

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 9.

UNTERSUCHUNGEN
ÜBER IONENASSOZIATION. I.
DER EINFLUSS DER IONENASSOZIATION AUF DIE
AKTIVITÄT DER IONEN
BEI MITTLEREN ASSOZIATIONSGRADEN

VON

NIELS BJERRUM



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

A. Einleitende Übersicht.

Man sucht in neuerer Zeit die Eigenschaften der starken Elektrolyte mit Hilfe der elektrischen Kräfte zwischen den Ionenladungen zu erklären, ohne die Bildung von undissoziierten Molekylen anzunehmen. Gegründet durch Arbeiten von BJERRUM, HERTZ, MILNER und weitergeführt durch Arbeiten von BRØNSTED, LORENZ und SCHREINER, ist diese Auffassung durch die schönen Arbeiten von DEBYE und seinen Mitarbeitern in den letzten Jahren zur vollen Blüte gebracht¹.

Mehrere von den Schwierigkeiten, denen diese neuere Anschauung begegnet ist, sind meiner Meinung nach dadurch hervorgerufen, dass die Ionenassoziation, die durch die interionischen Kräfte zwischen den elektrischen Ladungen der Ionen hervorgerufen wird, bisher zu wenig berücksichtigt wurde.

Die interionischen Kräfte müssen bewirken, dass entgegengesetzt geladene Ionen sich häufiger in der Nähe von einander befinden als gleich geladene oder ungeladene Ionen. Um sich eine Anschauung von der Bedeutung dieses Assoziationsphänomens zu verschaffen, ist es notwendig ihre Grösse quantitativ zu berechnen.

¹ P. DEBYE und E. HÜCKEL, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 305 (1923); P. DEBYE, ebenda **25**, 97 (1924); E. HÜCKEL, ebenda **26**, 93 (1925).

Wir wollen die Wahrscheinlichkeit H dafür berechnen, dass ein Ion der i -ten Art in einen Abstand zwischen r und $r + dr$ von einem ausgewählten Ion der k -ten Art vorhanden ist und somit zusammen mit ihm ein Ionenpaar bildet, in welchem der Abstand zwischen den elektrischen Ladungen r ist.

Für verdünnte Lösungen und kleine r -Werte kann man setzen:

$$H = \frac{Nc_i}{1000} \cdot 4\pi r^2 dr \cdot e^{\frac{\varphi}{kT}}. \quad (1)$$

Hier ist c_i die Molarität und $Nc_i/1000$ die Ionenzahl pro Ccm der i -ten Ionenart; $4\pi r^2 dr$ ist das Volumen der Kugelschale mit den Radien r und $r + dr$; φ ist die Trennungsarbeit beider Ionen, und $e^{\frac{\varphi}{kT}}$ ist ein Faktor, der nach BOLTZMANN angibt, in welchem Masse die elektrischen Kräfte die betreffende Konfiguration begünstigen. Denkt man sich das Lösungsmittel als ein kontinuierliches Medium mit der Dielektricitätskonstante D , so hat man nach dem Coulombschen Gesetz

$$\varphi = -\frac{z_i \cdot z_k \cdot \varepsilon^2}{D \cdot r}. \quad (2)$$

Vorausgesetzt ist dabei, dass die Ionen Kugeln sind mit der Ladung in der Mitte. Die Valenzen der Ionen, z_i und z_k , sind positiv oder negativ gerechnet, je nachdem die Ionen positiv oder negativ geladen sind.

In der Fig. 1 sieht man, wie die Menge der vorhandenen Ionenpaare nach den Formeln (1) und (2) sich auf den verschiedenen Ionenabständen verteilt, indem hier H als Funktion von r dargestellt ist für monovalente Ionen in Wasser bei 18° . Kurve 1 zeigt die Menge von Ionenpaaren, falls keine elektrischen Kräfte vorhanden wären ($\varphi = 0$).

Kurve 3 zeigt die Häufigkeit von Ionenpaaren, bestehend aus gleich geladenen Ionen (φ negativ). Solche Ionenpaare sind natürlich bedeutend seltener, als sie sein würden, wenn keine elektrischen Kräfte vorhanden wären. Kurve 2, die wichtigste und interessanteste, zeigt endlich, wie die Menge von Ionenpaaren mit entgegengesetzt geladenen Ionen (φ

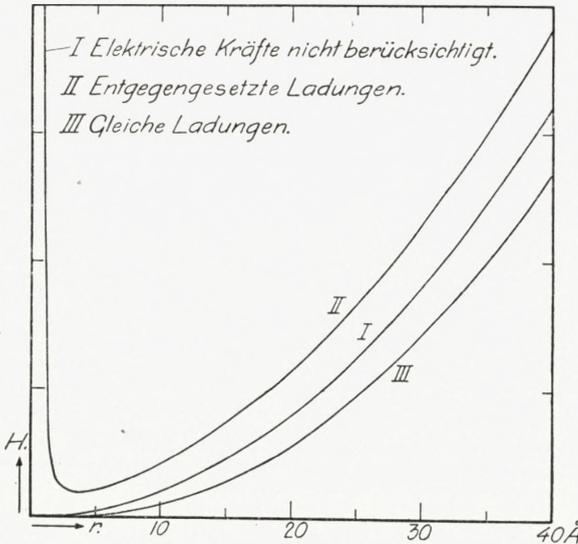


Fig. 1. Die Häufigkeit (H) von Ionenpaaren mit dem inneren Abstand r in ihrer Abhängigkeit von r (einwertige Ionen in Wasser bei 18° , r klein gegenüber den mittleren Abstand der Ionen in der Lösung).

positiv) mit abnehmendem Abstand zuerst abnimmt, dann durch ein Minimum geht, um zuletzt rapid anzusteigen.

Bezeichnet man mit q den Ionenabstand, dem das Häufigkeitsminimum in dieser Assoziationskurve 2 entspricht, so gibt eine einfache Rechnung für die Lage des Minimums:

$$q = \frac{\epsilon^2 \cdot z_1 \cdot z_2}{2DkT}. \quad (3)$$

In diesem Abstand ist, wie man leicht sieht, die Trennungsarbeit zweier entgegengesetzt geladener Ionen gleich

2kT. D. h.: Die zur Trennung des Ionenpaares notwendige Energie ist viermal so gross wie die mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad.

In Wasser bei 18° liegt das Minimum für einwertige Ionen bei $q = 3,5$ Ångström ($\text{Å} = 10^{-8}$ cm). Ionen, die so gross sind, dass die Summe der Ionenradien grösser als $3,5 \text{ Å}$ ist, werden sich deshalb nur wenig ausgesprochen zu Ionenpaaren assoziieren; für kleinere Ionen wird die Assoziation aber mit abnehmenden Radien immer ausgeprägter.

Ionen wie K^+ und Cl^- sind so gross, dass ihre Ladungen nicht näher als $3,5 \text{ Å}$ an einander kommen können. Daher spielt in Wasser für sie die Assoziation keine grosse Rolle. Bei kleineren Ionen oder bei ebenso grossen, aber mehrwertigen Ionen werden die interionischen Kräfte, selbst in Wasser, eine bedeutende Assoziation hervorrufen, und in nicht-wässrigen Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante wird die Assoziation zu kleineren oder grösseren Gruppen sehr bedeutend werden können.

Wir werden versuchsweise festsetzen, dass Ionenpaare mit einem inneren Abstand kleiner als demjenigen, dem das Minimum entspricht, als assoziiert und alle andere als frei zu bezeichnen sind. Man muss dabei natürlich nicht vergessen, dass diese Grenze zwischen freien und assoziierten Ionen recht willkürlich festgesetzt ist. Wir haben bei den durch Coulombsche Kräfte zwischen den Gesamtladungen der Ionen bewirkten Assoziationsphänomenen nicht die bei chemischen Prozessen gewöhnlich angenommene Diskontinuität. Während man bei der thermischen Dissoziation von Jodwasserstoff in Jod und Wasserstoff genau und unzweideutig den Dissoziationsgrad angeben kann, weil Übergangsformen zwischen undissoziierten und dissoziierten Molekülen nicht

in endlichen Konzentrationen auftreten (wenigstens hat man bisher nicht damit gerechnet)¹, so liegt die Sache ganz anders bei unseren freien und assoziierten Ionen, wo auch die Übergangsformen in endlichen Mengen auftreten, wenn auch in geringster Menge, wenn wir die Trennung gerade im Minimum der Häufigkeitskurve vornehmen.

In der Theorie von DEBYE und HÜCKEL ist die Anwesenheit von assoziierten Ionen im Allgemeinen nicht genügend berücksichtigt worden. Dieses steht damit in Verbindung, dass DEBYE und HÜCKEL in ihrer Differentialgleichung um eine Integration zu ermöglichen $\sin \frac{\varphi}{kT}$ mit $\frac{\varphi}{kT}$ ersetzen müssen. Da es zur Zeit nicht möglich erscheint die nicht vereinfachte Gleichung zu integrieren, so wird in der vorliegenden Arbeit versucht eine genauere, wenn auch noch nicht exakt richtige Berechnung über den Assoziationsgrad und seinen Einfluss auf die Aktivität der Ionen durchzuführen.

Für sehr verdünnte Lösungen und kleine Assoziationsgrade kann man ohne weiters den Assoziationsgrad durch Integration von (1) von a bis q erhalten (a = Summe der Ionenradien).

Für höhere Konzentrationen ist ausserdem zur Bestimmung des Assoziationsgrades das Massenwirkungsgesetz herangezogen. Es ist thermodynamisch erlaubt, dieses Gesetz auf das Gleichgewicht zwischen assoziierte und freie Ionen anzuwenden, wenn man nur angemessene Ausdrücke für die Aktivitäten dieser Körper einführt.

Es wurde angenommen, dass die Assoziation ausschliesslich binär ist, und die Aktivität des Assoziationsproduktes

¹ Vgl. doch G. N. LEWIS und M. RANDALL, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1151 (1921).

wurde gleich seiner Konzentration gesetzt. Für die freien Ionen wurde mit einer Aktivitätskoeffizient gerechnet, berechnet nach DEBYE und HÜCKEL für Ionen mit einem Durchmesser q (dem Minimum in der Assoziationskurve entsprechend) bei einer Ionenkonzentration gleich derjenigen der freien Ionen.

Zieht man den berechneten Assoziationsgrad von eins ab und multipliziert mit dem gerade besprochenen Aktivitätskoeffizienten der freien Ionen nach DEBYE-HÜCKEL, so erhält man den gesuchten Aktivitätskoeffizienten f .

Im speziellen Teil dieser Abhandlung sind die Einzelheiten dieser Berechnungen mitgeteilt.

Figur 2 zeigt die Resultate solcher Berechnungen. Man findet hier die Abhängigkeit des Ionenaktivitätskoeffizienten f von der Ionenkonzentration c für verschiedene Ionen-durchmesser angegeben teils nach den älteren DEBYE-HÜCKEL'schen Formeln (vollständig aufgezo-gene Kurven) und teils nach der neuen Berechnung (gestrichelten Kurven).

Für einwertige Ionen, deren Durchmesser gleich $3,52 \text{ \AA}$ Angström oder grösser ist, sind in Wasser nach der Definition assoziierte Ionen ausgeschlossen, und die neuen Kurven fallen mit den DEBYE-HÜCKEL'schen zusammen. Noch bei Ionendurchmessern bis zu $1,76 \text{ \AA}$ herunter folgen die Kurven-systeme einander leidlich. Bei weiterer Abnahme des Ionendurchmessers zeigen sich aber grössere Unterschiede: die DEBYE-HÜCKEL-Kurven konvergieren langsam gegen eine recht hoch liegende Grenzkurve (entsprechend dem Ionendurchmesser $= 0 \text{ \AA}$), während die neuen Kurven richtig eine mit abnehmender Ionengrösse stark wachsende Abnahme des Aktivitätskoeffizienten f anzeigen.

