

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0480

LOG Titel: III. Homogene Lösungsgleichgewichte.

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

III. Homogene Lösungsgleichgewichte.

a) Das Potential von Lösungen. Gleichgewichte neutraler Moleküle.

10. Verdünnte Lösungen. Betrachten wir eine homogene Substanz, in welcher *ein Bestandteil in überwiegender Menge* vorhanden ist, so nennen wir diesen das Lösungsmittel, die andern die gelösten Stoffe, das ganze eine verdünnte Lösung. In der Volumeneinheit seien n_0 Mol des Lösungsmittels, $n_1 \dots$ der gelösten Stoffe enthalten. Wir bilden die Größe $\frac{V}{n_0}$ und nehmen an, daß sie nach den kleinen Größen $\frac{n_1}{n_0}$ in eine Reihe entwickelbar ist. Diese Reihe brechen wir nach dem *linearen* Gliede ab. Dies bedeutet, daß wir nur die Wirkungen der gelösten Stoffe auf das Lösungsmittel, nicht die der gelösten Stoffe aufeinander beibehalten, denn diese wären proportional $\frac{n_1}{n_0} \frac{n_2}{n_0}$. Bis zu welchen Mengenverhältnissen das erlaubt ist, kann nur die Erfahrung lehren, andererseits kann man aus der Gültigkeitsgrenze der so abgeleiteten Gesetze die Entfernung entnehmen, auf welche gelöste Moleküle noch merkbar aufeinander wirken.⁷⁷⁾ Unter diesen Annahmen ist

$$(53) \quad \frac{V}{n_0} = v_0 + v_1 \frac{n_1}{n_0} + \dots \quad \text{oder} \quad V = v_0 n_0 + v_1 n_1 + v_2 n_2 + \dots$$

Wir wollen jetzt die ξ -Funktion der Mischung, bezogen auf die reinen festen Komponenten beim absoluten Nullpunkt, berechnen. Dazu bestimmen wir zuerst die Änderung von ξ , wenn wir die ganze Lösung L durch Volumenvergrößerung (Druckverminderung) isotherm in ein Gemisch idealer Gase G überführen. Es ist

$$\begin{aligned} \xi_L - \xi_G &= U_L - U_G - T(S_L - S_G) + (pV)_L - (pV)_G \\ &= U_L - U_G - T \int_G^L \frac{dU + p dV}{T} + (pV)_L - (pV)_G \\ &= (pV)_L - (pV)_G - \int_G^L p dV = \int_G^L V dp \\ &= n_0 \int_G^L v_0 dp + n_1 \int_G^L v_1 dp + \dots \end{aligned}$$

⁷⁷⁾ Setzt man die Grenze für Salzlösungen zu 1-facher Normalität ($\frac{n_1}{n_0} = 18 \cdot 10^{-3}$) so wird der Abstand $1,2 \cdot 10^{-7}$ cm.

Andererseits ist nach (44), bezogen auf die reinen kondensierten Substanzen,

$$\xi_G = n_0 \left(\xi_0^0 + RT \lg \frac{n_0}{V_G} \right) + n_1 \left(\xi_1^0 + RT \lg \frac{n_1}{V_G} \right) + \dots$$

$$= n_0 \left(\xi_0^0 + RT \lg \frac{p_G}{RT} + RT \lg x_0 \right) + n_1 \left(\xi_1^0 + RT \lg \frac{p_G}{RT} + RT \lg x_1 \right) + \dots,$$

wo die x_0, x_1, \dots die Molenbrüche bedeuten⁷⁸⁾ und $V_G = (n_0 + n_1 + \dots) \frac{RT}{p_G}$ gesetzt ist. Also

$$(54) \quad \xi_L = n_0 (\mu_0^0 + RT \lg x_0) + n_1 (\mu_1^0 + RT \lg x_1) + \dots,$$

wo μ_r^0 folgende Abkürzung bedeutet:

$$(55) \quad \mu_r^0 = \xi_r^0 + RT \log \frac{p_G}{RT} + \int_G^L v_r dp.$$

Aus (54) und (5') folgt

$$(56) \quad \mu_r = \mu_r^0 + RT \lg x_r,$$

wofür man oft bei den gelösten Komponenten 1, 2, ... mit genügender Genauigkeit unter Einführung der Volumenkonzentrationen C schreiben kann:

$$(57) \quad \mu_r = \mu_r^0 + RT \log v_0 + RT \log C_r.$$

Aus⁷⁹⁾

$$- T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\xi}{T} \right)_p = U + pV$$

folgt wegen (54)

$$(58) \quad - (U + pV) = n_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_0^0}{T} + n_1 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_1^0}{T} + \dots,$$

ein in den n linearer Ausdruck. Man erhält also aus der Annahme einer linearen Abhängigkeit des Volumens von n die gleiche Abhängigkeit für $U + pV$ und daher auch für U

$$(59)^{80)} \quad \begin{cases} U = u_0 n_0 + u_1 n_1 + \dots \\ u_r + p v_r = - T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_r^0}{T} \right)_p. \end{cases}$$

Aus der Additivität von U und V folgt, daß beim Mischen zweier verdünnter Lösungen die Energieänderung (Verdünnungswärme) und Volumendilatation Null sind. Die Formeln (außer (57)) gelten, so

78) Siehe V 10, 1 c) sowie die „Bezeichnungen“.

79) Einfach durch Einsetzen von ξ abzuleiten.

80) Es ist also $u_0 n_0$ die Energie des reinen Lösungsmittels, die in n_0 Mol Lösungsmittel enthalten ist. Die u_1 enthalten nicht etwa nur die Energiewerte des gelösten Stoffes, sondern auch die Energieänderungen, die die Lösungsmittelmoleküle erlitten haben.

lange und so genau (53) gilt, also evtl. auch dann noch, wenn man nicht mehr $\frac{n_1}{n_0 + n_1}$ durch $\frac{n_1}{n_0}$ ersetzen kann.^{81) 81a)}

11. Konzentrierte Lösungen. Zur Erklärung der Abweichungen konzentrierter Lösungen von den obigen Gleichungen wurden zahlreiche Formeln gegeben, anfangs meist als Verallgemeinerung der *van der Waalsschen*⁸²⁾; so setzten einige Forscher⁸³⁾ für den osmotischen Druck $\frac{RT}{v-b}$. *Van der Waals* selbst gab eine allgemeinere Formel für beliebige Gemische, von denen die hier betrachteten mäßig konzentrierten Lösungen einen Spezialfall bilden (s. Encykl. V 10, Nr. 25, 66, 67).⁸⁴⁾ Ähnliche Formeln gab auch *Barmwater*.⁸⁵⁾

*F. Dolezalek*⁸⁶⁾ setzt für beliebige binäre Gemische ebenso wie für verdünnte Lösungen $\mu_1 = \mu_1^0 + RT \lg x$, $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \log(1 - x)$ und führt alle Abweichungen auf Assoziationen zurück, doch scheint die Formel aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich, da ein bestimmtes Molekül von einem gleichen wohl durch andere Kräfte festgehalten wird als von einem Molekül der anderen Komponente. Nur bei einem Gemenge chemisch ähnlicher Flüssigkeiten werden die Unterschiede nicht groß sein. Streng gilt das Gesetz bei zwar gleichen aber „gekennzeichneten“ Molekülen.

Besonders veranlaßt durch die Abweichungen der starken Elektrolyte (Nr. 16b), haben *Jahn* und *Nernst*⁸⁷⁾ die Theorie systematisch durch Berücksichtigung höherer Glieder erweitert, was auf das Potential übertragen dem folgenden Ansatz entspricht:

81) Die Auffindung der Gesetze stammt von *van t'Hoff*, *Planck* und *Gibbs*, s. Anm. 100, 294, 295, 296. Die obige Ableitung schließt sich an die von *Planck* an, mit einer von *van der Waals* in seinem Lehrbuche gegebenen Abänderung.

81a) Die gleichen Überlegungen gelten für Stoffe, die an einer Fläche adsorbiert sind. Ist so wenig adsorbiert, daß nur ein kleiner Teil der Fläche bedeckt ist, so daß sich benachbarte adsorbierte Moleküle nicht beeinflussen, so ist alles dem Fall der verdünnten Lösung analog und es gilt (56). Rein thermodynamisch läßt sich nicht unterscheiden, ob Adsorption oder Lösung in der Oberflächenschicht stattfindet.

82) *G. Bredig*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 444.

83) *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 53; *O. Sackur*, Z. f. ph. Ch. 70 (1910), p. 477.

84) Siehe auch *O. Stern*, Diss. Breslau 1912, Z. f. ph. Ch. 81 (1913), p. 441.

85) *F. Barmwater*, Z. f. ph. Ch. 28 (1899), p. 424.

86) *F. Dolezalek*, Z. f. ph. Ch. 64 (1908), p. 727; 71 (1910), p. 191; 83 (1913), p. 40, 45; 93 (1919), p. 585; auch *G. N. Lewis*, Z. f. ph. Ch. 61 (1908), p. 129; *L. Gay*, Paris C. R. 151 (1910), p. 612, 754.

87) *H. Jahn*, Z. f. ph. Ch. 37 (1901), p. 490; 38 (1901), p. 125; 41 (1902); p. 257; 50 (1905), p. 129; *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 38 (1901), p. 484.

$$(60) \quad \frac{\xi}{n_0} = [\mu_0^0 + RT \lg(1 - (x_1 + x_2 + x_3))] + \frac{n_1}{n_0} (\mu_1^0 + RT \lg x_1) \\ + \frac{n_2}{n_0} (\mu_2^0 + RT \lg x_2) + \dots + \frac{n_1^2}{n_0^2} \mu_{11}(p, T) + \frac{n_1 n_2}{n_0^2} \mu_{12}(p, T) + \dots$$

Erfahrungsgemäß zeigt sich, daß man die Wirkung neutraler Moleküle aufeinander meist vernachlässigen kann (keine Beeinflussung der gegenseitigen Löslichkeit von Nichtelektrolyten). An Stelle der Formel $\frac{C_2^2}{C_1} = K$ (61') tritt dann z. B.

$$\frac{C_2^2}{C_1} = k e^{\frac{n_1 - n_2}{n_0} \frac{2}{RT} (\mu_{12} + \mu_{13}) + \frac{n_1}{n_0} \frac{2}{RT} (\mu_{22} + \mu_{23} + \mu_{32})},$$

wo der erste Summand die Wirkung der Ionen 2 und 3 auf die neutralen Moleküle 1, der zweite die gegenseitige Einwirkung der Ionen ausdrückt.

G. Tammann⁸⁸⁾ hat gezeigt, daß sich Lösungen in vieler Beziehung so verhalten, wie das *reine Lösungsmittel unter* einem um einen gewissen Zusatzdruck ΔK *höheren Druck*. Hierbei ist ΔK im großen ganzen der jeweiligen Konzentration proportional, wobei unter Konzentration $m = \frac{\text{Gramm Gelöstes}}{100 \text{ g Lösungsmittel}}$ verstanden ist. Im besonderen fallen für starke Elektrolyte in Wasser die Quotienten $\beta = \frac{\Delta K}{m}$ etwas mit steigender Konzentration in dem Intervall von 0,2fach normaler bis 5fach normaler Lösung, was möglicherweise mit der Nichtberücksichtigung der Dissoziation zusammenhängt (zur Entscheidung hierüber reicht die Genauigkeit nicht aus). Bei schlecht leitenden Lösungen ist β konstant oder steigt etwas mit m . Bei einzelnen starken Elektrolyten steigt β erst nach einem Minimum an. Mit der Temperatur nimmt β meist zu (zwischen $+5^\circ$ und 40° der Größenordnung nach um 10–30%), bleibt aber auch bei manchen Salzen konstant, sehr selten nimmt β ab. Bei Alkoholen ist die Zunahme abnorm hoch. Elektrolyte und Nichtelektrolyte haben β Werte der gleichen Größenordnung, und zwar schwankt $\beta \frac{M}{10}$ (d. h. ΔK für eine einfach normale Lösung) zwischen 46 (C_2H_5OH) und 1675 (K_3PO_4) Atmosphären. Für Salze scheint sich s aus spezifischen Werten für das Anion und das Kation additiv zusammzusetzen. Für Lösungen in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Aceton gilt ähnliches, nur scheint β weniger stark von T abzuhängen als bei wässriger Lösung,

88) Zusammengefaßt bei G. Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und den Eigenschaften der Lösungen, Hamburg u. Leipzig 1907. Dort auch die Zitate für das experimentelle Material.

außerdem nehmen die $\beta \frac{M}{10}$ gewöhnlich mit zunehmendem Molekulargewicht des Lösungsmittels ab. CH_3OH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ haben bei kleinen Konzentrationen in H_2O negative ΔK .

Die Tatsachen, aus denen *Tammann* auf die Größe von β schließt, sind folgende:

Die Wärmeausdehnung des Wassers nimmt mit steigendem Druck zu, ebenso die der Lösungen mit der Konzentration. Die V, T Kurve zeigt ein Minimum, das mit steigendem p zu niedrigeren Temperaturen rückt, flacher wird und endlich ganz verschwindet. Die V, T Kurven einer Lösung in der Umgebung des Minimums decken sich mit denen des Wassers unter dem Druck ΔK . Bei höheren Temperaturen treten für konzentrierte Lösungen stärkere Abweichungen auf.

Andere Lösungsmittel zeigen unter höherem Druck kleinere Wärmeausdehnung (auch Wasser über 50° verhält sich so), entsprechend nimmt die Wärmeausdehnung von Lösungen in ihnen mit der Konzentration ab.

Die Kompressibilität $-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$ ist bei Lösungen unter dem Druck p die gleiche wie beim Lösungsmittel unter dem Druck $p + \Delta K$.

Die Zähigkeit als Funktion des Druckes hat ein Minimum, das mit steigender Temperatur zu kleineren Drucken rückt und flacher wird. Die Zähigkeit von Salzlösungen verschiedener Konzentration sinkt oder steigt mit dem Druck, je nachdem der Wert von $p + \Delta K$ noch vor oder schon jenseits des Minimums liegt. Beim Vergleich der Zähigkeit verschieden konzentrierter Lösungen findet man allerdings keine genaue Übereinstimmung mit der Kurve des Wassers, weil die Zähigkeit des gelösten Stoffes hinzukommt. Infolge des Einflusses auf die Zähigkeit beeinflußt der Druck ΔK auch die Ionenbeweglichkeiten. Das optische Drehungsvermögen von Rohrzucker wird durch Konzentrationsänderung und Zusatz fremder Salze geändert, welche Änderung dem entsprechenden Einfluß äußeren Druckes parallel geht, wenn sich auch nicht entscheiden läßt, ob sie nur dadurch bedingt wird.

Wichtig sind folgende Punkte: Die *spezifische Wärme von Lösungen* ist oft kleiner als die des darin enthaltenen reinen Wassers. Das rührt davon her, daß bei zunehmendem Druck die spezifische Wärme des Wassers nach *Bryan* 93 $\frac{\partial \gamma_p}{\partial p} = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p$ abnimmt. Es ist also die spezifische Wärme der Lösung

$$\gamma_{p=0} = n_0 \left(\gamma_{0,p=0} + \int_0^{\Delta K} \frac{\partial \gamma_{0,p}}{\partial p} dp \right) + n_1 \gamma_1,$$

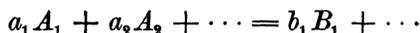
oder, wenn die Lösung genügend verdünnt ist,

$$\gamma_{p=0} = n_0 \gamma_{0,p=0} + n_1 \left(\gamma_1 - T \frac{\partial^2 v_0}{\partial T^2} \beta \frac{100 M_1}{M_0} \right).$$

Die scheinbare spezifische Wärme des gelösten Stoffes rührt also größtenteils von der Änderung der Eigenschaften des Lösungsmittels durch die Auflösung her. *Tammann* setzt für γ_1 bei einatomigen Ionen $\frac{3}{2} R$, bei mehratomigen $\frac{3}{2}$ mal die Molekularwärme des festen Stoffes, doch spielt γ_1 eine verhältnismässig kleine Rolle. Die Übereinstimmung ist im allgemeinen befriedigend, bei manchen Stoffen sind aber noch recht große Differenzen vorhanden, meist in dem Sinn, daß der Druckeinfluß zu groß angesetzt ist.

