

**3. Entwurf einer allgemeinen Theorie elektrolytischer Lösungskonstanten und Spannungsreihen, sowie der Löslichkeit und Dissoziation von Säuren und Basen;
von C. Fredenhagen.**

Unter einer elektrolytischen Spannungsreihe wollen wir eine Anordnung der chemischen Elemente verstehen nach der Größe ihrer elektrolytischen Lösungstensionen¹⁾ gegen ein gegebenes Lösungsmittel, oder was auf dasselbe hinauskommt, nach der Größe der elektrischen Potentiale, die sie gegen das gleiche Lösungsmittel und bei gleicher Konzentration der zugehörigen Ionen zeigen.

Nähere Kenntnis besitzen wir bisher nur von der elektrolytischen Spannungsreihe der Elemente gegen wässrige Lösungen. Diese Wasserspannungsreihe, wie wir sie kurz bezeichnen können, fällt nun im großen und ganzen mit der Voltaschen Spannungsreihe der sogenannten Berührungs- oder Kontaktelektrizität zusammen, die sich aus den elektrischen Potentialen ergibt, die die einzelnen Elemente gegeneinander zeigen, wenn man sie direkt miteinander in Berührung bringt. Vornehmlich das Zusammenfallen dieser beiden Spannungsreihen und zugleich der Mangel an exakten Untersuchungen über elektrolytische Potentiale der Elemente gegen nichtwässrige Lösungen hat es bewirkt, daß man bis in die neueste Zeit hinein die Anschauung verbreitet findet, daß es überhaupt nur eine Spannungsreihe der Elemente gäbe, die man wohl durch eine verschiedene Verwandtschaft der Elemente zur Elektrizität zu erklären versucht hat. Neuere Untersuchungen²⁾ haben jedoch mit ziemlicher Sicherheit ergeben, daß bei der sogenannten Berührungselektrizität eine an den Elementen haftende wässrige Flüssigkeitsschicht die ausschlaggebende Rolle spielt, wodurch natürlich

1) Über die Bedeutung des Begriffes der elektrolytischen Lösungstensionen vgl. W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 129. 1889, sowie diese Abhandlung p. 292.

2) W. Gaede, Ann. d. Phys. 14. p. 641. 1904; H. Greinmacher, Ann. d. Phys. 16. p. 708. 1905.

das ungefähre Zusammenfallen der Wasserspannungsreihe mit der Spannungsreihe der Berührungselektrizitäten hinreichend erklärt ist. Daß beide Spannungsreihen einander nicht vollständig decken, liegt wohl besonders daran, daß bei der Berührungselektrizität in der adhärierenden Flüssigkeitsschicht keine definierte Ionenkonzentration vorhanden ist. Was nun die verschiedene Verwandtschaft der Elemente zur Elektrizität als Ursache der Spannungsreihe anbetrifft, so ist es heute auf keine Weise möglich, irgend ein Maß für diese Verwandtschaft anzugeben, es sei denn, daß man die Verwandtschaft zur Elektrizität durch ihre Potentialdifferenzen gegen ein gegebenes Lösungsmittel und bei gleichen Konzentrationen der zugehörigen Ionen, das ist aber durch eine elektrolytische Spannungsreihe definiert, wodurch man aber auf eine Erklärung dieser verzichtet.

An sich wäre es natürlich denkbar, daß die elektrolytischen Lösungstensionen der Elemente gegen verschiedene Lösungsmittel die gleichen Werte besäßen; aber irgend ein Grund, daß dies der Fall sein müßte, ist bisher nicht ersichtlich. Die Resultate der Erfahrung gehen im Gegenteil, wie es auch von vornherein wahrscheinlich ist, dahin, daß die Werte der elektrolytischen Lösungstensionen der einzelnen Elemente von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden sind. Von vergleichenden Messungen der Potentiale eines gegebenen Elementes gegen verschiedene Lösungsmittel sind besonders die Arbeiten von H. C. Jones¹⁾ und L. Kahlenberg²⁾ zu erwähnen. In der sehr exakt durchgeführten Arbeit von H. C. Jones ist der Nachweis erbracht, daß die elektrolytische Lösungstension des metallischen Silbers gegen Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Aceton verschiedene Werte besitzt und beispielsweise gegen Wasser ungefähr 45 mal größer als gegen Methylalkohol ist. Die Arbeiten von L. Kahlenberg haben den Kreis der untersuchten Lösungsmittel bedeutend erweitert und in allen Fällen eine Abhängigkeit der elektrolytischen Lösungstensionen von der Natur der Lösungsmittel ergeben. Zu dem gleichen Resultat können wir übrigens auf rein

1) H. C. Jones, Zeitschr. f. phys. Chem. 14. p. 346. 1894.

2) L. Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. 3. p. 379. 1899 und 4. p. 709. 1900.

chemischem Wege gelangen, da wir das chemische Verhalten der Elemente gegen ein Lösungsmittel immer als eine Folge ihrer elektrolytischen Lösungstensionen gegen dieses Lösungsmittel auffassen können, und da es bekannt ist, daß sich die einzelnen Elemente gegen verschiedene Lösungsmittel sehr verschieden verhalten.

Versuche, die elektrolytischen Spannungsreihen und die Werte der einzelnen Lösungstensionen mit irgend welchen anderweitig bekannten Eigenschaften des betreffenden, aus einem chemischen Element und einem Lösungsmittel zusammengesetzten Systems in Beziehung zu bringen, sind bisher, wenigstens mit klarer Erkenntnis der Sachlage, überhaupt nicht gemacht worden. Jedoch liegen einige Tatsachen vor, die einen Versuch in dieser Richtung als aussichtsreich erscheinen lassen. Vor allem ist hier die Entdeckung Ritters zu nennen, daß die Reihenfolge der Metalle in der Voltaschen, oder, wie wir präziser sagen können, in der Wasserspannungsreihe zusammenzufallen scheint mit der Reihenfolge ihrer chemischen Verwandtschaften zum Sauerstoff. Seit dieser nunmehr über 100 Jahre alten Entdeckung Ritters hat man zwischen der Reihenfolge der Verwandtschaften der Metalle zum Sauerstoff und ihrer Stellung in der Wasserspannungsreihe nicht nur irgend einen ursächlichen Zusammenhang vermutet, sondern in ihnen sogar kurzer Hand eine Identität gesehen. Trotzdem aber ist es bis heute noch nicht gelungen, das immerhin auffällig nahe Zusammenfallen dieser Verwandtschafts- und Spannungsreihe in einer exakten Weise zu erklären.

Ganz analog, wie die Wasserspannungsreihe der metallischen Elemente ihren Verwandtschaften zum Sauerstoff parallel geht, so entspricht für das gleiche Lösungsmittel die Spannungsreihe der nichtmetallischen Elemente: S, J, Br, Cl, F der Reihenfolge ihrer Verwandtschaften zum Wasserstoff. Es läßt sich jedoch ohne weiteres zeigen, daß ein so ganz direkter Zusammenhang zwischen diesen Verwandtschafts- und Spannungsreihen nicht vorhanden ist, und daß zwischen ihnen keinesfalls eine Identität besteht. Zunächst ist es schwierig, eine Erklärung dafür zu finden, weshalb für einige Elemente ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff, für andere die zum Wasserstoff für ihre Stellung in der Wasserspannungsreihe ausschlaggebend ist.

Aber auch bei diesem doppelten Einteilungsprinzip ist es nicht möglich, alle chemischen Elemente in die Spannungsreihe einzuordnen, wie man leicht sieht, wenn man etwa die Elemente As, B, P, N, C nach ihren Verwandtschaften zum Sauerstoff bezüglich zum Wasserstoff in die Spannungsreihe einzuordnen versucht. Bei einigen dieser Elemente ist es schon schwierig zu entscheiden, ob man sie zu den „metallischen“ oder den „nichtmetallischen“ Elementen rechnen soll, da zwischen diesen beiden Gruppen von Elementen keineswegs ein scharf definierter Unterschied besteht. Aber wie man auch entscheiden mag, man gelangt stets zu Resultaten, die zu der Erfahrung in scharfem Gegensatz stehen. Denn die soeben angeführten Elemente haben gegen Wasser überhaupt keine merkliche elektrolytische Lösungstension, obwohl sie sowohl zum Sauerstoff, wie zum Wasserstoff ziemlich erhebliche Verwandtschaften besitzen. Es folgt hieraus, daß weder die Affinität der metallischen Elemente zum Sauerstoff noch die der nichtmetallischen zum Wasserstoff die Stellung dieser Elemente in der Wasserspannungsreihe allein bestimmen kann, sondern daß notwendig andere Faktoren gleichzeitig berücksichtigt werden müssen.

Wir werden im folgenden den Nachweis führen, daß die elektrolytische Lösungstension irgend eines Elementes gegen irgend ein Lösungsmittel durch die Differenz seiner Affinitäten zu den Komponenten dieses Lösungsmittels bedingt ist, daß also z. B. die Stellung der Elemente in der Wasserspannungsreihe von dem Betrage der Differenz ihrer Affinitäten zur Hydroxylgruppe und zum Wasserstoff abhängt. Der Gang der Rechnung, der zunächst über eine Reihe von Voruntersuchungen führen muß, ergibt zugleich bestimmte Ausdrücke für die Löslichkeit und Dissoziation von Säuren und Basen, wobei wir die Verbindung eines Elementes mit dem kathodischen Bestandteil des Lösungsmittels ganz allgemein als Säure und die mit dem anodischen als Base bezeichnen wollen. Der Übersichtlichkeit halber entwickeln wir die Rechnungen für den denkbar einfachsten Fall eines aus zwei einwertigen Elementen gebildeten Lösungsmittels und eines dritten ebenfalls einwertigen Elementes, dessen elektrolytische Lösungstension gegen das aus den beiden ersten Elementen gebildete Lösungsmittel berechnet werden soll. Voraussetzung ist hierbei zunächst, daß

das Lösungsmittel selbst elektrolytisch dissoziiert ist, da wir in einem anderen Falle nicht von einer elektrolytischen Lösungstension sprechen könnten. Die Bedeutung dieser Voraussetzung und die Änderungen, die eintreten, wenn sie nicht oder nur teilweise erfüllt ist, werden wir weiter unten näher diskutieren. Es sei noch bemerkt, daß die Abhandlung in drei Hauptteile angeordnet ist, in denen die Gleichungen getrennt numeriert sind.

I.

Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase des reinen Lösungsmittels.

Es sei gegeben ein Lösungsmittel (KA), das nach der Gleichung $K + A = (KA)$ aus den beiden Komponenten K und A zusammengesetzt ist. Über dem Lösungsmittel befinde sich sein gesättigter Dampf, so daß die chemischen Potentiale der ungespaltenen Verbindung (KA) in Gas- und Flüssigkeitsphase einander gleich sind:

$$(1) \quad \mu(KA)_g = \mu(KA)_f.$$

Hierin bedeute μ das Zeichen für die chemischen Potentiale und g und f die Gas- bez. Flüssigkeitsphase.

In beiden Phasen befinde sich die Verbindung (KA) im Gleichgewicht mit ihren Spaltungsprodukten. In der Gasphase sei eine gewöhnliche, in der Flüssigkeitsphase dagegen eine elektrolytische Dissoziation vorhanden. Die entsprechenden Gleichgewichte sind durch die Gleichungen gegeben:

$$(2) \quad \mu(K) + \mu(A) = \mu(KA)_g,$$

$$(3) \quad \mu(\overset{+}{K}) + \mu(\bar{A}) = \mu(KA)_f.$$

Da wir die Gültigkeit der Gas- und des Massenwirkungsgesetzes voraussetzen, können wir diese Gleichungen auch in folgender Form schreiben:

$$(2a) \quad c(K) \cdot c(A) \cdot k_1 = c(KA),$$

$$(3a) \quad C(\overset{+}{K}) \cdot C(\bar{A}) \cdot k'_1 = C(KA).$$

Hierin bedeutet $C(KA)$ die aktive Menge des Lösungsmittels, da man bei einer Flüssigkeit von einer Konzentration schlechthin nicht sprechen kann; im übrigen bedeuten c und C die Konzentrationen der betreffenden Stoffe in der Gas- bez. Flüssig-

keitsphase und k_1 und k_1' die Affinitätskonstanten der betreffenden Reaktionen.

Die Bedingung, daß in der Flüssigkeitsphase keine gewöhnliche, sondern eine elektrolytische Dissoziation vorhanden sein soll, findet ihren Ausdruck in der Gleichung:

$$(4) \quad C(\overset{+}{K}) = C(\bar{A}).$$

Diese Bedingungsgleichung besagt, daß die Spaltungsprodukte der Flüssigkeitsphase nicht einzeln, sondern nur gemeinsam und in äquivalenten Mengen in die Lösung gebracht oder aus ihr entfernt werden können, was wir mit anderen Worten damit ausdrücken können, daß zwischen ihnen eine binär-äquivalente Koppelung besteht.

Aus (1) bis (3) folgt:

$$(5) \quad \mu(K) + \mu(A) = \mu(\overset{+}{K}) + \mu(\bar{A}).$$

Da sich nach Gleichung (4) die Konzentrationen der Ionen $\overset{+}{K}$ und \bar{A} , und damit ihre chemischen Potentiale nur in dem gleichen Sinne ändern können, so ergibt sich, daß, sobald der Gleichung (5) in irgend einer Weise genügt ist, zwischen beiden Phasen kein weiterer Austausch der Komponenten stattfinden kann, so daß Gleichung (5) die Gleichgewichtsbedingung zwischen beiden Phasen darstellt.

Wenn die Bedingungsgleichung (4) nicht vorhanden wäre, wenn also auch in der Flüssigkeitsphase nur eine gewöhnliche Dissoziation vorliegen würde, so wäre nur dann Gleichgewicht zwischen beiden Phasen vorhanden, wenn die chemischen Potentiale der beiden Komponenten K und A nach dem Verteilungssatze¹⁾ in jeder der beiden Phasen gleiche Werte besäßen:

$$(6) \quad \begin{cases} \mu(K)_g = \mu(K)_f, \\ \mu(A)_g = \mu(A)_f. \end{cases}$$

Sobald aber die Bedingungsgleichung (4) in der einen Phase aufrecht erhalten bleiben muß, stellt Gleichung (6) einen zwar möglichen aber keineswegs mehr notwendigen Spezialfall der durch Gleichung (5) gegebenen Gleichgewichtsbedingung dar. Dasselbe gilt, wenn im Falle elektrolytischer Lösungen

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 8. p. 110. 1891.

