

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.

Leer - Vide - Empty

Das anormale Verhalten der Nicht-Elektrolyte in Lösungen, verursacht durch die Anwesenheit von starken Elektrolyten in der Lösung, ist seit vielen Jahrzehnten allgemein bekannt unter dem Namen Neutralsalzwirkung. Bis jetzt ist man aber nie zu einer richtigen theoretischen Erklärung gelangt. Vor etwa dreißig Jahren regte Arrhenius seine Mitarbeiter an, genug Material zu sammeln, um eine durchgehende Erforschung des Problems machen zu können. Eine allgemeine Theorie der Neutralsalzwirkung wurde aber nie erreicht und zwar scheint die Sache im Ganzen viel zu mannigfaltig und die Wirkung der starken Elektrolyte auf das Verhalten der Nicht-Elektrolyte viel zu kompliziert zu sein, um als ein einziges Problem behandelt werden zu können. Für unsere Zwecke jedoch kann man die Neutralsalzwirkung in zwei verschiedene Gruppen einteilen:

Erstens: Erscheinungen, die praktisch mit keinen Gleichgewichtszuständen vorkommen, wie z. B. Katalyse, Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeiten u. s. w.

Zweitens: Erscheinungen, die mit thermodynamischen Bedingungen verbunden sind.

Diese zweite Gruppe, welche weitaus die wichtigste und zugleich die Hauptaufgabe dieser Arbeit ist, kann man auch der Einfachheit der Betrachtung wegen wieder in zwei verschiedene Typen einteilen:

a) Erscheinungen, bei denen die Konzentration des Lösungsmittels sich ändert wie bei osmotischem Druck, Gefrierpunktniedrigung u. s. w.

b) Erscheinungen, bei denen die Konzentration der gelösten Substanz sich ändert, wie z. B. Löslichkeitsbeeinflussung, elektromotorische Kraft u. s. w.

Seit der Aufstellung der mehr modernen Theorien der Elektrolyte von Milner, Debye und Hückel, in welchen das Ver-

halten der Elektrolyte als Folge der von den Ionen ausgehenden Coulomb'schen Kräfte betrachtet wird, ist es möglich geworden, auf Grund dieser Prinzipien, mindestens bis zur ersten Annäherung das durch den Zusatz von neutralen Salzen verursachte anormale Verhalten zu erklären.

Debye¹⁾ leitet die Abweichungen vom klassischen Verhalten der Elektrolyte in Lösungen bei kleinen Konzentrationen ab durch die Betrachtung des Zusatzgliedes, welches man dem Ausdruck für die freie Energie einer idealen Lösung, der Ionenladungen halber, beifügen muß. Eine ideale Lösung kann betrachtet werden als eine solche, die dem Gesetze von Van't Hoff entspricht. Indem Debye ausgeht von einer stark verdünnten Lösung, die $N_1 \dots N_i \dots N_s$ Ionen von den Typen $1 \dots i \dots s$ und mit Ladungen $e_1 \dots e_i \dots e_s$ enthält, erzeugt er eine Lösung von bestimmter Konzentration. Man geht so vor:

Erstens: durch Entladung der Ionen bei unendlicher Verdünnung in einem Medium von der Dielektrizitäts-Konstante (D. K.) D_0 und hierauf durch Verschiebung eines nur für das Lösungsmittel durchlässigen Stempels wird die Konzentration auf den endgültigen Wert gebracht. Bei dieser neuen Konzentration werden die Ionen wieder geladen.

Zweitens: durch Verschiebung des Stempels ohne Entladung der Ionen wird die Konzentration auf den endgültigen Wert gebracht. Da der letzte Zustand bei beiden Durchführungen derselbe ist, so wird demzufolge die Arbeit, die dafür nötig ist, auch die gleiche sein. Im ersten Falle besteht diese Arbeit aus zwei Teilen: einem Teile $A^* = \int P^* dV$ für die Verschiebung des Stempels in einer idealen Lösung, wo P^* der osmotische Druck dieser idealen Lösung ist, gegen welchen der Stempel Arbeit leisten muß, bei der Verschiebung desselben, und aus einem zweiten Teile W , der für das Entfernen und Wiederherstellen der Ladungen gebraucht wird. Im zweiten Falle ist die Arbeit diejenige, welche nötig ist für die Verschiebung des Stempels in der wirklichen Lösung mit osmotischem Druck P . Diese Arbeit ist $A = \int P dV$. Dann ist $A = A^* + W$ und da bei unendlicher Verdünnung kein Unter-

¹⁾ Debye, Physikal. Zeitschr. 25, 97, 1924.

schied besteht zwischen der wirklichen und der idealen freien Energie der Lösung, so ist W der Zusatz zum klassischen Ausdruck für die freie Energie, welcher durch die Ionenladungen bedingt ist. Wenn jedes Ion als Kugel vom Radius a_i betrachtet wird, so ist die Arbeit, welche verbraucht wird, um das Ion aufzuladen, in einem Medium von der D. K. D gleich $\frac{e_i^2}{2 D a_i}$; also ist

$$W = - \sum_1^s N_i \frac{e_i^2}{2 D_0 a_i} + \sum_1^s N_i \frac{e_i^2}{2 D a_i} - \sum_1^s N_i \frac{e_i^2 \kappa}{3 D} \quad (1)$$

wo D_0 die D. K. des Wassers und D die D. K. der Lösung von bestimmter Konzentration ist. κ ist die reziproke Dicke der Ionenatmosphäre (Debye, loc. cit.) und definiert durch den Ansatz

$$\kappa^2 = \frac{4 \pi}{D k T} \cdot \sum n_j e_j^2$$

wo $n_1 \dots n_i \dots n_s$ die Anzahl Ionen pro cm^3 von den Typen $1 \dots i \dots s$ sind. Das dritte Glied entsteht durch die gegenseitigen Kräfte der Ionen. Bis zu einer ersten Annäherung kann man D als lineare Funktion von den Konzentrationen des Elektrolyten und des Nicht-Elektrolyten durch die Formel $D = D_0 (1 - \alpha n - \beta n')$ geben. Das negative Zeichen wird hier eingesetzt, weil in den meisten Fällen eine Verminderung der D. K. durch Zusatz von diesen beiden Substanzen stattfindet. Nun kann $\frac{1}{D}$ in Form seiner Entwicklung nach Potenzen von n und n' ersetzt werden. Indem wir uns hier nur mit der ersten Annäherung begnügen, können die höheren Potenzen vernachlässigt werden. Im dritten Glied ersetzen wir D durch D_0 , weil bei kleinen Konzentrationen κ sehr klein ist. Dann ist also

$$W = \alpha n \sum \frac{N_i e_i^2}{2 D_0 a_i} + \beta n' \sum \frac{N_i e_i^2}{2 D_0 a_i} - \sum N_i e_i^2 \frac{\kappa_0}{3 D_0} \quad (2)$$

wo

$$\kappa_0^2 = \frac{4 \pi}{D_0 k T} \sum n_i e_i^2$$

Katalytische Wirkung der neutralen Salze.