Endlich hat *Tammann* die Volumenänderungen beim Verdünnen untersucht.

12. Homogene Lösungsgleichgewichte. Für chemische Gleichgewichte zwischen gelösten Stoffen, die der Umsetzung



unterliegen, gilt

$$(6') \quad a_1 \mu_{A_1} + a_2 \mu_{A_2} + \dots = b_1 \mu_{B_1} + \dots,$$

oder nach Gleichung (56), wenn wie dort die x die Molenbrüche der gelösten Stoffe bedeuten,

$$(61) \quad \frac{x_{A_1}^{a_1} x_{A_2}^{a_2} \dots}{x_{B_1}^{b_1} \dots} = K.$$

Für K gilt

$$(62) \quad -RT \lg K = a_1 \mu_{A_1}^0 + a_2 \mu_{A_2}^0 + \dots - b_1 \mu_{B_1}^0 - \dots$$

Aus (59) folgt wie bei Gasen die Gleichung der Reaktionsisotherme

$$(63) \quad \frac{\partial \lg K}{\partial T} = + \frac{\Delta Q}{RT^2},$$

wo ΔQ die Wärmetönung bei der Verwandlung von a_1 Mol A_1 , a_2 Mol $A_2 \dots$ in b_1 Mol B_1 bedeutet, also gleich $a_1(u + pv)_{A_1} + a_2(u + pv)_{A_2} + \dots - b_1(u + pv)_{B_1} \dots$ ist. Nach *Bryan* (158) haben wir andererseits

$$\frac{\partial \lg K}{\partial p} = - \frac{\Delta V}{RT},$$

wo ΔV die entsprechende Volumenänderung ist. Es gelten also insbesondere auch hier die gleichen Sätze von *Moutier* und *Robin*¹¹⁾ wie bei Gasen (Nr. 3 und 8).

Die Theorie ist hier aber deshalb von der Vollständigkeit wie bei Gasreaktionen weit entfernt, weil sich die Abhängigkeit der μ^0 von T und den Eigenschaften der Substanzen noch gar nicht angeben läßt; dazu würde eine Kenntnis des Temperaturverlaufs der γ und der chemischen Konstanten gehören.

Beteiligt sich das Lösungsmittel mit l Molekülen am Gleichgewicht, so können wir $l\mu_0$ mit $RT \lg K$ zusammenziehen, da wir ja Größen von der Ordnung x neben $\lg x$ im allgemeinen vernachlässigt haben und $l\mu_0$ nur um solche Größen von einer Konstanten sich unterscheidet. Daher ist an der Form der Gleichung (61) eine Beteiligung des Lösungsmittels nicht zu erkennen. Infolge dieser Genauigkeitsgrenze können wir auch wie in (57) die Molenbrüche x durch die Volumenkonzentration C ersetzen und finden

$$(61') \quad \frac{C_{A_1}^{a_1} C_{A_2}^{a_2} \dots}{C_{B_1}^{b_1} \dots} = \left(\frac{1}{V_0}\right)^{a_1 + a_2 - b_1} K = K'.$$

Man erkennt aus (61), daß bei Verdünnung die Seite der Gleichung, für die die Summe der beteiligten Molzahlen die größere ist, begünstigt wird (vgl. Nr. 8). Man sieht andererseits, daß, wenn sich eine Verbindung mit dem Lösungsmittel bildet, deren relative Menge von der Verdünnung unabhängig ist.

Es sind sehr zahlreiche hierher gehörige Fälle durchgemessen und in guter Übereinstimmung mit den Formeln gefunden worden.⁸⁹⁾

Wenn die Stoffe $A, B \dots$ ohne Lösungsmittel direkt gemischt werden, so werden die Konzentrationen so groß, daß unsere Ableitung hinfällig ist. Ein Kunstgriff, solche Fälle doch berechenbar zu machen, besteht darin, den einen reagierenden Stoff in großem Überschuß zu nehmen.⁹⁰⁾ Dann kann man sein Potential (nahe) konstant setzen⁹¹⁾ und die anderen Stoffe als in ihm verdünnt gelöst auffassen.

Im allgemeinen Fall beliebiger Mischungsverhältnisse läßt sich noch keine Formel angeben. Auch sind die vorliegenden Messungen nicht sehr zahlreich.⁹²⁾ Doch haben sich einige Fälle gefunden^{90) 93)}, wo auch bei hohen Konzentrationen die einfache Formel (61') recht gut gültig bleibt, also die Theorie von *Dolezalek* (Nr. 11) stimmt;

89) Z. B. *J. H. Jellet*, Trans. Ir. Ac. 25 (1875), p. 371, Ostw. Klass. Nr. 163; *A. A. Jakowkin*, Z. f. ph. Ch. 13 (1894), p. 539.

90) *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 345; *W. Nernst* u. *C. Hohmann*, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 352; *D. Konowalow*, Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 63; 2 (1888), p. 6, 380.

91) Genauer $\mu_0 + RT \lg$ des Dampfdruckes.

92) *J. Wislicenus*, Dekanatschrift, Leipzig 1890; *F. W. Küster*, Z. f. ph. Ch. 18 (1895), p. 161; *W. Perkin*, J. Chem. Soc. 61 (1892), p. 800; 65 (1894), p. 815; *K. H. Meyer*, Hab.-Schr. München 1911.

93) *D. Berthelot* u. *L. Péan de St. Gilles*, Ann. chim. phys. (3) 65 (1862), p. 385; 66 (1862), p. 5; 68 (1863), p. 225; *J. H. van t'Hoff*, Ber. d. D. chem. Ges. 10 (1877), p. 669; *N. Menschutkin*, Ann. chim. phys. (5) 20 (1880), p. 289; 23 (1881), p. 14; 30 (1883), p. 81; *A. Zaitschek*, Z. f. ph. Ch. 24 (1897), p. 1.

die Gültigkeit von (61) ist natürlich ebenso wie die Geradlinigkeit der Dampfdruckkurve daran gebunden, daß (56) auch noch auf konzentrierte Lösungen angewendet werden kann.

Über Assoziation s. Enzykl. V 10, Nr. 35, 37, 69.

b) Ionungleichgewichte.

13. Elektrolytische Dissoziationstheorie. *Grothuss*⁹⁴⁾ meinte, die elektrolytische Leitung fände so statt, daß sich die Moleküle wie eine Kette aneinanderreihen und unter dem Einfluß der elektrischen Kraft ihre Bestandteile gegenseitig austauschen. Gegen diese Vorstellung sprach, daß schon die kleinsten elektrischen Kräfte reichen, um Stromdurchgang zu erzielen. *Clausius*⁹⁵⁾ nahm daher an, daß die den Strom leitenden Bestandteile, die Ionen, auch ohne Stromdurchgang zeitweise frei sein müßten, welche Hypothese *Williamson*⁹⁶⁾ zur Erklärung chemischer Vorgänge schon ausgesprochen hatte. Allerdings führte *Clausius* seine Annahme nur schüchtern durch, um den Einwänden der Chemiker auszuweichen, indem er meinte, daß nur ganz wenige Ionen für kurze Zeit frei zu sein brauchten. Einen großen Fortschritt brachte *Arrhenius*. Er hob hervor⁹⁷⁾, daß die Leitfähigkeit mit der chemischen Aktivität parallel gehe, und schrieb beide der Betätigung von „aktiven“ Molekeln zu; und zwar sollten die einfachen Molekeln aktiv sein, während die nicht aktiven komplex sein sollten. Diese Anregung griff *Ostwald*⁹⁸⁾ auf und wies experimentell an zahlreichen Beispielen die geforderte Übereinstimmung von Leitfähigkeit und chemischer Aktivität nach. Inzwischen hatte *van t'Hoff*⁹⁹⁾ seine Lösungstheorie aufgestellt. Hierbei zeigte es sich, daß gerade bei Salzen und Säuren die berechneten Molekelzahlen hinter den beobachteten wesentlich zurückbleiben. Dem trug *van t'Hoff* rein formal durch Einführung eines Koeffizienten i Rechnung, der das Verhältnis der beobachteten zur berechneten Zahl darstellt. Fast gleichzeitig hatte *Planck*¹⁰⁰⁾ die gleichen Formeln abgeleitet und war auf denselben Umstand aufmerksam geworden. Er schrieb ihn, geleitet durch die analogen Verhält-

94) *Ch. J. D. v. Grothuss*, Ann. de chim. 58 (1806), p. 54, vorher 1805 zu Rom und 1806 zu Mitau erschienen.

95) *R. Clausius*, Pogg. Ann. 101 (1857), p. 338.

96) *A. Williamson*, Liebig's Ann. 77 (1851), p. 37.

97) *S. Arrhenius*, Bijh. till K. Sv. Vet. Ak. Handl. 8 (1884), Nr. 13 u. 14.

98) *W. Ostwald*, J. f. prakt. Ch. 30 (1884), p. 93, 225; 31 (1885), p. 433.

99) *J. H. van t'Hoff*, Kgl. Sv. Vet. Ak. Handl. 21 (1886), Nr. 17, siehe auch Ann. 294.

100) *M. Planck*, Wied. Ann. 32 (1887), p. 462; Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 577; 2 (1888), p. 405.

nisse bei Gasen, sofort einer Dissoziation zu, ohne aber auf die Art derselben näher einzugehen. Doch übte diese Ansicht keinen Einfluß auf die Meinungen der Chemiker aus. Da tat *Arrhenius*¹⁰¹⁾ den entscheidenden Schritt, indem er die Spaltung der Moleküle in Ionen, welche für die Stromleitung und die chemische Aktivität verantwortlich sein sollten, annahm und die durch diese Spaltung erfolgte Vermehrung der Molekelzahlen aus *van t'Hoffs* i berechnete. Die Dissoziationshypothese fand anfangs den heftigsten Widerstand bei den Chemikern, der sich gleichzeitig auch gegen die *van t'Hoffschen* Anschauungen richtete.¹⁰²⁾

14. Verdünnungsgesetz und Löslichkeitsbeeinflussung. a) *Allgemeines.* Wir schreiben den Ionen mit *Arrhenius* die gleiche Form des Potentials zu wie neutralen Molekülen. Zerfällt ein Molekül M in a_1 positive und a_2 negative Ionen, so gilt

$$(6'') \quad \mu_M^0 + RT \lg x_M = a_1(\mu_1^0 + RT \lg x_1) + a_2(\mu_2^0 + RT \lg x_2)$$

$$(61'') \quad \frac{x_1^{a_1} x_2^{a_2}}{x_M} = K.$$

Ferner ist

$$\frac{x_1}{a_1} = \frac{x_2}{a_2}.$$

Je größer die Verdünnung, desto mehr zerfällt nach (61'').

Den Bruchteil der zerfallenden Moleküle bezeichnet man als *Dissoziationsgrad* α

$$(64) \quad \alpha = \frac{\frac{x_1}{a_1}}{\frac{x_1}{a_1} + x_M} = \frac{\frac{x_2}{a_2}}{\frac{x_2}{a_2} + x_M}.$$

Nun bedeute v das Volumen der Lösung in Litern, welches 1 Mol des unzerfallen gedachten Elektrolyten enthält, n_0 die entsprechende Molzahl des Lösungsmittels (Molekulargewicht M_0 , Dichte s). Dann ist bei genügender Verdünnung

$$n_0 M_0 = v s \cdot 1000$$

$$\frac{1}{n_0} = x_M + \frac{x_1}{a_1},$$

also

$$(64') \quad x_M + \frac{x_1}{a_1} = \frac{x_M}{1 - \alpha} = \frac{1}{v} \frac{M_0}{s} \cdot \frac{1}{1000}.$$

Wir setzen nun $a_1 = a_2 = 1$, d. h. wir nehmen an, daß der Zerfall

101) *S. Arrhenius*, 6. Circ. Brit. Ass. Com. f. El. May. 1887; Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 632.

102) Siehe die Literatur zu Nr. 29.

nur in je ein positives und negatives Ion stattfindet. Dann ergibt Einsetzen von (64), (64') in (61') (mit der Abkürzung $K' = 1000 K \frac{s}{M_0}$) das *Ostwaldsche Verdünnungsgesetz*¹⁰³⁾

$$(65) \quad \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = K'v.$$

Für kleine α ist der Nenner nahe konstant, der Dissoziationsgrad also proportional \sqrt{v} , für große α kann der Zähler durch 1 ersetzt werden, der unzerfallene Bruchteil wird umgekehrt proportional v .

Die Konzentration des unzersetzten Salzes hängt nur von dem *Produkt der Ionenkonzentrationen* ab; wird jene konstant gehalten (etwa durch Sättigung der Lösung über festem Salz), so muß auch dieses Produkt konstant bleiben (*Löslichkeitsprodukt*).

Bei Substanzen, die *in mehrere Ionen* zerfallen können, besonders also bei mehrbasischen Säuren und sauren Salzen, geht der Prozeß stufenweise vor sich; die Gleichgewichte der aufeinanderfolgenden Dissoziationsstufen sind unabhängig voneinander zu behandeln. Im allgemeinen ist bei schwach dissoziierten Stoffen die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe (also bei Säuren die für das zweite Wasserstoffion, bei sauren Salzen die für das Wasserstoffion) wesentlich kleiner als die der ersten Stufe, so daß man sie meist nicht direkt bestimmen kann; doch gelingt dies¹⁰⁴⁾, indem man die Wasserstoffionenkonzentration des sauren Salzes mißt, die sich nahe unabhängig von der Konzentration desselben ergibt. Häufig wird bei schwachen mehrbasischen Säuren die zweite Dissoziation merkbar, wenn die erste etwa 50% erreicht hat, was sich durch ein Steigen der Konstanten bei weiterer Verdünnung anzeigt. In homologen Reihen erniedrigen diejenigen Einflüsse die zweite Dissoziationskonstante, welche die erste erhöhen.

Die *Dissoziationswärme*, die bei der Dissoziation verbraucht wird, folgt aus

$$\frac{\partial \lg K}{\partial T} = \frac{\Delta Q}{RT^2}.$$

Sie ergibt sich¹⁰⁵⁾ für die meisten schwachen Elektrolyte als negativ (was einer Abnahme von α mit steigendem T entspricht) und von der Größenordnung einiger hundert bis tausend kleiner Kalorien. Mit

103) W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, 1. Aufl. Leipzig 1887, 2, p. 723.

104) A. A. Noyes, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 495; W. A. Smith, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 144; R. Wegscheider, Wr. Monatsh. f. Ch. 23 (1902), p. 599; 26 (1905), p. 1235.

105) S. Arrhenius, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 96; 9 (1892), p. 339; H. Jahn, Z. f. ph. Ch. 16 (1895), p. 72; H. Euler, Z. f. ph. Ch. 21 (1896), p. 257; R. Schaller, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 497.

steigender Temperatur nimmt sie algebraisch stark ab, doch kommen auch Maxima und Minima vor. Eine zahlenmäßige Diskussion dieses Verlaufs fehlt noch vollständig.

