

Über die Beeinflussung der Löslichkeit von Elektrolyten durch Nichtelektrolyte*.

Von

Philippe Groß** und Fanny Kahn.

(Eingelangt am 13. Mai 1955.)

Die Wirkung von Zusätzen von Alkohol, Aceton, Isopropylalkohol, Harnstoff und Glykokoll auf die Löslichkeit von binären Elektrolyten, hauptsächlich bestehend aus Komplexionen von der Wertigkeit 1 bis 3, wurde untersucht. Die einfache elektrostatische Theorie reicht, auch bei mehrwertigen Ionen, zur quantitativen Beschreibung der Effekte nicht aus. Nichtelektrostatische Kräfte sind in vielen Fällen nicht vernachlässigbar und in manchen ausschlaggebend.

Im folgenden berichten wir über Versuche, die wir angestellt haben, um die Beeinflussung der Löslichkeit von starken Elektrolyten durch der Lösung zugesetzte Nichtelektrolyte zu untersuchen. Sie schließen sich an frühere¹ Untersuchungen über die Beeinflussung der Löslichkeit von Nichtelektrolyten durch der Lösung zugesetzte Elektrolyte (Salzwirkung) an. Der Zusammenhang, der im allgemeinen zwischen der Energie und freien Energie von Ionen und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels besteht, ist seit langem bekannt und wohl verstanden. Der quantitative Vergleich ist durch den Einfluß der Kräfte in unmittelbarer Umgebung des Ions erschwert. Brönsted² hat diesem Umstand dadurch Rechnung zu tragen versucht, daß er die Löslichkeit eines einwertigen Komplexsalzes in Lösungsmitteln verschiedener Dielektrizitätskonstante mit der Löslichkeit eines isomeren Nichtelektrolyten in denselben Lösungsmitteln verglich.

* Herrn Prof. Dr. E. Abel zum 80. Geburtstag gewidmet.

** Fulmer Research Institute, Stoke Poges, Bucks, England.

¹ P. Gross und K. Schwarz, Mh. Chem. 55, 287 (1930). — P. Gross und M. Iser, ibid. 55, 329 (1930).

² J. N. Brönsted, Chemistry at the Centenary Meeting of the British Association Cambridge 1932, S. 39.

In unseren Experimenten haben wir diesen Einfluß dadurch auszuschalten versucht, daß wir Wasser durchwegs als Lösungsmittel beibehielten und die Dielektrizitätskonstante der Lösung durch Auflösung von Nichtelektrolyten in verhältnismäßig geringer Konzentration veränderten. Wir haben ferner höherwertige Ionen, bei denen die elektrischen Kräfte viel stärker ins Gewicht fallen, angewandt. Die hier beschriebenen Versuche sollten auch gestatten, den Einfluß des undissozierten Anteiles von schwachen oder mittelstarken Elektrolyten auf die Dissoziation dieser Elektrolyte abzuschätzen.

Als unlösliche Salze müssen solche verwendet werden, deren analytische Bestimmung durch die hinzugefügten Nichtelektrolyte nicht gestört wird. Wir verwendeten: Tetramminoxalatokobalti-tetrarhodanato-diamminchromiat („Reinecke-Salz“), Thallobromat, Pentamminchlorokobaltithiosulfat („Thiosulfat“), Pentamminaquokobaltiferricyanid („Ferri-cyanid“) und Lanthankobalticyanid („Kobalticyanid“). Als Zusatzsubstanzen wurden verwendet: Äthylalkohol, Isopropylalkohol und Aceton³, die die Dielektrizitätskonstante erniedrigen, Harnstoff⁴, der sie ungefähr in gleichem Ausmaß erhöht, und Glykokoll⁵, das sie viel stärker erhöht.

Experimenteller Teil.

Materialien: Das „Oxalato-Reinecke-Salz“ $[Co(NH_3)_4C_2O_4][Cr(NH_3)_2 \cdot (CNS)_4]$ fällt in großer Reinheit aus, wenn verdünnte Lösungen von äquivalenten Mengen von Ammonium-Reinecke-Salz (zirka 2 g/200 cm³ Wasser) und von Oxalatoamminkobaltisulfat (zirka 1,5 g/1300 cm³ Wasser) gemischt und über Nacht in Eis stehen gelassen werden.