Wir wollen nun die verschiedenen Typen der Neutralsalzwirkung betrachten. Es ist nicht der Zweck dieser Arbeit, die erste Gruppe ausführlich zu behandeln. Da aber die katalytische Wirkung der neutralen Salze das ganze Problem der Neutralsalzwirkung verursacht hat, wird es auch von großem Interesse sein, einige Betrachtungen von Debye hier vorzubringen, die den Zweck haben, auch in diesem Falle, zu zeigen, in welcher Richtung die Lösung des Problems zu suchen ist.

Spohr²⁾ und Arrhenius³⁾ fanden, daß die Inversionsgeschwindigkeit von Zucker, welche bei kleinen Konzentrationen der Säure der H-Jonen-Konzentration derselben proportional ist, bei höheren Konzentrationen stärker zunimmt. Von Arrhenius wurde auch gezeigt, daß bei konstant gehaltener HNO₃-Konzentration, unter Zusatz von KNO₃ zur Lösung, die Inversionsgeschwindigkeit stark zunimmt.

Der Dissoziationstheorie von Arrhenius entsprechend, sollte aber das Gegenteil der Fall sein, da der Zusatz von gemeinsamen NO₃-Jonen die Konzentration der H-Jonen vermindern sollte. Die Anhäufung von solchen Fällen hat zu der Theorie der vollkommenen Dissoziation, mindestens wo die starken Elektrolyte in Frage kommen, geführt und dazu, daß man nicht mehr von einem Gleichgewicht zwischen undissoziiertem Salz und Ionen im Sinne der Arrhenius'schen Theorie reden kann. Bronsted⁴⁾ und Bjerrum⁵⁾ haben vorgeschlagen, daß die Inversionsgeschwindigkeit nicht proportional der Konzentration des Zuckers, sondern dessen „Aktivität“ oder „fiktiven“ Konzentration gesetzt werden sollte. Die Aktivität ist die wirkende Konzentration im Massenwirkungsgesetz. Sie ist das Produkt der molaren Konzentration mit einem Faktor f , dem sogenannten Aktivitätskoeffizienten. Debye und

²⁾ Spohr, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 194, 1888.

³⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 110, 1887 und 4, 240, 1889.

⁴⁾ Bronsted, Zeitschr. f. phys. Chem. 102, 169, 1922.

⁵⁾ Bjerrum, Zeitschr. f. phys. Chem. 108, 82, 1924.

Hückel⁶⁾ haben gezeigt, daß f_i für irgend ein Teilchen i der Lösung durch die folgende Beziehung gegeben ist

$$\ln f_i = \ln h_i + \sum_j N_j \frac{\partial \ln h_i}{\partial N_j}$$

wo h_i das Aktivitätspotential ist, definiert durch

$$\ln h_i = \frac{w_i}{k T}$$

W kann nun geschrieben werden in der Form $W = \sum N_i w_i$ und so folgt aus Gleichung (2)

$$\ln h_i = \alpha n \frac{e_i^2}{2 D_0 a_i k T} + \beta n' \frac{e_i^2}{2 D_0 a_i k T} - \frac{e_i^2 \kappa_0}{3 D_0 k T} \quad (3)$$

und damit auch für den Aktivitätskoeffizienten des Nicht-Elektrolyten

$$\ln f_i = \alpha \sum \frac{n_j e_j^2}{2 D_0 a_j k T} \quad (4)$$

Zerfällt nun jedes Molekül des Elektrolyten in $\nu_1 \dots \nu_i \dots \nu_s$ Ionen der Sorte $1 \dots i \dots s$ und mit Wertigkeiten $z_1 \dots z_i \dots z_s$, so ist $n_i = \nu_i n'$ und $e_i = z_i \varepsilon$, wobei ε die Elementarladung bedeutet, ersetzt man a_i durch den mittleren Radius a der Ionen und $\sum \nu_i$ durch ν , so wird der obige Ausdruck

$$\ln f = \alpha \nu n' \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \cdot \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 a k T} \quad (5)$$

Wenn nun die Konzentration γ Mol. pro Liter eingeführt wird, an Stelle der wirklichen Zahl der Moleküle n pro cm^3 , dann ist

$$n' = \frac{N}{1000} \gamma$$

wo N die Loschmidt'sche Zahl ist. Für eine reine Zuckerlösung ist dann D gegeben durch

$$D = D_0 (1 - A \gamma) \text{ und also ist } A = \frac{N}{1000} \cdot \alpha, \text{ es ergibt sich}$$

$$\ln f = A \nu \gamma' \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \cdot \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 a k T} \quad (6)$$

⁶⁾ Debye, Physikal. Zeitschr. 25, 97, 1924.

Setzt man die Werte $\varepsilon = 4,77 \cdot 10^{-10}$ E. S. E., $D_0 = 88,2$ bei Null Grad, k die Boltzmann'sche Konstante $= 1,37 \cdot 10^{-16}$ Erg. pro Grad, $a = 1,82 \cdot 10^{-8}$ cm vom folgenden genommen, und $T = 273$ Abs. ein, so wird für den gewöhnlichen Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten $\log. f = 0,130$ $\gamma' = 0,052$ für eine Lösung, die 0,4 Mol. KCl im Liter enthält, dabei ist $f = 1,13$. Dies bedeutet, daß bei einem Zusatz von 0,4 Mol. KCl im Liter die Aktivität des Zuckers um 13 Prozent erhöht wird. Arrhenius hat gefunden, daß tatsächlich 0,4 Mol. KCl pro Liter eine 15prozentige Vermehrung der Inversionsgeschwindigkeit des Zuckers verursacht.

Obgleich die obigen Betrachtungen ziemlich überschlägig sind, zeigen sie doch, daß die anormale katalytische Wirkung, welche die neutralen Salze auf den Nicht-Elektrolyten ausüben, wahrscheinlich mit Hilfe der Aktivitäten, der Behauptung Bronsted und Bjerrum entsprechend, erklärt werden kann.

Osmotischer Druck und Gefrierpunktserniedrigung.