Für *nicht gelöste* dissoziierende Substanzen¹⁰⁶⁾ (z. B. flüssiges Ammoniak oder geschmolzene Salze) gilt bei geringer Dissoziation als Spezialfall von (61'') die Gleichung

$$\frac{x_1^{a_1} x_2^{a_2}}{1 - x_1 - x_2} = K;$$

was bei höherer Dissoziation an deren Stelle tritt, läßt sich nicht sagen, auch fehlen die Mittel, in diesem Falle die Dissoziation zu bestimmen. Die Dissoziationswärme ist meist positiv.

b) *Gemische von Salzen ohne gemeinsames Ion.* Mischen wir zwei Lösungen verschiedener Salze, so stellen sich in der Lösung für jede mögliche Kombination Gleichgewichte ein. Ist die Lösung so verdünnt, daß keine merklichen Mengen undissoziierten Salzes vorhanden sind, also nur die Ionen, so ist es gleichgültig, in welcher paarweisen Kombination diese in der ursprünglichen Salzlösung vorhanden waren. Es tritt beim Mischen keine Wärmeentwicklung ein (Gesetz der Thermo-Neutralität)¹⁰⁷⁾.

Ist die Konzentration einer Molekularart *A* fest vorgeschrieben (gesättigte Lösung), so ändert Hinzufügen *eines fremden Salzes* weder daran noch an den Ionenkonzentrationen etwas (bis auf den Aussalzeffekt, Nr. 36 d). Wohl aber steigt die *Gesamtmenge* des in Lösung befindlichen Salzes *A*, wenn sich neue wenig dissoziierende *Komplexe* bilden. Setzt man etwa zu einer über festem Bodenkörper gesättigten AgBr-Lösung Ammoniak, so löst sich festes AgBr auf, weil sich in der Lösung das komplexe Ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ bildet, das sehr wenig in Ag^+ und NH_3 dissoziiert ist. Erst bis sich so viel komplexes Ion gebildet hat, daß die durch die gesättigte AgBr-Lösung vorgeschriebene Ag^+ -Konzentration auch mit dem Komplex im Gleichgewicht steht, ist wieder Gleichgewicht eingetreten.

Aus solchen Komplexen kann das Ion nur in der Form von Salzen ausgefällt werden, deren Löslichkeitsprodukt so klein ist, daß es durch die mit dem Komplex im Gleichgewicht stehende Konzentration des einfachen Ions überschritten wird (im obigen Beispiel wird Ag^+ durch J^- ausgefällt, da das Löslichkeitsprodukt von AgJ bei merklichen J^- -Konzentrationen durch jene Ag^+ -Konzentration überschritten wird, die mit $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ im Gleichgewicht ist).

106) F. Kohlrausch und A. Heydweiller, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 317; K. Frenzel, Z. f. El. 6 (1899), p. 477, 485.

107) W. Ostwald, Z. f. ph. Ch. 8 (1889), p. 588.

c) *Beeinflussung durch Salze mit gemeinsamem Ion, isohydrische Lösungen.*¹⁰⁸⁾ Wir sahen, daß die Dissoziationsverhältnisse eines Salzes AB durch das Ionenkonzentrationsprodukt $C_A C_B$ bestimmt wird. Dieses kann auch verändert werden durch Zusatz eines anderen Salzes $A'B$, das dasselbe Ion B enthält. Denn für das Ionengleichgewicht kommt jetzt die *Gesamtmenge von B* in Betracht und da diese steigt, muß sich ein Teil von A mit B zu unzersetztem AB vereinigen. *Durch Zusatz eines gleichionigen Salzes wird daher die Dissoziation zurückgedrängt*, und zwar desto mehr, je mehr von dem gemeinsamen Ion hinzukommt. So kann man den Dissoziationsgrad einer schwachen Säure dadurch herabsetzen, daß man ein weitgehend dissoziiertes Neutralsalz mit dem gleichen Anion zusetzt (*Abstumpfen* einer Säure). Durch Messung des Unterschiedes der übergeführten Salzmengen bei Stromdurchgang vor und nach der Mischung zweier Salze kann man, wenn auch ungenau, auf den Unterschied in der Änderung des Dissoziationsgrades schließen.¹⁰⁹⁾

War vor dem Zusatz die Konzentration von AB so groß, daß die Lösung gesättigt war, hatte also $C_A C_B$ den Wert des Löslichkeitsproduktes, so wird dieses *durch Zusatz von A'B überschritten* und es muß festes AB ausfallen.

Bei Fällungen werden diese desto vollständiger, je mehr Fällungsmittel zugesetzt wird.¹¹⁰⁾ (Fällt man z. B. $AgNO_3$ mit KCl , so bleibt desto weniger Ag -Ion in Lösung, je höher die Konzentration von Cl^- wird, abgesehen von Komplexbildung.)

Arrhenius hat untersucht¹¹¹⁾, wann beim Mischen beliebiger Volumina v und V zweier Lösungen mit einem gemeinsamen Ion keine Änderung des Dissoziationsgrades auftritt (isohydrische Lösungen) Er findet, daß dies dann der Fall ist, wenn in beiden das gemeinsame Ion die gleiche Konzentration hat, denn dann bleibt, wenn

108) *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 9 (1892), p. 602; 27 (1898), p. 267; *A. A. Noyes* u. *D. Schwartz*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 279.

109) *A. Schrader*, Z. f. El. 3 (1897), p. 498; *K. Hopfgartner*, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 115; *H. Hoffmeister*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 345.

110) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 284; 5 (1890), p. 1; *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 372; *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 241; 9 (1893), p. 602; *C. Hoitsema*, Z. f. ph. Ch. 20 (1896), p. 272; *F. Barmwater*, Z. f. ph. Ch. 45 (1908), p. 557. Ausführliche Anwendungen bei *W. Ostwald*, Die wissenschaftl. Grundlagen der anal. Chemie, 6. Aufl., Dresden u. Leipzig 1917.

111) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 1, nach Messungen von *C. Bender*, Wied. Ann. 22 (1884), p. 179; 31 (1887), p. 872; *S. Arrhenius*, Wied. Ann. 30 (1887), p. 51; *H. Wolf*, Z. f. ph. Ch., 40 (1902), p. 222; *A. J. Wakemann*, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 159.

keine Umsetzung eintritt, beim Mischen diese Konzentration konstant, während die Konzentration des anderen Ions C_1 und die des unzeretzten Salzes C_M die Werte $\frac{C_1 v}{v + V}$, $\frac{C_M v}{v + V}$ annehmen, so daß den Gleichgewichtsbedingungen weiter genügt wird. Entsprechendes gilt für die zweite Lösung.

Infolge der überwiegenden Ionenbeweglichkeit des H^+ haben isohydrische Säuren nahe gleiche Leitfähigkeit Λ .¹¹²⁾ Die Isohydrie bleibt auch noch bei solchen Konzentrationen bestehen¹¹³⁾, bei welchen man eine Gültigkeit der Formeln nicht mehr erwarten kann. Abweichungen deuten auf chemische Reaktionen. (Solche sind auch dann zu vermuten, wenn geringere Gefrierpunktserniedrigungen auftreten, als erwartet werden.¹¹⁴⁾)

15. Mitwirkung des Lösungsmittels. Hydrolyse. Im Wasser besteht das Gleichgewicht (bei Konstantsetzung des Wasserpotentials)

$$(66) \quad C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = K_{H_2O} = 0,6 \cdot 10^{-14}.^{115)}$$

Bei einer Säurelösung in Wasser ist die H^+ Konzentration durch die Säure gegeben und nimmt einen wesentlich größeren Wert an als in reinem Wasser. C_{OH^-} stellt sich dementsprechend kleiner ein, umgekehrt ist es bei Basen. Beim Neutralisieren von vollständig dissoziierten Basen und Säuren, die ein vollständig dissoziiertes Neutralisalz geben, ist der einzige Vorgang der (infolge der Kleinheit von K_{H_2O} praktisch vollständige) Zusammentritt von H^+ und OH^- zu undissoziiertem H_2O , die freiwerdende Neutralisationswärme ist gleich der Dissoziationswärme Q_{H_2O} des Wassers, muß also bei allen Säuren und Basen, die obigen Bedingungen genügen, gleich sein. Sonst tritt noch die bei der Änderung des Dissoziationsgrades auftretende Wärmemenge hinzu.¹¹⁶⁾ Ist z. B. nur die Base nicht ganz dissoziiert, so ist

$$Q = Q_{H_2O} - Q_B(1 - \alpha).$$

Es gibt nun Ionen, welche mit einem der Ionen des Lösungsmittels Verbindungen mit ähnlich kleiner oder noch geringerer Dis-

112) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 31 (1899), p. 197.

113) *R. Hofmann*, Z. f. ph. Ch. 45 (1903), p. 584; 51 (1905), p. 59.

114) *M. Le Blanc* u. *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 385.

115) *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 155; *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 805; *J. Wijs*, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 514; *F. Kohlrausch* u. *A. Heydweiller*, Wied. Ann. 53 (1894), p. 209; *A. Heydweiller*, Ann. d. Ph. 28 (1909), p. 503.

116) *S. z. B. S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 96; 9 (1892), p. 339.

soziationskonstante als der des Wassers bilden.¹¹⁷⁾ Dann tritt die sogenannte *Hydrolyse* ein, das andere Ion des Wassers tritt im Überschuß auf, die Lösung reagiert nicht neutral. Es sei unter *S* das Säureanion, unter *B* das Kation verstanden. Dann gelten die Gleichgewichtsformeln

$$(67a) \quad C_{H^+} C_{S^-} = K' C_{SH}, \quad C_{OH^-} C_{B^+} = K'' C_{BOH}. \quad (67b)$$

Ist $K'' < K_{H_2O} > K'$, so ist in der Lösung wesentlich das unzersetzte Hydroxyd und die unzersetzte Säure nebeneinander vorhanden. Ist $K' C_{BOH} < K_{H_2O} < K' C_{SH}$ (starke Säure, sehr schwache Base), so ist C_{H^+} groß, weil C_{OH^-} durch das Gleichgewicht (67b) klein gehalten wird, während das Gleichgewicht (67a) nur das (klein bleibende) C_{SH} bestimmt. Die Lösung reagiert dann sauer (z. B. $BiCl_3 + 3H_2O = Bi(OH)_3 + 3H^+ + 3Cl^-$).

Wie Pfeiffer gezeigt hat, ändert auch die veränderte Auffassung Werners¹¹⁸⁾ über den chemischen Vorgang bei der Hydrolyse (67) nicht.

Ganz Analoges tritt auch bei anderen Lösungsmitteln ein (Alkoholyse).¹¹⁹⁾

16. Schwache und starke Elektrolyte. a) *Schwache Elektrolyte.* Beim Vergleich mit der Erfahrung hat es sich herausgestellt, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen schwachen und starken Elektrolyten besteht. Erstere, d. h. solche, welche erst bei großen Verdünnungen merklich dissoziiert sind, gehorchen den theoretischen Formeln. Wenn man nach der Gleichung von Arrhenius und Ostwald bei verschiedenen Verdünnungen die Dissoziationskonstante berechnet, findet man sie tatsächlich gut konstant.¹²⁰⁾ Allerdings zeigen sich manchmal bei sehr großen Verdünnungen Abweichungen, sei es ein Ansteigen oder das Auftreten von Minimis oder Maximis. Doch kann

117) J. Walker, Z. f. ph. Ch. 32 (1900), p. 137; J. Shields, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 167; H. Lundén, J. chim. phys. 5 (1907), p. 145; J. Lundberg, Z. f. ph. Ch. 69 (1909), p. 442; A. A. Noyes, Y. Kato u. R. B. Sosman, Z. f. ph. Ch. 73 (1910), p. 1; Th. Madsen, Z. f. ph. Ch. 36 (1901), p. 290.

118) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, p. 232, 2. Aufl. Braunschweig 1913. P. Pfeiffer, Ber. d. D. chem. Ges. 40 IV (1907), p. 4036.

119) H. Goldschmidt, Z. f. El. 22 (1916), p. 11.

120) W. Ostwald, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 270; 3 (1889), p. 241, 369; H. G. Bethmann, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 385; R. Bader, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 289; P. Walden, Z. f. ph. Ch. 8 (1891), p. 433; 10 (1892), p. 563, 638; F. P. Ebersbach, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 609; G. Bredig, Z. f. ph. Ch. 13 (1894), p. 289; E. Franke, Z. f. ph. Ch. 16 (1895), p. 463; E. Bauer, Z. f. ph. Ch. 56 (1906), p. 215.

dies auf Unsicherheiten der Bestimmung zurückzuführen sein, da man von den gemessenen Werten auf unendliche Verdünnungen extrapolieren und die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels abziehen muß. Kleine Fehler hierbei fallen für die Rechnung stark ins Gewicht.¹²¹⁾ Die aus der Leitfähigkeit bestimmten Dissoziationsgrade stimmen mit den nach den anderen Methoden (Nr. 21) gemessenen gut überein.¹²²⁾

b) *Starke Elektrolyte.*¹²³⁾ Ganz anders liegt es bei starken Elektrolyten, die schon bei geringer Verdünnung weitgehend dissoziiert sind. Berechnet man hier die Dissoziationskonstante, so findet man stets eine sehr starke Abnahme derselben mit steigender Verdünnung.¹²⁴⁾ Auch stimmen die nach der Leitfähigkeitsmethode berechneten Dissoziationen meist ungefähr, aber durchaus nicht genau mit den aus den Gefrier- usw. Methoden berechneten.¹²⁵⁾ Endlich zeigt sich ein starker Einfluß von Neutralsalzen auf die Löslichkeit (s. Nr. 34, 36) und das Potential von Ketten.¹²⁶⁾ Auch findet sich eine Wirkung von Neutralsalzen in Fällen, wo sie nicht erwartet wird, z. B. bei Katalysen (Nr. 24).

Man hat versucht, den tatsächlichen Gang der Dissoziation durch eine Reihe von Interpolationsformeln darzustellen, von denen einige im folgenden zusammengestellt sind (die Indizes J und M weisen auf Ionen und Salz-moleküle hin, die Größen D und ρ sind Konstante, v bedeutet das in Nr. 14a definierte Volumen):

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)\sqrt{v}} \quad (127),$$

$$K = \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 v}, \quad K' = \frac{C_J^{\frac{3}{2}}}{C_M} \quad (128),$$

121) S. z. B. *R. Lorenz*, Z. f. anorg. Ch. 108 (1919), p. 81, 191.

122) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 632; *J. H. van t'Hoff* u. *L. Reich*, Z. f. ph. Ch. 3 (1889), p. 198; *H. C. Jones*, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 623; *R. Abegg*, Z. f. ph. Ch. 20 (1896), p. 207; *M. Wildermann*, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 337; *R. Wegscheider*, Wr. Monatsh. f. Ch. 23 (1902), p. 317.

123) Zusammenfassungen und Literatur: *K. Drucker*, Die Anomalie der starken Elektrolyte, Stuttgart 1905; *J. R. Partington*, J. Chem. Soc. 97 (1910), p. 1158; *A. Sachanow*, Z. f. El. 20 (1914), p. 529; *N. Dhar*, Z. f. El. 22 (1916), p. 245; s. ferner z. B. *A. A. Noyes* u. *W. D. Coolidge*, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 323; *W. Roth*, Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 228; *B. Schapire*, Z. f. ph. Ch. 49 (1904), p. 513.

124) Allerdings ist auch bei starken Elektrolyten manchmal gute Übereinstimmung behauptet worden; s. *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 3 (1889), p. 170, 241, 369.

125) *S. A. A. Noyes* u. *K. G. Falk*, J. Am. Chem. Soc. 34 (1912), p. 485.

126) *Z. B. G. Poma*, Z. f. ph. Ch. 87 (1914), p. 196; 88 (1914), p. 671.

127) *M. Rudolphi*, Z. f. ph. Ch. 17 (1895), p. 385.

128) *J. H. van t'Hoff*, Z. f. ph. Ch. 18 (1895), p. 300.

$$K = \frac{\alpha^n}{(1-\alpha)\sqrt{v}}^{129}), \quad K = \frac{\alpha^n v}{1-\alpha} \quad 1,4 < n < 1,9^{130}),$$

$$K = \frac{\alpha^n}{1-\alpha} v^{1-n}, \quad K' = \frac{C_J^n}{C_M} \quad 1,36 < n < 1,55^{131}),$$

$$K = \frac{\alpha^2}{v + \alpha q}^{132}), \quad K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} - D \left(\frac{\alpha}{v} \right)^m^{133})$$

Die ersten drei sind häufig benützt und stimmen in vielen Fällen besser als das *Ostwaldsche* Verdünnungsgesetz (65), reichen aber ebenfalls nicht immer aus.