Das Ammonium-Reinecke-Salz wurde in üblicher Weise⁶ hergestellt und 4mal aus Wasser von 50° C umkristallisiert. Das Oxalatotetramminkobaltithiosulfat⁷ wurde aus dem entsprechenden reinen Karbonatosalz und Oxalsäure p. a. hergestellt. Zur vollständigen Reinigung wurde das gefällte Oxalato-Reinecke-Salz mehrere Male auf längere Zeit mit Leitfähigkeitswasser geschüttelt, seine Löslichkeit ($1,389 \times 10^{-3}$ Mol/l, 20° C) stimmte mit Literaturwerten⁸ ($1,39 \times 10^{-3}$ Mol/l, 20° C) gut überein. Thallobromat wurde durch Mischen relativ konz. Lösungen von Thallonitrat und Kaliumbromat (Kahlbaum bzw. Merek p. a., 2mal umkristallisiert) ausgefällt. Jodometrische Analyse ergab eine von der theoretischen um weniger als 0,05% abweichende Zusammensetzung. Seine Löslichkeit ($9,951 \times 10^{-3}$ Mol/l, 20° C) stimmte mit Literaturwerten ($9,948 \times 10^{-3}$ Mol/l, 19,94° C) sehr gut überein. Das „Thiosulfat“ $[(Co(NH_3)_5Cl)S_2O_3]$ wurde aus dem Kobaltichloropentamminchlorid hergestellt. Lösungen dieses Salzes in bekannter⁹ Weise

³ G. Åkerlöf, J. Amer. Chem. Soc. 54, 4130 (1932).

⁴ E. A. Harrington, Physic. Rev. 8, 581 (1916).

⁵ G. Hedeström, Z. physik. Chem. 135, 36 (1928). — J. Wyman, J. Amer. Chem. Soc. 55, 911 (1933).

⁶ O. Nordenskjöld, Z. anorg. Chem. 1, 130 (1892).

⁷ S. M. Jørgensen, Z. anorg. Chem. 2, 281 (1892).

⁸ J. N. Brönsted, J. Amer. Chem. Soc. 45, 2906 (1923).

⁹ S. P. L. Sørensen, Z. anorg. Chem. 5, 369 (1894).

aus von Hexamminchlorid befreitem und gereinigtem Aquopentamminchlorid hergestellt, wurden mit Lösungen von umkristallisiertem Natriumthiosulfat (de Haen) versetzt. Einige Stunden nach Vermischen der kalten Lösungen begann die Fällung des Salzes, die nach 24 Stdn. vollständig war. Die Reinheit des nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol getrockneten Salzes wurde durch Analyse festgestellt. Da die Löslichkeit von verschiedenen, gesondert und mit großer Sorgfalt hergestellten Proben innerhalb $\pm 0,3\%$ dieselbe war wie die des schließlich verwendeten Präparats ($2,75 \times 10^{-3}$ Mol/l, 20°C), wurde auf die Abweichung von einem früher¹⁰ angegebenen Wert ($1,02 \times 10^{-3}$ Mol/l, 19°C) nicht weiter eingegangen. Zur Darstellung des „Ferricyanides“ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ wurde aus wie oben beschrieben hergestelltem Kobaltichloropentamminchlorid das Aquopentamminoxalat gefällt¹¹, mit Salzsäure in das Chlorid umgewandelt und aus der halbgesättigten Lösung das Ferricyanid mit einer Lösung der äquivalenten Menge gereinigten Kaliumferricyanids gefällt. Reinheitsprüfung erfolgte durch Stickstoffbestimmung nach Dumas. Die Löslichkeit bei 20°C ($3,700 \times 10^{-4}$ Mol/l, 20°C) ist unter Annahme des für ähnliche Salze geltenden Temperaturkoeffizienten mit der bei 0°C gefundenen¹² ($1,72 \times 10^{-4}$ Mol/l, 0°C) gut verträglich.

Zur Darstellung des Kobaltcyanids $\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ wurde $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ ¹³ in der üblichen Weise hergestellt und 2mal aus heißem Wasser umkristallisiert. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ wurde mehrmals über das Oxalat gereinigt¹⁴. Zur Fällung von Lanthankobaltcyanid¹⁵ wurden konzentrierte, in der Kälte fast gesättigte Lösungen dieser Salze siedend heiß zusammengegossen. Löslichkeitsversuche ergaben bei verschieden langer Schüttelzeit völlig übereinstimmende Resultate ($3,565 \times 10^{-2}$ Mol/l, 20°C), was als hinreichende Reinheitsprüfung angesehen wurde.

