnene Erfahrung zunutze, daß Benzol weniger oft bis zum Verschwinden des Jodverbrauchs ausgefroren werden muß, wenn man es vorher einige Zeit mit alkalischer Permanganatlösung schüttelt. Blausäure und Azeton wurden wie früher beschrieben dargestellt bzw. gereinigt. Die Reindarstellung von Lithiumchlorid erfolgte aus dem reinsten Handelsprodukt durch wiederholte Umfällung mit Ammonkarbonat „z. A.“, es wurde im Salzsäurestrom zur Trockene eingedampft und schwach geglüht, die Konzentration der Lösungen wurde gravimetrisch bestimmt (Silberchlorid — Lithiumsulfat, die damit

¹ Wir beziehen uns im folgenden öfters auf eine frühere experimentelle Untersuchung über Aussalzwirkung an Azeton und Blausäure, Ph. Groß und K. Schwarz, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 237, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 179. ² P. Debye u. I. Mc Aulay, Physikal. Ztschr. 26, 1925, S. 23; P. Debye, Z. physikal. Chem. 130, 1927, S. 76.

verbundene Kontrolle der Reinheit fiel befriedigend aus). Natriumchlorid zur Analyse wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff gefällt, durch schwaches Glühen und im Vakuum über Kalilauge getrocknet und direkt eingewogen. Natriumnitrat „de Haën z. A. mit Garantieschein“ wurde bei ca. 120° getrocknet und direkt eingewogen, kristallisiertes Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat, beide „de Haën z. A. mit Garantieschein“, wurden direkt verwendet, die Konzentration der Lösungen gravimetrisch bestimmt (Silberchlorid bzw. Baryumsulfat). Das reinste im Handel erhältliche Lanthannitrat wurde zur Darstellung von reinem Lanthansulfat mit Ammonchlorid und Ammonoxalat wiederholt gefällt³, zum Oxyd geglüht und mit Schwefelsäure abgeraucht. Die Lösung reagierte neutral. Sie wurde durch Einwaage hergestellt und durch Analyse (Baryumsulfat) kontrolliert.

Der Azetongehalt der Lösungen wurde unter Einhaltung der in der früheren Mitteilung angegebenen Kautelen jodometrisch bestimmt. Die Bestimmung der Blausäure erfolgte nicht wie früher fällungsanalytisch, sondern ebenfalls jodometrisch⁴, u. zw. wurde die Blausäure in bikarbonat-karbonat-alkalischer Lösung (zirka 0.02 Mol pro l) mit 0.01 *n*-Jodlösung nach $CN' + J_2 = JCN + J'$ oxydiert. Den Umschlag bildete die in etwa 1 cm³ zugefügtem Benzol auftretende, gerade wahrnehmbare Violettfärbung. Wir haben uns in einer Reihe von diesbezüglichen Versuchen davon überzeugt, daß die nach der eben erwähnten Analysenmethode erhaltenen Werte mit fällungsanalytisch wie früher bestimmten innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen. Der Titer der verwendeten Jodlösung wurde gegen eine wie früher mit Kaliumjodat eingestellte Thiosulfatlösung gestellt und häufig kontrolliert.

Die Ausführung der Versuche selbst und die Probeentnahme der azetonhaltigen Lösungen erfolgte wie früher, die Probeentnahme aus den Versuchen an Blausäure wurde etwas geändert, der neuen Analysenmethode und dem Umstand entsprechend, daß die in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche an wesentlich verdünnteren Blausäurelösungen angestellt wurden. Aus der wässrigen Phase wurden je 5 cm³ entnommen und in 10 cm³ 1-*n*-Natronlauge einfließen gelassen, die doppelte äquivalente Menge Natriumbikarbonat zugefügt und nach Zusatz von Benzol titriert. Zur Analyse der benzolischen Phase wurden 20 cm³ mit einer Pipette mit Überlauf entnommen, dreimal mit je 5 cm³ 1-*n*-Natronlauge ausgeschüttelt und nach Zusatz der entsprechenden Menge Natriumbikarbonat titriert. Besondere Versuche hatten ergeben, daß das Benzol nach dem dritten Ausschütteln keine nachweisbaren Mengen von Blausäure mehr enthielt. Die Konzentration jeder Phase wurde immer zweimal bestimmt und in allen Reihen nur jene Versuche verwertet, bei denen beide Bestimmungen mindestens auf 0.3% übereinstimmten. Eine konstante Differenz zwischen der zuerst entnommenen Probe aus der benzolischen Phase haben wir bei den hier beschriebenen Versuchen mit Blausäure, bei denen größere Volumina verdünnter Lösung, als früher angewandt wurden, nicht bemerkt. Die Fehler⁵ dürften im Mittel etwa 0.3% betragen.