Nun betrachten wir die zweite Gruppe der Neutralsalzwirkung, die mit thermodynamischen Gleichgewichtszuständen verknüpft ist und zwar speziell die Erscheinungen, bei denen die Konzentration des Lösungsmittels sich ändert, besonders den Fall von osmotischem Druck und damit verbunden den Fall von Gefrierpunktserniedrigung. Um den osmotischen Druck P der wirklichen Lösung zu finden, hat Debye gezeigt, daß das Glied $-\frac{\delta W}{\delta V}$ dem osmotischen Druck der idealen Lösung zugefügt werden muß. Dabei folgt aus Gleichung (2)

$$-\frac{\partial W}{\partial V} = \alpha n \sum \frac{n_i e_i^2}{2 D_0 a_i} + \beta n' \sum \frac{n_i e_i^2}{2 D_0 a_i} - \frac{\sum n_i e_i^2 \kappa_0}{6 D_0} \quad (7)$$

Der klassische Ausdruck für p^* ist nun

$$p^* = n k T + v n' k T \quad (8)$$

und so erhalten wir für den osmotischen Druck der wirklichen Lösung

$$P = nkT + \nu n' kT \left[1 - \frac{z_0 \varepsilon}{6 D_0 k T} \cdot \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} + \beta n' \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 k T} \cdot \frac{1}{\nu} \sum \frac{\nu_i z_i^2}{a_i} \right] \\ + \alpha n \nu n' \frac{\varepsilon^2}{2 D_0} \cdot \frac{1}{\nu} \cdot \sum \frac{\nu_i z_i^2}{a_i} \quad (9)$$

Wie diese Gleichung zeigt, besteht P aus drei Teilen: erstens P_N dem osmotischen Druck, welchen der Nicht-Elektrolyt haben würde, wenn er allein in der Lösung wäre, zweitens aus einem Teil P_E für den Elektrolyten, falls er auch allein in der Lösung wäre, und drittens aus einem Zusatzglied p ,

$$p = \alpha n \nu n' \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 a} \cdot \frac{\sum \nu_i z_i}{\nu}$$

wenn wir den mittleren Radius der Ionen einsetzen.

Vom obigen sieht man, daß

$$\frac{p}{P^*} = \frac{\alpha n \nu n'}{n + \nu n'} \cdot \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \cdot \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 a k T} \quad (10)$$

Also ist das Verhältnis p/P^* direkt proportional dem Faktor a , welcher die Änderung der D.K. des Wassers durch Zusatz von Nicht-Elektrolyt gibt, direkt proportional dem Quotienten des Produktes der Konzentrationen der beiden Bestandteile und deren Summe, direkt proportional dem Wertigkeitsfaktor $\frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu}$ und auch

direkt proportional dem Verhältnis der elektrischen Energie $\frac{\varepsilon^2}{2 D_0 a}$ des mittleren Ions zur thermischen Energie $k \cdot T$. Sei nun eine Lösung, die γ Mol. Nicht-Elektrolyt im Liter enthält, die eine Gefrierpunktserniedrigung von Δ_N Grad aufweist und hat man noch dazu eine Lösung mit γ' Mol. im Liter eines Elektrolyten, so beobachtet man wieder eine Gefrierpunktserniedrigung von Δ_E . Macht man nun eine dritte Lösung, die γ Mol. des Nicht-Elektrolyten und γ' Mol. des Elektrolyten im Liter enthält mit beobachteter Gefrierpunktserniedrigung Δ , so wird in diesem Falle, wo der Nicht-Elektrolyt eine Verminderung der D.K. von Wasser hervorruft, z. B. Zucker, $\Delta > \Delta_N + \Delta_E$. Im anderen Falle, wo eine

Erhöhung der D. K. durch Zusatz von Nicht-Elektrolyten zustande kommt, ist $\Delta < \Delta_N + \Delta_E$. Setzt man $\vartheta = \Delta - (\Delta_N + \Delta_E)$, wenn Δ^* die Gefrierpunktserniedrigung der Mischung ist, dem klassischen Van't Hoff'schen Gesetze entsprechend, so ist

$$\vartheta / \Delta^* = p / P^* = A \frac{\gamma \nu \gamma'}{\gamma + \nu \gamma'} \cdot \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \cdot \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 a k T} \quad (12)$$

oder

$$K = \frac{\vartheta / \Delta^*}{\gamma \nu \gamma' / \gamma + \nu \gamma'} = A \cdot \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \cdot \frac{3,45 \cdot 10^{-8}}{a} \quad (13)$$

Vergleich mit der Erfahrung über die Gefrierpunktserniedrigungen von Gemischen.

Um die obige Formel zu prüfen, wurden die Gefrierpunktserniedrigungen von Gemischen von Zucker und verschiedenen Salzen gemessen und zwar so, daß man für ein bestimmtes Salz die Konzentration des Zuckers konstant behielt, und die Konzentration des Salzes bei jeder Messung geändert wurde. Auf diese Weise erhielt man eine Kurve für das Verhältnis K von ϑ / Δ^* zu $\gamma \nu \gamma' / \gamma + \nu \gamma'$ und damit auch den Grenzwert von K bei $\gamma' = 0$ und bei einer bestimmten Zuckerkonzentration γ . Macht man eine gleiche Reihe von Versuchen mit einer anderen Zuckerkonzentration, so findet man einen anderen Grenzwert für K und durch Interpolation erreicht man den wirklichen Grenzwert von K für $\gamma = \gamma' = 0$. Wenn man in Gleichung (13), wo nur der Wert von a unbekannt ist, die Zahlenwerte einsetzt, sollte man, wenn die Theorie den Tatsachen entspricht, einen vernünftigen Radius finden. Mit dem ganz typisch starken Elektrolyten KCl ist obiges der Fall, aber mit den anderen Salzen entstehen weitere Erscheinungen in der Lösung, die den Effekt verbergen, wobei man nur die richtige Größenordnung für den Radius findet. Jedoch wird diese genügend sein, um zu zeigen, daß die Theorie den wirklichen Tatsachen entspricht.

Die Messungen, die von Rivett⁸⁾ gemacht worden sind, und die in der Arbeit von Debye und Mc. Aulay⁹⁾ benützt wurden, waren ganz rohe Versuche. Es hat sich später gezeigt, daß es fast unmöglich ist, übereinstimmende Resultate zu bekommen, ohne daß man die experimentellen Bedingungen streng innehält. Bei der Raoult'schen Methode kommen so viele Fehlerquellen vor, daß man, um genaue Messungen zu erhalten, ein Gleichgewicht zwischen Eis und Lösung herstellen muß und hierauf die Lösung analysiert, um deren Konzentration zu finden. Da in unserem Falle die Mischung genau so viel Salz und Zucker im Liter enthalten muß, wie die einzelnen Lösungen, ist diese analytische Methode unmöglich und es bleibt nichts anderes übrig als die Raoult'sche Methode durchzuführen, aber unter strenger Beachtung der Bedingungen. Es ist von Nernst gezeigt worden, daß der Hauptfehler dadurch entsteht, daß die Konvergenz-Temperatur zu tief ist und daß letztere von der Temperatur des Kältebades abhängt. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, wurde folgender Apparat benützt. Es wurde ein gewöhnliches Gefriergefäß genommen mit einem inneren Durchmesser von etwa 6 cm, das 250 cm³ der gefrierenden Lösung aufnimmt. Dabei spielt das ausgeschiedene Eis eine sehr kleine Rolle im Verhältnis zum übrigen Volumen der Lösung. Dieses Gefäß wurde dann in ein Kältebad gestellt. Als Kältemischung wurde eine konzentrierte Kochsalzlösung benützt, die kurz vor dem Versuche bis auf den ungefähr zu messenden Gefrierpunkt herabgekühlt wurde. Um die Temperatur der Kältelösung zu kontrollieren, wurde nun dieses letztere in ein größeres Gefäß gestellt, das teilweise mit Äther gefüllt war. Durch Absaugen des Dampfes mit der Wasserpumpe ist es gelungen, die Temperatur der Kältelösung konstant und etwa 0,3 Grad unter der Gefriertemperatur der untersuchten Lösung zu halten. Die ganze Apparatur wurde in einen Holzkasten mit Wolle verpackt. Der Deckel hatte nur ein paar Löcher für die zwei Thermometer und die zwei Rührer. Das Thermometer für die Gefrierpunktmessungen war ein gewöhnliches von 0 bis

⁸⁾ Rivett, Meddelanden fran K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut Bd. 2, Nr. 9.