Gleichung (4) die allgemeinere Fassung annimmt: Summe der Kationen gleich Summe der Anionen. Denn das Vorhandensein einer elektrolytischen Dissoziation bedeutet immer eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte, so daß in einer Phase mit elektrolytischer Dissoziation die chemischen Potentiale aller Spaltungsprodukte nur in demselben Sinne geändert werden können. Wir gelangen somit zu dem allgemeinen Resultat: Im Falle der Verteilung einer Verbindung zwischen zwei Phasen, bei dem in der einen Phase eine gewöhnliche, in der anderen eine elektrolytische Dissoziation vorliegt, besteht zwischen beiden Phasen Gleichgewicht, wenn die chemischen Potentiale der ungespaltenen Verbindung und die Summen der chemischen Potentiale ihrer Komponenten in beiden Phasen gleiche Werte besitzen.

Bedeutung der für das Vorhandensein einer elektrolytischen Dissoziation charakteristischen Bedingungsgleichung:
Summe der Kationen gleich Summe der Anionen.

Über die Bedeutung der Gleichung (4), die im Falle, daß nicht ein reines Lösungsmittel, sondern eine Lösung vorliegt, die allgemeinere Form annimmt: „Summe der Kationen gleich Summe der Anionen“, müssen noch einige Worte gesagt werden. Diese Bedingungsgleichung setzt das Vorhandensein irgend welcher Kräfte voraus, die sie aufrecht erhalten. Ob diese Kräfte elektrischer oder irgend welcher anderer Art sind, ist dabei für das Bestehen dieser Bedingungsgleichung an sich völlig belanglos. Wenn uns nun die Natur dieser Kräfte vorläufig auch noch unbekannt ist (vgl. p. 309), so können wir doch eines über sie mit Sicherheit aussagen, nämlich, daß sie nicht unendlich groß sein können. Für den Fall, daß Gleichung (6) als Spezialfall der Gleichung (5) erfüllt ist, besteht zwischen beiden Phasen für keines der beiden Spaltungsprodukte ein Potentialunterschied, so daß bei einem eventuellen Transport dieser Spaltungsprodukte aus der einen Phase in die andere keine Arbeit gewonnen werden könnte.

Wenn Gleichung (6) nicht erfüllt ist, so sind bezüglich beider Stoffe Potentialunterschiede zwischen beiden Phasen vorhanden, und es könnte demnach bei ihrem Ausgleich eine gewisse Arbeit gewonnen werden, deren Betrag von der Größe

dieser Potentialunterschiede abhängen würde. Durch das Bestehen der Bedingungsgleichung (4) wird jedoch der Ausgleich der nach Gleichung (5) bestehenden Potentialunterschiede verhindert. Da die Kräfte, welche Gleichung (4) bedingen, einen endlichen Betrag nicht überschreiten können, so muß zwischen ihnen und den Kräften, welche die Gleichheit der Potentiale der einzelnen Komponenten in beiden Phasen bewirken wollen, ein gewisser Ausgleich stattfinden. Je nach dem Verhältnis dieser beiden Kräfte muß somit eine mehr oder weniger erhebliche Abweichung von Gleichung (4) vorhanden sein, und nur im Falle der Gültigkeit von Gleichung (6) kann diese Abweichung gleich Null werden. Gleichung (4) hat somit nur den Charakter einer Grenzbedingung, und die Summe der positiven Spaltungsprodukte braucht der Summe der negativen nur mit einer gewissen Annäherung gleich zu sein.

Für unsere folgenden Betrachtungen setzen wir zunächst voraus, daß die vorhandenen Abweichungen von Gleichung (4) so gering sind, daß wir sie, wie es z. B. bei wässerigen Lösungen von gewöhnlicher Temperatur nach der Erfahrung zutrifft, praktisch vernachlässigen können. Die Gleichgewichtsverhältnisse, die der zunehmenden Ungültigkeit von Gleichung (4) entsprechen, werden wir im Abschnitt III erörtern.

Definition des Begriffes der elektrolytischen Lösungs-
oder Verteilungskonstanten sowie neue Formulierung der
Gleichgewichtsbedingung (5).

Da die Gasgesetze nach Voraussetzung gültig sind, so können wir die chemischen Potentiale der einzelnen Komponenten durch folgende Ausdrücke ersetzen:

$$(7) \quad \begin{cases} \mu(K) = R T \ln c(K) - k_{(K)}, \\ \mu(A) = R T \ln c(A) - k_{(A)}, \\ \mu(\overset{+}{K}) = R T \ln c(\overset{+}{K}) - k_{\overset{+}{(K)}}, \\ \mu(\overset{-}{A}) = R T \ln c(\overset{-}{A}) - k_{\overset{-}{(A)}}, \end{cases}$$

Hierin bedeuten $k_{(K)}$, $k_{(A)}$, $k_{\overset{+}{(K)}}$ und $k_{\overset{-}{(A)}}$ Konstante, welche den betreffenden Stoffen in den betreffenden Phasen charakteristisch sind. Wir setzen weiter:

$$(8) \quad \begin{cases} k_{(K)} - k_{(K)}^+ = RT \ln P_K, \\ k_{(A)} - k_{(A)}^- = RT \ln P_A. \end{cases}$$

Hierin bedeuten P_K und P_A zwei neue sowohl von den betreffenden Stoffen wie von der Beschaffenheit beider Phasen abhängende Konstante.

Wenn wir nunmehr die Gültigkeit der Gleichung (4) berücksichtigen, nach der ein Transport der Stoffe K und A aus der einen Phase in die andere nur in äquivalenten Mengen stattfinden kann, so folgt aus Gleichung (5) die Gleichung:

$$(5a) \quad RT \ln \frac{P_K \cdot c(K)}{C_K^+} = - RT \ln \frac{P_A \cdot c(A)}{C_A^-}.$$

Diese Gleichung stellt natürlich nichts anderes dar als eine besondere Form der Gleichung (5). Man sieht, daß die einzelnen Ausdrücke in dieser Gestalt mit der bekannten Nernst'schen Formel nahe zusammenfallen. Der einzige Unterschied ist nur der, daß Nernst¹⁾ seine Formel auf feste Stoffe bezieht, wobei er den Ausdruck $P_{(K)} \cdot c(K)$ in eine Konstante zusammenfassen konnte, der er den Namen der elektrolytischen Lösungstension des betreffenden Stoffes gegeben hat. Die obige Form trägt der variablen Konzentration der Stoffe Rechnung, und in Analogie mit den gewöhnlichen Verteilungskonstanten können wir P_K und P_A als elektrolytische Verteilungs- oder auch Lösungskonstante bezeichnen.²⁾

Der Gang der Ableitung zeigt, daß die elektrolytischen Verteilungskonstanten in gleicher Weise wie die gewöhnlichen Verteilungskonstanten sowohl von der Natur des zu verteilen den Stoffes wie von der Beschaffenheit beider Phasen abhängen. Für den Fall, daß wir nur die Flüssigkeitsphase variieren, und als andere Vergleichsphase stets die Gasphase wählen, hängen die relativen Werte der Verteilungskonstanten nur von zwei Faktoren ab, von der Natur des zu verteilen den Stoffes und von der Beschaffenheit der Flüssigkeitsphase. Dieser Fall liegt vor, wenn wir in der gewöhnlichen Weise das elektrolytische Potential eines Stoffes gegen ein gegebenes Lösungs-

1) W. Nernst, l. c.

2) Vgl. V. Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chem. 31. p. 69. 1899.

mittel bestimmen. Daß eine Variation des Lösungsmittels verschiedene Werte der Konstanten ergibt, ist hiernach natürlich ebenso wahrscheinlich, als daß ein Stoff gegen verschiedene Lösungsmittel verschiedene Löslichkeiten zeigt.

Nach dem Verteilungssatze ist die Verteilungskonstante eines Stoffes in einem gegebenen Lösungsmittel von der Gegenwart anderer Stoffe unabhängig. Nernst hat darauf hingewiesen¹⁾, daß dieser Satz auch für die elektrolytischen Verteilungskonstanten gültig ist, da wir z. B. für das Potential des Silbers gegen wässrige Silbernitrat-, -chlorid oder Acetatlösungen bei gleichen Silberionenkonzentrationen gleiche Werte finden. Dies gilt jedoch nur insoweit, als die Zusätze die Natur des Lösungsmittels nicht oder wenigstens nicht in praktisch merklicher Weise ändern. In welcher Weise wir eine solche Änderung der Natur eines Lösungsmittels exakt formulieren können, wissen wir vorläufig nicht, aber die Existenz solcher nur durch eine Änderung des Lösungsmittels zu erklärender Löslichkeitsbeeinflussungen ist experimentell sichergestellt.²⁾ Das gleiche gilt für die elektrolytischen Verteilungskonstanten, und der Verfasser hat an anderer Stelle einige Fälle zusammengestellt, in denen die durch Zusätze fremder Stoffe bewirkten Potentialänderungen nur durch die Annahme einer Änderung der Natur des Lösungsmittels erklärt werden können.³⁾ Abweichungen dieser Art treten jedoch nur in konzentrierteren Lösungen auf, und wir setzen im folgenden voraus, daß wir es nur mit verdünnten Lösungen zu tun haben, in denen eine Änderung der Natur des Lösungsmittels nicht in merklicher Weise vorhanden ist.

Über den absoluten Nullpunkt und die Festsetzung eines praktischen Nullpunktes für die folgenden Untersuchungen.

Das Bestehen der Bedingungsgleichung (4) oder allgemein das Vorhandensein der binär-äquivalenten Koppelung der Spaltungsprodukte in der Flüssigkeitsphase bringt es mit sich, daß wir auf keine experimentelle Weise die Arbeit ermitteln

1) W. Nernst, l. c.

2) Vgl. u. a. G. Geffcken, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **49**, p. 257. 1904.

3) C. Fredenhagen, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **29**, p. 428. 1902.

können, die dem Transport einer einzelnen Komponente aus der einen in die andere Phase entspricht, sondern daß wir stets nur die Arbeit bestimmen können, die dem gleichzeitigen Transport äquivalenter Mengen beider Komponenten entspricht. Andererseits bedingt die binär-äquivalente Koppelung, daß wir diese Arbeit direkt als elektrische Energie messen können. Wenn es sich z. B. um den vorhin betrachteten Fall der aus einem reinen Lösungsmittel und ihren Spaltungsprodukten bestehenden beiden Phasen handelt, und wir uns zwei aus den Stoffen K und A von den gegebenen Konzentrationen gebildete Elektroden und die flüssige Verbindung (KA) als elektrolytischen Leiter denken, so erhalten wir die der Bildung der flüssigen Verbindung (KA) aus den Komponenten K und A bei den gegebenen Konzentrationen dieser Spaltungsprodukte entsprechende Arbeit in der Form:

$$(9) \quad W = e \cdot f = RT \ln \frac{P_K \cdot c(K)}{C_K^+} + RT \ln \frac{P_A \cdot c(A)}{C_A^-}$$

Hierin bedeutet e die elektromotorische Kraft und f die Faradaysche Konstante.

Wir sehen aus dieser Gleichung, daß die elektrolytischen Verteilungskonstanten P_K und P_A bei gleichen Konzentrationen der beiden Stoffe in der Gas- sowohl wie in der Flüssigkeitsphase den Teil der Arbeit bestimmen, der bei ihrer Vereinigung zu flüssigem (KA) von K und A einzeln geleistet wird. Da es, wie schon bemerkt, experimentell unmöglich ist, den Arbeitsanteil eines dieser Stoffe, und damit die Werte von P_K und P_A einzeln zu bestimmen, so können wir stets eine dieser beiden Konstanten willkürlich wählen und nach ihr die andere so bestimmen, daß die Gesamtarbeit W ungeändert bleibt, ohne daß es auf einem direkten experimentellen Wege möglich wäre, zu beweisen, daß die gewählten Konstanten den Tatsachen nicht entsprechen.

Es gibt jedoch einige indirekte Methoden, die einen Schluß auf die Absolutwerte dieser Verteilungskonstanten zulassen. Ein näheres Eingehen auf diese Methoden würde an dieser Stelle zu weit führen, und wir wollen hier nur eine bisher wohl noch nicht gemachte Überlegung anstellen, die gleichfalls einen Schluß auf die Absolutwerte der Verteilungs-

konstanten gestattet. Die Arbeit W wird offenbar durch die Vereinigung der beiden Komponenten K und A zu flüssigem (KA) erzeugt. Es ist nun sehr plausibel anzunehmen, oder nach dem Prinzip der Gleichheit von Aktivität und Reaktion sogar selbstverständlich, daß beide Komponenten, gleiche Konzentrationen vorausgesetzt, gleiche Teile der Gesamtarbeit leisten. Dies aber würde die Gleichheit von P_K und P_A bedingen:

$$(10) \quad P_K = P_A.$$

Ganz allgemein würde aus dieser Betrachtung folgen, daß die Komponenten einer Verbindung gegen eine aus dieser Verbindung ohne weitere Zusätze gebildete Flüssigkeitsphase gleiche elektrolytische Verteilungskonstanten besitzen.

Sobald wir diesen Schluß als berechtigt anerkennen, gelangen wir zu folgendem Ergebnis über die Lage des absoluten Nullpunktes. Aus Gleichung (5a) folgt, daß die Spaltungsprodukte gegen die Flüssigkeitsphase das Potential Null geben, wenn der Gleichung genügt ist:

$$(11) \quad RT \ln \frac{P_K \cdot c(K)}{C \bar{K}} = - RT \ln \frac{P_A \cdot c(A)}{C \bar{A}} = 0,$$

d. h. wenn:

$$(11a) \quad \frac{P_K \cdot c(K)}{C \bar{K}} = \frac{P_A \cdot c(A)}{C \bar{A}} = 1.$$

Da nun die Gleichheit der Ionenkonzentrationen \bar{K} und \bar{A} aus (4), die der elektrolytischen Lösungskonstanten P_K und P_A aus (10) folgt, so ergibt sich, daß das Potential Null erreicht ist, wenn:

$$(12) \quad c(K) = c(A).$$

Das in den Gleichungen (10) bis (12) enthaltene Resultat besagt in Worten: Bei einem aus einem reinen elektrolytisch dissoziierten Lösungsmittel, seinem gesättigten gewöhnlich dissoziierten Dampf und den mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen Spaltungsprodukten gebildeten System besteht zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase das Potential Null, sobald in der Gasphase die Konzentrationen der beiden Spaltungsprodukte einander gleich sind.