Für die Versuche wurde aus einer Quarzapparatur 2fach destilliertes Leitfähigkeitswasser verwendet.

Äthylalkohol, vorgereinigt und über Kalk entwässert, wurde durch Aluminiumäthylat getrocknet und wieder destilliert. Schließlich wurde die innerhalb $0,05^\circ\text{C}$ übergehende Hauptfraktion verwendet. Isopropylalkohol (Merck) wurde 2mal fraktioniert, mit Natrium entwässert und wieder fraktioniert. Schließlich wurde die innerhalb $0,1^\circ\text{C}$ übergehende Hauptfraktion verwendet. Aceton wurde über die Bisulfitverbindung gereinigt, über Kalziumchlorid getrocknet, fraktioniert und die innerhalb $0,1^\circ\text{C}$ übergehende Hauptfraktion verwendet. Harnstoff (Kahlbaum) wurde 2mal aus Alkohol umkristallisiert. Glykokoll (Kahlbaum) wurde durch Lösen in Wasser und Fällung mit Alkohol gereinigt. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt.

Arbeitsweise.

Die Lösungen der Zusatzsubstanzen wurden durch Einwaage und Auffüllen im Thermostaten hergestellt. Sämtliche Meßgeräte waren sorgfältig geeicht und auf $0,02\%$ reproduzierbar. Zur Einstellung des Gleichgewichtes wurde das Lösungsmittel und der Bodenkörper zirka 3 Stdn. im Thermostaten

¹⁰ F. Ephraim, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1531 (1923).

¹¹ S. M. Jørgensen, Z. anorg. Chem. **17**, 460 (1898).

¹² J. N. Brönsted, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 2269 (1921).

¹³ A. Benedetti-Pichler, Z. analyt. Chem. **70**, 258 (1927).

¹⁴ W. Muthmann und H. Röllig, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1718 (1898).

¹⁵ C. James und P. S. Willard, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 1498 (1916).

in den früher beschriebenen¹, doppelt verschlossenen Flaschen geschüttelt. Vorversuche hatten in jedem Falle gezeigt, daß diese Zeit mehr als ausreichend war. Die Lösungen wurden im Thermostaten absetzen gelassen. Probeentnahme erfolgte durch Pipetten, die durch Thermostatenwasser auf konstanter Temperatur gehalten wurden. Filtration erfolgte im Thermostaten. Die Temperatur des Thermostaten war $20,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$ und auf $0,005^\circ\text{C}$ konstant.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurden jeweils zwei voneinander völlig unabhängige Versuche ausgeführt. Der Mittelwert von Resultaten, die hinreichend gut übereinstimmten (im allgemeinen weniger als 0,3 % Differenz), wurde verwendet.

Die Analyse der Lösungen erfolgte volumetrisch. Das Reinecke-Salz wurde zur Zerstörung des Komplexes 10 Min. mit Lauge gekocht, unter Luftabschluß erkalten gelassen und angesäuert. Das Rhodanidion¹⁶ wurde dann in bekannter Weise jodometrisch bestimmt. In den Versuchen mit Zusatz von Alkohol und Isopropylalkohol mußten diese vor der Analyse aus der Lösung entfernt werden, dies wurde mit Sicherheit erreicht, wenn nach

Tabelle 1.
[Co(NH₃)₄C₂O₄] [Cr(NH₃)₂(CNS)₄].

m_0	$c \cdot 10^3$	k_e
0	1,389	
Alkohol.		
0,431	1,345	— 0,0086
0,860	1,299	— 0,0097
1,287	1,258	— 0,0095
1,723	1,210	— 0,0107
Isopropylalkohol.		
0,127	1,334	— 0,105
0,252	1,279	— 0,109
0,511	1,203	— 0,120
Aceton.		
0,270	1,470	+ 0,117
0,540	1,565	+ 0,122
1,078	1,829	+ 0,136
Harnstoff.		
0,100	1,413	+ 0,089
0,200	1,439	+ 0,093
Glykokoll		
0,0161	1,434	+ 0,354
0,0321	1,454	0,364
0,0641	1,494	0,415
0,1281	1,562	0,485

Tabelle 2.
TlBrO₃.