⁹⁾ Debye u. Mc. Aulay, Physikal. Zeitschr. 26, 22, 1925.

— 5 Grad Celsius in hundertstel Grad geteilt. Es wurde von der Firma Siebert & Kühn, Cassel, speziell für diesen Zweck hergestellt. Für die Kältelösung wurde ein Messingrührer benutzt und für die untersuchten Lösungen ein Rührer, dessen Unterteil aus Glas bestand und der mit zwei Propellern versehen war, von denen der eine fast an der Oberfläche der Lösung war. Dieser hatte den Zweck, das Eis durch die Lösung hinunterzubringen und eine gute Mischung von Eis und Lösung zu erreichen. Beide Propeller wurden durch einen Motor angetrieben, der Rührer für die Kältelösung dreimal schneller als der andere. Um einen Versuch zu machen, wurde zuerst die zu untersuchende Lösung in einer Kältemischung von Eis und Salz bis unter deren Gefrierpunkt abgekühlt und durch starkes Schütteln bildeten sich dann sehr feine federähnliche Eiskristalle. Diese wurden hierauf geschmolzen, bis nur einige kleine Kristalle übrigblieben, die Lösung in das Gefriergefäß gegossen und darauf der Gefrierpunkt gemessen. Das Gefriergefäß wurde mit der Lösung herausgenommen und noch mehr von den Eiskriställchen geschmolzen. Es wurde dann zurückgestellt und wieder eine Beobachtung gemacht. Auf diese Weise erhielt man einen konstanten Wert für die Gefrierpunktserniedrigung jeder Lösung. Bei jeder Messung wurden die Beobachtungen mit frischen Lösungen, die dieselbe Konzentration enthielten, wiederholt. Wenn die Beobachtungen während verschiedenen Tagen gemacht wurden, erhielt man oft, trotz aller Vorsicht, eine Differenz von etwa 0,005 und auch sogar 0,01 Grad bei den stärkeren Lösungen zwischen den Beobachtungen für Lösungen gleicher Konzentration.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen gegeben.

Die Figuren zeigen die Änderung von K als Funktion der Salzkonzentration.

Tabelle I. KCl und Zucker $\nu = 2$

γ Zucker	γ' Salz	$\frac{\gamma \nu \gamma'}{\gamma + \nu \gamma'}$	ϑ	A^*	ϑ/A^*	K
0,25	0,2	0,1538	0,040	1,209	0,03309	0,2151
0,25	0,3	0,1765	0,058	1,581	0,03667	0,2078
0,25	0,4	0,1904	0,071	1,953	0,03637	0,1909
0,25	0,5	0,2000	0,083	2,325	0,03571	0,1785
0,25	0,6	0,2068	0,093	2,697	0,03448	0,1666
0,50	0,2	0,2222	0,100	1,674	0,05974	0,2688
0,50	0,3	0,2727	0,130	2,043	0,06353	0,2330
0,50	0,4	0,3077	0,149	2,418	0,06163	0,2003
0,50	0,5	0,3334	0,159	2,790	0,05699	0,1710

Tabelle II. K_2SO_4 und Zucker $\nu = 3$

γ	γ'	$\frac{\gamma \nu \gamma'}{\gamma + \nu \gamma'}$	ϑ	A^*	ϑ/A^*	K
0,30	0,125	0,1666	0,034	1,256	0,02708	0,1625
0,30	0,20	0,2000	0,042	1,674	0,02509	0,1254
0,30	0,25	0,2143	0,046	1,953	0,02356	0,1100
0,30	0,30	0,2250	0,052	2,232	0,02330	0,1035

Tabelle III. $Mg(NO_3)_2$ und Zucker $\nu = 3$

γ	γ'	$\frac{\gamma \nu \gamma'}{\gamma + \nu \gamma'}$	ϑ	A^*	ϑ/A^*	K
0,25	0,15	0,1607	0,023	1,302	0,01766	0,1100
0,25	0,20	0,1765	0,034	1,581	0,02150	0,1218
0,25	0,25	0,1875	0,055	1,860	0,02957	0,1578
0,25	0,35	0,2019	0,097	2,418	0,04013	0,1987

Tabelle IV. $MgSO_4$ und Zucker $\nu = 2$

γ	γ'	$\frac{\gamma \nu \gamma'}{\gamma + \nu \gamma'}$	ϑ	A^*	ϑ/A^*	K
0,50	0,05	0,08333	0,024	1,116	0,02060	0,2581
0,50	0,10	0,1429	0,045	1,302	0,03456	0,2419
0,50	0,15	0,1875	0,066	1,488	0,04435	0,2365
0,50	0,20	0,2222	0,089	1,674	0,05318	0,2393
0,50	0,25	0,2500	0,126	1,860	0,06775	0,2710

Tabelle V. $CuSO_4$ und Zucker $\nu = 2$

γ	γ'	$\frac{\gamma \nu \gamma'}{\gamma + \nu \gamma'}$	ϑ	A^*	ϑ/A^*	K
0,50	0,10	0,1429	0,032	1,302	0,02458	0,1720
0,50	0,15	0,1875	0,054	1,488	0,03428	0,1828
0,50	0,25	0,2500	0,096	1,860	0,05162	0,2065
0,50	0,40	0,3077	0,195	2,418	0,08065	0,2620
0,50	0,50	0,3333	0,277	2,790	0,09928	0,2979

Tabelle VI.