Die beiden ersten hat man durch Annahme von Komplexbildung sei es der Ionen, sei es der unzersetzten Moleküle zu deuten versucht.

Andererseits hat man angenommen, daß sich die Dissoziation nicht aus den Leitfähigkeiten berechnen lasse oder daß die Ionen selbst eine dissoziierende Wirkung ausüben.¹³⁴⁾

So hat *P. Walden*¹³⁵⁾ die Dielektrizitätskonstante schwach leitender Lösungen (gute Elektrolyte in schwach ionisierenden Medien) untersucht und eine starke Zunahme derselben mit der Konzentration gefunden, und zwar eine desto größere, je besser die Leitfähigkeit ist (daß leichter dissoziierbare Salze eine größere Dielektrizitätskonstante haben, ist leicht erklärlich, da diese ja den Widerstand des Moleküls gegen elektrische Deformation mißt). Diese Wirkung wird sowohl den neutralen Molekülen als auch den Ionen zugeschrieben. Infolge des großen Einflusses der Dielektrizitätskonstante der Umgebung auf die Dissoziation (Nr. 17) glaubt nun *Walden* dadurch die Abweichungen von (65) (und eventuell auch den Gang der Leitfähigkeit, Nr. 20) erklären zu können, daß mit steigender Konzentration die Dielektrizitätskonstante der Lösung und damit die Dissoziationskonstante zunimmt. Natürlich sollte auch die Dissoziationskonstante des Lösungsmittels selbst zunehmen.

Doch haben *Bain* und *Coleman*¹³⁶⁾ keine Zunahme des Ionisationsgrades von Wasser durch Salzzusatz feststellen können. Auch scheint es unwahrscheinlich, daß dieser Effekt bei wässrigen Lösungen viel

129) *F. Kohlrausch*, Berl. Ber. 1900, p. 1002; Z. f. El. 13 (1907), p. 333.

130) *L. Storch*, Z. f. ph. Ch. 19 (1896), p. 13.

131) *W. D. Bancroft*, Z. f. ph. Ch. 31 (1899), p. 188.

132) *J. Larmor*, Mem. Manch. Phil. Soc. 52 (1908), p. 33, 53.

133) *Ch. Kraus* u. *W. Bray*, J. Am. Chem. Soc. 35 (1913), p. 1315.

134) S. z. B. *Ch. Kraus*, Z. f. El. 20 (1914), p. 524; *A. Sachanow*, Z. f. El. 20 (1914), p. 529; s. auch *H. Euler*, Z. f. ph. Ch. 29 (1899), p. 603.

135) *P. Walden*, Bull. Ac. St. Pétersb. 6 (1912), p. 305, 1955.

136) *J. H. Mc Bain* u. *F. Coleman*, nach Nature 102 (1919), p. 432.

ausmachen kann, denn bei verdünnten Lösungen wird die Erhöhung der an und für sich hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers kaum genügend groß sein, um den Dissoziationsgrad merklich zu ändern.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte der experimentelle Beweis, daß bei immer weiter getriebener Verdünnung die Abweichungen vom *Ostwaldschen* Gesetz schließlich verschwinden: nach *Arrhenius* für kleinere Konzentrationen als $2 \cdot 10^{-4}$ normal, nach *Washburn* und *Weiland* für $2-7 \cdot 10^{-5}$ normale KCl-Lösungen, wobei $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 0,02$ v.¹³⁷⁾

Man mußte also vermuten, daß bei Ionen die Gesetze verdünnter Lösungen als Grenzgesetze gelten, aber früher als bei neutralen Molekülen ihre Gültigkeit verlieren.

Bezüglich der Lösungen der üblichen Konzentrationen liegt ein Versuch von *Jahn* und *Nernst*⁸⁷⁾ vor, ihre früher genannten Formeln (60) anzuwenden.

Erfolg brachte erst die Berücksichtigung der *elektrischen Kräfte* zwischen den Ionen. Unter der Annahme, daß die Dichte der Ionen eines Vorzeichens durch die Anwesenheit anderer nicht beeinflußt wird, haben *Türin*, *Malmström* und *Kjellin*¹³⁸⁾ Ansätze gemacht, wobei sie so rechnen, daß sie in die mittlere potentielle Energie den mittleren Abstand einsetzen (was unrichtig ist, die richtige Art zu rechnen s. *Debye*¹³⁹⁾). Es ergibt sich hierbei das Gesetz von *Walden* ($\epsilon =$ Dielektrizitätskonstante)

$$(75) \quad \alpha = f(\epsilon \sqrt[3]{v}) \quad (\text{Nr. 17}).$$

Erst *Milner*¹⁴⁰⁾ führt die Rechnung konsequent durch unter Berücksichtigung des Umstandes, daß nach dem *Boltzmannschen* $e^{-\frac{x}{kT}}$ Satz (Encykl. V 10, Nr. 46) entgegengesetzt geladene Ionen im Mittel einen kleineren Abstand haben als gleichgeladene. Er berechnet das gegenseitige, von den elektrostatischen Kräften herrührende Virial (Encykl. IV 1, Nr. 48; IV 2, Nr. 28; V 10, Nr. 18) der Ionen, das bei *Coulombschen* Kräften identisch ist mit der negativen potentiellen Energie U (d. h. der Arbeit, die nötig ist, um die Ionen in unend-

137) *S. Arrhenius*, Medd. K. Vet. Nobelinstitut 2 (1913), 42; *E. W. Washburn*, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918), p. 106, 122, 150; *H. J. Weiland*, ebenda 40 (1918), p. 131.

138) *Vl. v. Türin*, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 403; 36 (1901), p. 524; *R. Malmström*, Z. f. El. 11 (1905), p. 797; *E. Baur*, Z. f. El. 11 (1905), p. 936; 12 (1906), p. 725; *F. A. Kjellin*, Z. f. ph. Ch. 77 (1911), p. 192.

139) *P. Debye*, Phys. Z. 21 (1920), p. 178.

140) *S. R. Milner*, Phil. Mag. 23 (1912), p. 551; 25 (1913), p. 743.

liche Entfernung zu bringen) und daher aus der Boltzmannschen Funktion χ durch Mittelung erhalten wird.

Milner findet hierfür bei gleichwertigen Ionen ($N =$ Loschmidt'sche Zahl pro Mol, $\varepsilon =$ Dielektrizitätskonstante, $e =$ Ionenladung)

$$(68) \quad \frac{U}{N} = \left(\frac{8\pi N}{3} C\right)^{\frac{1}{3}} \frac{e^2}{\varepsilon} \Phi \left[\left(\frac{8\pi}{3} N \frac{C e^6}{\varepsilon^3 (kT)^3}\right)^{\frac{1}{3}} \right].$$

Φ läßt sich nur für kleine Argumentwerte geschlossen darstellen und wird dann

$$(69) \quad \sim \sqrt{\frac{\pi}{2 \varepsilon k T}} e \left(\frac{8\pi N}{3} C\right)^{\frac{1}{6}} \cdot 140a)$$

Diese Energie gibt ein Zusatzpotential zu (57)

$$(70) \quad \Delta\mu = T \int_{\infty}^T \left(\frac{U}{T^2} dT\right)_v = RT \int_0^x dx \Phi(x),$$

was sich bei Konzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-1} normal durch

$$(71) \quad \Delta\mu = -1,62 \sqrt{\frac{C}{T}} \text{ cal.}$$

angenähert darstellen läßt.¹⁴³⁾ Aus $\Delta\mu$ folgen dann (Nr. 33) alle anderen Eigenschaften der Lösung. Die Gefrierpunktserniedrigungen lassen sich ohne weitere Konstante gut darstellen.

Milner¹⁴¹⁾ hat auch den Einfluß der elektrischen Kräfte auf die Beweglichkeit untersucht, ein Problem, das schon von P. Hertz¹⁸⁹⁾ behandelt wurde und Abnahme der Beweglichkeit mit steigender Konzentration ergeben hatte (Nr. 19).

Im Anschluß an diese Untersuchungen vertritt N. Bjerrum¹⁴²⁾ die Ansicht, daß die starken Elektrolyte vollständig dissoziiert sind. Der bisher angenommene Wert von $\alpha < 1$ sei vorgetäuscht, und zwar bei Leitfähigkeitsmessungen (vgl. Nr. 18) durch den Effekt von Hertz, der einen (allerdings theoretisch noch nicht berechenbaren) „Leitfähigkeitskoeffizienten“ $f_A < 1$ ergebe.

Ebenso erklärt die Untersuchung von Milner folgende Abweichungen von dem Verhalten neutraler Moleküle: Bei den Potentialmessungen an Ketten das Auftreten eines „Aktivitätskoeffizienten“ f_a ,

$$(72) \quad RT \lg f_a = \Delta\mu,$$

140a) Bei Milner steht $\sqrt{\frac{2}{3}\pi}$, doch sind seine Zahlen mit obiger Formel gerechnet.

141) S. R. Milner, Phil. Mag. 35 (1918), p. 214, 352.

142) N. Bjerrum, Z. f. El. 24 (1918), p. 321; Z. f. anorg. Ch. 109 (1920), p. 275. Dies hat Sutherland (Anm. 188) schon früher für alle Elektrolyte behauptet.

bei den Gefrierpunkts- usw. Messungen das Auftreten eines „osmotischen“ Koeffizienten f_o , definiert durch das Lösungsmittelpotential (vgl. (56))

$$(73) \quad \mu^0 + RT f_o \lg(1 - x),$$

der mit f_a durch

$$(74) \quad f_o + x \frac{\partial f_o}{\partial x} = 1 + x \frac{\partial \lg f_a}{\partial x}$$

nach (72) und (10') verknüpft ist.

Auch die „Neutralsalzwirkung“ (vgl. Nr. 36) läßt sich entsprechend aufklären.

*J. C. Ghosh*¹⁴³⁾ rechnet weniger korrekt als *Milner*. Er betrachtet die Lösung als ein Ionengitter, wie es der entsprechende Salzkristall ist. Für die Leitfähigkeit kommen nur die Ionen in Betracht, deren kinetische Energie größer als die potentielle Gitterenergie U ist, so daß sie sich aus dem Gitter losreißen können (tatsächlich fehlt da wohl ein Zahlenfaktor). Aus der potentiellen Energie des Gitters folgt

wieder das Zusatzpotential $\Delta\mu = T \int_{\infty}^x \frac{U}{T^2} dT$. Beim NaCl-Typus wird

$$U = \frac{Ne^2}{2s} \sqrt{2CN} \text{ gesetzt, also } \Delta\mu = -U.$$

Die Leitfähigkeit ergibt sich durch Multiplikation des Wertes, der ohne elektrostatische Kräfte auftreten würde, mit $e^{-\frac{U}{RT}}$.

17. Einfluß des Lösungsmittels auf die Dissoziation. Es war schon früh aufgefallen, daß gerade das Wasser, das ja noch in mancher anderen Beziehung eine Sonderstellung einnimmt, so stark ionisierend wirkt, aber bald zeigten sich auch andere Flüssigkeiten wirksam. *Dutoit* und *Aston*^{143a)} meinten, daß das Lösungsmittel, um eine starke ionisierende Wirkung auszuüben, stark assoziiert sein müßte. *Brühl*¹⁴⁴⁾ führte diese Wirkung auf das Vorhandensein ungesättigter Valenzen (besonders von Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff) im Molekül des Lösungsmittels zurück. *Thomson* und *Nernst*¹⁴⁵⁾ wiesen darauf hin, daß eine große *Dielektrizitätskonstante* ϵ günstig wirken müßte, da sie die Kraft zwischen den getrennten Ionen auf den Bruchteil $\frac{1}{\epsilon}$

143) *J. C. Ghosh*, J. Chem. Soc. 113 (1918), p. 449, 627, 707.

143a) *P. Dutoit* u. *E. Aston*, Paris C. R. 125 (1897), p. 240; *P. Dutoit* u. *L. Friderich*, Bull. Soc. Chim. Paris (3) 19 (1898), p. 321.

144) *J. W. Brühl*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 319; 30 (1899), p. 3.

145) *J. J. Thomson*, Phil. Mag. (5) 36 (1893), p. 320; *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 13 (1894), p. 531.

herabsetzt. *Brillouin*¹⁴⁶⁾ hat diese Wirkung sehr ausführlich diskutiert, indem er annahm, daß das Ion in einer kugelförmigen Höhlung innerhalb des kontinuierlichen Lösungsmittels sitze. Er zeigte, daß dann ohne thermische Agitation ein Zerfall nicht möglich sei (da auch die größte Dielektrizitätskonstante die Dissoziationswärme nicht negativ machen kann), daß aber bei Vorhandensein derselben der Zerfall *wesentlich erleichtert* wird und zwar desto mehr, je näher die Ladung an der Wand der Höhlung sitzt. *Walden*¹⁴⁷⁾ hat nun systematisch einen Elektrolyt, das Tetraäthylammoniumjodid $(C_2H_5)_4NJ$ (und einige andere) in zahlreichen organischen Lösungsmitteln untersucht und die *Thomson-Nernstsche* Regel durchaus bestätigt gefunden, während die beiden anderen oben erwähnten Voraussetzungen nicht eintrafen (übrigens ist es sehr leicht möglich, daß Assoziation, ungesättigte Valenzen und große Dielektrizitätskonstante häufig parallel gehen).

Walden zeigt außerdem, daß für diejenigen Verdünnungen in verschiedenen Lösungsmitteln, bei welchen die aus der Leitfähigkeit gefundenen Dissoziationsgrade gleich sind, folgende Formel gilt:

$$(75) \quad \varepsilon \sqrt[3]{v} = \text{konst.},$$

so daß man, wenn die Abhängigkeit der Dissoziation von dem die Verdünnung messenden Volumen v (Nr. 14 a) in einem Lösungsmittel bekannt ist, diese Abhängigkeit für jedes andere berechnen kann.

Außer den von *Walden* untersuchten organischen Lösungsmitteln sind auch zahlreiche anorganische untersucht worden, so flüssiges Ammoniak¹⁴⁸⁾, flüssiges SO_2 ¹⁴⁹⁾. Hier liegen manchmal komplizierte Verhältnisse vor, die wohl auf chemische Reaktionen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel zurückzuführen sind.¹⁵⁰⁾¹⁵¹⁾

Der Einfluß von Zusätzen von Nichtelektrolyten ist sehr häufig durch Bestimmung der Leitfähigkeit untersucht worden. Derselbe teilt sich in einen Einfluß auf die Fluidität und in einen solchen auf

146) *M. Brillouin*, Ann. chim. phys. (8) 7 (1906), p. 289.

147) *P. Walden*, Z. f. ph. Ch. 54 (1906), p. 129; Bull. Ac. St. Pétersb. 7, (1913), p. 907, 987, 1075; s. auch *G. Carrara*, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, Stuttgart 1908 (Sammlung Ahrens).

148) *H. P. Cady*, J. Phys. Chem. 1 (1897), p. 707; *E. C. Franklin* u. *Ch. A. Kraus*, Am. Ch. J. 23 (1900), p. 277.

149) *P. Walden* u. *M. Centnerszwer*, Z. f. ph. Ch. 39 (1902), p. 513.

150) Daß solche für die Ionisation nötig sind, haben *L. Kahlenberg* u. *H. Schlundt*, J. Phys. Chem. 6 (1902), p. 447, angenommen.