³ W. Muthmann und H. Rölzig, Ber. D. ch. G. 31, 1889, S. 1713. ⁴ E. Rupp Arch. Pharmazie 241, 1903, S. 328; 243, 1905, S. 466. I. M. Kolthoff, Maßanalyse II, Berlin 1923, S. 386. ⁵ Bei der Wiederholung in der Lanthansulfat-Blausäurereihe, bei der wegen der niedrigen Konzentration nur sehr kleine Effekte auftreten, erhielten wir auf etwa 1‰ übereinstimmende Resultate. Da wir aber die Reihen im allgemeinen nicht wiederholten, können einzelne Fehler, die das Mittel übersteigen, häufiger sein als in der früher beschriebenen Versuchsreihe.

Die Verteilungsverhältnisse bei den Versuchen ohne Salzzusatz stimmen mit den früher gefundenen innerhalb des gemeinsamen Konzentrationsbereiches befriedigend überein. Das Ergebnis der Verteilungsversuche an Blausäure bei niedrigen Konzentrationen haben wir in der früheren Mitteilung schon angegeben und Übereinstimmung festgestellt. Wir verzichten deshalb auf eine ausführliche Wiedergabe.

Die Auswertung der Aussalzversuche wurde wie früher vorgenommen. Es wurde der Quotient aus dem Verteilungsverhältnis ohne (t_0) und mit Salzzusatz (t_s) bei der gleichen Konzentration im Benzol $\frac{t_0}{t_s} = \frac{(c_w)_0}{(c_w)_s} = f_c$ gebildet⁶. Wir haben hieraus wie früher das Verhältnis der Konzentrationen, ausgedrückt in Molen in gleichen Mengen Wasser ($f_m = \frac{(m_w)_0}{(m_w)_s}$), berechnet. In den Tabellen geben wir außerdem noch die Koeffizienten b_c , b_m und β an, deren Bedeutung ist:

$$b_c = \frac{1 - \frac{1}{f_c}}{\mu}, \quad b_m = \frac{1 - \frac{1}{f_m}}{\mu}, \quad \beta = \frac{\log f_m}{\mu}$$

wobei $\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ (c_i = Ionenkonzentration in Mol/l, z_i = Ionenwertigkeit) die Ionenstärke bedeutet. Für ein-einwertige Salze wird die Ionenstärke mit den Salzkonzentrationen (c_s = Salzkonzentration) identisch. Wir geben in den Tabellen außerdem die mittlere Konzentration der verteilten Substanz (c = Mole pro l) und die Versuchstemperatur an.

Tabelle I.

Lithiumchlorid.

c_s	$\frac{1}{f_c}$	f_m	100 b_c	100 b_m	100 β
Azeton, $c = 0.02$, $t = 15^\circ \text{C}$.					
0.204	0.970	1.027	14	13	5.6
0.409	0.942	1.053	14	12	5.5
0.817	0.875	1.125	15	13	6.3
1.226	0.812	1.203	15.3	14	6.7
1.634	0.751	1.291	15.2	13.7	6.7 ₈

⁶ Die Werte f_c stellen das direkte Experimentalergebnis dar. Zur Berechnung von f_m verwendeten wir die Dichteangaben in den International Critical Tables III. Band, S. 54 ff. Die Dichten wässriger Lanthansulfatlösung haben wir bestimmt:

$$c = 0.0510 \quad d_4^{15} = 1.0210$$

$$c = 0.0255 \quad d_4^{15} = 1.0104$$

c_s	$\frac{1}{f_c}$	f_m	$100 b_c$	$100 b_m$	100β
Blausäure, $c = 0.02$, $t = 15^\circ \text{C}$.					
0.204	1.008	0.988	-4	-5.9	-2.5
0.407	1.012	0.980	-3.0	-4.9	-2.1
0.814	1.014	0.971	-1.7	-3.6	-1.6
1.221	1.011	0.966	-0.9	-2.8	-1.2
1.628	1.004	0.967	-0.2	-2.1	-0.9
2.035	0.998	0.964	+0.1	-1.8	-0.8

Tabelle II.