Für den Ionendurchmesser $a = 1,01 \text{ \AA}$ ist neben der in gewöhnlicher Weise gestrichelt gezeichneten neuen Kurve

eine andere eingezeichnet, bestehend aus Punkten und Strichen, die abwechseln. Diese Kurve ist in der Weise berechnet, dass nur die Ionen, deren Abstand kleiner als $1,76 \text{ \AA}$ ist, als assoziiert und alle andere als frei betrachtet wurden. Der nur kleine Unterschied in den beiden Rechnungsverfahren zeigt an, dass es, wie man auch erwarten

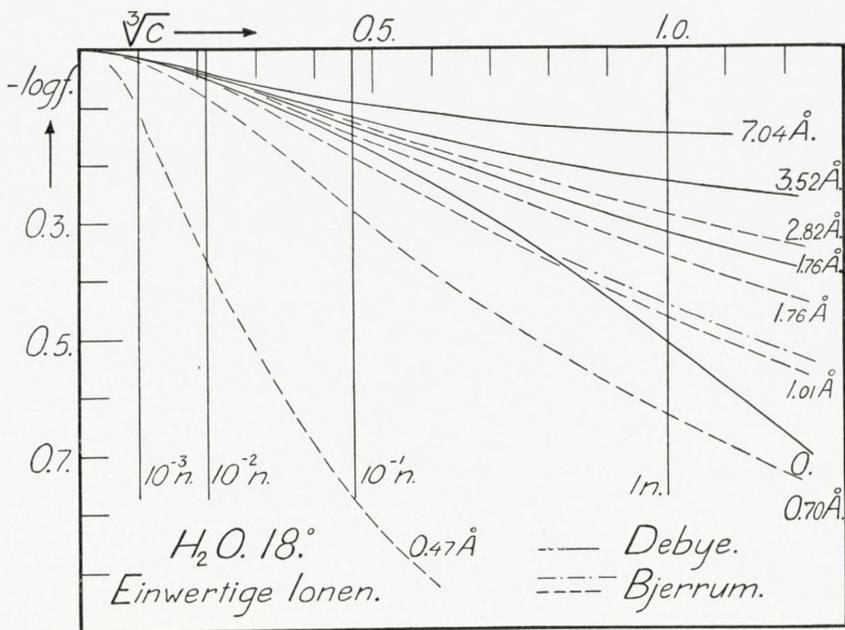


Fig. 2. Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten (f) von der Ionenkonzentration (c) für einwertige Ionen verschiedener Grösse in Wasser bei 18°.

konnte, recht irrelevant ist, ob man die Trennungsstelle zwischen freie und assoziierte Ionen etwas verschiebt.

Mit Hilfe von Figur 2 ist es möglich sich eine Vorstellung zu verschaffen über den Einfluss der von DEBYE und HÜCKEL in ihrer Differentialgleichung eingeführte Vereinfachung ($\sin \varphi/kT = \varphi/kT$). Man sieht, dass diese Vereinfachung unter ungünstigen Umständen die Resultate ganz entstellen kann.

Eine Voraussetzung für die Richtigkeit der aufgestellten

Formeln ist es, dass nur binäre Assoziation stattfindet, dass also Assoziationsprodukte, bestehend aus drei oder mehr Ionen nicht in bedeutender Menge vorhanden sind. Solange die binäre Assoziation nicht gross und die Lösung verdünnt ist, darf man diese Annahme machen. Doch hat man, besonders wenn das Kation und das Anion von verschiedener Wertigkeit sind, vorsichtig zu sein.

Um sich eine Vorstellung über die Grössenordnung der ternären Assoziation zu bilden kann man folgendermassen verfahren.

Wir werden die molare Konzentration der Ionen M^+ und S^- mit $[M^+]$ und $[S^-]$ und diejenige der Assoziationsprodukte MS und MS_2^- mit $[MS]$ und $[MS_2^-]$ bezeichnen und weiter annehmen, dass die Lösung so verdünnt ist, dass das »Assoziationsvolumen« der S^- -Ionen nur einen kleinen Bruchteil K des Gesamtvolumens der Lösung ausmacht. Mit dem Assoziationsvolumen ist hier das Volumen in der Umgebung der S^- -Ionen gemeint, innerhalb welchem wir M^+ als mit S^- assoziiert betrachten. Wir können dann schreiben:

$$\frac{[MS]}{[M^+]} = Ke^{\frac{\varphi}{kT}}, \quad (4)$$

wenn wir mit φ einen Mittelwert für die Trennungsarbeit der beiden Ionen innerhalb dem Assoziationsvolumen bezeichnen.

Für kugelförmige Ionen mit der Ladung in der Mitte wird die Trennungsarbeit für das zweite S^- -Ion im MS_2^- nur halb so gross sein wie für das erste, vorausgesetzt, dass die beiden Ionen in demselben Abstände von M^+ , aber diametral entgegengesetzt, sich befinden und nicht deformierbar sind. Wir können daher mit Annäherung setzen:

$$\frac{[MS_2^-]}{[MS]} = Ke^{\frac{1}{2} \frac{\varphi}{kT}}. \quad (5)$$

Aus (4) und (5) kann man schätzen, unter welchen Umständen die ternäre Assoziation neben der binären zu vernachlässigen ist. Ist z. B. in 0,1 molarer Lösung von gewissen einwertigen Ionen in Wasser bei 18° der binäre Assoziationsgrad 0,2 und setzen wir K gleich 0,0014, so berechnet sich aus (4) $e^{\frac{\varphi}{kT}} = 179$. Aus (5) ergibt sich dann weiter, dass die Konzentration des ternären Assoziationsproduktes 0,019-mal kleiner als diejenige des binären ist und somit nur einige Promille beträgt.

Ist die Valenz des einen Ions grösser als die des anderen, so liegen die Verhältnisse etwas weniger günstig als bei gleichwertigen Ionen. Betrachten wir z. Beisp. die Assoziation einwertiger Ionen an einem dreiwertigen, so ist die Trennungsarbeit für das zweite Ion unter denselben Voraussetzungen wie früher nicht $\varphi/2$, sondern $\varphi \cdot 5/6$. Ist hier in 0.01 molarer Lösung der binäre Assoziationsgrad des dreiwertigen Ions 0,2, so berechnet sich für den ternären Assoziationsgrad desselben Ions 0,02.

Nach (4) und (5) ist allgemein zu folgern, dass in genügend verdünnter Lösung die Bedeutung der ternären Assoziation gegenüber derjenigen der binären klein ist. Aus (4) und (5) ergibt sich nämlich:

$$\frac{[\text{MS}_2^-]}{[\text{M}^+]} = \left(\frac{[\text{MS}]}{[\text{M}^+]} \right)^2 \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{\varphi}{kT}}. \quad (6)$$

Ist der binäre Assoziationsgrad gemessen durch $\frac{[\text{MS}]}{[\text{M}^+]}$ selbst klein, so ist es nach (6) der ternäre Assoziationsgrad gemessen durch $\frac{[\text{MS}_2^-]}{[\text{M}^+]}$ um so mehr. Ist in einer verdünnter Lösung der binäre Assoziationsgrad noch so gross, dass $\frac{[\text{MS}]}{[\text{M}^+]}$ in der Nähe von 1 liegt, so ist nach (4) $e^{\frac{\varphi}{kT}} \ll 1$

(da in verdünnter Lösung $K \ll 1$). Folglich wird nach (6) der ternäre Assoziationsgrad dann auch klein sein.

Der im speziellen Teil durchgeführte Vergleich der neuen Berechnungen mit experimentellen Daten zeigt, dass man im Allgemeinen bei Berücksichtigung der Ionenassoziation eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung erhalten kann. Eine genügende Übereinstimmung lässt sich aber gewöhnlich auch nach den Formeln von DEBYE und HÜCKEL erhalten. Die Überlegenheit der neuen Berechnungen zeigt sich indessen darin, dass die nach ihnen erhaltenen Werte für die Ionendimensionen wahrscheinlicher sind als die Werte nach den Formeln von DEBYE und HÜCKEL.

In der folgenden Tabelle 1 sind einige berechneten Ionendimensionen zusammengestellt. Die Zahlen bedeuten die Abstände (in Ångström) zwischen den Ladungen der Ionen, wenn die Ionen sich berühren.

Tabelle 1.

Ionendimensionen in Wasser, berechnet aus
Aktivitätskoeffizienten.

	KJO ₃ NaJO ₃	KNO ₃	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	MgSO ₄ CdSO ₄ CuSO ₄	BaCl ₂	La(NO ₃) ₃
Neue Berechnung	1,33	1,57	3,40	4,02	3,8	4,2	5,8	6,4
Debye und Hückel	0	0,43	3,40	4,02	2,69	3,0		4,97

Ionendimensionen in Alkoholen, berechnet aus
Aktivitätskoeffizienten.

Neue Berechnung: In CH₃OH 4,1—6,5. In C₂H₅OH 2,4—7,8.

Wie man sieht, hat die neue Berechnung die Zahlen für die Ionendimensionen wahrscheinlicher gemacht. Namentlich findet man für die Iodate und Nitrate nicht mehr die früheren, unmöglichen, kleinen Werte.

Man kann gegen die in dieser Abhandlung angewandte Betrachtungsweise einwenden, dass wir über die Kraftgesetze, wenn kleine Ionen nahe an einander sind, nur schlecht unterrichtet sind, und dass die darüber gemachten Annahmen nicht sehr plausibel sind. Es ist deshalb nicht ohne Interesse hervorzuheben, dass selbst wenn als Kraftgesetz in der Nähe der Ionen nicht das Coulombsche angewandt werden kann und selbst wenn die Ionen nicht als Kugeln mit der Ladung in der Mitte betrachtet werden können, so werden die f -Kurven doch annähernd dieselbe Form behalten wie die berechneten. Nur werden die den verschiedenen Kurven zugeschriebenen Ionendimensionen dann nicht mehr die wahren Dimensionen sein, sondern nur effektive Dimensionen angeben, die kugelförmige Ionen mit der Ladung in der Mitte unter Gültigkeit der angenommenen Kraftgesetze haben müssen, um das Verhalten der wirklichen Ionen zu zeigen.

In Wirklichkeit hat es sich doch gezeigt, dass die berechneten Ionendimensionen recht plausibel sind. Wir dürfen hieraus schliessen, dass die gemachten Annahmen berechtigt gewesen sind. Damit soll natürlich nicht gesagt werden, dass die Ionen der starken Elektrolyte gar nicht deformiert werden, und dass das Coulombsche Kraftgesetz in der Nähe der Ionen exakt gilt, sondern nur dass diese Annahmen bei dieser Gelegenheit brauchbare Annäherungen darstellen.

Bei dem angewandten Verfahren wird der Einfluss der Kräfte zwischen entfernteren Ionen, der nach DEBYE und HÜCKEL berechnet werden kann, von dem Einfluss der Kräfte zwischen benachbarten Ionen getrennt. Die letzteren Kräfte sind wenig sicher bekannt. Trotzdem lässt sich aber nach dem thermodynamischen Verfahren des Massenwir-

kungsgesetzes die Konzentrationsabhängigkeit ihres Einflusses recht sicher berechnen. —

Während es bei den bisherigen Berechnungen genügend gewesen ist, die binäre paarenweise Assoziation zu berücksichtigen, muss man für Lösungsmittel mit sehr kleiner Dielektrizitätskonstante auch die höheren Assoziationen berücksichtigen. Macht man das, so eröffnet sich, so weit ich sehen kann, wirklich die Möglichkeit die in diesen Lösungsmitteln beobachteten charakteristischen Phänomene allein mit Hilfe der interionischen Kräfte zu erklären.