Salz	γ Zucker	K-Grenze	$\frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu}$	$a \cdot 10^{-8}$
KCl	0 Interpoliert	0,15	1	1,82
KCl	0,25	0,24	1	1,14
KCl	0,50	0,33	1	0,83
K ₂ SO ₄	0,30	0,30	2	1,82
Mg(NO ₃) ₂	0,25	0,10	2	5,45
MgSO ₄	0,50	0,30	4	3,63
CuSO ₄	0,50	0,155	4	7,03

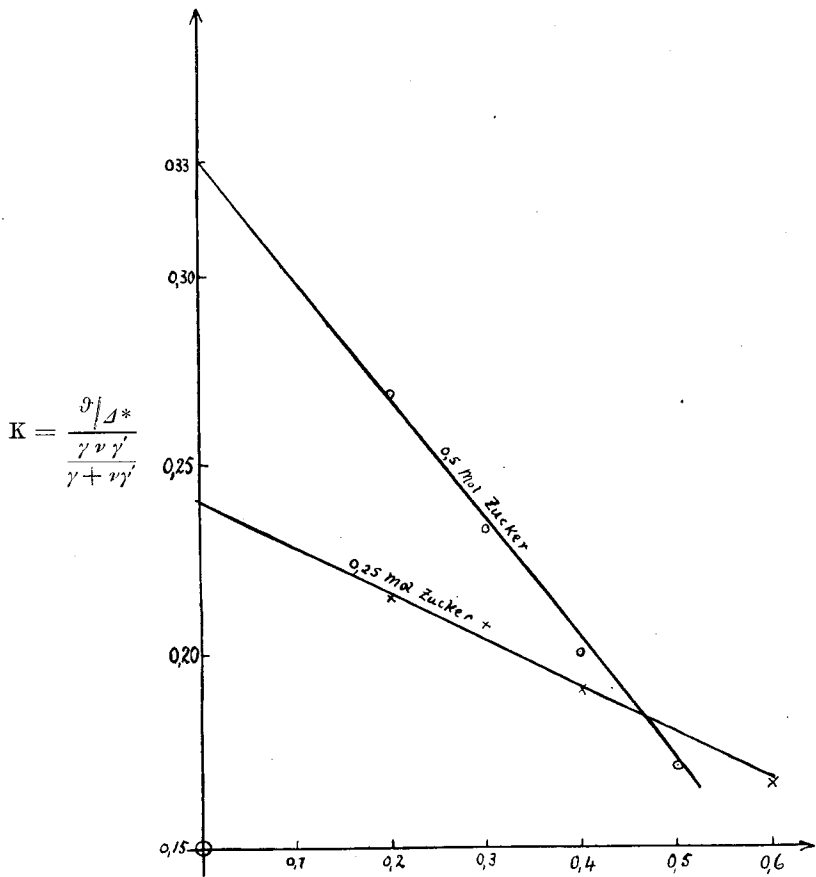


Fig. 1. γ' -Konzentration KCl.

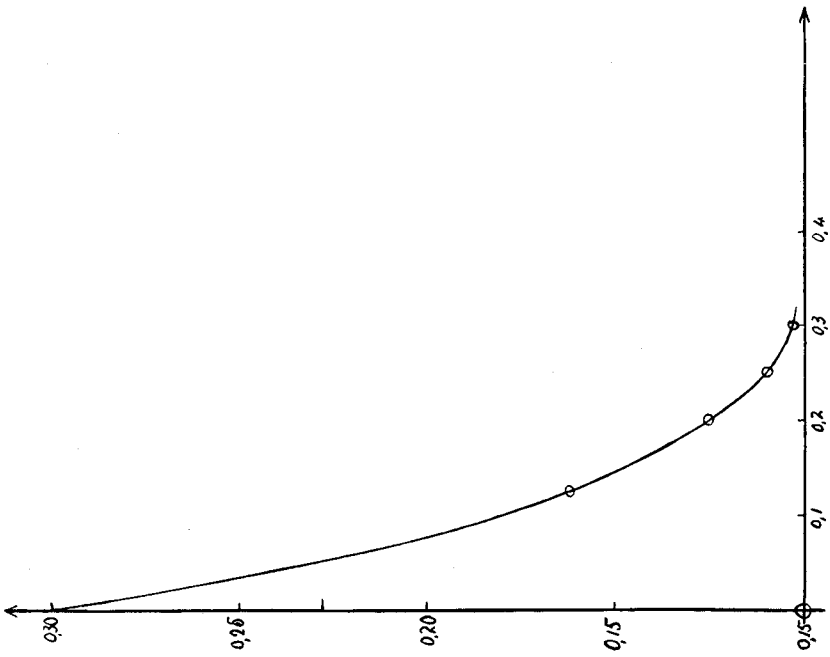


Fig. 2. γ -Konzentration K_2SO_4 .

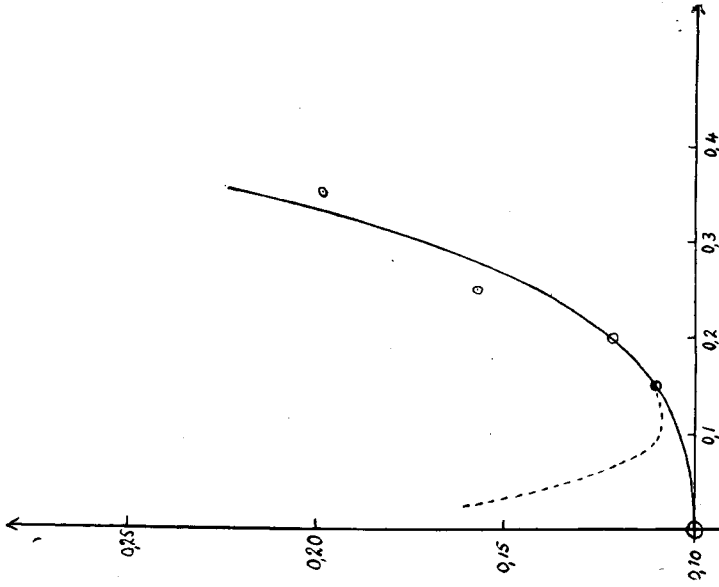


Fig. 3. γ -Konzentration $Mg(NO_3)_2$.

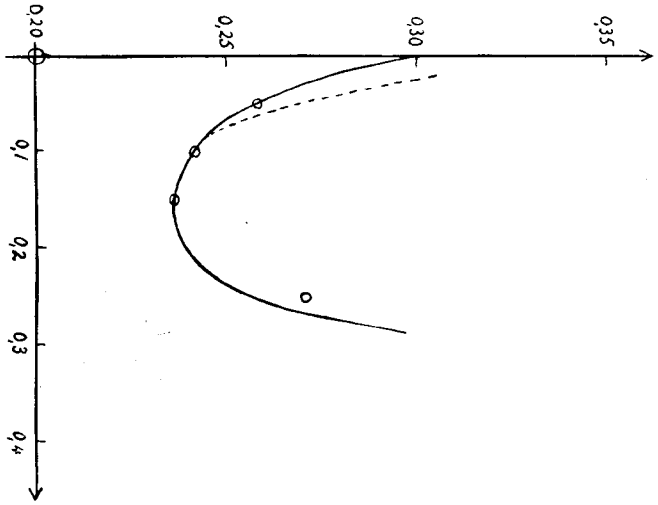


Fig. 4. γ' -Konzentration $MgSO_4$.