Natriumchlorid.

c_s	$\frac{1}{f_c}$	f_m	$100 b_c$	$100 b_m$	100β
Azeton, $c = 0.02$, $t = 15^\circ \text{C}$.					
0.096	0.976	1.005	25	23	10
0.197	0.954	1.044	23	22	9.9
0.4	0.904	1.098	24	22	10.3
0.8	0.810	1.216	24.2	22.2	10.6
1.2	0.711	1.370	23.9	22.5	11.4
1.6	0.619	1.567	23.8	22.6	12.2
2.0	0.528	1.823	23.6	22.6	13.0
Blausäure, $c = 0.02$, $t = 15^\circ \text{C}$.					
0.4	1.010	0.983	-3	-5	-2
0.8	1.021	0.965	-2.7	-4.7	-1.9
1.2	1.030	0.949	-2.5	-4.4	-1.9
1.6	1.040	0.933	-2.5	-4.5	-1.9
2.0	1.053	0.915	-2.6	-4.7	-1.8
Blausäure, $c = 0.1$, $t = 15^\circ \text{C}$.					
0.4	1.009	0.984	-2	-4	-1.8
0.8	1.020	0.965	-2.4	-4.5	-1.9
1.2	1.030	0.948	-2.5	-4.1	-1.7
1.6	1.040	0.931	-2.5	-4.0	-1.7
2.0	1.050	0.915	-2.5	-4.1	-1.7

Tabelle III.

Natriumnitrat.

c_s	$\frac{1}{f_c}$	f_m	$100 b_c$	$100 b_m$	100β
Azeton, $c = 0.02$, $t = 25^\circ \text{C}$.					
0.8	0.914	1.070	10.8	8.2	3.7
1.2	0.862	1.119	11.5	8.9	4.0
1.6	0.813	1.171	11.7	9.2	4.3
2.0	0.766	1.225	11.7	9.2	4.42
Blausäure, $c = 0.02$, $t = 15^\circ \text{C}$.					
0.4	1.003	0.987	-0.6	-3.5	-1.5
0.8	1.001	0.977	-0.1	-2.9	-1.3
1.2	0.993	0.972	+0.6	-2.4	-1.0
1.6	0.976	0.977	+1.5	-1.5	-0.6
2.0	0.947	0.993	+2.7	-0.35	-0.15

Tabelle IV.
Kaliumsulfat.

c_s	$\frac{1}{f_c}$	f_m	$100 b_c$	$100 b_m$	100β
Azeton, $c = 0.02$, $t = 15^\circ \text{C}$.					
0.0533	0.958	1.042	26	25	11
0.107	0.912	1.093	27	26.4	12.9
0.214	0.827	1.200	26.9	26.2	12.3
0.321	0.743	1.331	26.7	25.8	12.9
0.428	0.662	1.486	27.3	25.6	13.4
0.533	0.568	1.726	26.9	26.2	14.8
Azeton, $c = 0.5$, $t = 15^\circ \text{C}$.					
0.107	0.910	1.098	28	28	14.1
0.214	0.821	1.216	27.9	27.5	13.2
0.321	0.735	1.358	27.6	27.4	13.8
0.428	0.654	1.524	27.0	26.9	14.4
0.533	0.568	1.757	27.0	27.0	15.2
Blausäure, $c = 0.02$, $t = 15^\circ \text{C}$.					
0.107	1.016	0.981	-4.9	-5.9	-2.8
0.214	1.028	0.966	-4.3	-5.6	-2.4
0.321	1.038	0.952	-3.9	-5.2	-2.2
0.428	1.048	0.938	-3.7	-5.2	-2.2
0.533	1.054	0.929	-3.4	-4.75	-2.08

Tabelle V.