Ich denke hier besonders an den von WALDEN kryoskopisch nachgewiesenen hohen Molekulargewichten und an dem von KRAUS ausführlich diskutierten anormalen Verhalten der molaren Leitfähigkeit bei hohen Elektrolytkonzentrationen.

Wahrscheinlich wird es in vielen Fällen auch möglich sein die Adsorption von kleinen Ionen an grossen hoch geladenen Kolloidionen allein mit Hilfe der interionischen elektrischen Kräfte zu erklären. Das osmotische und konduktometrische Verhalten von grossen Kolloidionen bietet ebenso ein interessantes Arbeitsfeld dar, wo die Berücksichtigung der Ionenassoziation neue Resultate verspricht. In geschmolzenen Salze und in Ionengittern haben wir Systeme von höchstem Assoziationsgrad, die teilweise schon eine der Ionenassoziationshypothese entsprechende Behandlung gefunden haben.

Ich hoffe in späteren Arbeiten auf diese verschiedene Phänomene und ihre Erklärung durch interionischen Kräfte zurückkommen zu können. —

Das Rechnen mit einem Assoziationsgrad nähert die neueren Anschauungen den klassischen, wo man mit einem Dissoziationsgrad arbeitet. Namentlich bei grossen Assozia-

tionsgraden wird die Ähnlichkeit bedeutend. Diese Ähnlichkeit erklärt uns, warum man früher beim Rechnen mit einem Dissoziationsgrad, wenn auch nicht ganz genaue, so doch oft brauchbare Bilder erhalten hat.

Der Unterschied zwischen alter und neuer Auffassung ist doch noch immer wesentlich. Erstens haben wir selbst bei grosser Assoziation nicht die scharfe Trennung zwischen freien und gebundenen Ionen, die nach der klassischen Auffassung vorhanden sein sollte. Es ist ja recht willkürlich freie und assoziierte Ionen gerade mit Hilfe des Minimums in der Assoziationskurve zu definieren. Zweitens ist es nach den neuen Anschauungen charakteristisch, dass die Assoziationsprodukte die Ionen ohne wesentliche Eigenschaftsänderungen enthalten, was man nach den klassischen Anschauungen von den, aus chemisch gebundenen Ionen gebildeten, undissoziierten Molekülen nicht erwarten durfte.

Man bezeichnet oft die neueren Anschauungen kurz als die Hypothese von der 100 %'igen Dissoziation der starken Elektrolyten.

Die oben besprochenen starken Assoziationsphänomene, die für viele Lösungen der starken Elektrolyte so charakteristisch sind, macht diese Definition weniger treffend. Ich würde vorziehen von einer 100 %'igen Ionisation der starken Elektrolyten zu sprechen. Diese Definition lässt sich nicht nur auf Lösungen, sondern auch auf feste Körper anwenden. Nach ihr ist Kaliumchlorid auch in kristallinen Zustand ein starker Elektrolyt.

Das für die starken Elektrolyte besonders charakteristische ist nicht die Freiheit ihrer Ionen. Diese Freiheit kann, z. B. in einem Kaliumchloridkristall, sehr klein sein. Nein das charakteristische besteht darin, dass die entgegengesetzt geladenen Ionen mit einander in Berührung sein

können, ohne mit einander chemisch sich umzusetzen, ja ohne ihre Eigenschaften bedeutend zu ändern.

Der typische starke Elektrolyt ist ein Elektrolyt, bestehend aus starren und unveränderlichen Ionen. Es ist die Theorie eines solchen Elektrolyten, die in den letzten Jahren in der Ausarbeitung ist, indem man versucht alle Eigenschaften der Elektrolyte aus den unveränderlichen Eigenschaften der Ionen mit Hilfe der interionischen Kräfte abzuleiten.

Aus einem Vergleich zwischen der Theorie des typischen starken Elektrolyten und den Erfahrungen an wirklichen Elektrolyten wird hervorgehen, in wie weit es erlaubt gewesen ist in der Theorie der starken Elektrolyte die Ionen-deformationen zu vernachlässigen.

Es muss noch als eine offene Frage bezeichnet werden, ob eine scharfe Trennung zwischen assoziierten Ionen und Ionen, die sich chemisch mit einander vereinigt haben, sich durchführen lässt. Von physikalischer Seite wird man wohl meistens behaupten, dass ein gradueller Übergang von Ionen, die sich gegenseitig bei Berührung nur wenig deformieren, über Ionen, die sich immer stärker deformieren, zu Ionen die sich chemisch verbinden, vorhanden ist. Dagegen wird man von chemischer Seite geneigt sein eine Diskontinuität bei der Bildung von chemischen Verbindungen zwischen den Ionen zu behaupten.

In einer folgenden Abhandlung soll auf diese wichtige Frage etwas näher eingegangen werden. Bei dieser Gelegenheit möchte ich nur hervorheben, dass eine grosse Anzahl von Elektrolyten durch das Verhalten ihrer Lösungen unzweifelhaft zeigen, nicht nur, dass ihre Ionen sich nicht oder nur ganz geringfügig chemisch verbinden, sondern

auch dass ihre Ionen sich nur ganz wenig deformieren. Die grosse Unabhängigkeit von der Salzkonzentration, die für viele Ioneneigenschaften charakteristisch ist, kann als ein deutliches Zeugnis dafür betrachtet werden. Ich möchte besonders die von HANTZSCH¹ und von BJERRUM² nachgewiesene Konstanz der Farbe von vielen Ionen nennen. Sie ist so überzeugend, weil gerade die Farbe eine konstitutiv recht empfindliche Eigenschaft ist. Die neuen, sehr exakt ausgeführten Untersuchungen über Lichtabsorption, die wir EBERT und v. HALBAN³ verdanken, haben die älteren Untersuchungen in der Hauptsache bestätigt, wenn auch kleinere Änderungen in der Ionenabsorption in mehreren Fällen gefunden wurden.

B. Spezieller Teil.

1. Assoziation und Aktivität von einwertigen Ionen in Wasser.

a. Theorie.

Wir werden im folgenden zuerst die wässrige Lösung eines einwertigen Elektrolyten betrachten, von der Molarität c und mit der Summe der Ionenradien gleich a Ångström.

In Übereinstimmung mit den Entwicklungen auf S. 5 werden wir Ionen, deren Abstand kleiner ist als

$$r = \frac{\epsilon^2 \cdot z_1 \cdot z_2}{2DkT} \quad (6a)$$

(dem Minimum in der Assoziationskurve entsprechend) als assoziiert und die anderen als frei bezeichnen.

¹ A. HANTZSCH, Ber. deut. chem. Ges. **41**, 1220, 4328 (1908).

² N. BJERRUM Zeitschr. anorg. Chem. **63**, 140 (1909).

³ H. v. HALBAN und L. EBERT, Zeitschr. physik. Chem. **112**, 321 (1924).

Ist der Assoziationsgrad α klein, kann man ihn einfach durch Integration von (1) bestimmen. Setzt man:

$$z_1 = z_2 = 1, \quad y = \frac{\varepsilon^2}{rDkT}, \quad b = \frac{\varepsilon^2}{aDkT} \quad (7)$$

(y und b sind die Trennungsarbeiten der Ionen im Abstände r , bzw. bei Berührung) und weiter:

$$\int_2^b e^y y^{-4} dy = Q(b), \quad (8)$$

so ergibt sich:

$$\alpha = c \cdot \frac{4\pi N}{1000} \left(\frac{\varepsilon^2}{DkT} \right)^3 \cdot Q(b). \quad (9)$$

Um auch bei grösseren Assoziationsgraden eine Berechnung durchführen zu können, kann man folgendermassen verfahren.

Es ist thermodynamisch erlaubt, das Massenwirkungsgesetz auf das Gleichgewicht zwischen den freien und den assoziierten Ionen anzuwenden, wenn nur die Aktivitäten dieser Ionen richtig und sachgemäss eingeführt werden. Ist a_1 und a_2 die Aktivitäten der freien Ionen und a_{12} die Aktivität des Assoziationsproduktes, so gibt das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{a_{12}}{a_1 \cdot a_2} = K. \quad (10)$$

Die Konzentration des Assoziationsproduktes ist $c\alpha$ und diejenige der freien Ionen $c(1-\alpha)$. Die paarweise assoziierten Ionen werden wir als neutrale Moleküle behandeln und somit ihren Aktivitätskoeffizienten gleich eins setzen. Es gilt dann:

$$a_{12} = c \cdot \alpha. \quad (11)$$

Für die Aktivitätskoeffizienten der freien Ionen, die wir f' nennen wollen, werden wir mit einem nach DEBYE und

HÜCKEL berechneten Wert rechnen und zwar mit dem Wert in einer Ionenlösung von der Konzentration $c(1-\alpha)$ und mit Ionen von der Grösse q . Sobald die Zentren zwei entgegengesetzt geladener Ionen näher an einander kommen als q , zählen wir nicht mehr die zwei Ionen zu den freien und rechnen damit, dass die Wirkungen ihrer Ladungen auf die freien Ionen sich gegenseitig aufheben. Bemerket sei noch, dass man warten darf, dass DEBYES Formeln für Ionen mit einem Durchmesser q noch brauchbar sind. Wir setzen also:

$$a_1 = a_2 = c(1-\alpha)f'. \quad (12)$$

Aus (10), (11) und (12) ergibt sich dann:

$$\frac{\alpha c}{(c(1-\alpha)f')^2} = K. \quad (13)$$

Um K zu berechnen kann man folgendermassen vorgehen: Für genügend kleine Werte von α und c vereinfacht sich (13) zu

$$\alpha = Kc. \quad (14)$$

Aus (9) und (14) ergibt sich den Wert von K , und durch Einsetzen von diesem Wert in (13) erhält man die allgemeine Gleichung zur Berechnung des Assoziationsgrades:

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} = (f')^2 c \cdot \frac{4\pi N}{1000} \cdot \left(\frac{\epsilon^2}{DKT}\right)^3 Q(b). \quad (15)$$

Da f' hier eine komplizierte Funktion von α ist, kann man diese Gleichung nicht explicit lösen. Durch einige successiven Annäherungen ist es jedoch leicht α zu berechnen.

Hat man α und f' bestimmt, ergibt sich endlich den Aktivitätskoeffizienten f des als vollständig dissoziiert betrachteten Elektrolyten zu:

$$f = f'(1-\alpha). \quad (16)$$

In Tabelle 2 und 2 a ist die Berechnung von α und f durchgeführt für Wasser bei 18° ($D = 81$).

Tabelle 2.

Der Assoziationsgrad α von monovalenten Ionen
in Wasser bei 18°.

$$q = 3,52 \text{ \AA.}$$

b	2,5	3	4	7	10	15
Summe der Ionenradien $a = 2q/b$	2,82 Å	2,35 Å	1,76 Å	1,01 Å	0,70 Å	0,47 Å
0,0001 m...	0	0	0	0	0,001	0,027
0,0002 - ...	0	0	0	0	0,002	0,049
0,0005 - ...	0	0	0	0,002	0,006	0,106
0,001 - ...	0	0,001	0,001	0,004	0,011	0,177
0,002 - ...	0,002	0,002	0,003	0,007	0,021	0,274
0,005 - ...	0,002	0,004	0,007	0,016	0,048	0,418
0,01 - ...	0,005	0,008	0,012	0,030	0,083	0,529
0,02 - ...	0,008	0,013	0,022	0,053	0,137	0,632
0,05 - ...	0,017	0,028	0,046	0,105	0,240	0,741
0,1 - ...	0,029	0,048	0,072	0,163	0,336	0,804
0,2 - ...	0,048	0,079	0,121	0,240	0,437	0,854
0,5 - ...	0,090	0,140	0,204	0,360	0,568	0,901
1 - ...	0,138	0,206	0,286	0,457	0,651	0,928
2 - ...	0,204	0,289	0,383	0,554	0,725	0,946

Tabelle 2 a.

