

Über die Theorie der Neutralsalzwirkung.

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON
JOHN Mc AULAY B.Sc., A.I.C., A.R.T.C.
AUS **GLASGOW**, SCOTLAND.

Referent: Herr Prof. Dr. P. Scherrer.
Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Baur.

No. 466.



ZÜRICH □ 1926.
Verlag und Druck Gebr. Leemann & Co. A.-G.
Stockerstr. 64.

in diesem Falle gleich 2 ist, so wird Gleichung (16)

$$\log \frac{\alpha_w}{\alpha_{ac}} = \frac{\varepsilon^2}{2,303 \cdot a \cdot kT} \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_0} \right) \quad (18)$$

Löslichkeitsmessungen von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in Aceton-Wasser-Mischungen bei 25 Grad sind von Herz und Knoch¹⁶⁾ gemacht worden. Die Dielektrizitäts-Konstanten von Aceton - Wasser - Mischungen wurden aus den Messungen von P. Drude¹⁷⁾ interpoliert. Die Konzentrationen wechseln zwischen 0,0004 und 0,02 Mol. pro Liter. Die Aktivitätskoeffizienten wurden nach der ersten Formel von Hückel¹⁸⁾ berechnet.

Tabelle XIII. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bei 25 Grad.

Gewichtsproz. Aceton	$a \cdot 10^{-8}$ cm
70 bis 60	1,56
70 bis 50	1,66
70 bis 40	1,63
60 bis 40	1,68
50 bis 40	1,55

Zusammenfassung.

Es wird in dieser Arbeit die Neutralsalzwirkung in drei Klassen behandelt:

a) Wo keine thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen verwendet werden können, wie in der katalytischen Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeiten.

b) Wo die Wirkung der neutralen Salze von thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen beherrscht ist und wo nur die Konzentration des Lösungsmittels eine Änderung erfährt.

c) Wo Gleichgewichtsbedingungen existieren, aber nur die Konzentration der gelösten Substanz eine Änderung erfährt.

¹⁶⁾ Herz und Knoch, Zeitschr. Anorg. Chemie 45, 268, 1905.

¹⁷⁾ P. Drude, Zeitschr. Physikal. Chemie 23, 288, 1897.

¹⁸⁾ Hückel, loc. cit.

In der ersten Klasse wurde gezeigt, daß:

1. Der Aktivitätskoeffizient des Nicht-Elektrolyten, für welchen im reinen Wasser der Wert eins angenommen wurde, unter dem Einfluß des Elektrolyten in der Lösung größer als eins wird.
2. Der Einfluß des Elektrolyten auf die Reaktionsgeschwindigkeiten vom Nicht-Elektrolyten wahrscheinlich mit Hilfe dieses Aktivitätskoeffizienten erklärt werden kann.

In der zweiten Klasse ist das anormale Verhalten beim Gefrierpunkt von Mischungen von Zucker und verschiedenen Salzen behandelt worden.

3. Durch eine Betrachtung der Differenz p zwischen dem osmotischen Drucke einer idealen Lösung, die dem Gesetze von Van't Hoff entspricht, und dem osmotischen Drucke einer wirklichen Lösung.
4. Indem man einen Ausdruck für das Verhältnis p/P^* , dieser Differenz p zum idealen osmotischen Druck P^* , findet, worin nur der Wert des mittleren Radius a der Ionen unbekannt ist.
5. Durch Einsetzen der Zahlen in diesen Ausdruck wurde der mittlere Radius der Ionen von verschiedenen Salzen in zuckerhaltigen Lösungen gefunden. Im Falle von KCl stimmt dieser so gefundene Wert gut überein mit dem Werte von Webb, welcher auf theoretische Weise erhalten wurde. In den Fällen von K_2SO_4 , $Mg(NO_3)_2$, $MgSO_4$ und $CuSO_4$ ist dieser Wert nur von der richtigen Größenordnung. Dabei wird bewiesen:
6. Daß die Theorie als Grenzgesetz für verschwindend kleine Konzentrationen von Zucker und Salzen betrachtet werden kann.

In der dritten Klasse ist die Änderung der Löslichkeiten von verschiedenen Salzen in Mischungen von Alkohol-Wasser und Aceton-Wasser als Lösungsmittel behandelt worden und es ist gezeigt, daß es möglich ist

7. Eine Beziehung zwischen der Löslichkeit eines Salzes in einem gemischten Lösungsmittel und der D. K. dieses letzteren festzusetzen.

8. Wenn die Löslichkeitskurve gegeben ist, die Dielektrizitäts-Konstanten des gemischten Lösungsmittels zu bestimmen und umgekehrt.
9. Wenn die Dielektrizitäts-Konstanten gegeben sind, die Löslichkeitskurve bis zu einer ersten Annäherung zu berechnen.

Ich möchte hier die Gelegenheit benützen, Herrn Prof. Debye für die Anregung und Unterstützung zu dieser Arbeit herzlichst zu danken. Mein Dank gebührt auch Herrn Prof. Treadwell für seine vielen und freundlichen Vorschläge.