m_0	$c \cdot 10^3$	k_e
0	9,951	
Alkohol.		
0,086	9,767	— 0,066
0,173	9,588	— 0,065
0,341	9,253	— 0,064
Aceton.		
0,146	9,681	— 0,048
0,297	9,384	— 0,052
0,838	8,388	— 0,054
Harnstoff.		
0,100	10,10	+ 0,078
0,201	10,23	+ 0,075
0,301	10,38	+ 0,076
Glykokoll.		
0,0322	10,07	+ 0,17
0,0642	10,22	+ 0,19
0,0963	10,38	+ 0,21

dem Kochen mit Lauge noch für kurze Zeit Stickstoff durch die kochende Flüssigkeit geleitet wurde. Das Bromat wurde jodometrisch bestimmt. Aceton mußte vor der Analyse durch kurzes Aufkochen im

¹⁶ R. Lang, Z. anorg. Chem. 142, 289 (1925).

Stickstoffstrom entfernt werden. Das Thiosulfat wurde jodometrisch bestimmt. Die Analyse von Ferri- und Kobaltcyanid wurde potentiometrisch mit Silbernitrat unter Verwendung von Silberelektroden durchgeführt. Die Spannung wurde direkt elektrostatisch gemessen. Die Zuverlässigkeit der Methode wurde durch Analyse eingewogener Mengen festgestellt. Zusatzsubstanzen hatten keinen störenden Einfluß.

Ergebnisse.

Die Resultate sind in den Tabellen 1 bis 5 gegeben, in denen m die Konzentration der Zusatzsubstanz und c die Sättigungskonzentration des Elektrolyten, beide in Mol/l, bedeuten.

Tabelle 3.
[Co(NH₃)₅Cl]S₂O₃.

m	$c \cdot 10^3$	k_e
0	2,751	
Alkohol.		
0,086	2,631	— 0,146
0,173	2,526	— 0,140
0,341	2,330	— 0,139
Isopropylalkohol.		
0,061	2,641	— 0,194
0,125	2,519	— 0,202
0,253	2,349	— 0,180
Harnstoff.		
0,075	2,839	+ 0,153
0,151	2,931	+ 0,154
0,301	3,080	+ 0,139
Glykokoll.		
0,0232	2,835	+ 0,441
0,0463	2,923	+ 0,445
0,0923	3,100	+ 0,438

Tabelle 4.
[Co(NH₃)₅H₂O][Fe(CN)₆] $\frac{1}{2}$ H₂O.

m	$c \cdot 10^3$	k_e
0	3,700	
Alkohol.		
0,086	3,528	— 0,152
0,173	3,360	— 0,152
0,341	3,105	— 0,140
Aceton.		
0,135	3,582	— 0,048
0,251	3,481	— 0,049
0,408	3,414	— 0,035
Harnstoff.		
0,067	3,850	+ 0,199
0,133	4,041	+ 0,215
0,199	4,146	+ 0,187
Glykokoll.		
0,0161	3,885	+ 0,934
0,0321	4,084	+ 0,939
0,0638	4,499	+ 0,926

Diskussion.

Unter der Voraussetzung, daß keine direkte chemische Wechselwirkung zwischen der Zusatzsubstanz und den Ionen des Elektrolyten besteht, und daß die Ionen als Kugeln von bekanntem Radius (r_1, r_2) in einem homogenen Medium von der Dielektrizitätskonstante $D = D_0(1 + \beta m)$ (D_0 = Dielektrizitätskonstante des Wassers) angesehen werden können, ist die Abhängigkeit der Löslichkeit eines binären z-wertigen Elektrolyten von der Konzentration der Zusatzsubstanz gegeben durch

$$\ln \frac{x f \alpha^n}{x_0 f_0} = \frac{\epsilon^2 z^2}{4 D_0 K T} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \beta m = A \beta m. \quad (1)$$

In Formel (1) bedeuten x , x_0 und f , f_0 die Sättigungskonzentration und den mittleren elektrostatischen Aktivitätskoeffizienten des Salzes in der Lösung, mit und ohne Zusatz, a die Aktivität des Wassers und n die Kristallwasserzahl im Bodenkörper. Wie man sieht, ist A eine Konstante, die nur von dem Elektrolyten abhängt. Da die Lösungen nicht mehr als unendlich verdünnt in bezug auf den Nichteletrolyten

angesehen werden können, besteht eine gewisse Willkürlichkeit in der Wahl der Konzentration x . Wir drücken die Salzkonzentration durch $g = \text{Mol pro 1000 g Wasser}$ aus. Angabe der Salzkonzentration in Mol/l bewirkt eine Änderung (δ in Tabelle 6) in den aus den Experimenten berechneten Werten $k_e = \frac{1}{m} \log \frac{gf^a}{g_0 f_0}$.