Magnesiumchlorid.

c_s	$\frac{1}{f_c}$	f_m	$100 b_c$	$100 b_m$	100β	$100 \beta'$
Aceton, $c = 0.02$, $t = 15^\circ$.						
0.135	0.952	1.047	11.7	11.1	4.9	3.4
0.270	0.909	1.094	11.2	10.5	4.8	3.2
0.405	0.861	1.152	11.4	10.8	5.0	3.5
0.542	0.816	1.212	11.3	10.7	5.2	3.54
0.667	0.771	1.281	11.4	10.9	5.35	3.74
Blausäure, $c = 0.02$, $t = 15^\circ \text{C}$.						
0.0694	0.998	1.003	1.4	1.3	0.6	-1.2
0.139	0.993	1.005	1.7	1.2	0.5	-1.1
0.278	0.982	1.012	2.1	1.5	0.6	-1.0
0.416	0.972	1.020	2.2	1.6	0.7	-0.95
0.555	0.963	1.028	2.3	1.7	0.75	-0.91

Tabelle VI.

Magnesiumsulfat.

c_s	$\frac{1}{f_c}$	f_m	$100 b_c$	$100 b_m$	100β	$100 \beta'$
Azeton, $c = 0.02$, $t = 15^\circ \text{C}$.						
0.102	0.930	1.074	17	17	7.7	6.3
0.204	0.865	1.155	16.7	16.6	7.8	6.5
0.305	0.803	1.244	16.2	16.0	7.8	6.5
0.479	0.693	1.438	16.0	15.9	8.25	7.05

c_s	$\frac{1}{f_c}$	f_m	$100 b_c$	$100 b_m$	100β	$100 \beta'$
Azeton, $c = 0.5$, $t = 15^\circ \text{C}$.						
0.102	0.936	1.069	16	16	7.2	5.9
0.204	0.873	1.149	15.5	16.1	7.5	6.2
0.305	0.807	1.246	15.8	16.3	7.8	6.6
0.406	0.743	1.356	15.8	16.2	8.1	6.9_2
0.479	0.678	1.489	16.7	16.2	8.5	7.7_3
Blausäure, $c = 0.02$, $t = 15^\circ \text{C}$.						
0.101	1.012	0.987	-3.1	-3.2	-1.4	-2.6
0.203	1.025	0.975	-3.1	-3.1	-1.4	-2.7
0.304	1.037	0.964	-3.0	-3.1	-1.3	-2.5
0.406	1.048	0.953	-3.0	-3.1	-1.3_0	-2.5
0.507	1.057	0.944	-2.8	-2.9	-1.2_3	-2.4_5

Tabelle VII.

Lanthansulfat.

c_s^7	$\frac{1}{f_c}$	f_m	$100 b_c$	$100 b_m$	100β
Azeton, $c = 0.02$, $t = 15^\circ \text{C}$.					
0.0096	0.982	1.017	12	12	5
0.0192	0.964	1.036	13	12	5.3
0.0287	0.947	1.053	12.3	11.6	5.2
0.0383	0.931	1.070	12.0	11.3	5.1
0.0479	0.914	1.087	11.9	11.2	5.1
Blausäure, $c = 0.02$, $t = 15^\circ \text{C}$.					
0.0102	1.005	0.993	-3	-3	-2
0.0204	1.010	0.984	-3.3	-3.6	-1.6
0.0306	1.015	0.978	-3.3	-3.6	-1.6
0.0408	1.019	0.971	-3.1	-3.4	-1.5
0.0510	1.025	0.967	-2.8	-3.3	-1.4

Das in den Tabellen enthaltene Material bestätigt die früheren Ergebnisse: Der Aussalzeffekt ist sehr abhängig von der Natur der auszusalzenden Substanz, wenig von deren Konzentration, er ist abhängig von der Natur des Salzes und dessen Konzentration im allgemeinen ungefähr proportional.

Bezüglich der Deutung der Aussalzversuche können wir uns im Hinblick auf die Erörterungen in der früheren Mitteilung kurz fassen. Doch sei hinsichtlich der Umkehrung des Aussalzeffektes, die fast alle Salze an Blausäure bewirken, noch bemerkt: Dieser Effekt ist im Prinzip (ohne daß man die elektrostatische Theorie heranzieht) durch Bildung einer neuen, in Benzol unlöslichen Verbindung eines Ions des Zusatzsalzes mit der Blausäure (etwa eines komplexen Ions) erklärlich. Bedeutet c_{100} die analytische Konzentration an Blausäure vor dem Salzzusatz, c_i' die Konzentration des komplexen Ions mit n Molekülen Blausäure, $(c_w)_s$ die analytische Konzentration nach Salzzusatz und c_b die Konzentration der Blausäure in Benzol, so muß gelten:

⁷ c_s ist bezogen auf $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$.

$$c_{w0} = K c_b, \quad (c_w)_s = n c_i' + K c_b$$

$$c_i' \varphi_i = k c_i K^n c_b^n \varphi_i$$

(φ_i = Aktivitätskoeffizient des Ions i , k = Konstante des Gleichgewichts zwischen komplexem und nicht komplexem Ion.) Bei geringer Komplexbildung kann man in erster Näherung die Konzentration der nichtkomplexen Ionen mit der analytischen Salzkonzentration identifizieren, weiters angenähert $\varphi_i = \varphi_i'$ setzen, und erhält: $\frac{1}{f_c} = \frac{(c_w)_s}{(c_w)_0} = 1 + nkK^{n-1} c_b^{n-1} c_i$.

Der „Einsalzeffekt“ wird also nur dann von der Konzentration der Blausäure unabhängig, wenn sich nur ein Molekül Blausäure mit einem Ion verbindet, was nicht sehr wahrscheinlich ist. Überdies ist gerade bei jenen Ionen, bei denen man eine Komplexverbindung noch am ehesten annehmen könnte (Mg⁺, Li⁺), die Umkehrung des Aussalzeffektes am wenigsten ausgeprägt, es ist weiter recht wenig wahrscheinlich, daß mit Ausnahme des Magnesiumchlorids und Lithiumnitrats, alle untersuchten Salze (oder ihre Ionen) Verbindungen mit der Blausäure geben.

Zum Vergleich der Ergebnisse mit der Debye'schen Theorie haben wir noch einige kurze theoretische Bemerkungen, die (früher nicht behandelten) mehrwertigen Ionen betreffend, nachzutragen. Die vierte Potenz der charakteristischen Länge der elektrostatischen Theorie der Aussalzwirkung (R^4) ist proportional dem Quadrat der Wertigkeit des Ions (z^2), das die Aussalzwirkung hervorbringt. Für den Fall, daß der Ionenradius größer ist als die charakteristische Länge ($R < a$), ist die Aussalzwirkung in erster Annäherung proportional R^4 , also proportional dem Wertigkeitsquadrat. Im anderen Fall ($R > a$) ist sie in erster Näherung proportional R^3 , also proportional der $3/2$ -Potenz der Wertigkeit. Es wird also für den Fall großer Aussalzwirkung ($a < R$) für Azeton $\frac{1}{f} = 1 - 0.167 c_s \frac{1}{2} \sum v_i z_i^{3/2}$ (v_i = Zahl der Ionen der Wertigkeit z_i , in die ein Salzmolekül zerfällt) und für den anderen Fall ($a > R$) $\frac{1}{f} = 1 - \frac{0.26}{a} c_s \frac{1}{2} \sum v_i z_i^2 = 1 - \frac{0.26}{a} \mu$ (μ = Ionenstärke, a = Ionenradius in Angströmeinheiten). Für Blausäure gilt unter Verwendung der früheren Rechnungsgrundlagen $\frac{1}{f} = 1 + \frac{0.027}{a} \mu$. Wir haben deshalb die Koeffizienten b_c , b_m und β unter Verwendung der Ionenstärken⁸

⁸ Es sei aber darauf hingewiesen, daß die Koeffizienten $\frac{1}{2} \sum v_i z_i^2$ und $\frac{1}{2} \sum v_i z_i^{3/2}$ sich bei mehrwertigen Ionen recht erheblich unterscheiden:

1-wertig:	$\frac{1}{2} \sum v_i z_i^2 = 1$	$\frac{1}{2} \sum v_i z_i^{3/2} = 1$
1-2 „	= 3	= 2.41
2-2 „	= 4	= 2.83
2-3 „	= 15	= 9.44

und nicht der Konzentrationen berechnet, was bei Vergleich des Effekts an Magnesiumsulfat und Lanthansulfat mit der Theorie zu beachten ist.

Bei den höherwertigen Salzen tritt ein merkbarer Effekt schon bei kleineren Konzentrationen, also in verdünnteren Lösungen auf, woraus man aber doch nicht schließen darf, daß die nach der Theorie errechneten Konstanten dort eine bessere Konstanz als in den konzentrierten Lösungen einwertiger Elektrolyte aufweisen müssen, weil die durch gegenseitige Beeinflussung der Ionen bedingte Korrektur⁹ mit steigender Wertigkeit ebenfalls stark anwächst.