151) Für weitere Fälle s. *P. Walden*, Z. f. ph. Ch. 43 (1908), p. 385; *L. Bruner* u. *A. Galecki*, Z. f. ph. Ch. 84 (1913), p. 513.

die Dissoziation. *Arrhenius*¹⁵²⁾ fand bei Alkoholzusatz eine Verminderung der letzteren (was mit der Abnahme von ϵ gut übereinstimmt), bei Zusatz von Ammoniak¹⁵³⁾ zeigte sich erst Verstärkung, dann Verminderung. Andererseits fand *Wildermann*¹⁵⁴⁾ und *Osaka*¹⁵⁵⁾ keinerlei Einfluß auf die Dissoziation, bestimmt aus Gefrierpunktmessungen.

c) Geschwindigkeit und Größe der Ionen.

18. Elektrizitätsleitung in Elektrolyten, Überführungszahl. Eine Lösung enthalte im Kubikzentimeter C_1 Mol positive ν_1 -wertige und C_2 Mol negative ν_2 -wertige Ionen. Das Salzmolekül zerfalle in a_1 positive und a_2 negative Ionen, so daß wegen der elektrischen Neutralität $\nu_1 a_1 = \nu_2 a_2$ gilt. Sei C die Konzentration, die das Salz hätte, wenn es nicht zerfiele. Diese hängt mit dem Dissoziationsgrad α und den Ionenkonzentrationen $C_1 C_2$ folgendermaßen zusammen

$$\alpha C = \frac{C_1}{a_1} = \frac{C_2}{a_2}.$$

Die Geschwindigkeit, welche die positiven Ionen beim Potentialgefälle ein Volt pro cm annehmen, sei u , die der negativen v . Dann ist der Strom, den beide Ionenarten bei 1 Volt pro cm transportieren,

$$(76) \quad J = (C_1 \nu_1 u + C_2 \nu_2 v) F.$$

Man bezeichnet die Leitfähigkeit dividiert durch $\nu_1 a_1 C = \nu_2 a_2 C$ als äquivalente Leitfähigkeit A und erhält also

$$(77) \quad A = \alpha(u + v) F.$$

Geht die Elektrizitätsmenge $F = 96494$ Coulomb durch die Lösung, so werden an der Kathode $\frac{1}{\nu_1}$ gr Mol Ionen ausgeschieden. Zugewandert ist aber die Menge $\frac{1}{\nu_1} \frac{u}{u+v}$, da der Bruchteil $\frac{u}{u+v}$ des Stromes von den positiven Ionen getragen wird. Infolgedessen ist an der Kathode eine Verarmung um $\frac{1}{\nu_1} \frac{v}{u+v}$ Mol eingetreten. Entsprechend sind an der Anode nur $\frac{1}{\nu_2} \frac{v}{u+v}$ Mol zugewandert, wodurch dort eine Verminderung der Konzentration um $\frac{1}{\nu_2} \frac{u}{u+v}$ erfolgt ist. Die Zahlen

$$(78) \quad n_+ = \frac{u}{u+v}, \quad 1 - n_+ = \frac{v}{u+v} = n_-$$

152) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 9 (1892), p. 487; ferner: *A. J. Wakemann*, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 49; *R. J. Holland*, Wied. Ann. 50 (1893), p. 261; *N. Zelinsky* u. *S. Krapivin*, Z. f. ph. Ch. 21 (1896), p. 35; *E. Cohen*, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 1; *W. Roth*, Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 209.

153) *A. Hantzsch*, Z. f. anorg. Ch. 25 (1900), p. 332.

154) *M. Wildermann*, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 43.

155) *Y. Osaka*, Z. f. ph. Ch. 41 (1902), p. 560.

nennt man die *Überführungszahlen* des Kations und Anions. Schon *Hittorf*¹⁵⁶⁾ hat diese Verhältnisse klar erkannt. Auf die Diskussion der Abhängigkeit der Überführungszahlen von äußeren Umständen¹⁵⁷⁾ gehen wir nach der Diskussion der entsprechenden Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten u , v ein. Die tatsächlich durch Konzentrationsänderung der Elektrolyten gemessenen Überführungszahlen, die man auch als *Hittorfsche Überführungszahlen* n_H bezeichnet, werden aber mit den „wahren“ Überführungszahlen n_w dann nicht übereinstimmen, wenn ungleiche Hydratation eintritt, d. h. wenn die Ionen ungleiche Mengen des Lösungsmittels gebunden mit sich führen; wenn in einem Mol Elektrolyt die Kationen um b Mol Wasser mehr mit sich führen, als die Anionen, so besteht folgende Beziehung:

$$(79) \quad n_H = n_w - Cb.$$

Bei unendlicher Verdünnung ($C = 0$) stimmen hiernach die n_H mit den n_w überein. Auf diesem Wege haben *Riesenfeld* und *Reinhold*¹⁵⁸⁾ die Größe b zu bestimmen gesucht, indem sie die Neigung der Kurve maßen, welche die Überführungszahl als Funktion der Konzentration beschreibt. Ähnlich hatte vorher schon *Bousfield*¹⁵⁹⁾ die Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von der Konzentration benützt, um den Radius des wandernden Komplexes Ionenkern plus Wasserhülle als Funktion der Konzentration zu bestimmen, doch sind die Grundlagen seiner Rechnung recht unsicher.

Eine sichere Methode zur Bestimmung von b stammt von *Nernst*¹⁶⁰⁾ und seinen Schülern und beruht darauf, daß man zur Lösung eine kleine Menge eines Nichtelektrolyten zusetzt; wenn Wasser übergeführt wird, so nimmt dadurch die Konzentration des Nichtelektrolyten dort ab, wohin die größere Wassermenge gewandert ist. Natürlich besteht die zweite Möglichkeit, daß statt des Wassers der zugesetzte Nichtelektrolyt an die Ionen gebunden und übergeführt wird, man muß sich daher überzeugen, daß die scheinbar übergeführte Wassermenge

156) *W. Hittorf*, Pogg. Ann. 89 (1853), p. 176; 98 (1856), p. 1; 103 (1858), p. 1; 106 (1859), p. 337, 513.

157) Aus Überführungsmessungen lassen sich auch Schlüsse auf die Zusammensetzung komplexer Ionen ziehen, s. *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 36 (1901), p. 63; *R. Kremann*, Z. f. anorg. Ch. 33 (1903), p. 87; *J. W. Mc Bain*, Z. f. El. 11 (1905), p. 215; *C. Drucker*, Z. f. El. 19 (1913), p. 797; *R. Lorenz* u. *J. Posen*, Z. f. anorg. Ch. 95 (1916), p. 340.

158) *E. Riesenfeld* u. *B. Reinhold*, Z. f. ph. Ch. 66 (1909), p. 672.

159) *W. R. Bousfield*, Z. f. ph. Ch. 53 (1905), p. 257.

160) *W. Nernst*, Gött. Nachr. 1900, p. 68; *H. Lotmar*, ebenda, p. 70; *C. C. Garrard* u. *E. Oppermann*, ebenda, p. 86. Wie diese Versuche nach der neueren Auffassung der Hydrate (Nr. 23) zu deuten sind, ist noch nicht geklärt.

von der Art des zugesetzten Nichtelektrolyten unabhängig ist. Solche Bestimmungen wurden von *Morgan* und *Kanolt*, sowie von *Lobry de Bruyn*¹⁶¹⁾ ausgeführt, doch ohne die erwähnten Vorsichtsmaßregeln, später von *Buchböck*¹⁶²⁾ und *Washburn*¹⁶³⁾. Diese Autoren geben Tabellen an, nach denen sich die Hydratation des Kations bestimmen läßt, wenn man für die von Chlor eine bestimmte Zahl einsetzt. Endlich hat *Remy*¹⁶⁴⁾ versucht, die Wasserüberführung direkt zu messen, indem er zwischen die Elektroden eine Gallertschicht legte, doch stört hier die unbekannte Elektroendosmose.

19. Ionenbeweglichkeit. Durch die Untersuchungen von *Kohlrausch* war gezeigt, daß sich mit zunehmender Verdünnung die Leitfähigkeit einer bestimmten Grenze näherte. Nach der Dissoziations-theorie ist bei sehr großer Verdünnung der gesamte Elektrolyt in Ionen zerfallen, also $\alpha = 1$. Die äquivalente Leitfähigkeit wird dann $(u + v)F$ und aus dem *Kohlrausch*schen Befund folgt, daß auch die Ionenbeweglichkeiten von der Verdünnung unabhängig werden. Die Leitfähigkeit gibt die Summe der Ionenbeweglichkeiten, die Überführungszahl (bei unendlicher Verdünnung) ihr Verhältnis, man kann also die Absolutwerte einzeln bestimmen.¹⁶⁵⁾¹⁶⁶⁾

Sie betragen¹⁶⁸⁾ z. B. für K $6,65 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{Voltsec}}$, für H $32,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{Voltsec}}$.

Ebenso wie für das Wasserstoffion ist auch der Wert für das Hydroxylion auffallend groß. Man hat diese großen Werte entweder damit zu erklären gesucht, daß diese Ionen nicht hydratisiert seien; oder darauf hingewiesen, daß es gerade die Ionen des Lösungsmittels seien, daher ihre Fortbewegung ähnlich erfolgen könnte, wie es die alte Theorie von *Grotthus* annahm, indem ein Wasserstoffion an ein

161) *J. L. R. Morgan* u. *C. W. Kanolt*, *Z. f. ph. Ch.* 48 (1904), p. 365; *C. A. Lobry de Bruyn*, *Rec. trav. chim.* 22 (1903), p. 430.

162) *G. Buchböck*, *Z. f. ph. Ch.* 55 (1906), p. 563.

163) *E. W. Washburn*, *Z. f. ph. Ch.* 66 (1909), p. 513.

164) *H. Remy*, *Z. f. ph. Ch.* 89 (1915), p. 529. Die theoretischen Betrachtungen, ebenda, p. 467, scheinen mir doch zu unsicher.

165) Zuerst *F. Kohlrausch*, *Wied. Ann.* 6 (1879), p. 199 ff.

166) Ältere Messungen bei *F. Kohlrausch*, *Z. f. El.* 13 (1907), p. 333; *A. Heydweiller*, *Z. f. ph. Ch.* 89 (1915), p. 281.

167) Neuere Literatur bei *G. v. Hevesy*, *Jahrb. f. Rad. u. El.* 13 (1916), p. 271; *E. Rona*, *Z. f. ph. Ch.* 95 (1920), p. 62.

168) Nach *M. Le Blanc*, *Lehrbuch der Elektrochemie*, 6. Aufl., p. 106.

169) *W. Sutherland*, *Phil. Mag.* (6) 3 (1902), p. 161; *S. Tjijmstra Bz.*, *Z. f. ph. Ch.* 49 (1904), p. 345; *H. Daneel*, *Z. f. El.* 11 (1905), p. 125, 249; *A. Hantzsch* u. *K. S. Caldwell*, *Z. f. ph. Ch.* 58 (1907), p. 575; *K. Frycz* u. *St. Tolloczko*, *Chem. Zentralbl.* I (1913), p. 91.

Wassermolekül anprallt und dieses auf der anderen Seite sein eigenes Wasserstoffion weitergibt, das Ion also den Durchmesser des Moleküls gleichsam überspringt.¹⁶⁹⁾ Lorenz¹⁷⁰⁾ hat diese Auffassung dadurch zu stützen gesucht, daß er zeigte, daß bei geschmolzenen Salzen die Ionen des Salzes selbst schneller wandern als fremde Ionen.¹⁷¹⁾

Kohlrausch¹⁷²⁾ maß auch die *Temperaturabhängigkeit* der Beweglichkeiten und fand, daß dieselbe der Größenordnung nach bei allen Ionen die gleiche ist und mit dem *Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung von Wasser übereinstimmt*. Doch ist der Temperaturkoeffizient bei den Ionen mit größerer Beweglichkeit kleiner, so daß sich mit steigender Temperatur die Unterschiede der Beweglichkeiten verwischen, dies haben besonders Messungen von Noyes bis zu 300° bestätigt.¹⁷³⁾ Das hat zur Folge, daß die Überföhrungszahlen sich mit steigender Temperatur dem Werte $\frac{1}{2}$ nähern. Kohlrausch konnte die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten u durch die quadratische Formel

$$(80) \quad u = u_{18}[1 + \alpha(t - 18) + 0,0163(\alpha - 0,0174)(t - 18)^2]$$

gut ausdröcken, andererseits den Temperaturkoeffizienten α verschiedener Ionen in Abhängigkeit von der Beweglichkeit durch

$$(80') \quad \alpha = 0,03536 - 0,000329u + 0,0000018u^2.$$

Aus den Formeln (80) und (80') scheint ein Verschwinden von u für etwa -35° zu folgen.¹⁷⁴⁾ Der Umstand, daß der Temperaturkoeffizient so nahe mit dem der inneren Reibung des Wassers übereinstimmt, wurde von Kohlrausch durch die Annahme erklärt, daß die Ionen mit einer Wasserhölle umgeben sind, also die Reibung von Wasser an Wasser erfolgt.¹⁷⁵⁾

Der Zusammenhang mit der inneren Reibung wurde schon früh untersucht. Ein großer Teil dieser früheren Arbeiten ist deshalb nicht brauchbar, weil sie den Einfluß der Dissoziation übersehen

170) R. Lorenz, Z. f. ph. Ch. 79 (1912), p. 63; 82 (1913), p. 613.

171) Dagegen P. Walden, Z. f. El. 26 (1920), p. 72; G. v. Hevesy, Z. f. El. 27 (1921), p. 21.

172) F. Kohlrausch, Berl. Ber. 1901, p. 1026; 1902, p. 572; Z. f. El. 14 (1908), p. 129.

173) A. A. Noyes, A. C. Melcher, H. C. Cooper, G. W. Eastman, Z. f. ph. Ch. 70 (1910), p. 335.

174) Tatsächlich stimmt das nicht, die Leitfähigkeit verschwindet asymptotisch beim absoluten Nullpunkt. J. Kunz, Diss. Zürich 1902; Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 591; P. Walden, Z. f. ph. Ch. 73 (1910), p. 257.

175) Entsprechend in Alkohol D. N. Bhattacharyya u. N. Dhar, Amst. Proc. 18 (1915), p. 373.

haben. Vielmehr sind nur die Leitfähigkeiten A_∞ bei unendlicher Verdünnung zu benutzen. Meistens wird die Änderung der Leitfähigkeit durch Zusatz von anderen Nichtelektrolyten zu Wasser beobachtet und mit der inneren Reibung verglichen. *Arrhenius*¹⁷⁶) fand bei Lösungsmittelgemischen ein Parallelgehen der Leitfähigkeit mit der Reibung der Gemische.

So zeigte *Massoulier*¹⁷⁷), daß bei Glycerinzusatz zu Wasser die Leitfähigkeit umgekehrt proportional der inneren Reibung sich ändert.¹⁷⁸) Endlich hat *Walden*¹⁷⁹) die Beweglichkeit der Ionen seines Normal-elektrolyten, des in Nr. 17 genannten Tetraäthylammoniumjodids $(C_2H_5)_4NJ$, in zahlreichen Lösungsmitteln untersucht und gefunden, daß die Grensleitfähigkeiten in ihnen umgekehrt proportional der inneren Reibung η sind und daß die Proportionalitätskonstante auch von der Temperatur unabhängig ist. Es gilt nämlich

$$(81) \quad A_\infty \eta = 0,700$$

für alle Lösungsmittel (mit Ausnahme von Glykoll und Wasser).

Daß die umgekehrte Proportionalität mit der inneren Reibung nicht für alle Elektrolyte gilt, zeigen Untersuchungen von *Jones* und seinen Schülern¹⁸⁰) an Lösungsmittelgemischen, nach denen zwar die Leitfähigkeit zahlreicher Salze in Gemischen von organischen Lösungsmitteln als Funktion des Mischungsverhältnisses Minima aufweisen, welche den Maximis der Kurven der inneren Reibung parallelgehen, aber einzelne Salze, wie z. B. Lithiumsalze diese Minima nicht haben. Das wird von den Autoren auf den geänderten Ionenradius geschoben, womit man auch die Nichtübereinstimmung der Temperaturkoeffizienten von Beweglichkeit und Reibung erklären kann.