Für Wasser liegt der auf diese Weise definierte Nullpunkt des Potentials um ungefähr 0,35 Volt nach der nega-

tiven Seite von dem Potential einer Wasserstoffelektrode in normaler Wasserstoffionenkonzentration entfernt, denn die Wasserstoffionenkonzentration in reinem Wasser ist nur ungefähr $1 \cdot 10^{-7}$ normal, und der Partialdruck des Wasserstoffs in reinem Wasserdampf beträgt nur etwa $1 \cdot 10^{-25}$ Atm. Es mag noch bemerkt werden, daß dieser Nullpunkt nur um einige Hundertstel Volt von dem Nullpunkt entfernt liegt, zu dem kürzlich Billitzer¹⁾ auf experimentellem Wege gelangt ist.

Wir wollen uns an dieser Stelle jedoch nicht in eine Diskussion über die Berechtigung des in obiger Weise definierten Nullpunktes einlassen, sondern für unsere folgenden Betrachtungen, für die die Wahl eines anderen Nullpunktes nur das Hinzutreten einer Konstanten bedeuten würde, einfach festsetzen, daß wir für jedes gegebene Lösungsmittel dasjenige Potential zum Nullpunkt wählen, das einer in das reine Lösungsmittel getauchten Elektrode entspricht, welche sich mit einer die Spaltungsprodukte des Lösungsmittels in gleichen Konzentrationen enthaltenden Gasphase im Gleichgewicht befindet.

Bezüglich der Absolutwerte von P_K und P_A folgt aus den Gleichungen (10) und (11 a):

$$(13) \quad P_K = P_A = \sqrt{\frac{C K^+ \cdot C A^-}{c(K) \cdot c(A)}},$$

oder mit Rücksicht auf die Gleichungen (2 a) und (3 a):

$$(14) \quad P_K = P_A = \sqrt{\frac{C(KA) \cdot k_1}{c(KA) \cdot k_1'}}.$$

Wir werden später sehen, daß beim Fehlen dissozierender Kräfte in der Flüssigkeitsphase die Gleichung besteht:

$$\frac{C(KA)}{c(KA)} = \frac{k_1}{k_1'}.$$

Wenn nun die aktive Menge eines Lösungsmittels seinem Dampfdruck nicht nur proportional, sondern gleich zu setzen wäre, so würden wir das Resultat erhalten, daß die elektrolytischen Lösungskonstanten der Komponenten eines Lösungsmittels gleich 1 sind:

$$P_K = P_A = 1.$$

1) J. Billitzer, Ann. d. Phys. 11. p. 902. 1903.

Experimentelle Daten, die es gestatteten, aus den Gleichungen (13) und (14) die elektrolytischen Lösungskonstanten P_K und P_A zu berechnen, liegen bisher nicht vor; doch werden wir kaum fehl gehen, wenn wir annehmen, daß ihre Werte von 1 nicht sehr verschieden und eventuell sogar gleich 1 sind.

Einfluß der sogenannten neutralen Löslichkeit der Bestandteile der Gasphase auf die gewonnenen Gleichgewichtsbedingungen.

Wir wissen, daß Jod, um ein bestimmtes Beispiel zu nehmen, gegen Wasser nicht nur eine elektrolytische, sondern auch eine gewöhnliche, sogenannte neutrale Löslichkeit besitzt. Theoretisch werden wir annehmen müssen, daß dasselbe von jeder beliebigen Kombination von Element und Lösungsmittel gilt, wenn auch die praktischen Werte der betreffenden neutralen Löslichkeiten in vielen Fällen unmeßbar klein sind. Wir wollen nun untersuchen, inwiefern die Mitberücksichtigung dieser neutralen Löslichkeiten die vorhin aufgestellten Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase verändert.

Es ist zunächst zu bemerken, daß für die neutral gelösten Stoffe das Henrysche Gesetz und der Verteilungssatz gelten, so daß zwischen ihnen und den betreffenden Stoffen in der Gasphase Gleichgewicht besteht, wenn die chemischen Potentiale aller einzelnen Komponenten der Gasphase gleiche Werte haben, wie die chemischen Potentiale der entsprechenden neutral gelösten Stoffe in der Flüssigkeitsphase. Hieraus ergibt sich, daß die Gleichgewichtsbedingungen zwischen den neutral gelösten Stoffen und den elektrolytischen Spaltungsprodukten der Flüssigkeitsphase genau die gleiche Gestalt haben, wie die vorhin entwickelten zwischen den letzteren und den Bestandteilen der Gasphase.

Es bedeutet dies, daß derartige neutrale Lösungen, wie also auch eine wässrige Jod- oder Wasserstofflösung, in elektrischer Beziehung kein homogenes einphasiges, sondern ein inhomogenes zweiphasiges Gebilde darstellen, und es ist ja bekannt, daß neutral gelöstes Jod oder neutral gelöster Wasserstoff in einer wässrigen Lösung dieselben reduzierenden Kräfte ausüben, d. h. gegen das Lösungsmittel dieselbe elektrolytische

Lösungstension besitzen, wie die betreffenden Komponenten der Gasphase, mit denen sie nach dem Henryschen Gesetz im Verteilungsgleichgewicht stehen.

Die Mitberücksichtigung der neutral gelösten Stoffe würde somit dasselbe bedeuten, als wenn noch eine dritte Phase mit gewöhnlicher Dissoziation vorhanden wäre, die mit der Gasphase im Verteilungsgleichgewicht stünde; sie bedingt daher keine Änderung der Form der Gleichgewichtsbedingung zwischen Gasphase und der elektrolytischen Dissoziation der Flüssigkeitsphase, vorausgesetzt natürlich, daß die neutrale Löslichkeit nicht etwa den Eintritt neuer Reaktionen wie z. B. die Bildung von Trijodionen, bedingt. Neutral gelöste Stoffe haben somit auf die Werte der elektrolytischen Lösungskonstanten keinen Einfluß, und für den Zweck der vorliegenden Abhandlung können wir somit die neutralen Löslichkeiten unberücksichtigt lassen. Über den Unterschied zwischen neutraler und elektrolytischer Löslichkeit vgl. überdies die Anmerkung p. 311.

II.

Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase, wenn außer den beiden Komponenten des Lösungsmittels ein dritter Stoff E vorhanden ist.

Wir gehen nunmehr dazu über, die Bedingungen des Gleichgewichtes in der Gas- und der Flüssigkeitsphase und zwischen ihnen beiden für den Fall zu entwickeln, daß sich außer den beiden Komponenten des Lösungsmittels noch ein dritter Stoff E an dem Gleichgewicht beteiligt. Um die Verhältnisse möglichst einfach zu gestalten, nehmen wir an, daß sich nur die drei möglichen einwertigen Verbindungen (KA), (EA) und (EK) bilden. Wir werden später sehen, daß sich die Erweiterung auf die Bildung mehrwertiger Verbindungen sehr einfach gestaltet.

In der Gasphase liege eine gewöhnliche Dissoziation vor. Wenn wir nun zu den Komponenten des Lösungsmittels K und A den Stoff E hinzufügen, so finden in ihr folgende Reaktionen statt:



In der Flüssigkeitsphase sei die Dissoziation eine elektrolytische, d. h. in ihr gelte die Bedingungsgleichung: Summe der Kationen gleich Summe der Anionen. Je nachdem sich nun der Stoff E als Kation oder als Anion löst — wir wissen vorläufig nicht, wovon dies abhängt — muß in der Flüssigkeitsphase eine der folgenden Gleichungen erfüllt sein:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{I. } C \overset{+}{E} + C \overset{+}{K} = C \bar{A}, \\ \text{II. } C \bar{E} + C \bar{A} = C \overset{+}{K}. \end{array} \right.$$

Wie vorhin ausgeführt, besitzen diese Gleichungen keine absolute Gültigkeit, sondern sind je nach den Umständen nur mit größerer oder kleinerer Annäherung erfüllt. Wir nehmen vorläufig an, daß diese Annäherung an Gleichung (4) so vollständig ist, daß wir die noch vorhandenen Abweichungen experimentell nicht nachweisen können.

In der Flüssigkeitsphase erfolgen somit die Reaktionen:



$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{I. } \overset{+}{E} + \bar{A} = (EA), \\ \text{II. } \bar{E} + \overset{+}{K} = (EK). \end{array} \right.$$

Je nachdem E in dem gegebenen Lösungsmittel vorzugsweise als Kation oder als Anion gelöst ist, wird vorzugsweise die Reaktion (6) I. oder (6) II. stattfinden. Denn nach den über den Gültigkeitsbereich der Gleichung (4) gemachten Bemerkungen müssen theoretisch stets beide Reaktionen stattfinden; und es kann sich nur darum handeln, daß die eine Reaktion vor der anderen so bevorzugt ist, daß wir praktisch nur die eine nachweisen können. An späterer Stelle werden wir hierauf zurückkommen.

In beiden Phasen herrsche Gleichgewicht zwischen den ungespaltenen Verbindungen und ihren Spaltungsprodukten. Diesen Gleichgewichten entspricht das folgende System von Gleichungen, das wir für spätere Zwecke gleich in der doppelten Form der chemischen Potentiale und des Massenwirkungsgesetzes entwickeln:

$$\begin{array}{ll}
 (1a) & \mu(K) + \mu(A) = \mu(KA)_g, & (1b) & c(K) \cdot c(A) \cdot k_1 = c(KA), \\
 (2a) & \mu(E) + \mu(A) = \mu(EA)_g, & (2b) & c(E) \cdot c(A) \cdot k_2 = c(EA), \\
 (3a) & \mu(E) + \mu(K) = \mu(EK)_g, & (3b) & c(E) \cdot c(K) \cdot k_3 = c(EK), \\
 (5a) & \mu(\overset{+}{K}) + \mu(\bar{A}) = \mu(KA)_f, & (5b) & C(\overset{+}{K}) \cdot C(\bar{A}) \cdot k'_1 = C(KA), \\
 (6a) & \left\{ \begin{array}{l} \text{I. } \mu(\overset{+}{E}) + \mu(\bar{A}) = \mu(EA)_f, \\ \text{II. } \mu(\bar{E}) + \mu(\overset{+}{K}) = \mu(EK)_f, \end{array} \right. & (6b) & \left\{ \begin{array}{l} \text{I. } C(\overset{+}{E}) \cdot C(\bar{A}) \cdot k'_2 = C(EA), \\ \text{II. } C(\bar{E}) \cdot C(\overset{+}{K}) \cdot k'_3 = C(EK). \end{array} \right.
 \end{array}$$

Wir setzen nunmehr voraus, daß bezüglich der ungespaltenen Verbindungen (KA) , (EA) und (EK) zwischen beiden Phasen Verteilungsgleichgewicht herrsche, was durch folgende Gleichungen bedingt ist:

$$\begin{array}{ll}
 (7a) & \mu(KA)_g = \mu(KA)_f, & (7b) & \frac{C(KA)}{c(KA)} = \alpha, \\
 (8a) & \left\{ \begin{array}{l} \text{I. } \mu(EA)_g = \mu(EA)_f, \\ \text{II. } \mu(EK)_g = \mu(EK)_f, \end{array} \right. & (8b) & \left\{ \begin{array}{l} \text{I. } \frac{C(EA)}{c(EA)} = \beta, \\ \text{II. } \frac{C(EK)}{c(EK)} = \gamma. \end{array} \right.
 \end{array}$$

In den Gleichungen (7b) und (8b) bedeuten α , β und γ die Verteilungskonstanten der Verbindungen (KA) , (EA) und (EK) zwischen beiden Phasen. Von den Verbindungen (EA) und (EK) kann in der Flüssigkeitsphase stets nur die eine in größerer Konzentration vorhanden sein, während die Konzentration der anderen unmeßbar klein sein muß. Der theoretischen Gültigkeit der Gleichungen (8)I. und (8)II. wird hierdurch natürlich kein Abbruch getan.

Aus den Gleichungen (1a) bis (8a) folgt:

$$\begin{array}{ll}
 (9a) & \mu(K) - \mu(\overset{+}{K}) = -(\mu(A) - \mu(\bar{A})), \\
 (10a) & \left\{ \begin{array}{l} \text{I. } \mu(E) - \mu(\overset{+}{E}) = -(\mu(A) - \mu(\bar{A})), \\ \text{II. } \mu(K) - \mu(\overset{+}{K}) = -(\mu(E) - \mu(\bar{E})). \end{array} \right.
 \end{array}$$

Da in der Flüssigkeitsphase eine elektrolytische Dissoziation vorliegt, und in ihr somit die Spaltungsprodukte der Verbindungen (KA) und (EA) bez. (KA) und (EK) binär-äquivalent gekoppelt sind, so stellen nach unseren Ausführungen im vorigen Abschnitt die Gleichungen (7a) bis (10a) die not-

wendigen und zugleich hinreichenden Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase dar.