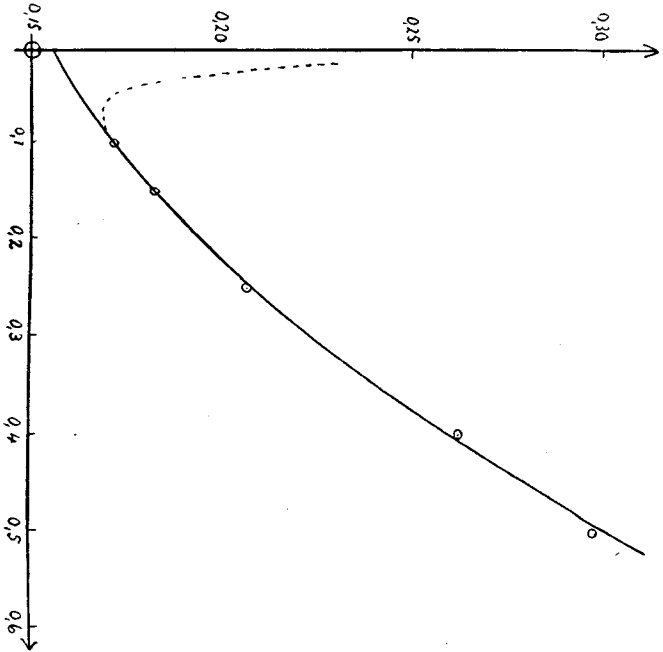


Fig. 5. γ' -Konzentration $CuSO_4$.

Die Grenzwerte für die Verhältnisse K von

$$\vartheta/\Delta^* \text{ zu } \frac{\gamma v \gamma'}{\gamma + v \gamma'}$$

für $\gamma' = 0$ sind in Tabelle VI gegeben, ebenso die entsprechenden Werte vom mittleren Radius $a \cdot 10^{-8}$ cm der Ionen. Im Falle von KCl wird angenommen, daß dieser Grenzwert linear mit der Zuckerkonzentration abnimmt, was wahrscheinlich nicht ganz wahr ist. Durch Interpolation erreicht man den Wert von K in der Grenze für $\gamma' = \gamma = 0$. Der gefundene Wert 1,82 stimmt ziemlich gut überein mit der bald erscheinenden Arbeit von Webb in diesem Institut, wo er auf theoretische Weise die Werte 1,87 für das K-Ion und 2,23 für das Cl-Ion bekommt. Da

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_K} + \frac{1}{a_{Cl}}$$

ergibt sich ein Mittelwert von 2,03.

Bei K_2SO_4 scheint auch bei verhältnismäßig kleiner Konzentration ein Gleichgewicht zwischen K-, KSO_4 - und SO_4 -Ionen zu bestehen. Es kann das KSO_4 -Ion nur bei verschwindend kleiner Konzentration als vollkommen dissoziiert betrachtet werden. Deswegen nimmt mit zunehmender γ' der Wert von K stark zu und ist gar nicht konstant. Von der Figur aber kann man einen Grenzwert für $\gamma' = 0$ ganz gut erreichen. Wenn man erinnert, daß, wie im Falle von KCl, der Grenzwert K mit abnehmender Zuckerkonzentration abnimmt, ist es leicht, zu sehen, daß man bei $\gamma = \gamma' = 0$ einen noch viel besseren Wert für den Radius finden würde.

$CuSO_4$, $Mg(NO_3)_2$ und $MgSO_4$ wurden auch untersucht, sie können aber kaum als starke Elektrolyte betrachtet werden. Im Gegensatz zu den starken Elektrolyten nimmt K mit zunehmender Salzkonzentration auch zu, wahrscheinlich wegen Hydrolyse. Bei sehr kleinen Konzentrationen jedoch ist zu erwarten, daß diese Salze auch vollkommen dissoziiert werden und daß die Werte von K mit abnehmender Konzentration der Salze wieder rasch zunehmen würden, wie die punktierten Linien in den Figuren andeuten sollen.

Im Falle von MgSO_4 , wo der Effekt wegen dem großen Valenzfaktor verhältnismäßig groß ist, ist es gelungen, den Wendepunkt der Kurve zu erreichen und dabei einen viel vernünftigeren Grenzwert für a zu bekommen. Es wird jedoch bei solchen kleinen Konzentrationen unmöglich, ϑ mit Genauigkeit zu messen und außer KCl können die gegebenen Werte für $a \cdot 10^{-8}$ nur als von der richtigen Größenordnung betrachtet werden. Die obigen Überlegungen zeigen jedoch, daß diese Theorie im wesentlichen dem Grenzfalle für Gefrierpunktserniedrigung und solchen verwandten Erscheinungen entspricht.

Beeinflussung der Löslichkeit des Elektrolyten durch Zusatz von Nicht-Elektrolyt.

Nun kommen wir zum letzten Typus der Neutralsalzwirkung, worin die Konzentration der gelösten Substanz sich ändert. Es ist klar, daß dieser Teil des Problems von zwei verschiedenen Standpunkten aus behandelt werden kann, entweder durch eine Betrachtung der Wirkung von Elektrolyt und Nicht-Elektrolyt aufeinander, wie sie im Verhalten des Elektrolyten selber oder im Verhalten des Nicht-Elektrolyten zum Vorschein kommt. Es sei ein fester Nicht-Elektrolyt im Gleichgewicht mit seiner wässrigen Lösung. Nun wird ein Elektrolyt zu dieser Lösung hinzugefügt. Wie früher gezeigt wurde, wird der Aktivitätskoeffizient des Nicht-Elektrolyten größer als der für eine reine Wasserlösung angenommene Wert eins. Das Gleichgewicht besteht nur dann, wenn die Aktivität $f \cdot c$ oder fiktive Konzentration einen bestimmten Wert hat, dabei wird eine Vermehrung des Aktivitätskoeffizienten f eine entsprechende Verminderung der wirklichen molaren Konzentration c bedeuten und der bekannte „Aussalz-Effekt“ des Nicht-Elektrolyten eintreten. In dem Falle, wo der Zusatz von Nicht-Elektrolyt eine Erhöhung der D. K. des Wassers verursacht, wird natürlicherweise der Aktivitätskoeffizient f abnehmen, und darauf die Löslichkeit des Nicht-Elektrolyten zunehmen.

Von dem Standpunkte der Wirkung auf das Verhalten des Elektrolyten, der hier ausführlicher behandelt wird, können wir das Problem qualitativ, wie folgt, betrachten. Wenn ein fester Elektrolyt sich im Gleichgewicht mit seiner wässerigen Lösung befindet und ein Nicht-Elektrolyt der Lösung hinzugefügt wird, dann wird, infolge der Änderung der D. K. des Lösungsmittels durch Zusatz von Nicht-Elektrolyt, auch das Gleichgewicht zwischen Salz und Lösung beeinflußt. In dem Falle, da der Nicht-Elektrolyt eine Verminderung der D. K. des Wassers zustande bringt, wird die wirksame Konzentration des Nicht-Elektrolyten in der Lösung größer als die wirkliche werden. Da die Löslichkeit des Salzes im Nicht-Elektrolyt gewöhnlich viel kleiner ist als im Wasser, wird beim Zusatz von Nicht-Elektrolyt die Löslichkeit abnehmen. Die Abnahme wird aber der wirklichen Konzentration des letzteren nicht proportional sein.