Werte von $-\log f$ nach BJERRUM für monovalente
Ionen in Wasser bei 18°.

$$q = 3,52 \text{ \AA.}$$

b	2,5	3	4	7	10	15
Summe der Ionenradien $a = 2q/b$	2,82 Å	2,35 Å	1,76 Å	1,01 Å	0,70 Å	0,47 Å
0,0001 m...	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,017
0,0002 - ...	0,007	0,007	0,007	0,007	0,008	0,028
0,0005 - ...	0,011	0,011	0,011	0,012	0,013	0,059
0,001 - ...	0,015	0,016	0,016	0,017	0,020	0,098
0,002 - ...	0,022	0,022	0,023	0,025	0,030	0,157
0,005 - ...	0,034	0,035	0,036	0,040	0,053	0,262
0,01 - ...	0,047	0,048	0,050	0,057	0,081	0,360
0,02 - ...	0,064	0,066	0,070	0,085	0,121	0,474

Tabelle 2 a (fortgesetzt).

b	2,5	3	4	7	10	15
Summe der Ionenradien } a = 2 q/b	2,82 Å	2,35 Å	1,76 Å	1,01 Å	0,70 Å	0,47 Å
0,05 m.	0,095	0,100	0,107	0,133	0,200	0,637
0,1 -	0,127	0,135	0,146	0,188	0,278	0,769
0,2 -	0,164	0,179	0,198	0,255	0,371	0,907
0,5 -	0,230	0,251	0,282	0,366	0,516	1,092
1 -	0,285	0,317	0,360	0,463	0,635	1,244
2 -	0,351	0,395	0,447	0,574	0,760	1,387

Bei der Berechnung der Tabellen 2 und 2 a wurden für das bestimmte Integral Q(b) in (15) die Werte der Tabelle 3 entnommen.

Tabelle 3.

$$Q(b) = \int_2^b e^y \cdot y^{-4} \cdot dy.$$

b	Q(b)	b	Q(b)	b	Q(b)
1	— 1,090	4	0,550	9	2,950
1,5	— 0,316	5	0,755	10	4,547
2	0,000	6	1,041	12	13,41
2,5	0,188	7	1,417	15	101,8
3	0,325	8	1,996		

Bis b = 3 wurden diese Werte nach der folgenden Formel (17) berechnet:

$$\int_2^b \frac{e^y}{y^4} dy = -\frac{1}{3b^3} - \frac{1}{2b^2} - \frac{1}{2b} + \frac{2,303 \log b}{6} + \frac{b}{4!} + \frac{b^2}{2 \cdot 5!} + \frac{b^3}{3 \cdot 6!} + \frac{b^4}{4 \cdot 7!} + \frac{b^5}{5 \cdot 8!} + C. \quad (17)$$

Von b = 3 ab wurde die Formel (18) angewandt:

$$\int_2^b \frac{e^y}{y^4} dy = \frac{1}{6} \left(Ei(b) - e^b \frac{b^2 + b + 2}{b^3} \right) + C. \quad (18)$$

und die Werte von $Ei(b) = \int_0^b e^{-y} \cdot y \cdot dy$ den Tabellen von JAHNKE und EMDE entnommen.

Für $\frac{4\pi N}{1000} \left(\frac{\epsilon^2}{DkT} \right)^3$ wurde der Wert 2,74 angewandt.

Die bei den Rechnungen benutzten Aktivitätskoeffizienten nach DEBYE und HÜCKEL für Ionen mit dem Durchmesser q wurden der Tabelle 4 entnommen, wo auch die DEBYE-HÜCKEL-Werte für einige anderen Durchmesser zusammengestellt sind.

Tabelle 4.

Werte von $-\log f$ nach DEBYE und HÜCKEL für monovalente Ionen in Wasser bei 18°.

b	q = 3,52 Å.				
	1	2	4	8	∞
Summe der Ionenradien a = 2q/b	7,04 Å	3,52 Å	1,76 Å	0,88 Å	0
0,0001 m...	0,0049	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050
0,0002 - ...	0,0069	0,0070	0,0070	0,0071	0,0071
0,0005 - ...	0,0106	0,0109	0,0111	0,0111	0,0112
0,001 - ...	0,0147	0,0153	0,0156	0,0157	0,0158
0,002 - ...	0,0202	0,0213	0,0219	0,0221	0,0224
0,005 - ...	0,0305	0,0327	0,0340	0,0346	0,0354
0,01 - ...	0,0406	0,0449	0,0473	0,0487	0,0501
0,02 - ...	0,0533	0,0608	0,0655	0,0680	0,0708
0,05 - ...	0,0735	0,0889	0,0992	0,1051	0,1120
0,1 - ...	0,0904	0,116	0,134	0,145	0,158
0,2 - ...	0,109	0,147	0,178	0,198	0,224
0,5 - ...	0,131	0,193	0,251	0,294	0,354
1 - ...	0,145	0,228	0,317	0,389	0,501
2 - ...		0,262	0,388	0,503	0,708
5 - ...		0,306	0,545	0,680	1,120

Die DEBYE-HÜCKEL'schen Formeln können folgendermassen geschrieben werden:

$$-\ln f_1 = \sqrt{\frac{\pi N \epsilon^6}{1000 k^3}} \frac{z_1^2}{(DT)^{3/2}} \sqrt{c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2} P \quad (19)$$

$$P = (2\chi + (1 - \nu_1 (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2) : z_1^2) \sigma) : 3 \quad (20)$$

$$\chi = 3(1,5 + \ln(1+x) - 2(1+x) + 0,5(1+x)^2) : x^3 \quad (21)$$

$$\sigma = 3(1+x-1 : (1+x) - 2 \ln(1+x)) : x^3 \quad (22)$$

$$x = \sqrt{\frac{\pi N}{1000} \frac{\epsilon^2}{k} \frac{1}{DT} \sqrt{c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2}} 2a. \quad (23)$$

Dabei ist angenommen, dass die Lösung nur ein Kation und ein Anion enthält und zwar mit den molaren Konzentrationen c_1 und c_2 und den Valenzen z_1 und z_2 ; f_1 ist der Aktivitätskoeffizient, v_1 das Volumen eines Mols des betrachteten Ions in Liter gemessen und a die Summe der Ionenradien in cm.

Für monovalente Ionen in Wasser bei 18° ($D = 81$, $T = 291$), erhalten (19) und (23) die folgende Form:

$$-_{10} \log f_1 = 0,501 \sqrt{c} P \quad (24)$$

$$x = 0,327 \sqrt{c} a 10^8. \quad (25)$$

Die beiden Ionen besitzen in diesem Falle dieselbe mit c bezeichnete Konzentration.

Die durch das Ionenvolumen v_1 in (20) verursachte Korrektur ist nur unbedeutend. Für die kleinen Ionen (bis $a = 1,76 \text{ \AA}$) wurde von dieser Korrektur ganz abgesehen. Hierdurch vereinfachen sich (20), (21) und (22) ausserordentlich, indem sie sich durch folgende Gleichung ersetzen lassen:

$$P = 1 : (1 + x). \quad (26)$$

Für Ionen mit dem Durchmesser $3,52 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ($a = q$) wurde die Grösse von v_1 berücksichtigt; die Ionen wurden als Kuben mit der Seitenlänge q betrachtet. Für die Ionen mit dem Durchmesser $7,04 \text{ \AA}$ ($a = 2q$) wurde mit demselben P -Werte gerechnet, was an und für sich nicht korrekt ist, wodurch aber die Zahlenwerte nicht wesentlich geändert werden. Aus Tabelle 5 kann man die geringe Bedeutung dieser Volumenkorrektur ersehen. P ist hier als

Funktion von x wiedergeben für einen monovalenten Elektrolyten und zwar sowohl für $v_1 = 0$, wie für $v_1 = N \cdot q^3 : 1000$, dem letzteren Falle entsprechen würffelförmige Ionen mit der Seitenlänge q . Berechnet man das Ionenvolumen nach kugelförmigen Ionen mit dem Durchmesser q , wird die Korrektion nur etwa halb so gross.

Tabelle 5.

x	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$P (v_1 = 0)$	0,952	0,666	0,500	0,400	0,333	0,286	0,251
$P (v_1 = Nq^3 : 1000)$	0,952	0,664	0,495	0,393	0,324	0,275	0,238

In Fig. 2 (S. 9) sind die nach DEBYE-HÜCKEL und nach Formel (16) berechneten Aktivitätskoeffizienten mit einander verglichen.

Als Abscisse ist $\sqrt[3]{c}$ und als Ordinaten $-\log f$ benutzt. Wie man sieht, werden hierdurch die Kurven im Konzentrationsgebiet 0,01—1 molar recht nahe geradlinig. Die ausgezogenen Kurven sind nach DEBYE-HÜCKEL und die gestrichelten nach der neuen Formel berechnet.

Für $b = 4$ ($a = 1,76 \text{ \AA}$) folgen die DEBYE-HÜCKEL'sche und die neue Kurve einander noch leidlich. Bei weiterer Abnahme des Ionendurchmessers zeigen sich aber grössere Unterschiede. Wir können hieraus ersehen, dass die DEBYE-HÜCKEL'sche Annäherung mit ihrer Ersetzung von $\sin \varphi/kT$ durch φ/kT für Ionen, deren Durchmesser wesentlich kleiner als $1,76 \text{ \AA}$ ist, auch nicht annähernd zu richtige Zahlenwerte für f führen kann.

Da viele Beobachtungsdata für die Temperatur 0° C . gelten, so sind die für diese Temperatur geltenden neuen Werte von $-\log f$ in Tabelle 6 zusammengestellt, und in Tabelle 7 sind die Werte nach DEBYE-HÜCKEL für dieselbe Temperatur angegeben.

Tabelle 6.

Werte von $-\log f$ nach BJERRUM für einwertige Ionen
in Wasser bei 0° .

$$D = 88. \quad q = 3,46 \text{ \AA}.$$

b	2,5	3	4	7	10	15
Summe der Ionenradien $a = 2q/b$	2,77 \AA	2,31 \AA	1,73 \AA	0,99 \AA	0,69 \AA	0,46 \AA
0,0001 m...	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,016
0,0002 - ...	0,007	0,007	0,007	0,007	0,008	0,026
0,0005 - ...	0,011	0,011	0,011	0,011	0,013	0,055
0,001 - ...	0,015	0,015	0,015	0,016	0,019	0,093
0,002 - ...	0,021	0,021	0,022	0,023	0,029	0,148
0,005 - ...	0,033	0,034	0,035	0,038	0,051	0,251
0,01 - ...	0,045	0,046	0,048	0,054	0,078	0,347
0,02 - ...	0,062	0,064	0,067	0,081	0,116	0,460
0,05 - ...	0,092	0,097	0,103	0,128	0,192	0,622
0,1 - ...	0,123	0,130	0,141	0,181	0,268	0,753
0,2 - ...	0,159	0,173	0,191	0,247	0,359	0,890
0,5 - ...	0,224	0,245	0,275	0,356	0,503	1,075
1 - ...	0,278	0,309	0,351	0,450	0,620	1,225
2 - ...	0,343	0,376	0,428	0,560	0,745	1,369

Tabelle 7.