Wir sind der Ansicht, daß durch die vorliegenden Versuche die elektrostatische Theorie der Aussalzwirkung bestätigt wird. Die auf Ionenstärken bezogene Aussalzwirkung an Azeton ist bei allen untersuchten Salzen ungefähr so groß, wie es nach der Theorie zu erwarten war. Mit Ausnahme von Magnesiumchlorid zeigen alle untersuchten Salze die erwartete Umkehrung des Effektes, ebenfalls ungefähr von der Größe, die theoretisch erwartet wurde. Es wurde schon in der früheren Mitteilung erwähnt, daß der Effekt übereinstimmend mit der Theorie nur wenig von der Konzentration der auszusalzenden Substanz abhängt¹⁰.

Die vielfach beobachtete Abnahme der molaren Einsalzwirkung mit steigender Salzkonzentration kann ohne weitere Zusatzannahme durch den wachsenden Einfluß der Ionenwolke erklärt werden. Wir wollen hier nicht weiter auf die in der früheren Mitteilung diskutierte andersartigen Effekte, die den elektrostatischen verwischen können, eingehen, nur zu den in Tabelle V wiedergegebenen Versuchen an Magnesiumchlorid noch bemerken: Der Effekt des Magnesiumchlorids an Azeton ist verhältnismäßig klein, kleiner als der der Alkali-chloride (auch des Lithiumchlorids), die Umkehrung bei Blausäure tritt nicht ein. Wäre die Aussalzwirkung durch Wasserentzug aus dem Lösungsmittel zu erklären, so hätte man gerade durch Magnesiumsalze einen stärkeren Effekt erwartet. Nimmt man an, daß in Lösung bei diesem Ion chemische Hydrate existieren, so muß der elektrostatische Teil der Aussalzwirkung wegen des großen Ionenradius klein sein. Wir haben die Koeffizienten β' unter der Annahme eines hydratisierten Ions $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]^{++}$ in Lösung¹¹ berechnet und in der siebenten Spalte der Tabellen V und VI angegeben. Man sieht, daß nach dieser Berechnungsart die Umkehrung des Effektes eintritt. Es stört

⁹ Ph. Grob, Monatsh. Chem. 53/54, 1929, S. 449, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 449. ¹⁰ Der geringe Unterschied bei höherer Konzentration zwischen den jetzt an 0.02 und dem früher an 0.6 molarer Blausäure erhaltenen Werten ist, da der Effekt sehr klein ist und in verhältnismäßig konzentrierter Lösung gemessen wurde, durchaus verständlich. Der allgemeine Gang ist bei beiden Versuchsreihen der gleiche. ¹¹ Die spezielle Annahme ist willkürlich, wir halten sie aber für plausibel.

in diesem Zusammenhang wegen des großen Radius nicht, daß die Wirkung recht klein ist.

Zusammenfassung ¹².

Die experimentelle Untersuchung des Aussalzeffektes der Nitrate des Lithiums, Natriums, Kaliums, Zäsiams und Magnesiums, der Chloride des Lithiums, Natriums, Kaliums und Magnesiums, der Sulfate des Kaliums, Magnesiums und des Lanthans auf Azeton und Blausäure hat die elektrostatische Theorie dieses Effektes im allgemeinen bestätigt. Die Aussalzwirkung erfährt mit wenigen Ausnahmen (Lithiumnitrat, Magnesiumchlorid) die nach der Theorie erwartete Umkehrung des Effektes an Blausäure, doch kann gezeigt werden, daß diese Ausnahmen der Theorie, die weitere Effekte nicht ausschließt, nicht widersprechen. Der Aussalzeffekt der einzelnen Salze ist von deren Natur abhängig; die auf gleiche Ionenstärken bezogenen Effekte sind in Übereinstimmung mit der Theorie von ungefähr der gleichen Größe. Der Aussalzeffekt ist wenig abhängig von der Temperatur und von der Konzentration der ausgesalzenen Substanz, er ist der Konzentration der Salze im allgemeinen ungefähr proportional, doch tritt die Umkehrung des Effektes an Blausäure mit steigender Konzentration des Salzes vielfach weniger hervor.

¹² Wir fassen die Ergebnisse beider Mitteilungen zusammen.