Aus den Angaben in der Literatur gelangten wir zu den in der Tabelle 6 angeführten Werten von β . Die Dichten der Lösungen bei 20° C wurden gemessen und können durch einen linearen Ansatz $d = d_0(1 + \alpha m)$ (α in Tabelle 6 angeführt) ausgedrückt werden. Der Übersicht halber haben wir die Werte von k_e in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 5.
La[Co(CN)₆] 4^{1/2} H₂O*.

m	$e \cdot 10^2$	$\frac{1}{m} \log \frac{ga^{4.5}}{g_0}$
0	3,565	
0,086	3,396	— 0,25
0,173	3,206	— 0,28
0,345	2,891	— 0,27
Alkohol.		
0,277	3,386	— 0,074
0,578	3,246	— 0,067
1,115	2,927	— 0,070
Aceton.		
0,050	3,798	+ 0,53
0,100	4,037	+ 0,52
0,201	4,489	+ 0,48
Harnstoff.		
0,0161	4,060	+ 3,49
0,0322	4,522	+ 3,02
0,0641	5,409	+ 2,81
Glykokoll.		

Tabelle 6.

	β	$\alpha \cdot 10^2$	δ
Alkohol	— 0,033	— 0,8	+ 0,023
Isopropylalkohol .	— 0,055	— 0,8	+ 0,029
Aceton	— 0,041	— 0,8	+ 0,029
Harnstoff	+ 0,033	+ 1,6	+ 0,019
Glykokoll	+ 0,278	+ 3,2	+ 0,019

Mit Ausnahme von der Beeinflussung der Löslichkeit von Oxalato-Reinecke-Salz durch Glykokoll und Aceton stimmen unsere Ergebnisse qualitativ mit der Theorie darin überein, daß Glykokoll und Harnstoff

* Wegen der Unsicherheit des Aktivitätskoeffizienten bei der hohen, aber sich nicht stark ändernden Ionenstärke haben wir ihn unberücksichtigt gelassen.

Tabelle 7.

	TlBrO ₃			[Co(NH ₃) ₅ Cl]S ₂ O ₃		
	<i>k_b</i>	<i>k_e</i>	<i>k_e/β</i>	<i>k_b</i>	<i>k_e</i>	<i>k_e/β</i>
Alkohol	— 0,037	— 0,065	2,0	— 0,09	— 0,14	4,2
Isopropylalkohol	—	—	—	— 0,15	— 0,19	3,5
Aceton	— 0,045	— 0,050	1,2	—	—	—
Harnstoff	+ 0,037	+ 0,075	2,3	+ 0,09	+ 0,15	4,5
Glykokoll	+ 0,31	+ 0,20	0,7	+ 0,75	+ 0,44	1,6

	[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O] [Fe(CN) ₆] ^{1/2} aq.			La[Co(CN) ₆] ^{41/2} aq.		
	<i>k_b</i>	<i>k_e</i>	<i>k_e/β</i>	<i>k_b</i>	<i>k_e</i>	<i>k_e/β</i>
Alkohol	— 0,18	— 0,15	4,5	— 0,13	— 0,25	7,5
Aceton	— 0,22	— 0,05	(1,2)	— 0,16	— 0,07	(1,3)
Harnstoff	+ 0,18	+ 0,20	6,0	+ 0,13	+ 0,50	15
Glykokoll	+ 1,50	+ 0,93	3,3	+ 1,1	+ 3,0	11

die Löslichkeit erhöhen, während die anderen Substanzen sie erniedrigen, und ferner, daß der Effekt des Glykokolls für jedes Salz absolut wesentlich größer ist als der der anderen Substanzen, daß der Effekt jeder Zusatzsubstanz um so höher ist, je höher die Wertigkeit der Ionen ist und daß sich die Löslichkeit mit der Konzentration der Zusatzsubstanz linear ändert. Ein quantitativer Vergleich der experimentellen Werte von k_e/β zeigt, daß, auch unter Berücksichtigung der Versuchsfehler, der Unsicherheit von β und der theoretischen Unsicherheit von k (wegen δ), die von der Theorie geforderte Unabhängigkeit von k_e/β von der Zusatzsubstanz nur in beschränktem Maße besteht, insbesondere sind die einsalzende Wirkung von Glykokoll und die aussalzende Wirkung von Aceton relativ kleiner als die Effekte der anderen Substanzen. Diese Erscheinung kann nicht durch die Verteilung¹⁷ der Zusatzsubstanz um das Ion erklärt werden, da die Konzentration der Substanz mit positivem β in der Nähe des Ions ansteigt, die mit negativem β abnimmt.