Werte von $-\log f$ nach DEBYE-HÜCKEL für einwertige
Ionen in Wasser bei 0° .

$$D = 88. \quad q = 3,46 \text{ \AA}.$$

b	1	2	4	8	∞
Summe der Ionenradien $a = 2q/b$	6,92 \AA	3,46 \AA	1,73 \AA	0,86 \AA	0 \AA
0,0001 m.....	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
0,0002 -	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
0,0005 -	0,010	0,011	0,011	0,011	0,011
0,001 -	0,014	0,015	0,015	0,015	0,015
0,002 -	0,020	0,020	0,021	0,021	0,022
0,005 -	0,030	0,032	0,033	0,034	0,034
0,01 -	0,040	0,044	0,046	0,047	0,049
0,02 -	0,051	0,059	0,063	0,066	0,069
0,05 -	0,071	0,086	0,097	0,102	0,109
0,1 -	0,090	0,114	0,131	0,141	0,154
0,2 -	0,107	0,143	0,173	0,191	0,217
0,5 -	0,129	0,189	0,245	0,284	0,344
1 -	0,144	0,224	0,309	0,376	0,487
2 -	0,156	0,258	0,379	0,489	0,689

Sind in einer Lösung mehrere Kationen oder Anionen gleichzeitig vorhanden, so kann man, wenn die Kationen, bzw. die Anionen alle nur gleich gross sind, ohne weiter Tabelle 1 und 2, bzw. 6 zur Berechnung von Assoziationsgrad und Aktivitätskoeffizient der einzelnen Ionen benutzen. Haben dagegen die gleichgeladenen Ionen verschiedene Durchmesser, so komplizieren sich die Berechnungen. Es ist aber möglich in Erweiterung des Verfahren, das in dem einfachen Falle angewandt wurde, die Menge der verschiedenen möglichen assoziierten Ionenpaaren aus der Summe ihrer Ionenradien zu berechnen und daraus die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen zu finden.

In diesem Falle ist die Berechnung nach DEBYE und HÜCKEL anscheinend viel einfacher. Dies steht aber nur damit in Verbindung, dass DEBYE und HÜCKEL nicht für jede Kombination von Kation und Anion mit einem besonderen a -Werte rechnen, sondern sich mit der Annäherung begnügen müssen, für jedes Ion mit einem Mittelwert zu rechnen, gebildet über die Kombinationen des betrachteten Ions mit allen anwesenden entgegengesetzt geladenen Ionen.

Nach den in dieser Abhandlung entwickelten Formeln müssen, ebenso wie nach DEBYE und HÜCKEL, in den Lösungen eines einzelnen Elektrolyten die beiden Ionen denselben Aktivitätskoeffizienten besitzen, abgesehen von Hydratationseinflüssen¹ und von den von LINDERSTRÖM-LANG² und von HÜCKEL³ näher studierten Effekten in konzentrierten Lösungen. Es ist vielleicht von Interesse zu be-

¹ N. BJERRUM, Diese Zeitschr. **109**, 275 (1920). Zeitschr. physik. Chem. **104**, 424 (1923).

² K. LINDERSTRÖM-LANG, Compt. rend. du Lab. Carlsberg, **15**, Nr. 4 (1924).

³ E. HÜCKEL, Phys. Zeitschr. **26**, 93 (1925).

merken, dass diese Gleichheit nur für Lösungen von einem Kation und einem Anion (beide natürlich einwertig oder jedenfalls von demselben Valenz) gewährleistet wird. In gemischten Lösungen können die einzelnen Ionen in derselben Lösung verschiedene Aktivitätskoeffizienten besitzen.

b. Vergleich mit der Erfahrung.

Elektrolyte wie Kaliumchlorid und Natriumchlorid haben so grosse Ionen, dass für ihre Aktivitätskoeffizienten die Formeln von DEBYE und HÜCKEL gültig sind.

In Tabelle 8 sieht man wie gut die nach DEBYE-HÜCKEL berechneten Aktivitätskoeffizienten mit den von SCATCHARD¹ aus vorliegenden Daten für diese Salze bestimmten Aktivitätskoeffizienten stimmen.

Tabelle 8.

c	— log f (NaCl)		— log f (KCl)	
	Scatchard	Debye-Hückel	Scatchard	Debye-Hückel
		b = 1,75		b = 2,07
0,001 m . . .	0,015	0,015	0,015	0,015
0,002 - . . .	0,021	0,021	0,022	0,021
0,005 - . . .	0,032	0,032	0,033	0,033
0,01 - . . .	0,044	0,044	0,046	0,046
0,02 - . . .	0,060	0,059	0,063	0,062
0,05 - . . .	0,086	0,086	0,092	0,090
0,1 - . . .	0,109	0,110	0,118	0,117
0,2 - . . .	0,134	0,138	0,146	0,149
0,5 - . . .	0,173	0,175	0,184	0,198
1 - . . .	0,198	0,200	0,218	0,237

Die kleinen Abweichungen, die in über 0,1 molarer Lösung bei Kaliumchlorid vorhanden sind, werden verständlich, wenn man bedenkt, dass in der hier angewandten Theorie die Wirkungen der von LINDERSTRÖM-LANG² und

¹ G. SCATCHARD, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 660 (1925).

² K. LINDERSTRÖM-LANG, Compt. rend. des trav. du Lab. Carlsberg, Copenhagen **15**, Nr. 4 (1924).

besonders von HÜCKEL¹ studierten Änderung in den Eigenschaften des Mediums nicht berücksichtigt wurden.

Es ist davon abgesehen, dass die Werte von SCATCHARD für 25° und die Werte der Tabelle 4, die als Grundlage der berechneten Werte gedient haben, für 18° gelten. Der Temperaturkoeffizient von $\log f$ ist nämlich nur klein².

Den b -Werten, die für Natriumchlorid und Kaliumchlorid in Tabelle 8 benutzt wurden, entsprechen folgende Werte von a , der Summe der Ionenradien: für NaCl $a = 4,02 \text{ \AA}$, für KCl $a = 3,40 \text{ \AA}$. In den Krystallen ist der Abstand benachbarter Ionen: für NaCl $2,82 \text{ \AA}$, für KCl $3,14$. Für Kaliumchlorid ist die Übereinstimmung so gut, wie man wohl hoffen konnte. Für Natriumchlorid ist der zu grosse a -Wert vielleicht durch Hydratation zu erklären.

Lithiumchlorid, Alkalihydroxyde, Salzsäure repräsentieren Elektrolyte, deren Ionendimensionen nach ihren Aktivitätskoeffizienten zu urteilen noch grösser sind als diejenigen von Kaliumchlorid. Für diese Elektrolyte ist deshalb noch mehr als für KCl und NaCl zu erwarten, dass die DEBYE-HÜCKEL-Formeln gelten werden. Dagegen gehören Kaliumnitrat und die Alkalijodate zu einer Klasse von Elektrolyten, für welche die Aktivitätskoeffizienten so klein sind, dass man nach den Formeln von DEBYE und HÜCKEL zu unwahrscheinlich kleinen oder sogar negativen Ionendimensionen³ kommt und wo es deshalb notwendig ist, die in dieser Abhandlung entwickelte Theorie anzuwenden.

In Tabelle 9, Kol. 2 stehen Werte von $-\log f$ für Ka-

¹ E. HÜCKEL, Physik. Zeitschr. **26**, 93 (1925).

² Die relative Änderung in $\log f$ mit der Temperatur behält doch selbst bei den grössten Verdünnungen einen endlichen Wert.

³ Vgl. E. HÜCKEL, Physik. Zeitschr. **26**, 94 Note (1925).

liumnitrat, berechnet von LEWIS und RANDALL¹ aus vorliegenden kryoskopischen Messungen und in der 3. und 4. Kolumne die aus diesen Werten berechneten b -Werte nach DEBYE-HÜCKEL und nach BJERRUM. Weder nach DEBYE-HÜCKEL noch nach BJERRUM berechnen sich konstante b -Werte, und keine von den beiden Berechnungsverfahren scheinen sich somit hier zu bewähren.

Nach dem von LEWIS und RANDALL angewandten Berechnungsverfahren für f , ist es indessen möglich, dass alle Werte von $-\log f$ mit einer konstanten Grösse zu korrigieren sind. Ihre Differenzen sind sicher zuverlässig, der Wert für 0,01 molarer Lösung beruht aber auf eine recht unsichere Berechnung mit Hülfe einer Formel, die für ganz verdünnte Lösungen als gültig angenommen wird ohne genügend experimentell verifiziert zu sein. Durch Addition von 0,010 erhält man Werte (Kol. 5), die ausgezeichnet mit den nach BJERRUM für $b = 4,4$ berechneten Werte (Kol. 6) übereinstimmen. Um mit der DEBYE-HÜCKEL-Formeln Übereinstimmung zu erhalten muss man auch 0,010 addieren, aber mit $b = 16$ (Kol. 7) rechnen.

Der b -Wert nach DEBYE-HÜCKEL, 16, gibt $a = 0,43 \text{ \AA}$. Dieser Wert ist ganz unwahrscheinlich klein. Nach dem BJERRUM'schen b -Wert 4,4 ergibt sich $a = 1,57 \text{ \AA}$. Dieser Wert ist zwar auch klein. Sie kann sicher nicht als die Summe der Ionenradien von Kaliumion und Nitration betrachten werden. Für Ionen, die nicht Kugeln sind, und für welche die Ladung nicht in der Mitte sitzt, ist a indessen nicht ein Mass für die Summe der Radien, sondern eher ein Mass für den kleinstmöglichen Abstand, bis zu welchen die Ladungen der beiden Ionen sich nähern können. Der kleine a -Wert, der für Kaliumnitrat gefunden

¹ G. N. LEWIS und M. RANDALL, *Thermodynamics*, New-York 1923, S. 362.

wurde, lässt sich daher durch eine Lage der Ladung in der Nähe der Oberfläche des Nitrations erklären.

Tabelle 9.

KNO₃. 0°.

c	— log f Lewis- Randall	b Debye- Hückel	b Bjerrum	— log f Lewis- Randall	— log f Bjerrum	— log f Debye- Hückel
				+ 0,010	b = 4,4	b = 16
0,01 m ...	0,038	< 1	< 1	0,048	0,047	0,048
0,02 - ...	0,056	1,5	1,5	0,066	0,068	0,067
0,05 - ...	0,094	3,1	2,7	0,104	0,105	0,105
0,1 - ...	0,136	5,5	3,5	0,146	0,145	0,147

Es erübrigt sich nur noch zu zeigen, dass es erlaubt gewesen ist anzunehmen, dass die LEWIS-RANDALL'schen Werte 0,010 zu klein sind.

Für kleine Werte von c (bis ca. 0,01 m) kann man den aus (15) und (16) sich ergebenden Werte von — log f in folgender Weise entwickeln:

$$-\ln f = k\sqrt{c} - 2k^2\left(\frac{1}{2} - Q(b)\right)c + 6k^3\left(\frac{1}{6} - Q(b)\right)c\sqrt{c} \dots \quad (27)$$

wo

$$k^2 = \frac{2\pi N}{1000} \frac{\epsilon^6}{k^3 D^3 T^3} \quad \text{und} \quad Q(b) = \int_2^{b^q} e^y y^{-4} dy. \quad (28), (29)$$

Für den osmotischen Koeffizienten φ ergibt sich hieraus nach einer früher entwickelten Formel¹:

$$1 - \varphi = \frac{1}{3} k\sqrt{c} - k^2\left(\frac{1}{2} - Q(b)\right)c + \frac{18}{5} k^3\left(\frac{1}{6} - Q(b)\right)c\sqrt{c} \dots \quad (30)$$

Nach dieser Formel kann man durch Einsetzen von $b = 4,4$ den osmotischen Koeffizienten und daraus weiter die Gefrierpunktserniedrigung t nach folgender Formel berechnen:

$$t = c \cdot 3,716 \cdot \varphi. \quad (31)$$

¹) N. BJERRUM, Zeitschr. physik. Chem. **104**, 406 (1923).