Wenn wir von dem Begriff der elektrolytischen Lösungskonstanten Gebrauch machen, können wir die Gleichungen (9 a) bis (10 a) in folgende dreifache Gleichung zusammenfassen:

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} RT \ln \frac{P_{(K)} \cdot c(K)}{C \bar{K}} = - RT \ln \frac{P_A \cdot c(A)}{C \bar{A}} \\ = RT \ln \frac{P_+ \cdot c(E)}{C \bar{E}} = - RT \ln \frac{P_- \cdot c(E)}{C \bar{E}}. \end{array} \right.$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir unter Benutzung der Gleichungen (1 b) bis (8 b):

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{I. } P_+ = \frac{1}{P_A} \cdot \frac{C \bar{E} \cdot C \bar{A}}{c(E) \cdot c(A)}, \\ \text{II. } P_- = \frac{1}{P_K} \cdot \frac{C \bar{K} \cdot C \bar{E}}{c(K) \cdot c(E)}, \end{array} \right.$$

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{I. } P_+ = \frac{1}{P_A} \cdot \frac{k_2}{k_2'} \beta, \\ \text{II. } P_- = \frac{1}{P_K} \cdot \frac{k_3}{k_3'} \gamma. \end{array} \right.$$

In diesen Gleichungen sind P_A und P_K für ein gegebenes Lösungsmittel konstante Größen. Ihre relativen Werte sind durch die Wahl des Nullpunktes des Potentials bestimmt, und nach dem von uns gewählten Nullpunkte sind sie einander gleich. Über ihre numerischen Werte liegen bisher keine Untersuchungen vor. Mit Bezugnahme auf unsere Ausführungen auf p. 297, und da es sich um Konstante handelt, die durch alle folgenden Rechnungen mitgeführt werden, für die also ohne sonstige Änderung der Ergebnisse jederzeit ein anderer, sich aus irgendwelchen Gründen ergebender Wert eingeführt werden kann, wollen wir sie gleich 1 setzen. Wir erhalten alsdann:

$$(14) \quad \text{I. } P_+ = \frac{k_2}{k_2'} \beta, \quad \text{II. } P_- = \frac{k_3}{k_3'} \gamma.$$

In den Gleichungen (14) I. und II. sind die elektrolytischen Verteilungskonstanten P_+ bez. P_- als Funktionen dreier anderer

experimentell bestimmbarer und wohl definierter Größen dargestellt. In der Einleitung wurde das Ziel dieser Abhandlung dahin ausgesprochen, die elektrolytischen Verteilungskonstanten als Funktion der Verwandtschaften des betreffenden Elementes zu den Komponenten des Lösungsmittels darzustellen. Wenn wir also k_2 und k_3 als bekannt ansehen, so enthalten die Gleichungen (14) I. und II. noch je zwei Unbekannte, die Verwandtschaftskonstanten k_2' bez. k_3' und die Verteilungskonstanten β bez. γ . Wir werden im folgenden sehen, daß es möglich ist, auch diese Größen auf die Verwandtschaftskonstanten k_2 und k_3 zurückzuführen.

Bevor wir zu den weiteren Untersuchungen übergehen, wollen wir aus den bisherigen Entwicklungen noch eine Folgerung ziehen, deren Bedeutung allerdings erst später völlig verständlich wird. Aus den Gleichungen (9a) bis (10a) ergibt sich unmittelbar die folgende:

$$(15) \quad \mu(E) - \mu(\overset{+}{E}) = -(\mu(E) - \mu(\bar{E})).$$

In Worten bedeutet diese Gleichung, daß die Tendenz, mit der sich ein gegebenes Element in einem gegebenen Lösungsmittel als Kation löst, entgegengesetzt gleich ist der Tendenz, mit der es in diesem Lösungsmittel Anionen bildet. Wie schon bemerkt, werden wir hierauf zurückkommen.

Über das Verhältnis der Affinitätskonstanten k und k' einer zwischen zwei Phasen verteilten Verbindung, und über die Rolle der dissoziierenden Kräfte bei der elektrolytischen Dissoziation.

Es sei irgend eine aus zwei Komponenten bestehende Verbindung zwischen zwei Phasen verteilt. In beiden Phasen seien für die verteilte Verbindung und ihre Spaltungsprodukte die Gas- und das Massenwirkungsgesetz gültig. Der Dissoziationsgrad in der einen Phase sei x , der in der anderen x' , k und k' seien die zugehörigen Affinitätskonstanten und die Verteilungskonstante der ungespaltenen Verbindung zwischen der zweiten und der ersten Phase sei gleich ∂ .

Wenn wir ein Mol dieser Verbindung isotherm und reversibel aus der einen Phase in die andere transportieren, haben wir in der einen Phase die Arbeit $(1+x)RT$ aufzuwenden, während wir in der anderen die Arbeit $(1+x')RT$

gewinnen. Der Unterschied dieser beiden Arbeiten $(x - x')RT$ rührt von der Verschiedenheit der dissoziierenden bez. assoziierenden Kräfte der beiden Phasen her, und sagt aus, wieviel Arbeit von diesen Kräften in der einen Phase mehr bez. weniger geleistet wird, wie in der anderen Phase. Wenn wir als Vergleichsphase stets die Gasphase wählen und annehmen, daß in ihr weder dissoziierende noch assoziierende Kräfte vorhanden sind, so können wir für $x' > x$ von einer dissoziierenden und für $x' < x$ von einer assoziierenden Kraft der zweiten Phase sprechen. Für den Fall $x' = x$ besitzt die zweite Phase somit weder dissoziierende noch assoziierende Kräfte, und diesen Spezialfall wollen wir zunächst weiter behandeln.

Aus einer einfachen Anwendung des Massenwirkungsgesetzes in der Form des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes ergibt sich, daß für diesen Fall zwischen den Affinitätskonstanten k und k' und der Verteilungskonstanten der ungespaltenen Verbindung die folgende einfache Beziehung besteht:

$$(16) \quad \frac{k}{k'} = \vartheta.$$

Diese Gleichung besagt in Worten, daß das Verhältnis der Affinitätskonstanten k und k' in zwei koexistierenden Phasen gleich ist dem reziproken Verhältnis der Konzentrationen der ungespaltenen Verbindung in diesen beiden Phasen. Die Affinitätskonstante besitzt hiernach für den Fall, daß in keiner der beiden Phasen dissoziierende oder assoziierende Kräfte vorhanden sind, den kleineren Wert in der Phase, in der die Konzentration der ungespaltenen Verbindung die größere ist.

Da nun wohl in ausnahmslos allen Fällen, in denen in der Flüssigkeitsphase eine elektrolytische Dissoziation vorliegt, die Konzentration der ungespaltenen Verbindung in ihr um viele Zehnerpotenzen größer ist als in der koexistierenden Gasphase, so resultiert hieraus eine Verschiedenheit der Affinitätskonstanten um ebenso viele Zehnerpotenzen, ohne daß natürlich die Flüssigkeit irgendwelche dissoziierende Kräfte ausübte.

Es folgt hieraus, daß der Sprachgebrauch, nach dem man von dissoziierenden Kräften eines Lösungsmittels gegenüber einer bestimmten Verbindung allgemein dann spricht, wenn ihre Affinitätskonstante in der Flüssigkeitsphase einen kleineren

Wert besitzt als in der koexistierenden Gasphase, nicht ohne weiteres berechtigt ist. Wirkliche dissoziierende Kräfte liegen vielmehr erst dann vor, wenn der Quotient der Affinitätskonstanten größer ist als der reziproke Wert des Verhältnisses der Konzentrationen der ungespaltenen Verbindung in beiden Phasen. In allen anderen Fällen aber handelt es sich um eine Folge des mehr oder weniger großen Lösungsvermögens des betreffenden Lösungsmittels und nicht um eine Wirkung etwaiger dissoziierender Kräfte.

Es fragt sich nun, ob wirkliche dissoziierende Kräfte im Sinne der obigen Definition überhaupt vorhanden sind, oder ob es sich nicht vielmehr nur um einen nicht gerade zweckmäßigen Sprachgebrauch handelt. Experimentell ist jedenfalls die Existenz wirklicher dissoziierender Kräfte irgend eines Lösungsmittels gegenüber irgend einer Verbindung bisher nicht nachgewiesen. Hiermit ist freilich noch nicht gesagt, daß dissoziierende Kräfte überhaupt nicht existieren; aber es muß betont werden, daß durch obige Betrachtung der wesentlichste Grund, aus dem man bisher auf ihre Existenz geschlossen hat, hinfällig geworden ist.¹⁾

1) W. Nernst (Zeitschr. f. phys. Chem. 13. p. 531. 1894 oder Lehrbuch III. Aufl. p. 365) betrachtet die Frage nach der Existenz dissoziierender Kräfte von einem anderen Gesichtspunkte. Er geht davon aus, daß bei der Annahme, daß die Spaltungsprodukte der Verbindungen elektrisch geladen seien, die Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Mediums *ceteris paribus* den gegenseitigen Abstand der Spaltungsprodukte verändern müsse. Mit einer Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Mediums werden gleichzeitig „die anderweitigen ihrer Natur nach unbekanntes Kräfte“ eine Änderung erfahren, die bei der Dissoziation einer Verbindung noch außer den elektrostatischen Kräften eine Rolle spielen. Nernst hält es für möglich, daß diese letzteren Kräfte in der kinetischen Energie der Komponenten der Moleküle zu suchen seien, und da er von der Existenz der dissoziierenden Kräfte und ihrer Parallelität mit der Dielektrizitätskonstanten der Medien als einer Tatsache ausgeht, so schließt er, daß die Fähigkeit eines Lösungsmittels, gelöste Stoffe in ihre Ionen zu spalten, der Größe seiner Dielektrizitätskonstanten parallel gehe. Man sieht, und Nernst weist selbst darauf hin, daß dieser Schluß kein zwingender ist, denn über die Größe der Änderungen, welche die angenommene kinetische Energie der Spaltungsprodukte mit dem Zustande eines Mediums erfährt, vermögen wir bisher keine anderweitig gestützten Aussagen zu machen. Somit vermag diese Betrachtung auch keinen Beweis für die Existenz dissoziierender Kräfte zu liefern. Für spätere

Der einzige Fall, in dem bisher die Dissoziation einer Verbindung in zwei verschiedenen Phasen untersucht worden ist, und in dem es sich in beiden Phasen um denselben Dissoziationsvorgang handelt, bezieht sich auf das Stickstofftetroxyd. Es handelt sich hier freilich nicht um eine elektrolytische, sondern um eine gewöhnliche Dissoziation, aber die vorstehenden Ausführungen beziehen sich ganz allgemein auf Dissoziationsvorgänge überhaupt. Die Dissoziation des Stickstofftetroxyds ist im Gasraum wie in Lösungen von Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln untersucht worden. Die Dissoziationskonstante in der Gasphase, die dem reziproken Werte der von uns benutzten Affinitätskonstanten entspricht, ergab sich nach Messungen von E. und L. Natanson bei 0° zu ungefähr $1,6 \cdot 10^{-4}$. Für die gleiche Temperatur ergaben Untersuchungen von Cundall für Lösungen in Chloroform eine Dissoziationskonstante von $1,5 \cdot 10^{-6}$. Angaben über die Verteilung des Stickstofftetroxyds zwischen Gas- und Chloroformphase liegen nicht vor, doch zeigen einfache Handversuche, daß die Gleichgewichtskonzentration des Stickstofftetroxyds in der Chloroformphase sehr viel größer ist als in der Gasphase. Es ergibt sich somit, daß das Chloroform auf das Stickstofftetroxyd keine dissoziierenden, sondern sogar recht bedeutende assoziierende Kräfte ausübt. Ob diese Kräfte ihre Ursache in Abweichungen von den Gasgesetzen oder in dem Eintritt von Verbindungen mit dem Lösungsmittel haben, ist vorläufig nicht zu entscheiden, da die vorliegenden kalorimetrischen Untersuchungen von Cundall für diesen Zweck zu ungenau sind. Beide Ursachen der assoziierenden Kräfte müßten sich dann natürlich darin äußern, daß das Verdünnungs-

Zwecke mag noch bemerkt werden, daß diese Betrachtung auch keinen greifbaren Aufschluß darüber liefert, welche Kräfte des Lösungsmittels es nun eigentlich sind, denen wir die Leistung der eventuellen Dissoziationsarbeiten zuzuschreiben hätten.

Was die als Tatsache angenommene Parallelität zwischen der Dielektrizitätskonstanten eines Lösungsmittels und seiner „sogenannten dissoziierenden Kraft“ anbetrifft, so können wir mit Rücksicht auf Gleichung (16) vermuten, daß es sich in Wirklichkeit nicht um eine Parallelität der Dielektrizitätskonstanten eines Lösungsmittels mit seiner dissoziierenden Kraft, sondern mit seinem Lösungsvermögen handelt. Wir werden später sehen, daß sich eine solche Parallelität in exakter Weise nachweisen läßt.

gesetz in der Chloroformphase keine exakte Gültigkeit besitzen könnte. (Bezüglich der Literatur vgl. Ostwald: Verwandtschaftslehre p. 320 u. 600.)

Es drängt sich somit auch die Frage auf, ob es mit der Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes für gelöste Verbindungen zu vereinbaren ist, daß das Lösungsmittel auf sie wirkliche dissoziierende Kräfte ausübt. Ob es sich um eine gewöhnliche oder um eine elektrolytische Dissoziation handelt, ist hierbei unwesentlich, da sich die letztere von der ersteren nur durch eine Bedingungsleichung unterscheidet, die in diese Betrachtungen nicht hineinspielt. Auf jeden Fall muß sich, wenn ein Lösungsmittel dissoziierende Kräfte ausübt, also Arbeit leistet, irgend ein Vorgang zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff oder irgend eine durch die Auflösung der Verbindung verursachte Veränderung des Lösungsmittels nachweisen lassen, die ein Äquivalent für die geleistete Arbeit darstellt. Welcher Art ein solcher Vorgang oder eine solche Veränderung des Lösungsmittels sein könnten, ist bisher nicht erörtert worden. Doch können wir sie uns kaum anders als eine Massenwirkung vorstellen, die von dem wechselseitigen Verhältnis der aktiven Menge des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes abhängig wäre. Alsdann aber könnte das Verdünnungsgesetz für die gelöste Verbindung keine Gültigkeit haben.

Der Verfasser neigt zu der Ansicht, daß wir in allen Fällen, in denen die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes in einer bestimmten Phase nachgewiesen ist, annehmen können, daß diese Phase auf gelöste Verbindungen keine dissoziierenden Kräfte ausübt. Alsdann aber würde sich Gleichung (16) als eine direkte Folge der Voraussetzung des Verdünnungsgesetzes für die gelösten Verbindungen ergeben. In diesem Sinne wollen wir Gleichung (16) im folgenden verwenden, wobei noch bemerkt werden mag, daß es sich in der vorliegenden Abhandlung ausschließlich um Lösungen von Säuren und Basen handelt, und daß für Säure- und Alkalilösungen in Wasser und in Ammoniak die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes mit vorzüglicher Genauigkeit nachgewiesen ist.

Für den Gang der folgenden Rechnungen wäre es im übrigen unwesentlich, wenn dissoziierende Kräfte, die die Gültig-

keit des Verdünnungsgesetzes nicht beeinträchtigten, dennoch existieren könnten. Gleichung (16) würde alsdann nur die Form annehmen:

$$(16a) \quad \frac{k}{k'} = \partial \cdot a,$$

worin a einen Faktor darstellte, der der dissoziierenden Kraft des betreffenden Lösungsmittels gegenüber der betreffenden Verbindung Rechnung trüge. Diese Konstante aber würde natürlich keine prinzipielle Änderung der weiteren Entwicklungen bedingen.