Die Abhängigkeit der Beweglichkeit vom Aufbau der Ionen hat zuerst *Ostwald*¹⁸¹), dann ausführlich *Bredig*¹⁸²) an zahlreichen organischen Ionen studiert. Er findet, daß bei analoger Zusammensetzung

176) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 9 (1892), p. 487; *R. J. Holland*, Wied. Ann. 50 (1893), p. 261; *N. Strindberg*, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 161.

177) *P. Massoulier*, Paris C. R. 130 (1900), p. 773.

178) S. auch *F. Krüger*, Z. f. El. 22 (1916), p. 445; *H. Krumreich*, ebenda, p. 446.

179) *P. Walden*, Z. f. ph. Ch. 55 (1906), p. 207; Bull. Ac. St. Pétersb. 1913, p. 559; s. auch *R. O. Herzog*, Z. f. El. 16 (1910), p. 1003.

180) *H. C. Jones*, *C. F. Lindsay* u. *C. G. Carroll*, Z. f. ph. Ch. 56 (1906), p. 129; *H. C. Jones*, *E. C. Bingham*, *L. Mc. Master*, Z. f. ph. Ch. 57 (1907), p. 193, 257; s. auch *N. Zelinsky* u. *S. Krapivin*, ebenda 21 (1896), p. 35; *E. Cohen*, ebenda 25 (1898), p. 1.

181) *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 840.

182) *G. Bredig*, Z. f. ph. Ch. 13 (1894), p. 191.

die Beweglichkeit mit steigender Atomzahl abnimmt, und daß im allgemeinen die Ersetzung eines leichteren durch ein schwereres Atom ebenso wirkt (nur bei Ersetzung von O durch S tritt das Gegenteil ein). Ferner sind im übrigen ähnliche Ionen desto beweglicher, je symmetrischer sie gebaut sind.

*Wegscheider*¹⁸³⁾ hat darauf hingewiesen, daß bei organischen Ionen mit gleicher Atomzahl und Wertigkeit die Beweglichkeit recht ähnlich ist; wenn man die entsprechenden Mittelwerte bildet, steigen sie mit der Atomzahl, und wenn man die Mittelwerte durch die Wertigkeit dividiert (also die Beweglichkeit für die Einheit der Kraft bildet), dann ist diese für die einwertigen Ionen im allgemeinen etwas, aber nicht viel größer als für die zweiwertigen, für diese wieder größer als für die dreiwertigen.

*Lorenz*¹⁸⁴⁾ hat von der *Stokesschen* Formel

$$(82) \quad u = \frac{v_1 e}{6 \pi \eta r}$$

ausgehend den Rauminhalt der Ionen berechnet, und mit dem Volumen, das das entsprechende Radikal in einer „benachbarten“ Verbindung einnimmt, verglichen, er findet bei zahlreichen organischen Kationen und bei den einwertigen Anionen für das Verhältnis dieser beiden Größen, die *Raumerfüllungszahl*, Werte zwischen 1/4,5 bis 1/1,3, während nach *van der Waals* (Erklärung seiner Größe *b*) der Wert 1/4, bei möglichst dichter Packung 1/1,35 auftreten sollte. Weiter zeigt er, daß der Radius *r*, der aus Formel (82) folgt, mit der Zahl der Atome im Ion durch eine lineare Gleichung verbunden ist, die für Zahlen zwischen 12 und 50 Atomen gültig bleibt. Daraus wäre zu schließen, daß diese großen organischen Ionen nicht mehr merklich hydratisiert sind. In der benachbarten Verbindung dagegen ist das *Ionenvolumen* dieser Zahl direkt proportional.

*Hevesy*¹⁸⁵⁾ lenkt die Aufmerksamkeit darauf, daß die Beweglichkeit der Ionen im Mittel von der gleichen Größenordnung ist wie die recht großer Teilchen, wie z. B. von Kolloiden oder Gasblasen. Da bei letzteren die Beweglichkeit proportional dem Potential des Kolloidteilchens ist, d. h. dem Verhältnis $\frac{\text{Ladung}}{\text{Radius}}$ und die gleiche Größe,

183) *R. Wegscheider*, Monatsh. 23 (1902), p. 604.

184) *R. Lorenz*, Z. f. ph. Ch. 73 (1910), p. 252; *R. Lorenz* u. *J. Posen*, Z. f. anorg. Ch. 94 (1916), p. 265; *R. Lorenz*, Z. f. anorg. Ch. 105 (1919), p. 175; Z. f. El. 26 (1920), p. 424.

185) *G. v. Hevesy*, Jahrb. f. Rad. u. El. 11 (1914), p. 419; 13 (1916), p. 271; Z. f. Kolloidchemie 21 (1917), p. 129.

wenn auch mit einem anderen Zahlenkoeffizienten, auch bei den Ionen auftritt, so nimmt er an, daß sich zur Erhaltung der Stabilität bei jedem Teilchen der gleiche Potentialwert (in Wasser ca. 70 Millivolt) einzustellen sucht, bei den Kolloidteilchen mit vorgegebener Größe durch Einstellung der Ladung, bei den Ionen mit vorgegebener Ladung dadurch, daß sich der richtige Radius durch Wasseranlagerung herstellt. Nur bei denjenigen organischen Ionen, die schon an und für sich zu groß sind (wie bei den von *Lorenz* betrachteten), kann der hiernach richtige Wert nicht erreicht werden, so daß ihre Beweglichkeit geringer ist, als erwartet. Er zeigt auch, daß bei anorganischen Ionen, die in verschiedener Wertigkeit auftreten, die Beweglichkeiten gleich sind. Jedenfalls ist aber, wie all diese Betrachtungen lehren, die Beweglichkeit (auf die Kraftereinheit bezogen) von einfachen mehrwertigen Ionen umgekehrt proportional der Wertigkeit, bei komplizierten von ihr nahe unabhängig.

*Walden*¹⁸⁶⁾ hat die Formel (82) für eine Reihe organischer Ionen geprüft und gut bestätigt gefunden, er schließt, daß diese daher nicht hydratisiert sind, und kann durch Anwendung von (82) auf Salze vom Typus NaCl die Hydratation berechnen; er findet für das Natrium $3\frac{1}{2}$ Mol Wasser.

*Born*¹⁸⁷⁾ hat den Umstand, daß das Alkalimetall mit dem kleinsten Atomvolumen (Li) sich am langsamsten bewegt, folgendermaßen gedeutet: Die Wassermolekeln sind Dipole, die ihre Achsen auf das Ion richten, aber infolge ihrer gegenseitigen Reibung etwas zurückbleiben, was eine bremsende, der inneren Reibung proportionale Kraft ergibt. Dieser Widerstand folgt der *Stokesschen* Formel mit einem „scheinbaren Radius“, der für große Kugeln gleich dem wirklichen ist (da dann die gewöhnliche Reibung überwiegt), dann zu einem Minimum geht und zuletzt mit abnehmendem wahren Radius, z. B. bei Li, wieder steigt (da bei den kleinen Ionen die Felder sehr intensiv sind).

Früher hatte *Sutherland*¹⁸⁸⁾ eine elektrische Reibung angenommen, die aus zwei Teilen bestehen sollte, einem von der gegenseitigen Einwirkung der Ionen herrührenden (der also dem sogleich zu besprechenden *Hertzeffekt* entspricht) und einem von der elektrischen Arbeit am Lösungsmittel herrührenden. Er konnte mit seiner Formel den Gang der Leitfähigkeit bei starken Elektrolyten gut erklären, wenn er vollständige Dissoziation annahm (vgl. Nr. 16), er erweiterte diese Annahme aber wohl unberechtigtweise auf *alle* Elektrolyte.

186) *P. Walden*, Z. f. El. 26 (1920), p. 65.

187) *M. Born*, Z. f. Phys. 1 (1920), p. 221; Z. f. El. 26 (1920), p. 401.

188) *W. Sutherland*, Phil. Mag (6) 14 (1907), p. 1.

P. Hertz¹⁸⁹⁾ hat den gegenseitigen Einfluß der Ionen auf die Leitfähigkeit bestimmt, indem er die Formeln für die Verteilung ansetzte und löste. Es ergibt sich mit zunehmender Konzentration eine Abnahme der Leitfähigkeit, die mit der Erfahrung (unter der Annahme $\alpha = 1$) recht gut stimmt, wenn man die Konstanten passend wählt, doch lassen sich diese noch nicht vorherberechnen.

d) Vermischte Probleme der Lösungstheorie.

20. Die Bruttoleitfähigkeit. Die Leitfähigkeit bei unvollkommener Dissoziation selbst ist eine ziemlich komplizierte Größe, da sie sowohl von der Dissoziation als auch von den Ionenbeweglichkeiten abhängt. Zahlreiche Messungen der Leitfähigkeit sind daher für direkte theoretische Betrachtungen nicht brauchbar. In Abhängigkeit von der Konzentration kann die Leitfähigkeit Maxima oder Minima zeigen¹⁹⁰⁾ (und zwar nach Walden stets erst ein Maximum, dann ein Minimum), was auf die entgegengesetzte Änderung von α und den Beweglichkeiten zurückzuführen ist. Doch nimmt bei genügender Verdünnung die Äquivalentleitfähigkeit mit wachsender Verdünnung stets zu, Komplikationen können durch Polymerisierung oder auch durch chemische Reaktionen mit dem Lösungsmittel hervorgerufen werden.¹⁹¹⁾ Für die Abhängigkeit von der Temperatur hat, wie erwähnt, schon Kohlrausch bequeme Rechenformeln gegeben. Da der Dissoziationsgrad mit steigender Temperatur meist abnimmt, die Beweglichkeit dagegen zunimmt, können auch bei steigender Temperatur Maxima auftreten, worauf Arrhenius¹⁹²⁾ hingewiesen hat. Er stellt die Temperaturabhängigkeit durch folgende dreikonstantige Formel dar: $A = Ae^{-Bt}(1 + \alpha t)$. In neuerer Zeit sind die Messungen bis zu ziemlich hohen Temperaturen ausgedehnt worden.¹⁹³⁾¹⁷⁸⁾ In der Nähe der kritischen Temperatur nimmt die Leitfähigkeit sehr stark

189) P. Hertz, Ann. d. Phys. 37 (1912), p. 1; K. Schellenberg, Ann. d. Phys. 47 (1915), p. 81; R. Lorenz, Z. f. anorg. Ch. 113 (1920), p. 135; R. Lorenz und P. Osswald, ebenda 114 (1920), p. 209.

190) Z. B. A. Saposchnikow, Z. f. ph. Ch. 49 (1904), p. 697; 51 (1905), p. 609; P. Walden, Bull. Ac. St. Pétersb. 7, (1913), p. 1075; ferner ein Referat von A. Sachanow, Z. f. El. 20 (1914), p. 529.

191) B. D. Steele, D. Mac Intosh u. E. H. Archibald, Z. f. ph. Ch. 55 (1906), p. 150; L. Kahlenberg u. O. E. Ruhoff, J. Phys. Chem. 7 (1903), p. 254; P. Düllberg, Z. f. ph. Ch. 45 (1903), p. 129; S. Tijnstra Bz., Z. f. ph. Ch. 49 (1904), p. 345.

192) S. Arrhenius, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 96.

193) F. Exner u. G. Goldschmiedt, Wied. Ann. 6 (1879), p. 73; P. Sack, Wied. Ann. 43 (1891), p. 212; A. A. Noyes u. W. D. Coolidge, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 323.

ab¹⁹⁴), um über denselben in den verschwindenden Wert für den Dampf überzugehen. Bei sehr tiefen Temperaturen geht die Leitfähigkeit asymptotisch zu Null, beim Durchschreiten des Schmelzpunktes zeigt sich in unterkühlten Flüssigkeiten keinerlei Unstetigkeit.¹⁷⁴)

*Ostwald*¹⁹⁵) hat empirisch eine Regel gefunden, welche zur Bestimmung der unbekanntenen Wertigkeiten von Ionen dienen kann; es ist nämlich die Leitfähigkeit bei einer bestimmten Verdünnung darstellbar durch $\Lambda = \Lambda_\infty - \nu_1 \nu_2 f$, wo f nur von der Verdünnung abhängt.

21. Methoden zur Bestimmung der Dissoziation. 1. Aus der Formel für die elektrische Leitfähigkeit (77) folgerte *Arrhenius*¹⁰¹) für den Dissoziationsgrad α , der das Verhältnis der zerfallenen zu den unzerfallenen Molekeln angibt

$$(83) \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}.$$

Da die Beweglichkeiten bei mäßiger Verdünnung evtl. noch von der Konzentration abhängen, wurde diese Formel in

$$(83') \quad \alpha = \frac{\Lambda \eta}{\Lambda_\infty \eta_\infty} \quad (196)$$

korrigiert.

2. Gefrierpunkt- bzw. Siedepunktbestimmungen (Nr. 31, 32). Aus dem *van t'Hoff*schen Koeffizienten i folgt α nach der Formel $\alpha = \frac{i-1}{a-1}$ (a Zahl der aus 1 Molekel entstehenden Ionen). Leider ist bei großen Verdünnungen die Genauigkeit der Messung wesentlich geringer als bei der Leitfähigkeitsmethode.

3. Die Methode des Verteilungsgleichgewichtes: Jede Substanz verteilt sich zwischen zwei nicht mischbare Lösungsmittel mit einem konstanten Verteilungskoeffizienten (Nr. 35). Haben wir in dem einen Lösungsmittel keine Ionisation, so geht relativ desto mehr Substanz (Gesamtmenge der zerfallenen und der unzerfallenen) in das andere, je größer die Ionisation ist. Man bestimmt daher das Teilungsverhältnis der Gesamtmengen bei wachsenden Verdünnungen.¹⁹⁷)

194) *P. Walden* u. *M. Centnerszwer*, Z. f. ph. Ch. 39 (1902), p. 513; *A. Hagenbach*, Ann. d. Phys. 5 (1901), p. 276.

195) *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 97.

196) *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 270; *W. Sutherland*, Phil. Mag. (6) 3 (1902), p. 161; *L. Pissarjewsky* u. *N. Lemcke*, Z. f. ph. Ch. 52 (1905), p. 479.

197) *A. Hantzsch* u. *F. Sebaldt*, Z. f. ph. Ch. 30 (1899), p. 258; die dort aus der Temperaturabhängigkeit gezogenen Schlüsse sind wohl nicht berechtigt. *V. Rothmund* u. *K. Drucker*, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 827.

4. Berechnung aus der Löslichkeitsänderung, die durch den Zusatz eines anderen Stoffes mit gemeinsamem Ion hervorgerufen wird¹⁹⁸⁾ (Nr. 14 c).

5. Chemische Reaktionsgeschwindigkeiten, die proportional der Konzentration des zu untersuchenden Ions sind (z. B. Verseifung von Estern durch Säuren) (Nr. 24).

6. Direkte Bestimmung der Ionenmenge durch bequeme äußere Mittel, z. B. Farbtöne von Indikatoren.¹⁹⁹⁾

7. Aus den Potentialen von Ketten nach der *Nernstschen* Formel.²⁰⁰⁾

Die Methode Nr. 3 bestimmt direkt das Potential der unzersetzten Substanz, die Methoden 6 und 7 das der Ionen, die Methode 2 das des Lösungsmittels, welches mit dem des gelösten Stoffes nach Gleich. (10) zusammenhängt, während die Methoden 1 und 5 nicht direkt chemische Potentiale festlegen (da es sich nicht um Gleichgewichtsmessungen handelt) und Methode 4 das Potential der Ionen mit dem der undissoziierten Moleküle vergleicht.