Zur Beurteilung der numerischen Übereinstimmung muß man Ionenradien auf geeigneter Grundlage wählen. Bei den großen Ionen besteht kein Bedenken gegen die Verwendung aus der molekularen Leitfähigkeit (λ) und dem Stokeschen Gesetz berechneten Radien. Aber auch bei den kleinen Ionen, die angewandt wurden, berücksichtigt der so ermittelte Ionenradius die Hydratation, was dem Formel (1) zugrunde liegenden Modell wohl besser entspricht als irgendeine andere Abschätzung. Für λ nahmen wir die folgenden Werte: Bromat: 117, Thiosulfat: 282,5, Ferricyanid: 568,5, Cobalticyanid: 425, die direkten Messungen entnommen sind. Die so erhaltenen Werte von k_b sind in Tabelle 7 mit den

¹⁷ P. Debye, Z. physik. Chem. 56, 130 (1927).

gefundenen Werten (k_e) verglichen. Größtenteils besteht Übereinstimmung der Größenordnung und in einzelnen Fällen besteht auch numerische Übereinstimmung innerhalb der Ungenauigkeiten der Berechnungsmethode.

Aus den Versuchen kann im allgemeinen nicht geschlossen werden, ob die Unterschiede auf eine direkte Wechselwirkung zwischen der Zusatzsubstanz und dem Ion oder auf eine Veränderung der Konstitution des Wassers durch die Zusatzsubstanz beruhen, aber die Differenz im Falle des Glykokolls bei den höherwertigen Salzen erscheint zu groß für einen Effekt der letzteren Art. (Das fast konstante Verhältnis zwischen berechnetem und gefundenem Effekt bei Glykokollzusatz ist zwar auffällig, aber kaum auf einen Fehler des direkt bestimmten Wertes von β zurückzuführen.)

Die Erhöhung der Löslichkeit des Oxalato-Reinecke-Salzes durch Aceton kann auf die Bildung einer Verbindung von Aceton und Reinecke-Ion zurückgeführt werden, wie sie schon *Hantzsch* angenommen hat. Die Bildung einer derartigen Anlagerungsverbindung ergibt einen in erster Annäherung linearen Einsalzeffekt, wie er gefunden wurde. In der gleichen Weise kann der große Effekt von Harnstoff und die Kleinheit der erniedrigenden Wirkung von Alkohol auf das Reinecke-Salz und von Aceton auf die Cyanide erklärt werden.

Glykokoll erhöht die Löslichkeit des Reinecke-Salzes, wie aus der elektrostatischen Theorie zu erwarten ist. Die Wirkung ist aber nicht der Glykokollkonzentration proportional, sondern ungefähr deren Wurzel. Da bei den Löslichkeitsversuchen die gesamte Rhodanidkonzentration bestimmt wurde, kommt ein solcher Effekt zustande, wenn ein Rhodanidion im Komplex durch Glykokoll ersetzt wird. Die Konzentrationen der neugebildeten Substanz und der Rhodanidionen müssen einander gleich sein und deren Produkt ist proportional der Acetonkonzentration. Die analytische Rhodanidkonzentration und wegen der Elektroneutralität auch die Kationenkonzentration steigt deshalb proportional der Wurzel aus der Acetonkonzentration an. Dieser Effekt muß sich dem elektrostatischen überlagern: die Resultate sind innerhalb der Versuchfehler auch mit einer solchen Überlagerung verträglich, wenn der elektrostatische Effekt ungefähr so groß wie im Falle Glykokoll-Thallobromat oder kleiner ist. Da bei den zuletzt besprochenen einwertigen Komplexsalzen der nichtelektrostatische Effekt sehr bedeutend ist, so ist anzunehmen, daß er im allgemeinen, zumindest bei Komplexionen, nicht vernachlässigbar klein ist.

Die Experimente wurden 1931 bis 1933 im I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien ausgeführt, eine Fortsetzung war beabsichtigt, wurde aber nicht durchgeführt.