Kombination der Gleichungen (14) und (16):

Die Anwendung der Gleichungen (16) auf die Verteilung der Verbindungen (EK) und (EA) zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase ergibt:

$$(16) \quad \text{I. } \frac{k_2}{k_2'} = \beta, \quad \text{II. } \frac{k_3}{k_3'} = \gamma.$$

Die Kombination der Gleichungen (14) und (16) führt weiter zu dem Resultat:

$$(17) \quad \text{I. } P_{\frac{+}{E}} = \beta^2, \quad \text{II. } P_{\frac{-}{E}} = \gamma^2.$$

Wir haben somit die elektrolytischen Verteilungskonstanten $P_{\frac{+}{E}}$ bez. $P_{\frac{-}{E}}$ als eine Funktion einer einzigen Unbekannten, nämlich der Verteilungskonstanten β bez. γ der ungespaltenen Verbindungen (EA) bez. (EK) dargestellt.

Was die Übereinstimmung dieses Resultates mit der Erfahrung anbetrifft, so ist sie für Wasser als Lösungsmittel evident. Beim Wasser entsprechen den Verbindungen (EA) und (EK) die Hydroxyl- bez. die Wasserstoffverbindungen der Elemente. Die Verteilungskonstanten β und γ sind somit unter Berücksichtigung des Dissoziationsgrades der betreffenden Verbindungen durch ihre Löslichkeiten gegeben. Zwischen den elektrolytischen Potentialen der betreffenden Elemente und den Löslichkeiten dieser Verbindungen besteht nun eine so auffallende Parallelität, daß sie schon verschiedentlich den Gegenstand von Untersuchungen gebildet hat. Die Löslichkeiten dieser Verbindungen sind am größten für diejenigen Elemente, die die größten elektrolytischen Lösungstensionen besitzen. Mit abnehmenden Lösungstensionen der Elemente nehmen die Löslich-

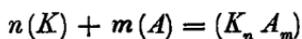
keiten ihrer Verbindungen ab, und bei den Elementen, die gegen Wasser praktisch elektrisch neutral sind, besitzen weder die Hydroxyde noch die Wasserstoffverbindungen eine nachweisbare elektrolytische Löslichkeit. Eine Zusammenstellung der Angaben der Löslichkeiten der Hydroxyde und der Wasserstoffverbindungen, soweit sie bis heute bekannt sind, und über die Größe der elektrolytischen Potentiale der betreffenden Elemente gibt G. Bodländer in seiner Arbeit: „Über Beziehungen zwischen Löslichkeit und Bildungswärme von Elektrolyten“¹⁾, auf die der Verfasser hiermit hinweisen möchte. Für die Wasserstoffverbindungen der Halogene ist die Parallelität zwischen den Verteilungskonstanten der ungespaltenen Verbindungen und ihren elektrolytischen Potentialen bisher nicht sichergestellt. In konzentrierteren Lösungen ist die Reihenfolge wahrscheinlich sogar eine umgekehrte; doch liegen hier zweifellos Abweichungen von den Gasgesetzen vor.²⁾

III.

Untersuchung über die Natur der Kräfte, welche bei der elektrolytischen Dissoziation das Bestehen der binär-äquivalenten Koppelung der Spaltungsprodukte.

Experimentell ist die elektrolytische Dissoziation durch eine elektrolytische Leitfähigkeit charakterisiert; thermodynamisch äußert sie sich in einer binär-äquivalenten Koppelung der Spaltungsprodukte. Wenn man nach der Ursache dieser binär-äquivalenten Koppelung fragt, so erhält man in der Regel die Antwort, daß diese in den elektrischen Ladungen der Spaltungsprodukte zu suchen sei. Aber diese Antwort ist nur eine Scheinantwort, und man erkennt leicht, daß die sich aus ihr notwendig ergebende Frage, weshalb sich die Spaltungsprodukte mit elektrischen Ladungen verbinden, im Grunde identisch ist mit der nach der Natur der Kräfte, die das Bestehen der binär-äquivalenten Koppelung bedingen.

Eine nach dem Schema:



gebildete Verbindung befindet sich nach dem Massenwirkungs-

1) G. Bodländer, Zeitschr. f. physik. Chem. 27. p. 55. 1898.

2) M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 49. p. 70. 1904.

gesetz im Gleichgewicht mit ihren Spaltungsprodukten sobald der Gleichung genügt ist:

$$C(K)^n \cdot C(A)^m \cdot k = C(K_n A_m).$$

Wenn die Konzentration der ungespaltenen Verbindung ($K_n A_m$) konstant ist, nimmt diese Gleichung die Form an:

$$C(K)^n \cdot C(A)^m = \text{const.}$$

Unter den verschiedenen Kombinationen der Konzentrationen von K und A , welche dieser Gleichung genügen, ist eine dadurch ausgezeichnet, daß für sie die Summe der Konzentrationen von K und A und damit bei Gültigkeit der Gasgesetze für die Spaltungsprodukte K und A die Summe ihrer Volumina ein Minimum wird. Dieser Spezialfall ist erreicht, wenn sich die Konzentrationen der Spaltungsprodukte K und A zu einander wie ihre Wertigkeiten verhalten:

$$C(K) + C(A) = \text{Minimum}$$

für

$$C(K) : C(A) = n : m.$$

Sind nun in einem Reaktionsgemisch irgendwelche inneren Kräfte vorhanden, welche auf eine Verringerung des Gesamtvolumens hinzielen, so werden diese auch stets auf eine Äquivalenz der Spaltungsprodukte hinwirken. Solche Kräfte kennen wir aber in den sogenannten Molekularkräften, die die Kondensation eines Dampfes herbeiführen und den flüssigen Aggregatzustand bedingen. Wenn wir aus einem gasförmigen Reaktionsgemisch mit beliebigen Konzentrationsverhältnissen der Spaltungsprodukte sich einen Teil als Flüssigkeit kondensieren lassen, so werden sich die die Kondensation verursachenden Molekularkräfte gleichzeitig auch dadurch bemerkbar machen, daß in der abgeschiedenen Phase die Konzentrationen der Spaltungsprodukte je nach den in dem System vorhandenen Konzentrationsverhältnissen und je nach der Größe der wirkenden Molekularkräfte einander mehr oder weniger äquivalent sind.

Wie u. a. die Verdampfungswärmen und Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten zeigen, besitzen diese Molekularkräfte eine sehr erhebliche Größe. Gegen sie sind daher die Kräfte, welche erforderlich sind, um aus einem beliebigen

Reaktionsgemisch einen Teil mit nur angenähert äquivalenten Konzentrationen beider Spaltungsprodukte abzugrenzen, mehr oder weniger unerheblich, wenigstens solange nicht ungewöhnlich große Konzentrationsverschiedenheiten vorliegen und nicht eine besonders weitgehende Äquivalenz erreicht werden soll. Die Folge hiervon ist, daß die Äquivalenz der Spaltungsprodukte in jeder flüssigen Phase einer reinen Verbindung mit einer so weit gehenden Genauigkeit erfüllt ist, daß es durch chemisch-analytische Hilfsmittel unmöglich ist, in ihnen einen Überschuß der einen Komponente nachzuweisen.¹⁾ Feinere Hilfsmittel, die wir in der Prüfung des elektrischen Verhaltens kennen lernen werden, zeigen jedoch, daß auch in flüssigen Phasen noch sehr weitgehende Verschiedenheiten in dem Grade der durch die Molekularkräfte erreichten und durch sie zwangsweise aufrecht erhaltenen Äquivalenz der Spaltungsprodukte vorhanden sind.

Die volumverkleinernde Wirkung der zwischen den Flüssigkeitsmolekülen vorhandenen molekularen Anziehungskräfte wirkt hiernach auf eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte dieser Moleküle hin, und wir können annehmen, daß die erreichte Koppelung um so vollkommener ist, je größer die wirkenden Molekularkräfte sind, und daß somit *ceteris paribus* eine Parallelität zwischen der Vollkommenheit der binär-äquivalenten Koppelung und der Größe der Verdampfungswärmen und Oberflächenspannungen besteht.

1) Dies Resultat wird in vielen Fällen dadurch verdeckt, daß die abgeschiedene Flüssigkeit für die Bestandteile der Gasphase ein gewisses Lösungsvermögen besitzt. Doch läßt sich leicht zeigen, daß die, wie man sagt, neutral gelösten Stoffe mit dem Gleichgewicht zwischen der flüssigen Verbindung und ihren Spaltungsprodukten nichts zu tun haben. Beim Wasser z. B. nehmen die Löslichkeiten von Wasserstoff und Sauerstoff mit steigender Temperatur stark ab, obwohl die Dissoziation des Wassers mit der Temperatur zunimmt. Die durch Salze, Säuren und Basen in wässrigen Lösungen bewirkte Löslichkeitsbeeinflussung der Gase führen zu demselben Resultat. Vgl. G. Geffken, Zeitschr. f. phys. Chem. 49. p. 257. 1904. Überdies haben wir vorhin schon dargelegt, daß die sog. neutral gelösten Stoffe gegen das Lösungsmittel eine Potentialdifferenz besitzen und somit in elektrischer Beziehung als besondere Phase aufgefaßt werden müssen. Was die Ursache der sog. neutralen Löslichkeiten anbetrifft, so scheint es nicht ausgeschlossen, daß es sich hierbei um die Bildung molekularer Additionsverbindungen handelt.

Wir haben somit in den Molekularkräften Kräfte gefunden, die eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte bedingen. Was andere Kräfte anbetrifft, die in gleicher Richtung wirken könnten, so sind Kräfte gleicher oder doch wenigstens ähnlicher Größenordnung, denen man die binär-äquivalente Koppelung zuschreiben könnte, bisher nicht bekannt und wohl überhaupt nicht vorhanden. Da nun die elektrolytische Dissoziation thermodynamisch allein durch die binär-äquivalente Koppelung bedingt ist, und zur Aufrechterhaltung dieser Koppelung sehr bedeutende Kräfte erforderlich sind, so erscheint es vor der Hand berechtigt, und sogar notwendig, in den in den Flüssigkeiten wirksamen Molekularkräften die Ursache der elektrolytischen Dissoziation zu sehen. In der folgenden Arbeit werden wir des weiteren darlegen, daß diese Auffassung eine einheitliche und viele neue Gesichtspunkte bietende Darstellung des gesamten elektrischen und dielektrischen Verhaltens der Leiter zweiter Klasse gestattet.

Für unseren gegenwärtigen Zweck interessiert uns nur, daß die Molekularkräfte auf eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte eines jeden Lösungsmittels hinwirken. Über einige sich hieraus ergebende Folgerungen sei zur Übersicht kurz folgendes bemerkt. Da die Molekularkräfte mit Erhöhung der Temperatur abnehmen, muß gleichzeitig die binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte geringer werden. Beim kritischen Punkte muß daher zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase der Verteilungssatz in seiner gewöhnlichen Gestalt gültig sein, während bei tieferer Temperatur der in der Flüssigkeitsphase vorhandenen binär-äquivalenten Koppelung Rechnung getragen werden muß, und bei praktisch vollständiger Koppelung, die für die elektrolytische Dissoziation charakteristischen Gleichungen ihre Gültigkeit erlangen. In der beim kritischen Punkte vorhandenen homogenen Phase, oder allgemeiner in einem gesättigten Dampf können natürlich keine Potentialdifferenzen vorhanden sein. Sobald sich aber das System durch die Wirkung der Molekularkräfte in zwei Phasen scheidet, werden zwischen beiden Phasen — vorausgesetzt, daß es sich um binäre Verbindung handelt, — Potentialdifferenzen auftreten, die um so größer sind, je mehr die Konzentrationen der Spaltungsprodukte von der Äquivalenz

abweichen, und je verschiedener die Wirkungen der Molekularkräfte in beiden Phasen sind.

Die Änderung der Affinitätskonstanten k_2' und k_3' mit dem Zustande der flüssigen Phase und die gleichzeitige Änderung der Verteilungskonstanten P_E , β und γ .

Wir wenden uns nunmehr von neuem dem im Abschnitt II ausführlich behandelten zweiphasigen System zu, das aus den drei einwertigen Stoffen K , A und E und ihren einwertigen Verbindungen in der besprochenen Weise gebildet ist. Wir lassen jedoch die Voraussetzung fallen, daß in der flüssigen Phase eine elektrolytische Dissoziation vorliegt, womit zugleich die Bedingungsgleichung (4) des Abschnittes II wegfällt. Die Gültigkeit der Gas- und des Massenwirkungsgesetzes setzen wir auch hier voraus, mit der Ausnahme natürlich, daß von einer Gültigkeit der Gasgesetze für die die Flüssigkeitsphase bildende ungespaltene Verbindung (KA) nicht die Rede sein kann. Alsdann sind alle Gleichungen des Abschnittes II auch hier gültig mit Ausnahme von denjenigen, die eine spezielle Folge der Gültigkeit der binär-äquivalenten Koppelung darstellen. Der Übersichtlichkeit halber entwickeln wir die wichtigsten Gleichungen in geeigneter Form noch einmal. Die Gleichungen (1) stellen die Gleichungsbedingungen in den einzelnen Phasen dar, wobei die Konzentrationen in der Gasphase mit c , die in der Flüssigkeitsphase mit C bezeichnet sind. Das Ionenzeichen für die Spaltungsprodukte der Flüssigkeitsphase können wir nicht verwenden, da die Bedingung der binär-äquivalenten Koppelung nicht erfüllt ist.

$$(1) \quad \begin{cases} c(K) \cdot c(A) \cdot k_1 = c(KA), \\ c(E) \cdot c(A) \cdot k_2 = c(EA), \\ c(E) \cdot c(K) \cdot k_3 = c(EK), \\ C(K) \cdot C(A) \cdot k_1' = C(KA), \\ C(E) \cdot C(A) \cdot k_2' = C(EA), \\ C(E) \cdot C(K) \cdot k_3' = C(EK). \end{cases}$$

Die Affinitätskonstanten in diesen Gleichungen sind Funktionen der Temperatur und werden außerdem, besonders in der Flüssigkeitsphase von dem Zustande der Phasen ab-

hängen. Die für einen bei beliebiger Temperatur gegebenen Gleichgewichtszustand zwischen beiden Phasen geltenden Verteilungskonstanten setzen wir:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{C(K)}{c(K)} = P_K, \quad \frac{C(A)}{c(A)} = P_A, \quad \frac{C(E)}{c(E)} = P_E, \\ \frac{C(KA)}{c(KA)} = \alpha, \quad \frac{C(EA)}{c(EA)} = \beta, \quad \frac{C(EK)}{c(EK)} = \gamma. \end{array} \right.$$

P_K und P_A stellen die Verteilungskonstanten der Komponenten des Lösungsmittels dar. Unter Hinweis auf unsere früheren Darlegungen wollen wir sie einander gleich und gleich 1 setzen, was gleichbedeutend ist mit der Annahme, daß die aktive Menge des Lösungsmittels seinem Dampfdruck entspricht.