Tabelle 10 zeigt, dass die in dieser Weise berechneten t -Werte mit den von LEWIS und RANDALL zu Grund gelegten experimentellen Bestimmungen von ADAMS¹ bis auf $0,0001^\circ$ übereinstimmen.

Tabelle 10.

Gefrierpunktserniedrigung von KNO_3 .

c	$1 - \varphi$ b = 4,4	t ber.	t beob. Adams
0,00443	0,025	0,0161	.0161
0,00817	0,033	0,0295	.0295
0,01565	0,045	0,0557	.0558

Daraus können wir schliessen, dass auch der aus (27) folgende Wert 0,048 für $-\log f$ in 0,01 m KNO_3 mit den ADAMS'schen Messungen verträglich ist.

In Tabelle 11 sind die Daten der Alkalijodate einer Berechnung unterworfen. Um für diese Salze zu konstanten b -Werte zu gelangen muss man von den Werten für $-\log f$ nach LEWIS und RANDALL² (Kol. 2) 0,006 abziehen (Kol. 3). Man erhält dann Werte, die mit den nach BJERRUM für $b = 5,2$ (Kol. 4) und nach DEBYE-HÜCKEL für $b = \infty$ (Kol. 5) berechneten Werte übereinstimmen.

Tabelle 11.

 KJO_3 und NaJO_3 . 0° .

c	$-\log f$	$-\log f$	$-\log f$	$-\log f$
	Lewis-Randall	Lewis-Randall — 0,006	Bjerrum b = 5,2	Debye-Hückel b = ∞
0,01.....	0,055	0,049	0,049	0,049
0,02.....	0,076	0,070	0,071	0,069
0,05.....	0,116	0,110	0,110	0,109
0,1.....	0,160	0,154	0,154	0,154

Dem Debye-Hückel'schen b -Wert ∞ entspricht der unmögliche Wert $a = 0$. Dagegen führt der Bjerrum'sche Wert

¹ L. H. ADAMS, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 492 (1915).

² G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamics, S. 362.

5,2 zu $a = 1,33 \text{ \AA}$, der zwar klein ist, sich aber durch excentrische Lage der Ladung in dem Jodation erklären lässt.

Tabelle 12 zeigt, dass man nach (27) und (30) mit $b = 5,2$ zu Gefrierpunktserniedrigungen für die Alkalijodate kommt, die mit den besten vorliegenden Messungen (von HARKINS und HALL)¹ bis auf ca. $0,0001^\circ$ übereinstimmen, und dass es also erlaubt gewesen ist anzunehmen, dass sich die LEWIS und RANDALL'sche Extrapolation von $-\log f$ um 0,006 zu gross ergeben hat.

Tabelle 12.

Gefrierpunktserniedrigung von Alkalijodaten.

c	$1 - \varphi$ b = 5,2	t berechnet	t beob.
0,00274 m KJO ₃	0,020	0,0100	0,0099
0,00506 - —	0,027	0,0183	0,01815
0,00903 - —	0,036	0,0323	0,0322
0,01358 - —	0,044	0,0482	0,0481
0,00212 - NaJO ₃ . . .	0,018	0,0077	0,0077
0,00499 - — . . .	0,027	0,0180	0,01785
0,00929 - — . . .	0,037	0,0332	0,0331
0,01502 - — . . .	0,050	0,0530	0,0530

2. Assoziation und Aktivität von mehrwertigen Ionen in Wasser, bzw. von einwertigen Ionen in nicht wässrigem Medium.

a. Theorie.

Für mehrwertige Ionen in Wasser, bzw. für einwertige Ionen in Lösungsmitteln mit kleinerer Dielektrizitätskonstanten muss das Anwendungsgebiet der DEBYE-HÜCKEL'schen Formeln beschränkter sein als für einwertige Ionen in Wasser. Betrachten wir die Ionen eines Elektrolyten, bestehend aus zwei z -wertigen Ionen, und zwar in Wasser,

¹ W. D. HARKINS und R. E. HALL, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2658 (1916).

so liegt das Minimum in der Assoziationskurve (vgl. Fig. 1 Kurve 3), wie man aus Formel (3) sieht, nicht mehr bei einem Ionenabstand $3,5 \text{ \AA}$, sondern bei einem z^2 -mal grösseren Abstand. Da die mehrwertigen Ionen gewöhnlich nicht in diesem Massstabe grösser als die einwertigen sind, so muss bei ihnen die Assoziation sich stärker geltend machen. Bei mehrwertigen Ionen muss man auch erwarten, dass die spezifischen Unterschiede zwischen verschiedenen gleichwertigen Ionen grösser sein werden als bei den einwertigen. Ihre Ionengrössen liegen nämlich nicht mehr in der Nähe des Minimum der Assoziationskurve, und die Variationen in den Ionengrössen müssen sich deshalb stärker geltend machen, als bei den einwertigen Ionen, wo dies der Fall ist.

Das Verhalten von einwertigen Ionen in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante hat grosse Ähnlichkeit mit dem Verhalten von mehrwertigen Ionen in Wasser.

In Azeton ist z. Beisp. die Dielektrizitätskonstante annähernd 4-mal kleiner als in Wasser (21 statt 81). Die elektrischen Kräfte zwischen einwertigen Ionen müssen deshalb in Azeton etwa 4-mal grösser sein als in Wasser und somit von ähnlicher Grösse sein wie diejenigen zwischen zweiwertigen Ionen in Wasser. Sind die Ionen in beiden Fällen gleich gross, so müssen die Wirkungen der interionischen Kräfte auf Assoziation, Aktivität, Leitfähigkeit u. s. w. ähnlich sein. Vorliegende Leitfähigkeitsdaten zeigen, dass eine solche Gesetzmässigkeit vorhanden ist. Bei gleicher Molarität haben die Leitfähigkeitskoeffizienten (μ_v/μ_∞) für einwertige Ionen in Azeton und für zweiwertige Ionen in Wasser ähnliche Werte. Tabelle 13 gibt einen Auszug des vorliegenden Materials.

Tabelle 13.

Werte von Leitfähigkeitskoeffizienten ($f_{\mu} = \mu_v/\mu_{\infty}$)¹.

Mol. Konz. (c)	0,01	0,005	0,0025	0,00125	0,000625	
KJ in Azeton 25°	0,54	0,62	0,70	0,76	0,82	WALDEN 1907 ² .
KCNS in Azeton 25°	0,45	0,56	0,65	0,73	0,78	JONES u. VEAZEY ² .
N(CH ₃) ₄ CNS in Azeton 25°	0,47	0,56	0,64	0,71	0,77	WALDEN 1913 ² .
MgSO ₄ in Wasser 18°	0,55	0,64	0,70	0,75	0,82	KOHLRAUSCH ³ .
CaSO ₄ in Wasser 18°	0,54	0,61	0,68	0,74	0,80	MAC GREGORY u. MELCHER ³ .

Wir werden uns indessen bei dieser Gelegenheit nicht weiter mit der Leitfähigkeit beschäftigen, sondern sogleich zur Betrachtung von Assoziation und Aktivität übergehen.

Es ist zu erwarten, dass Elektrolyte mit mehrwertigen Ionen und Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante für das Studium der Assoziationsphänomene besonders interessant sein werden, da man hier am ehesten grosse Assoziation ohne eigenschaftsändernde Deformation der Ionen oder Komplexbildung erwarten wird.

Um Assoziationsgrad und Aktivitätskoeffizient für einen Elektrolyten, bestehend aus zwei z-wertigen Ionen, in einer Lösung mit der Dielektrizitätskonstante D zu berechnen, kann man sich auf die für monovalente Elektrolyte in Wasser gegebenen Berechnungsdaten stützen.

Für alle Lösungen, in welchen

$$c \cdot \frac{z^6}{(DT)^3} \quad \text{und} \quad a \cdot \frac{DT}{z^2}$$

(c = molare Konzentration des Elektrolyten, a = Summe der Radien der zwei Ionen) dieselben Werte besitzen, wird man nämlich dieselben Zahlen für Assoziationsgrad und

¹ μ_{∞} ist in allen Fällen aus den μ_v -Werten nach dem Kubikwurzelgesetz berechnet um vergleichbare Werte zu erhalten.

² Nach P. WALDEN, das Leitvermögen der Lösungen, 1924 (OSTWALD-DRUCKER, Handbuch der allg. Chem. Bd. 4).

³ Nach KOHLRAUSCH-HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, 1916.

Aktivitätskoeffizient erhalten. Um diese zwei Grössen für einen z-z-wertigen Elektrolyten mit der Summe der Ionenradien gleich a in einem Medium mit Dielektrizitätskonstante D und Temperatur T zu bestimmen, hat man daher nur die Werte zu finden, die für einen monovalenten Elektrolyten in Wasser bei 18° C. ($D = 81$, $T = 291$)^{*} gelten und zwar für die molare Konzentration

$$c \cdot z^6 \left(\frac{81 \cdot 291}{DT} \right)^3$$

und den Ionendurchmesser

$$\frac{a}{z^2} \cdot \frac{DT}{81 \cdot 291}.$$

Um die Kurven in Fig. 2 auf den neuen Fall zu transformieren, hat man also den Abscissenmassstab $\left(\sqrt[3]{c}\right)$ im Verhältnis $z^2 \cdot \frac{81 \cdot 291}{DT}$ und die Angaben der einzelnen Kurven entsprechenden Radiensummen (Ionendurchmessern) im Verhältnis $z^2 \cdot \frac{81 \cdot 291}{DT}$ zu vergrössern.

Die Richtigkeit der obigen Angaben kann in folgender Weise bewiesen werden. Für einen Elektrolyten, zusammengesetzt aus zwei z-wertigen Ionen mit der Radiensumme a hat man in (15) ε^2 mit $z^2 \varepsilon^2$ zu ersetzen. Weiter ist:

$$b = \frac{z^2}{aDT} \cdot \frac{\varepsilon^2}{k}. \quad (32)$$

Führt man statt c die folgende Grösse C ein:

$$C = \frac{2 \pi N \varepsilon^6}{1000 k^3} \cdot \frac{z^6}{(DT)^3} \cdot c \quad (33)$$

kann man (15) in folgender Form schreiben:

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} = f'^2 \cdot 2 C \cdot Q(b). \quad (34)$$

Ausser C und b geht in dieser Ausdruck zur Bestimmung von α nur die Grösse f' ein.

f' ist der Aktivitätskoeffizient nach DEBYE-HÜCKEL für die Ionenmolarität $c(1-\alpha)$ und Ionen von einem Durchmesser gleich der q -Wert von (3): $q = \frac{z^2 \epsilon^2}{2DkT}$.

Nach Einführung von C erhalten die Gleichungen zur Bestimmung von f' folgende Form:

$$-\ln f' = \sqrt{C(1-\alpha)} \cdot P \quad (35)$$

$$P = \left(2\chi + \left(1 - \frac{x^2}{8\pi} \right) \sigma \right) : 3 \quad (36)$$

$$\chi = 3(1,5 + \ln(1+x) - 2(1+x) + (1+x)^2 : 2) : x^3 \quad (37)$$

$$\sigma = 3(1+x-1 : (1+x) - 2 \ln(1+x)) : x^3 \quad (38)$$

$$x = \sqrt{C(1-\alpha)} \quad (39)$$

f' ist somit nur Funktion von C und α .