22. Diffusion. a) *Nichtelektrolyte in Lösungen.* Die Diffusion in Lösungen war schon *Parrot*²⁰¹⁾ bekannt, wurde zuerst von *Graham*²⁰²⁾ ausführlich experimentell untersucht und von *Fick*²⁰³⁾ der strengen mathematischen Behandlung zugänglich gemacht, indem er aus der Analogie mit der Wärmeleitung die nach ihm benannte Gleichung aufstellte:

$$(84) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C \quad \left(\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

Sie ist die Kontinuitätsgleichung (Encykl. IV 15, Nr. 7)

$$(85) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div} C v \quad \text{mit} \quad v = \frac{D}{C} \operatorname{grad} C.$$

*Nernst*²⁰⁴⁾ hat die Ableitung dieser Gleichung geändert, indem er den osmotischen Druck einführte als die Kraft, die den gelösten Stoff im Sinn der Gleichung

198) Z. B. N. Dhar u. A. K. Datta, Z. f. El. 19 (1913), p. 407.

199) V. H. Veley, Z. f. ph. Ch. 57 (1907), p. 147; Trans. Chem. Soc. 91 (1907), p. 153; 93 (1908), p. 652, 2114; E. Salm, Z. f. ph. Ch. 63 (1908), p. 83.

200) Nr. (49 a), s. z. B. K. Drucker, Z. f. El. 19 (1913), p. 797.

201) G. F. Parrot, Gilb. Ann. 51 (1815), p. 300.

202) Th. Graham, Lieb. Ann. 77 (1851), p. 56, 129; 80 (1851), p. 197.

203) A. Fick, Pogg. Ann. 94 (1855), p. 59. Weitere ältere Literatur Ostwald, Lehrbuch.

204) W. Nernst, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 613. Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. 17 (1905), p. 549; 19 (1906), p. 371; P. Debye, Ann. 408 a sowie eine kinetische Deutung von E. Riecke, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 564.

$$(86) \quad C v = k \text{ grad } \pi$$

antreibt, was für

$$(87) \quad \pi = RTC \quad k RT = D$$

mit (84) übereinstimmt. Äußere Kräfte treten einfach zu $\text{grad } \pi$ hinzu.

Die tiefste Erkenntnis der Diffusion gewinnen wir aber erst aus den Arbeiten *Einsteins* und *Smoluchowskis*²⁰⁵), die zeigten, daß die Zusammenfassung der *Brownschen* Bewegungen aller Einzelteilchen gerade zu der Gleichung (84) führt. Hierbei ist das Wesentliche, daß in genügend verdünnter Lösung für ein bestimmtes Teilchen die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Geschwindigkeit (*ohne äußere Kräfte*) in allen Richtungen gleich groß ist, unabhängig davon, wo die anderen Teilchen liegen. Daher ist die Anzahl der Teilchen, die in *einer* Richtung wandern, proportional C , der Überschub der Teilchen, die in einer Richtung wandern, über die in entgegengesetzter Richtung gehenden proportional $\text{grad } C$. Die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit eines einzelnen Teilchens hängt dabei weder von der Richtung noch von C ab.

Die Einführung des osmotischen Druckes darf nicht zu dem Mißverständnis führen, als ob er auf das einzelne Teilchen als wirkliche Kraft wirken würde. Der osmotische Druck ist nur ein anderer Ausdruck für die Gesamtwirkung der *Brownschen* Bewegung, und hat für ein einzelnes Teilchen keine Bedeutung. Seine Einführung hat folgenden Sinn: Denken wir uns in der Lösung ein Volumenelement durch halbdurchlässige bewegliche Wände abgegrenzt, so wirken auf diese Wände wirklich die Kräfte, wie sie in (87) formuliert sind; das Volumenelement würde sich also nach (86) bewegen, wenn die Wände dem Druck frei nachgeben können.

Die Benutzung des osmotischen Druckes setzt daher voraus, daß die Diffusion im Groben durch solche Wände nicht geändert würde.

Bei dieser statistischen Auffassung des Vorganges hat es auch einen Sinn, nach der Geschwindigkeit des „Kopfes“ der Diffusion zu fragen (die nach der Differentialgleichung unendlich wäre), d. h. nach der Zeit, die das *erste* Teilchen im Mittel braucht, um eine gegebene Entfernung zu erreichen.²⁰⁶)

Bezüglich der Diffusionskonstante hat *Euler*²⁰⁷) aus Versuchen gefunden, daß sie häufig (im gleichen Lösungsmittel) proportional

205) *A. Einstein*, Ann. d. Ph. 17 (1905), p. 549; *M. v. Smoluchowski*, Phys. Z. 17 (1916), p. 557, 585.

206) *Ph. Frank*, Phys. Z. 19 (1918), p. 516; *H. Bauer*, Phys. Z. 20 (1919), p. 339.

207) *H. Euler*, Wied. Ann. 63 (1897), p. 273.

der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht ist, *Herzog*²⁰⁸⁾ hat gezeigt, daß sie proportional der dritten Wurzel des Verhältnisses von Molekularvolumen und Dichte ist. Beim Wechsel des Lösungsmittels soll sie umgekehrt proportional der inneren Reibung sein, was sich aus der Anwendung der *Stokesschen* Formel auf die Molekularbewegung ableiten läßt.

b) *Elektrolyte*. *Nernst*²⁰⁴⁾ hat die gleichen Prinzipien auf Elektrolyte angewandt, wobei jedes Ion seine eigene Diffusionsgeschwindigkeit hat. Das würde zu einer Trennung der Ionen und damit zu einer elektrischen Kraft führen, welche das schnellere Ion zurückhält, das langsamere beschleunigt, bis gerade beide die gleiche Geschwindigkeit haben. Natürlich stellt sich dieser stationäre Zustand unmeßbar schnell ein.

Die Bewegungsgleichung der Ionen findet sich in Nr. 46. Führt man die Bedingung gleichschneller Wanderung beider Ionen ein und eliminiert die elektrische Kraft, so ergibt sich für ein binäres Salz mit gleichwertigen Ionen

$$(88) \quad \frac{1}{D} = \frac{1}{2RT} \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{v} \right).$$

Diese Gleichung ist gut bestätigt.

Bei nicht vollständiger Dissoziation ist auch der Anteil der undissoziierten Moleküle zu berücksichtigen.²⁰⁹⁾

In Salzgemischen wird die Auflösung der Gleichungen schwieriger, doch hat *Arrhenius* gezeigt, daß bei einem binären Salze die Diffusion des schnelleren Ions durch Zusatz eines Salzes, das auch das andere Ion enthält, beschleunigt wird.²¹⁰⁾

c) *In festen Körpern*. Auch in festen Körpern ist Diffusion vorhanden. *Colson* und *Campbell*²¹¹⁾ zeigten, daß Kohlenstoff sowie Oxy sulfide durch glühendes Eisen wandern können. *W. Spring*²¹²⁾ wies nach, daß Zylinder aus verschiedenem Metall aneinandergreißt bei

208) *R. O. Herzog*, Z. f. El. 16 (1910), p. 1003; *A. Einstein*, Ann. d. Phys. 17 (1905), p. 549; 19 (1906), p. 289; *P. Walden*, Z. f. El. 12 (1906), p. 77; 26 (1920), p. 65; *L. W. Öholm*, Z. f. ph. Ch. 50 (1904), p. 309.

209) Siehe z. B. *J. J. v. Laar*, Lehrb. d. Elektrochemie, p. 92.

210) *W. Nernst*, l. c.; *J. J. v. Laar*, l. c. p. 112 f.; *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 10 (1892), p. 51.

211) *A. Colson*, Paris C. R. 93 (1881), p. 1074; 94 (1882), p. 26; *J. Violle*, Paris C. R. 94 (1882), p. 28; *E. D. Campbell*, Am. Chem. J. 18 (1896), p. 707.

212) *W. Spring*, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 65; *W. C. Roberts Austen*, Phil. Trans. 187A (1896), p. 383; *E. Warburg*, Ann. d. Phys. 40 (1913), p. 327; *G. Schulze*, Ann. d. Phys. 40 (1913), p. 335.

höherer Temperatur verschweißen und ineinander diffundieren. Die ausführlichsten Versuche hat *Roberts-Austen* angestellt.

Ferner gehört die den Metallographen bekannte Tatsache hierher, daß Mischkristalle, die bei der allmählichen Abscheidung aus der Schmelze eine schichtenweise sich ändernde Konzentration aufweisen, diese bei genügend langsamen Arbeiten ausgleichen (Temperung). Hierbei ist bemerkenswert, bei wie tiefen Temperaturen die Diffusion noch merklich ist, um dann bei einer relativ kleinen Temperaturerniedrigung praktisch zu verschwinden.²¹³⁾ *Masing* hat die elektrische Widerstandsänderung eines aus abwechselnden Schichten zweier Metalle bestehenden Leiters bei allmählicher Vermischung verfolgt.²¹⁴⁾ Endlich hat *Hevesy* die Methode der radioaktiven Indikatoren angewandt.^{214a)}

Die Möglichkeit der Diffusion folgt auch aus der Ionenleitung in Kristallen. Da in festen Lösungen die gleichen thermodynamischen Gesetze gelten wie in flüssigen, also auch der gleiche osmotische Druck herrscht, liegt die Langsamkeit der Diffusion nur an der Größe der inneren Reibung, die aber mit steigender Temperatur rasch abnimmt.

23. Hydrate in Lösungen.²¹⁵⁾ Vor Aufstellung der *van t'Hoff*-schen Lösungstheorie waren sehr häufig stöchiometrisch definierte chemische Verbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem angenommen worden. Unmittelbar nach *van t'Hoff*'s Veröffentlichung hielt man oft das Auftreten solcher Verbindungen für unvereinbar mit dessen Anschauungen, erst später wurde man sich allgemein darüber klar, daß die Theorie nur die Unabhängigkeit der gelösten Moleküle in ihrer Bewegung untereinander fordert, während über die Mitnahme von Lösungsmittel nichts ausgesagt wird. Die Annahme von Verbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem gewinnt wieder Boden, doch meist in der Form, daß eine mit zunehmender Entfernung vom gelösten Molekül lockerer werdende Vereinigung, nicht aber eine stöchiometrisch definierte Verbindung angenommen wird.

Die Methoden der Untersuchung stützen sich auf folgende Erscheinungen:

213) Siehe besonders z. B. *G. Tammann*, Z. f. anorg. Ch. 107 (1919), z. B. p. 60, 67, 151, 195, 197 ff.

214) *G. Masing*, Z. f. anorg. Ch. 62 (1909), p. 265.

214a) *G. v. Hevesy*, Z. f. Phys. 2 (1920), p. 148.

215) Vgl. die Zusammenfassungen von *E. W. Washburn*, Jahrb. f. Rad. u. El. 5 (1908), p. 493; 6 (1909), p. 69; *E. Baur*, Von den Hydraten in wässriger Lösung, Stuttgart 1903 (Sammlung Ahrens VIII); *N. Dhar*, Z. f. El. 20 (1914), p. 57 mit Nachträgen von *K. Drucker*.

I. Auf Abweichungen der in Nr. 29—32 besprochenen Erscheinungen bei konzentrierten Lösungen vom *van t'Hoff'schen* Gesetz, die alle auf die Abweichungen des Potentials der Flüssigkeit von der Form (56) $\mu^0 + RT \lg(1 - x)$ zurückzuführen sind. Sie werden so gedeutet, daß die Zahl der Flüssigkeitsmolekeln um die Zahl der hydratisierten zu verkleinern, also x zu vergrößern ist. Diese besonders von *H. C. Jones* und seinen Schülern²¹⁶⁾ angestellten Untersuchungen setzen aber voraus, daß die Gesetze der verdünnten Lösungen bei beliebiger Konzentration noch gelten. Jeder auf diese Abweichungen sich stützende Schluß muß irgendein Gesetz für „vollkommene“ konzentrierte Lösungen voraussetzen, z. B. das von *Dolezalek* und *Lewis* (Nr. 11), wie es *Washburn*²¹⁵⁾ tut.

II. Auf den Aussalzeffekt, eine Löslichkeitsverminderung durch zugesetztes indifferentes Salz, der als Verminderung des Wassers, das zur Auflösung zur Verfügung steht, gedeutet wird²¹⁷⁾, aber auch auf Wirkung des Binnendruckes (Nr. 11) oder gegenseitiger Einwirkung des Gelösten geschoben wird.²¹⁸⁾ Jetzt wird man die Nr. 16 angeführten Umstände, die einen direkten Einfluß der Ionen auf das Potential des gelösten Stoffes bedeuten, als maßgebend ansehen.

III. Darauf, daß die Löslichkeits-Temperaturkurve mit dem festen Hydrat als Bodenkörper eine desto flachere Form zeigt, je stärker das Hydrat in Lösung dissoziiert ist (Nr. 38).

IV. Auf die Abweichungen physikalischer Eigenschaften von der Mischungsregel.²¹⁹⁾ Die Kurven, welche Dichte, Wärmeausdehnung, Viskosität als Funktion der Zusammensetzung geben, weisen oft Maxima oder Minima auf, die durch das Auftreten von Verbindungen erklärt werden. Knicke sind meist durch experimentelle Fehler vorgetäuscht.

Die spezifische Wärme von Lösungen (vgl. Nr. 11) ist oft kleiner als die Summe bei beiden Bestandteilen, was schon *Berthelot* auf Bindung eines Teils des Wassers zurückgeführt hatte.²²⁰⁾

V. Farbänderungen²²¹⁾ an Cu- und Co-Salzen durch Zusatz in-

216) *H. C. Jones*, Publ. Carn. Inst. Nr. 60 und zahlreiche Arbeiten im J. Am. Chem. Soc., s. ferner *C. Poma*, Z. f. ph. Ch. 87 (1914), p. 196; 88 (1914), p. 671.

217) *V. Rothmund*, Z. f. ph. Ch. 33 (1900), p. 413.

218) *H. Euler*, Z. f. ph. Ch. 31 (1899), p. 360; *G. Geffken*, Z. f. ph. Ch. 49 (1904), p. 287; *M. Levin*, Z. f. ph. Ch. 55 (1906), p. 530.

219) Literatur s. bei *Washburn*, l. c.

220) *D. Berthelot*, Mech. chimique I, p. 508, II, p. 174 (Paris 1879).

221) *P. Vaillant*, Ann. chim. phys. (7) 28 (1903), p. 213; *G. N. Lewis*, Z. f. ph. Ch. 52 (1905), p. 224; 56 (1906), p. 223; *V. Kohlschütter*, Ber. d. D. chem. Ges. 37 (1904), p. 1168; ferner Referat über eigene Arbeiten mit Literaturangaben *H. C. Jones*, Z. f. El. 20 (1914), p. 552.

differenter Salze, die eine spezifische Wirksamkeit ausüben, welche als Änderung des Wasserpotentials gedeutet wird. Diese läuft parallel der in I. besprochenen.

VI. Auf Bestimmungen des Teilchenradius. Soweit diese auf der Beweglichkeit der Ionen beruhen, sind sie in Nr. 19 besprochen. *Einstein*²²²⁾ gibt eine Formel, die die Viskosität einer Lösung mit dem Volumen der gelösten Moleküle verknüpft, und findet bei Zucker, daß das hydratisierte Zuckermolekül das vierfache Volumen desselben Moleküls im festen Zustand einnimmt.

VII. Auf die direkte Messung der mitgeführten Wassermengen durch Überführungsbestimmungen (Nr. 18).

VIII. Auf chemische Gründe. Die *Wernersche Theorie*²²³⁾ verlangt in Analogie mit Ammoniakverbindungen eine Bindung von (meist 6) Wassermolekülen an die Metallatome, wodurch das negative Radikal in die zweite Sphäre gedrängt und „ionogen“ gebunden wird. Auch *Abegg*, *Bodländer*²²⁴⁾ und *Euler*²¹⁹⁾ führen chemische Gründe für die Hydratisierung an.

24. Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen.³²⁾ Für homogene Flüssigkeiten liegt ein sehr großes Material an Messungen vor, so gehört ein großer Teil der früher Nr. 6 zitierten Arbeiten hierher.