Bei der kritischen Temperatur hat das ganze System eine gleichmäßige Zusammensetzung; es ist alsdann k_2 gleich k_2' und k_3 gleich k_3' und alle Versuchskonstanten haben den Wert 1. Bei etwas tieferer Temperatur scheidet sich das System in eine Gas- und eine Flüssigkeitsphase, und gleichzeitig tritt eine Differenzierung bezüglich der Werte der Affinitäts- und der Verteilungskonstanten ein. Was die Gasphase anbetrifft, so wird ihre Zusammensetzung durch die für die betreffenden Temperaturen gültigen Affinitätskonstanten hinreichend bestimmt, wobei unter Umständen etwaigen Abweichungen von den Gasgesetzen Rechnung zu tragen wäre, die jedoch um so geringer werden, je weiter wir uns von dem kritischen Zustande entfernen, und von denen wir annehmen können, daß sie bei genügend großer Entfernung vom kritischen Zustande praktisch zu vernachlässigen sind. Bei der Flüssigkeitsphase ist es gerade umgekehrt; in ihr wachsen mit zunehmender Entfernung vom kritischen Zustande die Kräfte, die bedingen, daß die gelösten Verbindungen in ihr andere Affinitätskonstanten besitzen wie in der koexistierenden Gasphase, oder wie in einer Flüssigkeitsphase, in der sich das Lösungsmittel einzig und allein als eine Art leerer Raum betätigen würde. Es fragt sich nun, ob wir über die Natur dieser Kräfte und über die Art und Weise, wie sie auf die Größe der Affinitätskonstanten und damit indirekt auf die Werte der Verteilungskonstanten einwirken, irgendwelche allgemeine Aussagen machen können.

Unsere früheren Darlegungen gestatten uns nun folgende drei Schlüsse: 1. Als treibende Kräfte bei der mit abnehmender Temperatur zunehmenden Kondensierung der flüssigen Phase kommen allein die molekularen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen des Lösungsmittels in Betracht. Denn da für die gelösten Stoffe nach der Erfahrung die Gasgesetze gültig sind, können solche Kräfte — wenigstens in verdünnten Lösungen, um die es sich hier allein handelt — weder zwischen den Molekülen der gelösten Verbindungen noch zwischen diesen und den Molekülen des Lösungsmittels in einem merklichen Betrage vorhanden sein. 2. Die Wirkung dieser Kräfte auf gelöste Verbindungen, die dem Verdünnungsgesetz gehorchen, ist weder eine dissoziierende, noch eine assoziierende. 3. Diese Kräfte wirken auf eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte des Lösungsmittels hin.

Wir wollen nun zunächst die Folgerungen ziehen, die sich aus dem Fehlen der dissoziierenden und assoziierenden Kräfte ergeben. Gemäß unseren früheren Ausführungen sind damit für jeden beliebigen koexistierenden Zustand der beiden Phasen die Gleichungen gültig:

$$(3) \quad \text{I. } \frac{k_2}{k_2'} = \beta, \quad \text{II. } \frac{k_3}{k_3'} = \gamma.$$

Da nun aus den Gleichungen (1) und (2) unter Berücksichtigung, daß wir P_K und P_A gleich 1 gesetzt haben, die Resultate folgen:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{I. } P_E = \frac{k_2}{k_2'} \cdot \beta, \\ \text{II. } P_E = \frac{k_3}{k_3'} \cdot \gamma, \end{array} \right.$$

so erhalten wir aus (3) und (4):

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{I. } P_E = \left(\frac{k_2}{k_2'} \right)^2 = \beta^2, \\ \text{II. } P_E = \left(\frac{k_3}{k_3'} \right)^2 = \gamma^2. \end{array} \right.$$

Wir erhalten somit für die Verteilungskonstante P_E nicht einen, sondern zwei Ausdrücke. Die Gleichung (5) I. stellt sie als eine Funktion der Verteilungskonstanten der Verbindung ($E A$) oder als eine solche der Affinitätskonstanten

dieser Verbindung in beiden Phasen dar, während Gleichung (5) II. die analogen auf die Verbindung ($E K$) bezüglichen Konstanten enthält. Wir dürfen diese beiden Werte für P_E jedoch nicht direkt einander gleich setzen, sondern es zeigt sich, daß sie einander reziprok sind. Es wird dies leicht ersichtlich, wenn wir, wie im zweiten Abschnitt der vorliegenden Abhandlung, die vorstehenden Gleichungen in der Form der chemischen Potentiale entwickeln. Wir erhalten alsdann entsprechend der Gleichung (15) des zweiten Abschnittes:

$$(6) \quad \mu(E)_g - \mu(E)_{f(EA)} = -(\mu(E)_g - \mu(E)_{f(EK)}).$$

Wie in der Gleichung angedeutet, bezieht sich ihre linke Seite auf die Bildung der Verbindung ($E A$), die rechte auf die der Verbindung ($E K$). Diese Gleichung besagt, daß die Tendenzen, mit denen ein Element in einem binären Lösungsmittel die Komponenten dieser Lösungsmittel zu ersetzen sucht, einander entgegengesetzt gleich sind. Wir haben demnach zu setzen:

$$(6a) \quad R T \ln P_{E_I} = - R T \ln P_{E_{II}},$$

worin sich P_{E_I} auf die Bildung der Verbindung ($E A$) und $P_{E_{II}}$ auf die von ($E K$) bezieht. In diesem Resultat äußert sich offenbar der ausgesprochene dualistische Charakter, den die chemische Energie bei binären Verbindungen als Affinität zwischen ihren beiden Komponenten besitzt. Es ist dies zugleich derselbe Dualismus, der die Vorbedingung ist für eine Umsetzung chemischer in elektrische Energie, und der dazu geführt hat, der Elektrizität eine dualistisch-atomistische Struktur zuzuschreiben. Wir sehen somit, daß dieser Dualismus in der chemischen Energie binärer Verbindungen selbst begründet liegt, und daß es zu seiner Erklärung nicht notwendig ist, ihn durch etwaige Affinitäten der Elemente zu positiven und negativen Elektrizitätsatomen zu erklären, die in diesem Sinne bisher doch rein hypothetisch sind. Es scheint im Gegenteil sehr viel für eine fast entgegengesetzte Auffassung zu sprechen, daß nämlich die galvanische Elektrizität nur eine an bestimmte Bedingungen geknüpfte Äußerungsform der chemischen Energie binärer Vorgänge darstellt. Weiter unten und in der folgenden Abhandlung werden wir diesen Gedanken näher ausführen.

Aus den Gleichungen (5) und (6a) folgt:

$$(6b) \quad \beta \cdot \gamma = 1.$$

$$(6c) \quad k_2 \cdot k_3 = k_2' \cdot k_3'.$$

Die letztere Gleichung besagt, daß Änderungen der Affinitätskonstanten k_2' und k_3' in der Weise erfolgen müssen, daß ihr Produkt konstant bleibt.

Unsere dritte Aussage über die Molekularkräfte ging dahin, daß sie auf eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte des Lösungsmittels hinwirken, daß sie also mit zunehmender Intensität eine immer vollkommeneren räumliche wie zeitliche Äquivalenz dieser Spaltungsprodukte bedingen. Offenbar ist nun bei dynamischer Auffassung der chemischen Gleichgewichte eine solche binär-äquivalente Koppelung direkt unmöglich, solange sich in dem Lösungsmittel ein Stoff E befindet, der zu seinen Komponenten verschiedene Affinitäten besitzt, wie es z. B. in unserem System unbedingt in der Nähe des kritischen Punktes der Fall ist, vorausgesetzt natürlich, daß nicht zufällig $k_2 = k_3$ ist. Wenn nun zunehmende Molekularkräfte auf eine vollkommeneren binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte des Lösungsmittels hinarbeiten, so müssen sie den störenden Einfluß der Verschiedenheit dieser Affinitäten zu beseitigen suchen. Es erscheint nun denkbar, daß die Molekularkräfte E überhaupt aus der Flüssigkeitsphase zu entfernen suchten. Eine solche Wirkung würde aber mit den Gleichungen (6b und (6c), d. h. mit der Annahme unvereinbar sein, daß das Lösungsmittel keine dissoziierenden Kräfte ausübt. Alsdann aber bleibt nur übrig, daß die Molekularkräfte mit zunehmender Intensität auf eine Gleichheit von k_2' und k_3' hinwirken. Unter Berücksichtigung der Gleichungen (3) bis (6) würden wir somit bei sehr großen Molekularkräften als Grenzwert erhalten:

$$(7) \quad k_2' = k_3' = \sqrt{k_2 \cdot k_3}.$$

Für den Fall, daß dissoziierende oder assoziierende Kräfte in der Flüssigkeitsphase vorhanden wären, würden wir statt dessen zu setzen haben:

$$(7a) \quad k_2' = k_3' = \sqrt{k_2 \cdot k_3 \cdot a},$$

worin der Faktor a diesen Kräften Rechnung trüge.

Aus der Gleichung (7) erhalten wir in Verbindung mit (3) und (5):

$$(8) \quad \beta = \sqrt{\frac{k_2}{k_3}}, \quad \gamma = \sqrt{\frac{k_3}{k_2}}.$$

$$(9) \quad P_{E_I} = \frac{k_2}{k_3}, \quad P_{E_{II}} = \frac{k_3}{k_2}.$$

Auch diese Werte sind Grenzwerte, die nur für den Grenzfall erreicht werden, daß in der Flüssigkeitsphase die Affinitäten von E zu den Komponenten des Lösungsmittels unter dem Zwange der Molekularkräfte einander gleich sind, während sie in der koexistierenden Gasphase die Werte haben, die ihnen für einen idealen Gasraum zukommen würden. Sind diese Grenzwerte nicht erreicht, so muß zu den Ausdrücken der Gleichungen (8) und (9) noch je ein Faktor hinzutreten, der der geringeren Wirkung der Molekularkräfte Rechnung trägt, und dessen Wert sich mit abnehmenden Molekularkräften von 1 bis zu den reziproken Werten der Gleichungen (8) und (9) ändert.

Über die Identität der Grenzwerte der Verteilungskonstanten P_{E_I} und $P_{E_{II}}$ mit den elektrolytischen Verteilungskonstanten P_E^+ und P_E^- sowie über die Bedeutung und die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes.

Mit zunehmenden Molekularkräften durchlaufen k_2' und k_3' die Werte von k_2 bez. k_3 bis $\sqrt{k_2 \cdot k_3}$, während sich gleichzeitig die Verteilungskonstanten von 1 bis zu den in den Gleichungen (8) und (9) angegebenen Grenzwerten ändern. Wir nehmen nunmehr an, daß ein Lösungsmittel mit sehr großen Molekularkräften vorläge, in dem diese Grenzwerte praktisch erreicht sind, und wollen für diesen Fall, die sich aus den Gleichungen (8) und (9) ergebenden Folgerungen entwickeln.

Für k_2 gleich k_3 besitzen (EA) und (EK) gleiche Verteilungskonstante. Für $k_2 > k_3$ ist die Löslichkeit von (EA) , für $k_2 < k_3$ die von (EK) bevorzugt, und im ersteren Falle ist P_{E_I} im anderen $P_{E_{II}} > 1$. Um über die hier auftretenden Größenunterschiede ein Urteil zu haben, wollen wir annehmen, daß k_2 und k_3 in einem speziellen Falle um vier Zehnerpotenzen voneinander verschieden sind, was im Vergleich zu den tatsächlich vorkommenden Affinitätsunterschieden nur eine

sehr geringe Verschiedenheit bedeutet. Alsdann werden die Verteilungskonstanten von (EA) und (EK) um den Faktor 10 000 voneinander verschieden sein. Die Verschiedenheit der dem Verteilungsgleichgewicht entsprechenden Konzentrationen dieser Verbindungen in der Flüssigkeitsphase wird aber noch weit größer sein, da die absolute Konzentration der Verbindung mit der geringeren Affinitätskonstanten *ceteris paribus* eine sehr viel kleinere ist wie die der Verbindung mit der größeren Affinitätskonstanten. Die geringe Verschiedenheit der Affinitätskonstanten um nur vier Zehnerpotenzen genügt also, um zu bewirken, daß mit einer die Grenzen unserer analytischen Methoden fast schon überschreitenden Genauigkeit praktisch nur die eine der Verbindungen (EA) und (EK) in dem Lösungsmittel (KA) löslich ist. Aus diesem Resultat folgt nun, daß mit zunehmender Verschiedenheit der Affinitätskonstanten k_2 und k_3 eine zunehmende binär-äquivalente Koppelung von E mit einer der beiden Komponenten des Lösungsmittels resultiert, in der Weise, daß für $k_2 > k_3$ E nur gleichzeitig mit äquivalenten Mengen von A , für $k_2 < k_3$ nur gleichzeitig mit äquivalenten Mengen von K in die Flüssigkeitsphase hinein oder aus ihr heraus transportiert werden kann.

Eine solche binär-äquivalente Koppelung ist aber nach unseren früheren Ausführungen thermodynamisch das einzige und ausreichende Charakteristikum der elektrolytischen Dissoziation. Daher müssen für unser System zugleich mit der Erfüllung der binär-äquivalenten Koppelung auch alle die für die elektrolytische Dissoziation charakteristischen Gleichungen Gültigkeit erlangen, die wir im zweiten Abschnitt dieser Abhandlung entwickelt haben. Es fragt sich nun, ob mit den thermodynamischen zugleich auch die experimentellen Kriterien der elektrolytischen Dissoziation erfüllt sind, oder ob die elektrolytische Dissoziation außer diesen noch irgend ein Kriterium voraussetzt, das energetisch nicht zu fassen ist. Soviel der Verfasser sieht, ist ein Umstand, der für das Vorhandensein eines solchen Kriteriums spräche, nicht ersichtlich. Im letzten Grunde kann hierüber jedoch nur die Erfahrung entscheiden, und es mag hier das Resultat vorweggenommen werden, daß die thermodynamischen Kriterien, wenn ihre Erfüllung in der angegebenen Weise durch die Molekularkräfte bewirkt wird,

für die elektrolytische Dissoziation nicht nur notwendig, sondern zugleich ausreichend sind. Sobald daher die binär-äquivalente Koppelung von E mit einer der Komponenten des Lösungsmittels praktisch vollständig erfüllt ist, können wir für die Spaltungsprodukte der Flüssigkeitsphase als Zeichen der binär-äquivalenten Koppelung die Ionensymbole anwenden, und die gewöhnlichen Verteilungskonstanten P_{E_I} und $P_{E_{II}}$ als die elektrolytischen Verteilungskonstanten $P_{\frac{E}{E^+}}$ und $P_{\frac{E}{E^-}}$ bezeichnen.