Aus (34) dürfen wir daher schliessen, dass α durch C und b vollständig bestimmt ist. Für f , den Ionenaktivitätskoeffizienten des als vollständig dissoziiert betrachteten Elektrolyten, gilt:

$$f = f'(1-\alpha). \quad (40)$$

Folglich ist auch f vollständig bestimmt durch C und b.

Das gewonnene Resultat kann als Erweiterung und Präzisierung eines früher von O. KLEIN¹ erhaltenen Resultates betrachtet werden, wonach in dem osmotischen Koeffizienten eines Elektrolyten Konzentration, Temperatur und Dielektrizitätskonstante nur in der folgenden Kombination eingehen:

$$\sqrt[3]{c/DT}.$$

Sind in der Lösung mehrere z -wertige Ionen mit gleicher Ladung vorhanden, so können die auf Seite 26 über

¹ O. KLEIN, Medd. Vet. Akad. Nobelinstitut, Stockholm, 5, Nr. 6 (1919).

Mischungen von monovalenten Ionen angestellten Betrachtungen unverändert auf diesen Fall übergeführt werden.

b. Vergleich mit der Erfahrung.

Zwei-zweiwertige Elektrolyte in Wasser. LEWIS und RANDALL¹ haben die Aktivitätskoeffizienten für Magnesium-, Cadmium- und Kuprisulfat berechnet. Bis 0,01 molar sind die Werte gleich und selbst in 0,1 molarer Lösung variieren die Werte von $-\log f$ nur von 0,158 (für CdSO_4) bis 0,166 (für MgSO_4). Wir haben deshalb in Tabelle 14 mit Mittelwerten gerechnet.

Tabelle 14.

Mittelwerte für MgSO_4 , CdSO_4 , CuSO_4 . 0°.

c	$-\log f$ Lewis- Randall	b	$-\log f$ Bjerrum	$-\log f$ Bjerrum	$-\log f$ Lewis- Randall	$-\log f$ Debye- Hückel	$-\log f$ Lewis- Randall
			b = 7,1	b = 6,6	-0,016	b = 9,2	-0,058
0,1 · ¹ / ₆₄ m . .	0,194	7,75	0,183	0,174	0,176	0,143	0,136
0,2 — . .	0,251	7,1	0,250	0,237	0,235	0,194	0,193
0,5 — . .	0,356	7,0	0,360	0,343	0,340	0,291	0,298
1,0 — . .	0,455	7,1	0,455	0,436	0,439	0,388	0,397
2,0 — . .	0,563	7,05	0,565	0,542	0,547	0,513	0,505

Um für einen zwei-zweiwertigen Elektrolyten die Konzentration zu erhalten, die mit der Konzentration c eines einwertigen Elektrolyten zu vergleichen ist, hat man c mit $2^6 = 64$ zu teilen (Kol. 1). Die Werte von $-\log f$ in der 2. Kolumne sind für die betreffende Konzentrationen graphisch interpoliert. Aus diesen Werten sind mittels Tabelle 6 die b-Werte der 3. Kolumne berechnet. Die für $b = 7,1$ berechneten Werte von $-\log f$ (Kol. 4) zeigen, abgesehen von der kleinsten Konzentration (¹/₆₄₀ m), einen guten Ausschluss an die Zahlen von LEWIS und RANDALL

¹ G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamics, S. 362.

(2. Kol.). Rechnet man mit $b = 6,6$ (5. Kol.) und vermindert die Werte von LEWIS und RANDALL mit 0,016 (6. Kol.), so erhält man selbst für die kleinste Konzentration Übereinstimmung. $b = 6,6$ gibt $a = 2^2 \cdot 6,92 / 6,6 = 4,2 \text{ \AA}$. Hiernach ist die Summe der Ionenradien in $(\text{Mg, Cd, Cu}) \text{SO}_4$ etwas grösser als in NaCl ($a = 4,02 \text{ \AA}$).

Um nach DEBYE-HÜCKEL Übereinstimmung zu erhalten muss man mit $b = 9,2$ rechnen (Kol. 7) und von LEWIS und RANDALLS Werten 0,058 ziehen (Kol. 8). Die dadurch erreichte Übereinstimmung ist doch nicht so gut wie die nach den neuen Formeln erhaltenen. Auch sollte in diesem Falle der Fehler in der Extrapolation von LEWIS und RANDALL fast 4-mal grösser sein. $b = 9,2$ gibt $a = 2^2 \cdot 6,92 : 9,2 = 3,0 \text{ \AA}$. Hiernach sollte die Summe der Ionenradien für die Sulfate der zweiwertigen Kationen noch kleiner sein als für KCl ($a = 3,4 \text{ \AA}$), was wohl auch wenig wahrscheinlich ist. In vielen Beziehungen führen die DEBYE-HÜCKEL'schen Gleichungen somit hier zu weniger plausiblen Resultaten als die neuen Gleichungen.

Einwertige Elektrolyte in Methylalkohol. Die Ionenaktivitätskoeffizienten in nicht-wässrigen Lösungen sind wenig bekannt. Sowohl nach der Theorie wie nach den Beobachtungen ist die folgende Kubikwurzelformel in 0,01—0,1 molaren Lösungen als Interpolationsformel brauchbar:

$$-\log f = k \cdot \sqrt[3]{c} \quad (41)$$

(c = Elektrolytmolarität). Die spärlichen vorliegenden Daten sind deshalb nach (33) berechnet, und die Werte von k , die Aktivitätskonstante, sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Berechnet man nach Tabelle 2 für Methylalkohol ($D = 31,6$, $t = 18^\circ$) die Werte von $-\log f$ in 0,01 und 0,1 molaren

Lösungen, so kann man daraus die theoretischen, für das Intervall 0,01—0,1 molar geltenden Aktivitätskonstanten k berechnen. Für die verschiedenen b -Werte erhält man dadurch die in Tabelle 15 angegebenen Werte.

Tabelle 15.

Theoretische Werte der Aktivitätskonstante k in Methylalkohol bei 18° ($D = 31,6$) berechnet für 0,01—0,1 molare Lösungen von einwertigen Ionen.

b	2,5	3	4	7	10	15
k	0,720	0,840	0,969	1,25	1,54	1,93

Mittels dieser Tabelle sind aus den experimentellen k (Tabelle 16, 1. Linie) b -Werte berechnet (Tabelle 16, 2. Linie) und daraus weiter Werte für die Summe der Ionenradien nach der Formel

$$a = \frac{7,04}{b} \cdot \frac{81}{31,6} \text{ \AA}. \quad (42)$$

Die gefundenen Werte variieren von 4,1 bis 6,5 Å und sind somit von der richtigen Grössenordnung.

Tabelle 16.

	Pikrinsäure ¹	Essigsäure ²	Amm.-acetat ²	Salzsäure ³
	25°	18°	18°	18°
k beob.	0,8	0,88	0,9	1,0
b	2,8	3,3	3,4	4,4
a	6,5 Å	5,5 Å	5,4 Å	4,1 Å

Einwertige Elektrolyte in Äthylalkohol. In Tabelle 17 sind die theoretischen Werte für die Aktivitätskonstante k in Äthylalkohol angegeben (für 18° und das Konzentrationsintervall 0,0064—0,064 mol.).

¹ N. BJERRUM, Z. Elektrochem. **24**, 326 (1918).

² BJERRUM, UNMACK und ZECHMEISTER, Kgl. Danske Vid. Selsk. mat.-fys. Medd., Kopenhagen, **5**, Nr. 11 (1924).

³ L. EBERT, Ber. deut. chem. Ges. **58**, 175 (1925).

Tabelle 17.

Theoretische Werte der Aktivitätskonstante k für einwertige Ionen in Äthylalkohol bei 18° ($D = 25,2$) im Konzentrationsgebiet $0,0064$ — $0,064$ mol.

b	2,5	3	4	7	10	15
k	0,87	1,005	1,16	1,48	1,81	2,23

Mit Hilfe dieser Tabelle sind aus den in Äthylalkohol beobachteten Aktivitätskonstanten (Tabelle 18, 1. Linie) die entsprechenden b -Werte und daraus weiter a berechnet. (Tabelle 18, 2. und 3. Linie).

Tabelle 18.

	HCl ¹ 25°	NaOC ₂ H ₅ ² 25°	Org. einbas. Säuren ³ 25°
k beob.	1,03	1,08	1,85
b	3,2	3,5	10,4
a	7,8 Å	7,2 Å	2,4 Å

Die experimentellen k -Werte sind hier sehr unsicher; merkwürdig erscheint namentlich der grosse Unterschied zwischen Chlorwasserstoff und organische Säuren. In Anbetracht der Ungenauigkeit der k -Werte muss zugegeben werden, dass die aus ihnen berechneten Ionendimensionen von der richtigen Grössenordnung sind.

3. Assoziation und Aktivität in Lösungen mit Ionen von verschiedener Wertigkeit.

a. Theorie.

Haben in einer Lösung die Ionen nicht alle dieselbe Wertigkeit, so werden die Verhältnisse etwas verwickelter.

¹ E. SCHREINER, Zeitschr. physik. Chem. **111**, 426.

² Berechnet nach P. S. DANNER, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2832 (1922).

³ E. LARSSON, Inaug. diss., Lund 1924, S. 21, 49, 54; E. SCHREINER, Zeitschr. physik. Chem. **111**, 420.

Doch ist es auch hier möglich mit Annäherung die Daten der Tabellen 2, 3 und 6 und die Kurven der Fig. 2 zu verwenden.

Wir werden einen Elektrolyten $M_{z_2}S_{z_1}$ betrachten, bestehend aus z_1 -wertigen Kationen M und z_2 -wertigen Anionen S. Es kann dann abgeleitet werden, dass der durch die folgende Gleichung definierte mittlere Aktivitätskoeffizient f:

$$f = \sqrt[z_1+z_2]{f_1^{z_2} f_2^{z_1}} \quad (43)$$

mit Annäherung gleich dem Aktivitätskoeffizient eines monovalenten Elektrolyten in Wasser bei 18° ist, wenn man mit einem Ionendurchmesser

$$\frac{a}{z_1 z_2} \frac{DT}{81 \cdot 291}$$

und einer molaren Konzentration

$$c \frac{z_1 + z_2}{2} (z_1 z_2)^3 \left(\frac{81 \cdot 291}{DT} \right)^3$$

rechnet. Hier ist wie gewöhnlich a die Summe der Radien des Kations und des Anions und c die molare Konzentration (Mol $M_{z_2}S_{z_1}$ pro Liter. Selbst wenn z_1 und z_2 einen gemeinsamen Faktor enthalten, werden wir bei der Definition von c mit der angegebenen Molekülformel rechnen). Die Grösse $c(z_1 + z_2)/2$ hat die einfache Bedeutung, die mittlere molare Konzentration der beiden Ionen zu sein.