Wie bei den Gleichgewichten schon bemerkt wurde, zeigen auch hier die Versuche von *Berthelot* und *L. Péan de St. Gilles*⁹⁸⁾ Anschluß an die Theorie in einem Gebiet, wo man die Gültigkeit der Gesetze verdünnter Lösungen nicht mehr erwarten sollte.

Die Theorie ist noch wenig entwickelt. *Smoluchowski*²²⁵⁾ hat gezeigt, daß es in einer Lösung von der Konzentration C_1 der Teilchen 1 und C_2 der Teilchen 2 in der Sekunde

$$(90) \quad C_1 C_2 (D_1 + D_2) N^2 4\pi a$$

mal vorkommt, daß ein Teilchen 1 sich einem Teilchen 2 auf die Entfernung a nähert, wo D der Diffusionskoeffizient ist, der bei großen Teilchen, für welche die *Stokessche Formel* gilt, nach (82) und (86) gleich $\frac{kT}{6\pi\eta r}$ ist. In Übereinstimmung damit stünde, daß *Schilow* und *Pudofkin*²²⁶⁾ die Reaktionsgeschwindigkeit proportional $\frac{1}{\eta}$ fanden. Meist

222) *A. Einstein*, Ann. d. Phys. 19 (1906), p. 289.

223) *A. Werner*, Z. f. anorg. Ch. 3 (1893), p. 294. Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorg. Chemie, Braunschweig (2. Aufl. 1913).

224) *R. Abegg* u. *G. Bodländer*, Z. f. anorg. Ch. 20 (1899), p. 453.

225) *M. v. Smoluchowski*, Z. f. ph. Ch. 92 (1918), p. 129; s. auch *M. Trautz*, Z. f. anorg. Ch. 106 (1919), p. 149.

226) *N. Schilow* u. *A. Pudofkin*, Z. f. El. 16 (1910), p. 125; *G. Buchböck*, Z. f. ph. Ch. 23 (1897), p. 123; 34 (1900), p. 229.

wird aber dies durch den anderweitigen Einfluß des Mediums verdeckt.

Nun entsteht wieder die Frage, welcher Bruchteil dieser „Zusammenstöße“ wirksam ist (vgl. Nr. 9).

Für den Reaktionsverlauf von Ionen meßbarer Konzentration untereinander hat bisher nie eine merkliche Zeitdauer festgestellt werden können²²⁷), so daß wir annehmen können, daß in diesem Fall praktisch alle Stöße zur Vereinigung führen. So hat sich die allgemeine Anschauung gebildet, daß *Ionenreaktionen stets unendlich schnell verlaufen*. Haben wir aber nur eine sehr kleine Ionenkonzentration, so kann der Umsatz doch endliche Zeit dauern. Andererseits behauptet die Ionentheorie durchaus nicht, daß dies nur für Ionenreaktionen zutrifft, es könnten auch andere Reaktionen ähnliche Geschwindigkeiten haben²²⁸), wenn die „Aktivierungswärme“ genügend klein ist. Daraus folgt, daß es nicht berechtigt wäre, aus einer solchen Tatsache mit *Kahlenberg*²²⁹) Einwände gegen die Ionentheorie zu erheben. Übrigens wird auch die Richtigkeit der experimentellen Befunde *Kahlenbergs* bestritten.²³⁰)

Andererseits sind Fälle bekannt, daß die Anlagerung von Ionen an neutrale Teilchen Zeit braucht.^{231) 232)}

Das gleiche gilt für den Zerfall komplexer Ionen (vgl. Nr. 58 b, chemische Polarisation).

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit k läßt sich meist durch die Formel von *Arrhenius*⁴⁷) $\ln k = -\frac{q}{RT} + B$ gut darstellen; *Halban*²³³) hat hervorgehoben, daß monomolekulare Reaktionen im allgemeinen größeres q haben als polymolekulare.

Mit steigendem Druck findet sich sowohl Ab- wie Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit.²³⁴)

227) Z. B. C. *Benedicks*, Z. f. ph. Ch. 70 (1910), p. 12; G. *Kornfeld*, Monatshefte 36 (1915), p. 941.

228) S. z. B. *M. Le Blanc*, Lehrb. d. Elektrochemie, 6. Aufl., p. 127; *F. Haber*^{40a}).

229) *L. Kahlenberg*, J. Phys. Chem. 6 (1902), p. 1; *J. L. Sammis*, ebenda 10 (1906), p. 593; *C. B. Gates*, ebenda 15 (1911), p. 97.

230) *H. C. Allen*, Kansas Un. Sc. Bull. 1905; *H. P. Cady* u. *H. O. Lichtenwalter*, J. Am. Chem. Soc. 35 (1913), p. 1434.

231) Siehe z. B. *A. Thiel*, Ber. d. D. chem. Ges. 46 (1913), p. 241, 867; *A. Thiel* u. *R. Strohecker*, ebenda 47 (1914), p. 1061.

232) *D. Vorländer* u. *W. Strube*, ebenda 46 (1913), p. 172; *D. Vorländer*, ebenda, p. 181; *L. Pusch*, Z. f. El. 22 (1916), p. 206, 293; *A. Thiel*, ebenda, p. 423.

233) *A. v. Halban*, Ber. d. D. chem. Ges. 41 (1908), p. 2417; Z. f. ph. Ch. 67 (1909), p. 129.

234) Zuerst festgestellt durch *W. Röntgen*, Wied. Ann. 45 (1892), p. 98. Weitere Literatur bei *E. Cohen* u. *W. Schut*, Piezochemie, Leipzig 1919.

Nun wird oft die Geschwindigkeit einer Reaktion durch fremde Stoffe, die sich mit den umgesetzten Stoffen nicht in stöchiometrischem Verhältnis umsetzen, stark beeinflusst. Eine solche Beeinflussung nennt man *Katalyse*. (Diese Definition stammt von *Bredig*, der Name von *Berzelius*; ein großer Teil der Klarstellung von *Ostwald*).²³⁵⁾

Eine besondere Klasse dieser Wirkung ist der *Einfluß des Lösungsmittels*, der zuerst ausführlich von *Menschutkin*, dann von zahlreichen anderen Forschern untersucht wurde, ohne geklärt worden zu sein.²³⁶⁾

Van t'Hoff hat angegeben, wie man den Gleichgewichtsverschiebenden Einfluß des Mediums von der Wirkung trennen kann, die auf Reaktion und Gegenreaktion gleich stark wirkt, indem man durch die Löslichkeit dividiert, doch hat *Halban* gezeigt, daß dies nicht eindeutig ist und nichts vereinfacht.²³⁷⁾

Zur Erklärung dieses Einflusses liegen zwei Möglichkeiten vor: Es können sich Verbindungen mit dem Medium als Zwischenprodukte bilden, oder es kann auch ein direkter Einfluß des Mediums auf *A* vorliegen in der Art, wie Wasser die Dissoziationswärme verkleinert.¹⁴⁵⁾

Von den eigentlichen Katalysen²³⁸⁾ ist eine der wichtigsten die durch H^+ -Ionen, wie sie z. B. bei der Esterbildung auftritt. Anfangs schien es, als ob die katalytische Wirkung der Konzentration der H^+ -Ionen streng proportional wäre. Genauere Untersuchungen²³⁹⁾ zeigten aber, daß dies weder bei den aus der *Ostwald*-schen Gleichung oder der Leitfähigkeit bei Änderung der Säurekonzentration zu erwartenden Werten der H^+ -Konzentration galt, noch beim Zusatz eines Neutralsalzes, welches stets die Wirkung erhöht, wenn es nicht das Säureanion enthält.

235) Für die historische Entwicklung sehe man *G. Woker*, Die Katalyse, Bd. 1, Stuttgart 1910.

236) *N. Menschutkin*, Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 611; 6 (1890), p. 41; *O. Dimroth*, Lieb. Ann. 335 (1904), p. 1; 377 (1910), p. 127; *St. Bugarszky*, Z. f. ph. Ch. 71 (1910), p. 705; *J. H. van t'Hoff*, Vorlesungen über phys. Chem., Braunschweig 1901, I, p. 214 ff.

237) *H. v. Halban*, Z. f. ph. Ch. 84 (1913), p. 129.

238) Zusammenfassend *W. Ostwald*, Z. f. El. 7 (1901), p. 995; *E. Abel*, Z. f. El. 19 (1913), p. 933 (dort sehr viel Literatur); *G. Woker*, Die Katalyse, Stuttgart 1910 u. 1915; *P. Sabatier*, Die Katalyse, Leipzig 1914 (hauptsächlich eigene Arbeiten).

239) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 236; *H. Goldschmidt* u. *O. Udby*, Z. f. ph. Ch. 60 (1907), p. 728 (die in dieser Arbeit abgeleiteten Formeln scheinen mir nicht korrekt); 70 (1910), p. 627; *H. Goldschmidt* u. *A. Thuesen*, Z. f. ph. Ch. 81 (1913), p. 30, *W. S. Millar*, Z. f. ph. Ch. 85 (1913), p. 129; *H. Braune*, ebenda p. 170; weitere Literatur bei *E. Abel*, Anm. 238.

Beide Resultate führten zu der Annahme, daß auch den unzersetzten Salz- und Säuremolekülen eine katalytische Wirkung zukommt, so daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit in der Form darstellt:

$$k = k_0 + k_H C_{H^+} + k_M C_M.$$

*Sneathlage*²⁴⁰⁾ glaubte nun beweisen zu können, daß $\frac{k_M}{k_H}$ eine für die katalysierende Säure charakteristische Zahl unabhängig von der Reaktion sei und mit der Stärke der Säure selbst wachse. Bei Salzsäure in Wasser ergibt sich die Wirkung sogar proportional der Bruttokonzentration ($k_M = k_H$) also unabhängig vom berechneten Dissoziationsgrad. Diese Umstände führten *Sneathlage* zur Leugnung der Dissoziationshypothese.

Doch scheint die neuere Auffassung der starken Elektrolyte die Schwierigkeiten zu heben, da nach ihr die bisher berechneten Dissoziationsgrade nicht die wahren sind. Überschlagsrechnungen von *Bjerrum*¹⁴³⁾ sprechen dafür, daß die Katalyse der wahren H^+ -Ionenkonzentration gut proportional ist, so daß man keine Wirkung der undissoziierten Moleküle anzunehmen braucht.

In ähnlicher Weise wie H^+ verhält sich auch OH^- .

Während aber die bisher genannten Katalysatoren auf zahlreiche Reaktionen wirken, gibt es auch Fälle, wo spezifische Wirkungen vorliegen. So hat *Fajans*²⁴¹⁾ gezeigt, daß optisch aktive Stoffe die Reaktionsgeschwindigkeit zweier entgegengesetzt drehender Isomeren verschieden beeinflussen.

Außer den bisher besprochenen „positiven“ Katalysatoren gibt es auch „negative“, die die Geschwindigkeit herabsetzen; ihre Wirkung wird auf Vernichtung sonst anwesender positiver zurückgeführt.²⁴²⁾

Als Erklärung für die Wirkung dieser Stoffe gewinnt die Ansicht immer mehr Boden, daß der Katalysator mit den reagierenden Stoffen Zwischenprodukte bildet und auf dem neuen Weg die Geschwindigkeit größer ist.²⁴³⁾

Der strenge Beweis für die Richtigkeit dieser Erklärung ist zwar nicht sehr oft erbracht (für die Esterbildung unter dem Einfluß von

240) *H. C. S. Sneathlage*, Z. f. ph. Ch. 85 (1913), p. 211; 90 (1915), p. 1, 139.

241) *K. Fajans*, Z. f. ph. Ch. 73 (1910), p. 25.

242) *S. L. Bigelow*, Z. f. ph. Ch. 26 (1898), p. 493; *A. Titoff*, Z. f. ph. Ch. 45 (1903), p. 641; *H. Lachs*, Z. f. ph. Ch. 73 (1910), p. 291.

243) Zuerst *Clément* u. *Désormes*, Ann. chim. phys. 59 (1806), p. 329. Sie wird auch von *Abel* und besonders *Sabatier*, Ann. 238, vertreten.

H^+ hat *Goldschmidt* die Bildung von $H^+C_2H_5OH$ angenommen), sie gilt heute aber als sehr wahrscheinlich.²⁴⁴⁾

Es kann auch vorkommen, daß der Katalysator einer der Ausgangsstoffe selbst ist oder im Verlauf der Reaktion entsteht (Autokatalyse).²⁴⁵⁾ Im ersten Fall nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit schneller mit der Zeit ab als gewöhnlich, im zweiten Fall ist sie anfangs, wo der katalytische Stoff nicht in merklicher Menge vorhanden ist, sehr klein, um dann sehr schnell, oft scheinbar plötzlich, zuzunehmen. Dieses Verhalten ist schon lange bekannt, es tritt z. B. beim Auflösen der Metalle in HNO_3 ein, wobei HNO_2 katalysiert.

IV. Heterogene Gleichgewichte.²⁴⁶⁾

a) Systeme mit einer Komponente.

25. Allgemeines Verhalten. a) *Eine Phase.* Bei einer einzigen Phase haben wir *zwei Freiheitsgrade*, können also zwei Bestimmungsstücke, z. B. p und T oder p und V oder V und T frei wählen, das dritte dieser Stücke ist dann durch die Zustandsgleichung bestimmt, ebenso sind alle Bildungen von Doppelmolekülen usw. nach den Gesetzen der Nr. 12 zu berechnen.

b) *Zwei Phasen.* Hier ist *ein Freiheitsgrad* vorhanden (univariantes System), wir können p oder T oder V vorgeben, alles andere ist dann bestimmt. Man pflegt das graphisch durch Kurven (p , T -Kurve, p , V -Kurve, V , T -Kurve, häufig die erste, z. B. Fig. 1) darzustellen.

Nimmt man beliebige p , T -Werte, so werden sie im allgemeinen nicht auf der Umwandlungskurve liegen, es ist also nur eine be-

244) Siehe die in Anm. 239 erwähnten Arbeiten von *Goldschmidt*, dann zahlreiche Untersuchungen von *J. Stieglitz* und seinen Schülern einerseits, *S. Acree* und seinen Schülern andererseits im J. Am. Chem. Soc., etwa 1908—1914, ferner von *A. Kailan*, Monatsh. f. Chem., von 1908 an.

245) Formeln bei *W. Ostwald*, Lehrb. d. allg. Ch., 2. Aufl. Leipzig 1896, II., p. 263 f.; *E. Millon*, Ann. Chim. Phys. (3) 6 (1842), p. 73; *P. Henry*, Z. f. ph. Ch. 10 (1892), p. 96; *U. Collan*, Z. f. ph. Ch. 10 (1892), p. 130; *N. Schilow*, Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 641; 46 (1903), p. 777; *F. Meinecke*, Diss. Leipzig 1905; *H. v. Halban* u. *A. Kirsch*, Z. f. ph. Ch. 82 (1913), p. 325; *H. v. Halban* u. *W. Hecht*, Z. f. El. 24 (1918), p. 65.

246) Die Ableitung der Phasenregel Encykl. V 3, Nr. 26, s. auch V 10, Nr. 1, Neuere Fragen *R. Wegscheider*, Z. f. ph. Ch. 43 (1903), p. 89, 93, 376; 45 (1903), p. 496, 697; 47 (1904), p. 740; 49 (1904), p. 229; 50 (1904), p. 357; 52 (1905), p. 171; *A. Byk*, Z. f. ph. Ch. 45 (1903), p. 465; 47 (1904), p. 223; 49 (1904), p. 233; *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 43 (1903), p. 113; 49 (1904), p. 232; *J. J. van Laar*, Z. f. ph. Ch. 43 (1903), p. 741; 47 (1904), p. 228; *J. D. van der Waals*, Lehrbuch, II. Bd. 1912, p. 27 ff., 44 ff.