Nehmen wir nun eine gesättigte Lösung eines Salzes im Gleichgewicht mit der festen Phase, dann ist das Potential von einem Mol. des festen Salzes gleich dem Potential von einem Mol. des Salzes in der Lösung. Wenn wir diese Potentiale im festen Zustande und in der Lösung, respektive mit Φ_s und Φ_l und die Aktivität mit α bezeichnen, dann folgt aus der gewöhnlichen Thermodynamik $\Phi_s = \Phi_l$, wo $\Phi = (\varphi + RT \ln \alpha)$ und φ der Teil des Potentials, welcher vom Druck und von der Temperatur abhängig, aber von der Konzentration unabhängig ist. Wir betrachten wieder den Fall eines Salzes, das im allgemeinen in $\nu_1 \dots \nu_i \dots \nu_s$ Ionen der Sorte $1 \dots i \dots s$ mit Ladungen $e_1 \dots e_i \dots e_s$ und Wertigkeiten $z_1 \dots z_i \dots z_s$ zerfällt. Dann ist

$$\Phi_s = (\sum \varphi_i)_s$$

und

$$\begin{aligned} \Phi_l &= (\sum \varphi_i)_l + RT \sum \ln \alpha_i^{\nu_i} \\ &= (\sum \varphi_i)_l + RT \nu \ln \alpha_w \end{aligned}$$

Wenn α_w die Aktivität des Salzes in einer wässerigen Lösung ist und $\sum \nu_i$ durch ν ersetzt wird, erhalten wir

$$(\sum \varphi_i)_s - (\sum \varphi_i)_l = RT \nu \ln \alpha_w$$

Die linke Seite dieser Gleichung kann durch $-W_1$ ersetzt werden, da diese nichts anderes ist als die Arbeit, welche nötig ist, um

ein Mol. des Salzes von der Lösung in festen Zustand zu bringen. Im anderen Falle haben wir festes Salz im Gleichgewicht mit seiner gesättigten Lösung in einer Mischung von Alkohol und Wasser, dann ist

$$(\sum \varphi_i)_s - (\sum \varphi_i)_{al} = R T \nu \ln \alpha_{al}$$

Die linke Seite kann wieder durch eine Arbeit $-W_2$ ersetzt werden, dabei ist

$$W_1 = - R T \nu \ln \alpha_w$$

und

$$W_2 = - R T \nu \ln \alpha_{al}$$

und daher

$$\ln \frac{\alpha_w}{\alpha_{al}} = - \frac{(W_1 - W_2)}{\nu R T} = \frac{(W_2 - W_1)}{\nu N k T} \quad (14)$$

Nun kann man $(W_1 - W_2)$ bis zu einer ersten Annäherung finden durch die Betrachtung, daß diese Arbeit die Differenz darstellt zwischen der Arbeit, welche gebraucht wird, um die Ionen eines Mol. Salzes im Wasser und in einer Alkohol-Wasser-Mischung bei unendlicher Verdünnung zu laden. Wie im ersten Teile unserer Überlegungen wird jedes Ion als Kugel vom Radius a_i betrachtet und von einem homogenen Medium der D.K. D_0 im Falle von Wasser und D im Falle der Alkohol-Wasser-Mischung umgeben. Die zu leistende Arbeit, um ein Ion zu laden, ist dann

$$\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D a_i}$$

Daraus folgt

$$(W_1 - W_2) = \frac{N \varepsilon^2}{2 a} \sum \nu_i z_i^2 \left(\frac{1}{D_0} - \frac{1}{D} \right) \quad (15)$$

und aus Gleichung (14) also

$$\ln \frac{\alpha_w}{\alpha_{al}} = \frac{\varepsilon^2}{2 a k T} \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \cdot \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_0} \right) \quad (16)$$

Im Falle eines ein—einwertigen Salzes ist dieser Wertigkeitsfaktor

$$\frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} = 1$$

so daß für den gewöhnlichen Logarithmus sich ergibt

$$\log \frac{\alpha_w}{\alpha_{al}} = \frac{\varepsilon^2}{2,303 \cdot 2 \cdot a k T} \cdot \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_0} \right) \quad (17)$$

Um die Gültigkeit dieser letzten Gleichung zu prüfen, wurden Beispiele der Löslichkeiten von mehreren Salzen in gemischten Lösungsmitteln aus der Literatur verwendet, deren Dielektrizitäts-Konstanten bekannt sind. Auf diese Weise ist nun wieder nur der Wert vom mittleren Radius a der Ionen, Gleichung (17), unbekannt und dieser sollte, wenn die Theorie den Tatsachen entspricht, von der richtigen Größenordnung sein. Da dieser Radius nicht den wirklichen Wert darstellt, sondern wahrscheinlich denjenigen Wert eines mehr oder weniger mit Wasser gebundenen Ions entspricht, sind die wirklichen Beträge der unten gegebenen Zahlen für diese Werte weniger wesentlich.

Die Zahlen von Flatt¹⁰⁾ für die Löslichkeiten der Alkali-Perchlorate in Gemischen von Alkohol und Wasser sind besonders geeignet für unsern Zweck. Flatt hat die Löslichkeiten von $KClO_4$, $RbClO_4$ und $CsClO_4$ in 50 und 75 Volumenprozenten Alkohol bei 25 Grad und 40 Grad Celsius gemessen. Für die oben erwähnten Salze in Alkohol-Wasser-Lösung bei 25 Grad und bei 40 Grad wurden die folgenden Werte für $a \cdot 10^{-8}$ cm gefunden. Die Dielektrizitäts-Konstanten wurden nach den Messungen von Nernst¹¹⁾ interpoliert. Die Aktivitätskoeffizienten wurden aus der Arbeit von Hückel¹²⁾ berechnet

$$\ln f_i = - \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D k T} \cdot \frac{z}{1 + z \cdot a}$$

wo z , wie vorher durch den Ansatz

$$z = \sqrt{\frac{4 \pi}{D k T} \cdot \frac{N \varepsilon^2}{1000} \cdot \sum \gamma_i z_i^2}$$

definiert ist.

¹⁰⁾ Flatt, Studie über Hydratation und Löslichkeit, Verlag Bichler, Budapest 1923.

¹¹⁾ Nernst, Landolt Bornstein Phys. Chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. 2, 1036.

¹²⁾ Hückel, Zur Theorie d. Elektrolyte, S. 245, Verlag Springer, Berlin, 1924.

Tabelle VII.
Wert von $a \cdot 10^{-8}$ cm bei 25 Grad.

Proz. Alkohol	KClO ₄	RbClO ₄	CsClO ₄
0 bis 50	2,58	2,90	3,10
0 bis 75	2,64	2,80	3,04
50 bis 75	2,70	2,70	3,00

Tabelle VIII.
Wert von $a \cdot 10^{-8}$ cm bei 40 Grad.