Als assoziiert werden wir in natürlicher Fortsetzung unserer früheren Annahmen Ionen rechnen, die näher an einander sind als

$$q = \frac{\epsilon^2}{k} \frac{z_1 z_2}{DT} \frac{1}{2} \quad (44)$$

Nennt man die Assoziationsgrade der beiden Ionen α_1 und α_2 und führt die folgenden Bezeichnungen ein:

$$\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = A, \quad \frac{z_1 \alpha_2 + z_2 \alpha_1}{z_1 + z_2} = A' \quad (45), (46)$$

$$\frac{2 \pi N \varepsilon^6}{1000 k^3} \left(\frac{z_1 z_2}{DT} \right)^3 \frac{z_1 + z_2}{2} c = C \quad (47)$$

$$\frac{\varepsilon^2}{k} \frac{z_1 z_2}{DT} \frac{1}{a} = b, \quad (48)$$

dann kann man (15) folgendermassen umformen:

$$\frac{A}{(1-A)^2} = \frac{f'_1 f'_2}{f'_{12}} 2 C Q (b) \quad (49)$$

f'_1 und f'_2 sind die Aktivitätskoeffizienten der freien Ionen und f'_{12} derjenige des binären Assoziationsproduktes. Für f'_1 und f'_2 setzen wir Werte nach DEBYE und HÜCKEL für z_1 - und z_2 -wertigen Ionen mit einem Durchmesser q und für f'_{12} DEBYE-HÜCKEL-Werte für z_1 - z_2 -wertige Ionen mit demselben Durchmesser, alle bei einer Ionalität¹ der Lösung $c z_2 (1 - \alpha_1) z_1^2 + c z_1 (1 - \alpha_2) z_2^2$. Sieht man von den kleinen DEBYE-HÜCKEL'schen Volumenkorrektur v_1 in (20) ab und rechnet mit (26), so erhält man nach einiger Umformung aus (19), (23) und (26):

$$-\ln \frac{f'_1 f'_2}{f'_{12}} = 2 \frac{\sqrt{C(1-A')}}{1 + \sqrt{C(1-A')}}. \quad (50)$$

Nach (45) und (46) sind A und A' zwei in verschiedener Weise gebildeten Mittelwerte der Assoziationsgrade der zwei Ionen. Mit Annäherung können wir diese Mittelwerte identifizieren, namentlich wenn z_1 und z_2 nicht zu verschieden sind.

Da $\alpha_1 z_2 = \alpha_2 z_1$, so gilt nämlich:

$$\frac{A}{A'} = \frac{(z_1 + z_2)^2}{4 z_1 z_2}. \quad (51)$$

¹ Die Ionalität einer Lösung gibt den Wert von $\Sigma z^2 c$ an.

Die folgende kleine Tabelle zeigt die Werte von A/A' für verschiedene Werte von z_1 und z_2 :

$z_1 \dots\dots$	1	2	3	4	2	3	4	3	4	4
$z_2 \dots\dots$	1	1	1	1	2	2	2	3	3	4
$A/A' \dots$	1	9/8	4/3	25/16	1	25/24	9/8	1	49/48	1

Rechnet man mit $A = A'$, so zeigt (49) und (50), dass man für alle Elektrolyttypen den mittleren Assoziationsgrad der Ionen in genau derselben Weise von C und b berechnen kann.

Für den mittleren Aktivitätskoeffizienten eines Elektrolyten f gilt nach (43):

$$f = \sqrt[z_1+z_2]{f_1^{z_2} f_2^{z_1} (1 - \alpha_1)^{z_2} (1 - \alpha_2)^{z_1}}. \quad (52)$$

Hieraus berechnet sich:

$$-\ln f = \frac{\sqrt{C(1-A')}}{1 + \sqrt{C(1-A')}} + A + \frac{1}{2}AA' + \dots \quad (53)$$

Identifizieren wir auch hier A und A' , so können wir schreiben:

$$-\ln f = \frac{\sqrt{C(1-A)}}{1 + \sqrt{C(1-A)}} + \ln(1-A). \quad (54)$$

Aus (54) zusammen mit (49) und (50) sieht man, dass der mittlere Aktivitätskoeffizient eines Elektrolyten in genau derselben Weise für alle Elektrolyttypen aus C und b berechnet wird. Hieraus ergibt sich die Richtigkeit der Behauptungen im Anfang dieses Abschnittes.

b. Vergleich mit der Erfahrung.

Wir werden zuerst die ternären Elektrolyte K_2SO_4 und $BaCl_2$ betrachten. Die in den Tabellen 19 und 20, 2. Kol.

stehenden Werte von $-\log f$ sind nach den Angaben von LEWIS und RANDALL¹ graphisch interpoliert.

Tabelle 19.

K₂SO₄. 0°.

c	$-\log f$		$-\log f$
	Lewis u. Randall	Lewis u. Randall	Bjerrum
			b = 3,6
		- 0,016	
0,05 ^{·1/12} m	0,117	0,101	0,101
0,1 —	0,153	0,137	0,137
0,2 —	0,198	0,182	0,185
0,5 —	0,278	0,262	0,265
1,0 —	0,353	0,337	0,335

Tabelle 20.

BaCl₂. 0°.

c	$-\log f$		$-\log f$
	Lewis u. Randall	Lewis u. Randall	Bjerrum
			b = 2,4
		- 0,015	
0,05 ^{·1/12} m	0,106	0,091	0,091
0,1 —	0,137	0,122	0,121
0,2 —	0,172	0,157	0,156
0,5 —	0,232	0,217	0,219
1,0 —	0,285	0,270	0,270

Um für Kaliumsulfat die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung zu erhalten muss man von LEWIS und RANDALLS Werten für $-\log f$ 0,016 abziehen (Tab. 19, Kol. 3) und mit b = 3,6 rechnen (Kol. 4). Um bei Baryumchlorid Übereinstimmung zu erhalten muss man von LEWIS und RANDALLS Werten 0,015 abziehen (Tab. 20, Kol. 3) und mit b = 2,4 rechnen (Kol. 4).

Als Beispiel eines Elektrolyten mit dreiwertigem Ion kann Lanthannitrat angewandt werden (Tabelle 21).

¹ G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamics, S. 342, 362.

Tabelle 21.

La(NO₃)₃. 0°.

c	— log f		— log f
	Lewis u. Randall	Lewis u. Randall	Bjerrum
			+ 0,017
			b = 3,25
0,2· ¹ / ₅₄ m.	0,162	0,179	0,178
0,5 —	0,237	0,254	0,254
1,0 —	0,302	0,319	0,321
2,0 —	0,374	0,391	0,390

Um bei Lanthannitrat Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung zu erhalten muss man annehmen, dass LEWIS und RANDALL bei ihrer Extrapolation auf die Konzentration Null einen Fehler von 0,017 gemacht haben. Kol. 3 und 4 zeigt die dann mit b = 3,25 erreichte Übereinstimmung (ternäre Assoziation hat doch sicher diese Zahl etwas entstellt).

Um aus den b-Werten die Ionendimensionen zu berechnen muss man für Kaliumsulfat und Baryumchlorid mit der Formel $a = 2 \cdot 6,92/b$ und für Lanthannitrat mit der Formel $a = 3 \cdot 6,92/b$ rechnen. Es ergibt sich dann: für K₂SO₄ a = 3,8 Å; für BaCl₂ a = 5,8 Å; für La(NO₃)₃ a = 6,4 Å. Von DEBYE und HÜCKEL¹ wurde für K₂SO₄ a = 2,69 und für La(NO₃)₃ a = 4,97 berechnet.

Da für KCl a = 3,40 Å und für NaCl a = 4,02 Å früher berechnet wurde, so ist hiernach das Baryumion bedeutend grösser als die Kalium- und Natriumionen. Das Sulfation ist etwas grösser als das Chloridion oder genauer gesprochen, (da das Sulfation ja kaum kugelförmig ist): Die elektrische Ladung liegt im Sulfation etwas ferner von der Oberfläche als im Chloridion. Da für KNO₃ a = 1,57 Å berechnet wurde, so muss das Lanthanion weit grösser als das Kaliumion sein. Der Unterschied ist so gross, dass

¹ P. DEBYE und E. HÜCKEL, Physik. Zeitschr. **24**, 185 (1923).

man vielleicht damit rechnen muss, dass der kleine Wert in Kaliumnitrat von einer Deformation des Nitrations herührt, die von dem kleinen, nicht hydratisierten Kaliumion, dagegen nicht vom grossen, hydratisierten Lanthanion trotz seiner dreimal grösseren Ladung hervorgerufen wird.

Zusammenfassung.

Nach neueren Anschauungen sind als starke Elektrolyte diejenige Elektrolyte zu bezeichnen, deren Ionen unter den betrachteten Umständen sich mit einander nicht messbar chemisch verbinden. Da die Ionen der starken Elektrolyte im allgemeinen sich gegenseitig nur wenig deformieren, so liegt es nahe als den idealen starken Elektrolyten einen aus nicht deformierbaren Ionen bestehenden Elektrolyten zu betrachten. Es ist das Verhalten eines solchen Elektrolyten, dass in den meisten neueren Arbeiten über starke Elektrolyte theoretisch behandelt wird und dass auch hier studiert wird.

Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionenladungen eines idealen starken Elektrolyten müssen unter vielen Umständen eine sehr bedeutende Ionenassoziation hervorrufen. Man kann vorausberechnen, dass diese Ionenassoziation namentlich bei kleinen Ionen und bei hochwertigen Ionen gross sein wird. Weiter ist vorauszusehen, dass sie in nicht wässrigen Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante grösser als in Wasser sein wird. Diese Assoziation ist als ein rein physikalischer Prozess zu betrachten. Ihre Existenz macht es richtiger, bei starken Elektrolyten nicht von 100 %'iger Dissoziation, sondern nur von 100 %'iger Ionization zu sprechen.

Bei schwacher Assoziation werden die Ionen haupt-

sächlich paarweise assoziieren, bei stärkerer Assoziation bilden sich — besonders bei grösseren Konzentrationen — auch ternäre und höhere Komplexe in merkbarer Menge. In dieser Abhandlung sind die mittleren Assoziationszustände studiert, wo es genügt die binäre Assoziation zu berücksichtigen, und es ist besonders die Wirkung der Assoziation auf die Aktivität der Ionen betrachtet.

Es wird gezeigt, dass die von DEBYE und HÜCKEL entwickelten Formeln zur Berechnung der Ionenaktivität aus Ionenkonzentration und Ionengrösse für kleine Ionen und für höherwertige Ionen keine gute Approximation liefern, und ein Verfahren zur Erhaltung genauerer Werte wird entwickelt.

Tabelle 2 (bzw. 6) gibt für einwertige Ionen in Wasser bei 18° (bzw. 0°) die neuen Werte von den Aktivitätskoeffizienten (f) für verschiedene Ionenkonzentrationen und verschiedene Ionengrössen an. In Fig. 2 kann man diese neuen Werte mit den alten vergleichen.

Durch eine einfache Transformation lässt sich die Tabelle 2 auf alle Elektrolytlösungen anwenden. Der Aktivitätskoeffizient der Ionen besitzt nämlich denselben Wert in allen Lösungen, für welche die Grössen

$$c \left(\frac{z_1 z_2}{DT} \right)^3 \quad \text{und} \quad a \frac{DT}{z_1 z_2}$$

dieselben Werte besitzen (c = mittlere molare Ionenkonzentration, D = Dielektrizitätskonstante, T = abs. Temp., z_1 und z_2 Valenz der zwei Ionen und a Summe ihrer Ionenradien, bzw. Abstand der Ionenladungen, wenn die Ionen sich berühren).

Für folgende Elektrolyte wurde aus vorliegenden ex-

perimentellen Daten nach diesen Verfahren die Summe der Ionenradien (a in Ångström) bestimmt:

	KNO ₃	KJO ₃ NaJO ₃	MgSO ₄ CuSO ₄ CdSO ₄	K ₂ SO ₄	BaCl ₂	La(NO ₃) ₃
a (Bjerrum).....	1,57	1,33	4,2	3,8	5,8	6,4
a (Debye und Hückel)	0,43	0	3,0	2,69		4,97

In Methylalkohol wurden nach demselben Verfahren Ionendimensionen von 4,1 bis 6,5 Ångström und in Äthylalkohol Ionendimensionen von 2,4 bis 7,8 Ångström berechnet.

Kopenhagen, Februar 1926.