Daß wir bei binär-äquivalenter Koppelung der Spaltungsprodukte die durch die Verteilungskonstanten der Komponenten einer Verbindung und ihre Konzentrationsverhältnisse repräsentierte chemische Energie durch Verwendung geeigneter galvanischer Elemente direkt als elektrische Energie gewinnen können, haben wir dabei als eine durch die Erfahrung gegebene Tatsache anzusehen. Wir haben auch schon erwähnt, daß diese Erfahrungstatsache durch die Annahme elektrisch geladener Spaltungsprodukte keineswegs erklärt wird, denn wir vermögen bisher keinen Grund dafür anzugeben, weshalb nicht die Spaltungsprodukte aller Verbindungen mit elektrischen Ladungen versehen sind. Überdies mag betont werden, daß die Verwendung, die man von den elektrischen Ladungen in der rechnenden Chemie bisher gemacht hat, im Grunde keine andere ist, als die eines bildlichen Ausdruckes für die binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte. Ob man die elektrischen Ladungen in diesem Sinne weiter verwenden und sie zur Plausibelmachung der wechselseitigen Umsetzung chemischer und elektrischer Energie nicht aufgeben will, ist schließlich Geschmackssache und hat auf irgendwelche Folgerungen keinen Einfluß.¹⁾

1) Anders aber ist es, wenn man die elektrisch geladenen Ionen als besondere Molekülkategorien, als wirkliche Verbindungen chemischer und elektrischer Elementaratome ansieht. Alsdann würde man zu völlig anderen Konsequenzen gelangen, da in jeder einzelnen Phase außer der Dissoziation in gewöhnliche (diese haben wir bisher allein berücksichtigt) noch eine solche in elektrisch geladene Spaltungsprodukte vorhanden sein müßte. Der erste Schritt zur Durchführung einer solchen Auffassung müßte darin bestehen, in einer einzelnen Phase die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen diesen beiden Arten von Spaltungsprodukten und damit den Energieunterschied zu bestimmen, der der Verbindung eines Spaltungsproduktes mit einer elektrischen Ladung entspricht. Ein Ver-

Die Bezeichnung der gewöhnlichen als elektrolytische Verteilungskonstante hat nach obigem jedoch nur dann einen Sinn, wenn wirklich eine binär-äquivalente Koppelung von E mit einer der Komponenten des Lösungsmittels vorliegt, denn anderenfalls ist eine Umsetzung der durch die Verteilungskonstante repräsentierten chemischen Energie in elektrische nicht möglich. Um eine solche binär-äquivalente Koppelung herbeizuführen, sind aber zwei Momente notwendig. Erstens das Vorhandensein großer Molekularkräfte zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und zweitens eine erhebliche Verschiedenheit der Affinitätskonstanten k_2 und k_3 .

Wenn wir das eine Moment ungeändert lassen und ein Lösungsmittel mit großen Molekularkräften annehmen, so nimmt mit der Verschiedenheit von k_2 und k_3 die Vollkommenheit der binär-äquivalenten Koppelung zu. Hiermit wächst gleichzeitig das elektrische Verhalten der Elemente gegen das betreffende Lösungsmittel, und zwar wird das Verhalten nach Gleichung (9) um so elektro-negativer, je größer das Verhältnis $k_2:k_3$ und um so elektro-positiver, je kleiner dasselbe ist. Man übersieht dabei leicht, daß die Vollkommenheit der binär-äquivalenten Koppelung identisch ist mit der Genauigkeit, mit der das Faradaysche Gesetz für die betreffende Kombination Element-Lösungsmittel erfüllt ist.

Für Elemente, für die $k_2 = k_3$, besitzt das Faradaysche Gesetz überhaupt keine Gültigkeit, da für diese Elemente, die sich unter Bildung gleicher Mengen der Verbindungen (EA) und (EK) auflösen, eine binär-äquivalente Koppelung und

such in dieser Richtung ist bisher noch nicht gemacht worden, und der Verfasser möchte betonen, daß die Existenz dieser besonderen Art von Molekül-gattungen keineswegs als notwendig erscheint, und daß der Begriff der elektrisch geladenen Spaltungsprodukte als etwas reell Bestehendem bis heute ein durchaus hypothetischer ist. Vgl. auch Ostwald, „Naturphilosophie“ p. 238. Leipzig 1902. Wenn man übrigens annimmt, daß die Verbindung der Spaltungsprodukte mit elektrischen Ladungen von keiner Energieänderung begleitet ist, so kann man die Spaltungsprodukte überall dort, wo sie binär-äquivalent gekoppelt sind, zugleich als mit elektrischen Ladungen verbunden ansehen. Man gelangt damit zu einer energetisch zwar bedeutungslosen, aber zugleich unwiderlegbaren Auffassung der elektrisch geladenen Spaltungsprodukte, die im Grunde jedoch nur einen bildlichen Ausdruck der binär-äquivalenten Koppelung darstellt.

damit die Entstehung elektrischer Energie unmöglich ist. Elemente dieser Art verhalten sich elektrisch neutral. Mit wachsender Verschiedenheit von k_2 und k_3 nimmt aber die Bevorzugung der Löslichkeit einer der Verbindungen (EA) und (EK) und die gleichzeitige Zurückdrängung der Löslichkeit der anderen andauernd zu, und da mit dem Verhältnis von k_2 zu k_3 gleichzeitig die Größe der elektrolytischen Verteilungskonstanten anwächst, so besitzt das Faradaysche Gesetz in einem gegebenen Lösungsmittel für verschiedene Elemente eine um so vollständigere Gültigkeit, je ausgeprägter das elektrische Verhalten dieser Elemente gegen das Lösungsmittel ist.

Das andere Moment, von dem die binär-äquivalente Kopplung eines Elementes mit einer der Komponenten des Lösungsmittels abhängt, sind die zwischen den Flüssigkeitsmolekülen wirksamen molekularen Anziehungskräfte. Diese nehmen ausnahmslos mit steigender Temperatur ab. Infolgedessen muß auch der Genauigkeitsgrad des Faradayschen Gesetzes mit steigender Temperatur abnehmen. Dies äußert sich gleichzeitig in einem anderen, experimentell leichter prüfbar Resultat, daß nämlich mit steigender Temperatur die Löslichkeit der bevorzugt löslichen Verbindungen abnehmen, die der zurückgedrängten dagegen zunehmen muß, weil bei der kritischen Temperatur die Verteilungskonstanten beider Verbindungen den Wert 1 erreichen. Mit Rücksicht darauf, daß für k_2 erheblich ungleich k_3 nur die eine der beiden Verbindungen eine größere Löslichkeit besitzt und somit praktisch nur diese in Frage kommt, können wir sagen, daß die Löslichkeiten von Säuren und Basen allgemein negative Temperaturkoeffizienten besitzen müssen.

Bevor wir zur Prüfung dieser Resultate an der Erfahrung übergehen, wollen wir noch auf die Rolle eingehen, die die Lösungsmittel bei der elektrolytischen Dissoziation spielen, und wollen dann noch einige Erweiterungen der vorstehenden Resultate geben.

Die Rolle der Lösungsmittel bei der elektrolytischen Dissoziation und in galvanischen Elementen.

Während ein Lösungsmittel seinen Zustand ändert, wirkt es auf gelöste Verbindungen also keinesfalls wie ein leerer

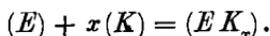
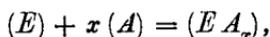
Raum, sondern übt auf sie, wie wir uns ausdrücken können, eine binär-äquivalent koppelnde Kraft aus, indem es die Affinitätskonstanten k_2' und k_3' einander gleich macht und die Verteilungskonstanten von (EA) und (EK) im entgegengesetzten Sinne beeinflusst. Wenn das Lösungsmittel seinen Zustand nicht weiter ändert, übt es auf gelöste Verbindungen keine Kräfte aus; aber die Rolle, die es spielt, indem es für die Verbindungen (EA) und (EK) in der Gasphase je nach seinem Zustande mehr oder weniger verschiedene Verteilungskonstante besitzt, können wir trotzdem nicht mit der eines leeren Raumes identifizieren, denn dieser besitzt für beide Verbindungen gegen die Gasphase die Verteilungskonstante 1. Wir können sie dagegen mit der Rolle vergleichen, die den starren Verbindungen der Mechanik zukommt. Das Lösungsmittel leistet wie diese keinerlei Arbeit, aber es bewirkt wie diese, daß die Vorgänge in einer bestimmten Weise erfolgen, und zwar in einer anderen, als wenn das Lösungsmittel bez. die starre Verbindung nicht vorhanden wäre. Wir können somit ein Lösungsmittel, das andere Verbindungen elektrolytisch zu lösen vermag, vergleichen mit einem leeren Raum mit einer durch starre, diesem Raum eigentümliche Verbindungen vorgeschriebenen binär-äquivalenten Koppelung. Wie es nun in der Mechanik keine absolut starren Verbindungen gibt, so wird sich auch ein Lösungsmittel nicht als absolut starre Verbindung verhalten, und es ist daher, wie schon erwähnt, sehr wohl möglich, daß seine Natur durch die Auflösung von Verbindungen eine mehr oder weniger weitgehende Änderung erfährt.

In den galvanischen Elementen spielen die Lösungsmittel natürlich ebenfalls die Rolle von starren Verbindungen. Wie wir etwa ein Schubkurbelgetriebe verwenden, um hin- und hergehende Energie in rotierende zu verwandeln, so benutzen wir die Lösungsmittel, um chemische Vorgänge, die sonst ungeordnet erfolgen, und deren Energie sich als Wärme äußern würde, in geordneter und zwar binär-äquivalent gekoppelter Weise ablaufen zu lassen und so ihre Energie in galvanische Elektrizität umzusetzen. Wie eine maschinelle Vorrichtung nicht alle mechanischen Bewegungen in rotierende umzusetzen vermag, so vermag ein Lösungsmittel auch nicht alle chemischen Vorgänge binär-äquivalent zu koppeln; die

hierzu nötigen Bedingungen haben wir schon soeben dargestellt.

Erweiterung der vorstehenden Resultate auf die Bildung mehrwertiger und zusammengesetzter Ionen, über den Vergleich der gewöhnlichen elektrolytischen Spannungsreihen mit der Reihenfolge der elektrolytischen Lösungskonstanten und über die Existenzfähigkeit der Ionen.

Wir haben bisher nur die Bildung einwertiger Verbindungen und damit einwertiger Ionen betrachtet; die Erweiterung auf die Bildung mehrwertiger Verbindungen und entsprechend mehrwertiger Ionen ist jedoch ohne weiteres gegeben. Es handelt sich alsdann um die Reaktionen:



Wenn wir die Affinitätskonstanten dieser Reaktionen wie vorhin mit k_2 und k_3 bezeichnen und die Wertigkeiten von E durch hinzugefügte römische Ziffern andeuten, erhalten wir:

$$P_{E_I} = \frac{k_2}{k_3}, \quad P_{E_{II}} = \frac{k_{2_{II}}}{k_{3_{II}}}, \quad P_{E_{III}} = \frac{k_{2_{III}}}{k_{3_{III}}}.$$

Man überschaut leicht, daß man in analoger Weise auch für die Bildung zusammengesetzter Ionen bestimmte Ausdrücke für ihre elektrolytischen Verteilungskonstanten entwickeln, und daß man somit das ganze elektrische Verhalten der Elemente sowohl wie ihrer Verbindungen gegen jedes gegebene Lösungsmittel als Funktion der entsprechenden Affinitätskonstanten k_2 und k_3 darstellen kann, wozu noch ein von dem Zustande des Lösungsmittels abhängiger Faktor hinzukommt, der mit wachsenden Molekularkräften im Grenzfall den Wert 1 erreicht.

In der gewöhnlichen elektrolytischen Spannungsreihe sind die Elemente nun nicht nach der Größe dieser elektrolytischen Verteilungskonstanten, sondern nach der Größe der Produkte dieser Konstanten mit den Dampfdrücken der betreffenden Elemente im festen Zustande (bei gasförmigen Elementen wird als Vergleichungskonzentration diejenige genommen, die dem Druck einer Atmosphäre entspricht) oder vielmehr nach den zugehörigen elektrolytischen Potentialen geordnet. Die Werte der elektrolytischen Potentiale kann man daher nur dann für

verschiedene Elemente miteinander vergleichen, wenn man den verschiedenen Konzentrationen Rechnung trägt, auf die sie sich beziehen. Außerdem enthält die praktisch gemessene elektrolytische Spannungsreihe nur diejenigen elektrolytischen Potentiale, die sich auf die Bildung von Ionen derjenigen Wertigkeiten beziehen, in denen die betreffenden Elemente in meßbaren Konzentrationen in dem betreffenden Lösungsmittel beständig sind. Den Bildungskonstanten für Ionen verschiedener Wertigkeiten entsprechen die elektrolytischen Potentiale:

$$e_1 = RT \ln P_1, \quad e_{II} = \frac{RT}{2} \ln P_{II}, \quad e_{III} = \frac{RT}{3} \ln P_{III}.$$

Ob ein Element in einem gegebenen Lösungsmittel Ionen verschiedener Wertigkeiten in meßbaren Konzentrationen nebeneinander zu bilden vermag, hängt, wie der Verfasser an anderer Stelle¹⁾ eingehend dargelegt hat, von dem Werte der Zersetzungsspannung des Lösungsmittels, der durch die Affinitätskonstante k_1' seiner Komponenten gegeben ist, und von der Größe der Differenzen: $e_1 - e_{II}$ bez. $e_{II} - e_{III}$ oder einer anderen Kombination der betreffenden elektrolytischen Potentiale ab.