Proz. Alkohol	KClO ₄	RbClO ₄	CsClO ₄
0 bis 50	2,70	2,95	3,05
0 bis 75	2,72	2,87	3,05
50 bis 75	2,74	2,80	3,05

Die Löslichkeiten von diesen Salzen variieren zwischen ein Hundertstel und ein Zehntel Mol. pro Liter. Sogar bei solch kleinen Konzentrationen betragen die Aktivitätskoeffizienten ungefähr 0,5. Die wirklichen Änderungen derselben sind aber für erhebliche Änderungen der Salzkonzentrationen klein. Zum Beispiel zeigen die folgenden Resultate mit KClO₄ bei 25 Grad, berechnet mit den wirklichen molaren Konzentrationen c , also ohne Aktivitätskoeffizienten, daß mindestens in diesem Falle die Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt werden können.

Tabelle IX. KClO₄ bei 25 Grad.

Proz. Alkohol	$a \cdot 10^{-8}$ cm
0 bis 50	2,95
0 bis 75	2,85
50 bis 75	2,75

Aus den obigen Werten ergibt sich ein Mittelwert von $2,85 \cdot 10^{-8}$. Wenn wir also die Löslichkeit von KClO₄ in Wasser und irgend einer Mischung von Alkohol und Wasser kennen, können wir diesen Wert 2,85 benutzen, um die D.K. dieser Mischung zu berechnen. Auch umgekehrt können wir, wo die

Änderung der D. K. des Lösungsmittels als Funktion der Konzentration des Nicht-Elektrolyten bekannt ist, mit Hilfe des obigen Wertes die Löslichkeitskurve für Alkohol-Wasser-Mischung bei 25 Grad berechnen. Auf diese Weise wurden folgende Dielektrizitätskonstanten für 55 und 25 Gewichtsproz. Alkohol berechnet und verglichen mit den interpolierten Werten aus den Nernst'schen Messungen bei 20 Grad.

Tabelle X. $T = 25$ Grad Celsius.

Proz. Alkohol	55	25
D. K. berechnet	45,2	62,1
D. K. interpoliert	44,5	62,4

Da die Temperaturkoeffizienten der D. K. nicht sehr genau bekannt sind und auch verschiedene Untersucher verschiedene Werte für die D. K. derselben Mischung geben, wollen wir annehmen, daß diese Werte in Tabelle X innerhalb der experimentellen Fehler sind.

Im Falle der Alkali-Perchlorate sind die Konzentrationen sehr klein. Man kann aber auch zeigen, daß die Theorie keineswegs in Beziehung zu diesen Salzen, die schwerlöslich sind, begrenzt ist. Als typisches Beispiel von einem verhältnismäßig leicht löslichen Salze haben wir NaCl genommen, hauptsächlich weil die Aktivitätskoeffizienten, welche bei größeren Konzentrationen nötig sind, nach der Formel von Hückel¹³⁾ berechnet und auch mit der Erfahrung verglichen werden können. In wässrigen Lösungen stimmen sie gut überein mit den experimentellen Werten, jedoch ist es wahrscheinlich, daß in Alkohol-Wasser-Mischungen die Übereinstimmung nicht so gut sein wird. Die folgenden Werte für $\alpha \cdot 10^{-8}$ wurden aus den Messungen von F. Fontein¹⁴⁾ über die Löslichkeiten von NaCl bei 28 Grad in Alkohol-Wasser-Mischungen gefunden.

¹³⁾ Hückel, loc. cit. Für die höheren Konzentrationen in den Versuchen von Armstrong und others wurden die mehr komplizierten Formeln von Hückel genommen. Physikal. Zeitschr. 26, 1925, Gleichungen 95 a, 95 b.

¹⁴⁾ Fontein, Zeitschr. Physikal. Chemie 73, 240.

Tabelle XI. NaCl bei 28 Grad.

Gewichtsproz. Alkohol	$a \cdot 10^{-8}$ cm
0 bis 20	1,57
0 bis 30	1,60
0 bis 50	1,53
0 bis 80	1,37

Wenn wir $1,52 \cdot 10^{-8}$ als Mittelwert aus diesen Werten für a annehmen, kann die Aktivität des NaCl in reinem Alkohol bei 28 Grad berechnet werden. Für die D. K. des Alkohols bei 28 Grad wird der Wert 24,5 aufgenommen. Es ergibt sich also $a = 0,00068$. L. de Bruyn hat eine Löslichkeit von 0,09 gm in 100 gm Lösung bei 17 Grad für NaCl in Alkohol gefunden. Nehmen wir also 0,1 bei 28 Grad oder molare Konzentration 0,00079 und die Aktivität wie im obigen 0,00068, dann finden wir den Wert 0,86 für den Aktivitätskoeffizienten, einen Wert, welcher zu erwarten war.

H. E. Armstrong und Others¹⁵⁾ haben Messungen über die Löslichkeit von NaCl in Lösungen, die wenig Alkohol enthielten, gemacht. In diesem Falle betragen die Konzentrationen etwa 4 bis 5 Mol. pro Liter. Die Werte für $a \cdot 10^{-8}$ cm in Tabelle XII zeigen doch, daß auch hier, trotz diesen großen Konzentrationen, die Theorie ziemlich gut mit der Erfahrung übereinstimmt.

Tabelle XII. NaCl bei 25 Grad.

Gewichtsproz. Alkohol	$a \cdot 10^{-8}$ cm
0 bis 2,25	1,36
0 bis 4,40	1,22
0 bis 8,42	1,35
0 bis 18,70	1,42

Als Typus von einem ein—zweiwertigen Salze wurde Ba(OH)_2 genommen. Da der Wertigkeitsfaktor

$$\frac{\sum \gamma_i z_i^2}{\nu}$$

¹⁵⁾ H. E. Armstrong und others, Proc. Roy. Soc. A, 79, 567.

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

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

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.

Lebenslauf.

Ich, John Mc. Aulay jun., Sohn des John Mc. Aulay von Glasgow, wurde am 11. April 1903 zu Falkirk, Stirlingshire, Schottland, geboren. Ich besuchte von 1914 bis 1920 die Queen's Park Higher Grade Schule zu Glasgow, wo ich im Jahre 1919 das Diplom des „Scottish Education Board“ erhielt, und trat 1920 in die Royal Technical College und die Universität Glasgow ein. Nach absolviertem Studium wurde mir im Jahre 1924 das Chemiker-Diplom der R. T. C. daselbst überreicht. Gleichzeitig wurde ich zum „Associate of the Royal Technical College“ ernannt und die Universität überreichte mir das B. Sc. der chemischen Fakultät. Im September 1924 wurde ich zum „Associate of the Institute of Chemistry of Great Britain and Ireland“ ernannt, und seither mit Hilfe des James Young Exhibition von der R. T. C., Glasgow, wurde mir ermöglicht, während zwei Jahren im Physikalischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich zu studieren. In dieser Zeit ist vorliegende Arbeit ausgeführt worden.