Die Ausdrücke für die Löslichkeiten und Dissoziationskonstanten mehrwertiger Säuren und Basen ergeben sich in analoger Weise, so daß es wohl überflüssig ist, die entsprechenden Formeln ausführlich zu entwickeln.

Die Resultate, zu denen wir gelangt sind, gelten natürlich nur für verdünnte Lösungen, da nur für diese die Voraussetzung der Gasgesetze berechtigt ist. In konzentrierteren Lösungen werden daher je nach den Umständen mehr oder weniger erhebliche Abweichungen auftreten.

Was unsere anfängliche Voraussetzung anbetrifft, daß in beiden Phasen keine anderen als die angegebenen Reaktionen erfolgen, so ist leicht ersichtlich, daß sich die gleichzeitige Bildung mehrwertiger und auch zusammengesetzter Verbindungen theoretisch ohne Schwierigkeit nebeneinander berücksichtigen läßt, sobald wir die betreffenden Affinitätskonstanten kennen. (Bei der praktischen Bestimmung der betreffenden elektrolytischen Potentiale liegt jedoch eine große Schwierigkeit darin,

1) C. Fredenhagen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 29. p. 432. 1902.
Annalen der Physik. IV. Folge. 17. 22

die einzelnen Vorgänge voneinander zu trennen, und unter Umständen wird es kaum möglich sein, zu entscheiden, auf welche chemischen Vorgänge die gemessenen Potentiale zurückzuführen sind.)

Was die Festsetzung des absoluten Nullpunktes und die Verfügung über die Werte von P_K und P_A anbetrifft, so ist schon bemerkt worden, daß andere Festsetzungen die gewonnenen Resultate nur um konstante Faktoren ändern.

Wenn endlich die Lösungsmittel mit wirklichen dissoziierenden Kräfte anstattet wären, so würden unsere Resultate Gültigkeit erlangen durch Hinzufügung von Faktoren, die diesen Kräften Rechnung trügen.

Vergleich der gewonnenen Resultate mit der Erfahrung.

Wir wollen nunmehr dazu übergehen, die Übereinstimmung der vorstehenden Resultate mit der Erfahrung zu prüfen. Von anorganischen Lösungsmitteln, deren elektrolytisches Lösungsvermögen hinreichend untersucht worden ist, kommen das Wasser, das Ammoniak, der Cyanwasserstoff und das Schwefeldioxyd in Frage. Da bei den drei letzteren Lösungsmitteln jedoch fast ausschließlich Neutralsalze und keine Säuren und Basen untersucht worden sind, so müssen wir uns hier auf das Wasser beschränken und können die drei anderen Lösungsmittel erst in einer späteren Arbeit behandeln, in der wir die vorliegende Theorie auf die Löslichkeit und Dissoziation von Neutralsalzen ausdehnen werden.

Wie die hohen Werte seiner Verdampfungswärme und Oberflächenspannung zeigen, sind im Wasser von gewöhnlicher Temperatur recht bedeutende Molekularkräfte wirksam. Wir können daher annehmen, daß die durch Gleichungen (7) bis (9) gegebenen Grenzwerte nahe erreicht sind. Die Spaltungsprodukte des Wassers sind die Hydroxylgruppe und der Wasserstoff. Nach Gleichung (9) sollen sich alle Elemente für die $k_2 : k_3 > 1$ als Kationen, und diejenigen für die dieses Verhältnis kleiner als 1 ist, als Anionen lösen, während sich für die Elemente mit angenähert gleichen Affinitäten zu den Komponenten des Lösungsmittels gegen dieses ein praktisch neutrales Verhalten ergibt. Wenn wir die bekannteren Elemente

nach diesem Gesichtspunkte hin anordnen, erhalten wir in Übereinstimmung mit der Erfahrung:

I. $k_2 : k_3 > 1$,

elektronegativer: K, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Tl, Ni, Pb, Sn, Cu, Ag, Hg.

II. $k_2 : k_3$ angenähert gleich 1,

elektrisches Verhalten praktisch neutral: As, B, P, N, C.

III. $k_2 : k_3 < 1$,

elektropositiver: Te, Se, S, J, Br, Cl, F.

Innerhalb der ersten Gruppe sind gemäß Gleichung (9) die Elemente um so elektronegativer je größer, und in der dritten Gruppe um so elektropositiver, je kleiner das Verhältnis k_2 zu k_3 ist.

Die Verteilungskonstante der Basen ist nach Gleichung (8) gleich $\sqrt{k_2/k_3}$, die der Säuren gleich $\sqrt{k_3/k_2}$. Auch dieses Resultat ist, wie man leicht überblickt, zutreffend, soweit unsere Kenntnis der entsprechenden Affinitäts- und Verteilungskonstanten überhaupt einen Vergleich mit der Erfahrung zuläßt, und sofern es sich nicht um derartige konzentrierte Lösungen handelt, daß die Voraussetzungen nicht mehr zutreffen, auf denen diese Resultate aufgebaut sind.

Da die Quadrate von β und γ gleich den entsprechenden elektrolytischen Verteilungskonstanten der Elemente sind, so folgt hieraus die Parallelität zwischen den elektrolytischen Verteilungskonstanten und den Löslichkeiten der entsprechenden Säuren und Basen, die wir schon an früherer Stelle besprochen haben.

Die Affinitäten der Elemente zur Hydroxylgruppe und zum Wasserstoff schwanken in ganz ungeheuren Grenzen, und entsprechend müssen die Werte ihrer elektrolytischen Verteilungskonstanten und die Verteilungskonstanten der Säuren und Basen ungeheure Verschiedenheiten aufweisen, wie es tatsächlich der Fall ist. Die Affinitätskonstanten k_2' und k_3' sind nach Gleichung (7) gleich $\sqrt{k_2 \cdot k_3}$. Für den Fall, daß k_2 und k_3 einander reziprok wären, so müßten k_2' und k_3' gerade gleich 1 werden. Man sieht also, daß sehr große Verwandtschaften zur einen Komponente des Lösungsmittels und entsprechend kleine zur anderen zu kleinen Werten der Affini-

tätskonstanten k_2' und k_3' führen. Die Kombination der Gleichungen (7) und (8) führt daher zu dem Resultat, daß ungewöhnlich große, durch mehr oder weniger reziproke Affinitäten zu den Komponenten des Lösungsmittels verursachte Werte von β und γ von kleinen Werten von k_2' und k_3' begleitet werden. Soweit man sehen kann, wird auch dies Resultat durch die Erfahrung vorzüglich bestätigt. Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß die Kenntnis von β bez. γ und k_2' bez. k_3' ausreicht, um mit Hilfe der gegebenen Gleichungen alle anderen in dieser Abhandlung verwandten Daten zu berechnen. Versuche in dieser Richtung sollen in einer späteren Arbeit gemacht werden.

Auch die vorhin gezogene Folgerung unserer Theorie, daß die Löslichkeit der Säuren und Basen mit steigender Temperatur abnehmen muß, ist in fast allen Fällen erfüllt, da sich mit Ausnahme der Borsäure und des Calciumhydroxyds alle Säuren und Basen mit positiver Wärmetönung lösen.

Was die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes für wässrige Lösungen anbetrifft, so muß es für die verschiedenen Elemente um so ungültiger werden, je weniger k_2 und k_3 voneinander verschieden sind, da ja alsdann die Wasserstoff- und die Hydroxylverbindungen keine ausreichend verschiedenen Löslichkeiten besitzen. Selen und Tellur sind zwei Elemente, deren Affinitäten zum Wasserstoff und zur Hydroxylgruppe nach ihrem chemischen Verhalten nicht besonders verschieden sind, und Le Blanc weist in seinem Lehrbuche der Elektrochemie¹⁾ darauf hin, daß diese beiden Elemente in wässrigen Lösungen sowohl als Kationen wie als Anionen, d. h. als Wasserstoff- wie als Hydroxylverbindungen vorhanden sein können, wie wir es nach unserer Theorie auch zu erwarten hätten. Der Verfasser möchte noch auf einen anderen Fall dieser Art hinweisen, nämlich auf das Verhalten des einwertigen Kupfers. Es ist bekannt, daß das einwertige Kupfer zur Hydroxylgruppe nur eine geringe Affinität besitzt, und andererseits zeigt die Beständigkeit des Cuprohydrürs, daß es zum Wasserstoff eine immerhin schon erhebliche Affinität besitzt. Da nun eine Herstellungsweise des Cuprohydrürs darauf be-

1) Le Blanc, Lehrb. d. Elektrochemie II. Aufl. p. 220. 1900.

ruht, daß man es durch unter-phosphorige Säure aus einer wässerigen Kupfersulfatlösung ausfällt¹⁾, so muß es in der Tat neben dem Cuprohydroxyd in wässerigen Lösungen schon in merklicher Konzentration beständig sein, wie es nach der Größe seiner Affinitäten zum Wasserstoff und zur Hydroxylgruppe auch wahrscheinlich ist. Das einwertige Kupfer muß daher vom Faradayschen Gesetz merkliche Abweichungen zeigen. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß die Beachtung dieses Umstandes auch zur Aufklärung des Kupfervoltameters beitragen kann.

Es sei endlich noch bemerkt, daß die Tatsache, daß sich gerade die Elemente gegen Wasser praktisch elektrisch neutral verhalten, denen wir nach ihrem chemischen Verhalten ungefähr gleiche oder doch nicht erheblich verschiedene Affinitäten zum Wasserstoffe und zur Hydroxylgruppe zuschreiben müssen, zu dem Schlusse führt, daß der von uns gewählte und der wirkliche absolute Nullpunkt auf keinen Fall weit auseinander liegen.

Wenn nun auch wegen unserer mangelnden Kenntnis der genauen Werte der Affinitätskonstanten k_2 und k_3 eine exakte Berechnung der elektrolytischen Verteilungskonstanten vorderhand nicht durchführbar ist, so zeigen die vorstehenden Darlegungen, abgesehen davon, daß sie qualitativ wohl das ganze Tatsachenmaterial wiedergeben, auch soviel Übereinstimmungen nach der quantitativen Seite, daß der Verfasser hoffen darf, daß die dargelegte Theorie den Tatsachen in allen wesentlichen Punkten entspricht.

Zusammenfassung.

1. Die elektrolytische Dissoziation ist thermodynamisch durch eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte charakterisiert. Diese Koppelung bedingt eine besondere Form des Verteilungssatzes. Bei vollständig frei beweglichen Molekülen setzt das Verteilungsgleichgewicht voraus, daß alle Komponenten in beiden Phasen gleiche chemische Potentiale besitzen. Bei nur freier Beweglichkeit in einer Phase und binär-

1) O. Dammer, Handbuch d. anorg. Chem. 2. 2. p. 646.

äquivalenter Koppelung der Spaltungsprodukte in der anderen ist das Verteilungsgleichgewicht erreicht, sobald die ungespaltenen Verbindungen in beiden Phasen gleiche Potentiale und ihre Komponenten gleiche Potentialunterschiede besitzen.

2. Das Prinzip der Gleichheit von Aktio und Reaktio führt zur Festsetzung eines absoluten Nullpunktes, von dem gezeigt werden konnte, daß er dem wirklichen Nullpunkte jedenfalls sehr nahe kommt.

3. Der Begriff der dissoziierenden Kräfte wurde definiert als die Arbeit, die man beim isothermen und reversiblen Transport eines Mols einer gegebenen Verbindung aus der Gas- in die Flüssigkeitsphase gewinnen kann.

4. Zwischen den Affinitätskonstanten k und k' einer Verbindung in Gas- und Flüssigkeitsphase und dem Verhältnis ∂ der Konzentrationen der ungespaltenen Verbindung in Flüssigkeits- und Gasphase besteht die Beziehung:

$$\frac{k}{k'} = \partial a,$$

worin a ein Faktor ist, der etwaigen dissoziierenden oder assoziierenden Kräften des Lösungsmittels Rechnung trägt, und der beim Fehlen dieser Kräfte gleich 1 wird.

5. Es wurde die Frage diskutiert, ob das Vorhandensein dissoziierender Kräfte mit der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die gelösten Verbindungen vereinbar ist, und es wurde darauf hingewiesen, daß in Anbetracht der unter 4. gegebenen Beziehung zwischen den Affinitätskonstanten k und k' die Existenz dissoziierender Kräfte bei der elektrolytischen Dissoziation von Säuren und Basen nicht als notwendig erscheint.

6. Es wurde gezeigt, daß die zwischen den Molekülen des Lösungsmittels wirksamen molekularen Anziehungskräfte auf eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodukte des Lösungsmittels hinwirken, und daß sie indirekt auch eine solche Koppelung der Spaltungsprodukte gelöster Verbindungen herbeiführen können, da sie auf eine Gleichheit der Affinitätskonstanten k_2' und k_3' hinwirken.

7. Für den Grenzfall, daß bei sehr großen Molekular-

kräften die Gleichheit von k_2' und k_3' praktisch erreicht ist, ergeben sich die Grenzgleichungen:

$$k_2' = k_3' = \sqrt{k_2 \cdot k_3},$$

$$\beta = \sqrt{\frac{k_2}{k_3}}, \quad P_E^+ = \frac{k_2}{k_3},$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{k_3}{k_2}}, \quad P_E^- = \frac{k_3}{k_2}.$$

Soweit unsere heutige Kenntnis der Affinitätskonstanten k_2 und k_3 einen Vergleich mit der Erfahrung zuläßt, und sofern nicht direkte Abweichungen unserer Voraussetzungen vorliegen, ist unsere Theorie in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

8. Das Faradaysche Gesetz ist ein Grenzgesetz. Der Genauigkeitsgrad, mit dem es in einem gegebenen Falle erfüllt ist, hängt von zwei Momenten ab; erstens von der Größe der binär-äquivalent koppelnden Kraft des Lösungsmittels und zweitens von der Verschiedenheit der Affinitätskonstanten k_2 und k_3 . Die erstere Bedingung besagt, daß das Faradaysche Gesetz für verschiedene Lösungsmittel um so ungültiger wird, je geringer die in ihnen wirksamen Molekularkräfte sind, und aus der zweiten Bedingung folgt, daß es für den gegebenen Zustand eines Lösungsmittels für verschiedene Elemente mit einem von dem Verhältnis der Affinitätskonstanten k_2 und k_3 abhängigen verschiedenen Genauigkeitsgrade erfüllt ist. Die Erfahrung liefert auch hierfür bestätigende Resultate.

(Eingegangen 24. April 1905.)