

## 170. Niels Bjerrum: Neuere Anschauungen über Elektrolyte.

[Zusammenfassender Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 26. Januar 1929; eingegangen am 20. Februar 1929.]

### I.

In den Jahren um 1908 waren Hantzsch und ich gleichzeitig mit Untersuchungen über die Licht-Absorption von Elektrolyten beschäftigt<sup>1)</sup>. Wir kamen beide zu demselben experimentellen Resultat, daß viele Elektrolyte in großen Konzentrationsgebieten eine von der Konzentration unabhängige Farbe zeigten. Die Schlüsse, die wir aus diesem Resultat zogen, waren indessen ziemlich verschieden. Von Hantzsch wurde geschlossen, daß die Ionisation ohne Bedeutung für die Farbe war. Zeigte eine Säure eine andere Farbe als ihre Salze, so schloß er für sie auf eine geänderte Konstitution und nannte sie eine Pseudosäure. Nach meiner Auffassung dagegen konnte die Farbenkonstanz zufriedenstellend nur durch Annahme vollständiger (oder nahezu vollständiger) Ionisation erklärt werden. Zeigte eine Säure eine von ihren Salzen abweichende Farbe, so wurde dies einfach als Zeichen unvollständiger Ionisation aufgefaßt.

Der Gedanke einer vollständigen Ionisation vieler Elektrolyte hat sich als sehr fruchtbar erwiesen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß sehr viele Eigenschaften der starken Elektrolyte als Wirkungen der Ionen-Ladungen des vollständig ionisierten Elektrolyten erklärt werden können. Nur weil die Wirkungen der Ionen-Ladungen in den ersten Dezennien der Dissoziations-Theorie nicht genügend beachtet wurden, entdeckte man damals nicht die vollständige Ionisation vieler Elektrolyte.

Bei der Berechnung der Wirkungen der Ionen-Ladungen hat man:

Erstens die Kräfte zwischen den Ionen-Ladungen untereinander, die sog. inter-ionischen Kräfte, zu berücksichtigen.

Für diese nimmt man gewöhnlich das Coulombsche Gesetz als gültig an:

$$K = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{Da^2}$$

( $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  die Ionen-Ladungen,  $a$  der Ionen-Abstand,  $D$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels).

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, B. **39**, 3080, 4153 [1906], **41**, 1216, 4328 [1908]; Ztschr. physikal. Chem. **63**, 367, [1908], **72**, 362 [1910], **84**, 321 [1913]. — N. Bjerrum, Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. [7] **4**, 26 [1906]; Ztschr. anorgan. Chem. **63**, 146 [1909]; Proceed. 7. International Congress of Applied Chemistry, London 1909, Section X, 58; Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge **21** [1914]; Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen, S. 60.

Zweitens hat man die Kräfte zwischen den Ionen-Ladungen und dem Lösungsmittel zu berücksichtigen. Diese Kräfte spielen namentlich bei Änderungen des Lösungsmittels eine große Rolle.

Bei der Berechnung ist es natürlich notwendig, den Ionen Molekulareigenschaften zuzuschreiben, wie sie Nicht-Elektrolyt-Moleküle besitzen. In vielen Fällen genügt es, die Ionen als starre Kugeln mit einem konstanten Durchmesser zu betrachten. Wünscht man genauer zu rechnen, so kann man mit Born<sup>2)</sup> statt eines konstanten Durchmessers abstoßende Kräfte einführen, die einer hohen Potenz des Ionen-Abstandes umgekehrt proportional sind. Für Ionen mit Würfelstruktur konnte Born einen Exponenten von 9 wahrscheinlich machen. Wünscht man noch genauer zu rechnen, so berücksichtigt man auch die Weichheit (die Deformierbarkeit) der Ionen. Eine elektrische Kraft ruft in einem weichen Ion ein Dipolmoment hervor, dessen Größe aus Refraktionsmessungen oder spektroskopischen Untersuchungen bestimmt werden kann, und dessen Anwesenheit Kräfte hervorbringen, die in Rechnung gestellt werden können<sup>3)</sup>.

## II.

Von den erreichten Resultaten wollen wir einige typische Beispiele etwas näher betrachten.

Denken wir uns einen Ionen-Dampf aus haltbaren einwertigen positiven und negativen Ionen mit Radien von 1 Ångström. Bei extrem hohen, nur astronomisch bekannten Temperaturen von 100000<sup>0</sup> und darüber, werden die Ionen sich in einem solchen Dampf ziemlich unabhängig von einander bewegen. Die thermischen Bewegungen sind nämlich dann so stark, daß die inter-ionischen Kräfte sich wenig geltend machen. Ganz anders liegt die Sache, wenn man zu experimentell zugänglichen Temperaturen, wie 2000<sup>0</sup>, heruntergeht. Die inter-ionischen Kräfte werden hier die Ionen vollständig zu Ionen-Paaren assoziieren. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Energie, die zur Trennung eines Ionen-Paares notwendig ist, etwa 250 kcal pro Mol. und die mittlere translatorische Energie eines Ions bei 2000<sup>0</sup> nur etwa 7 kcal pro Mol. beträgt. In Übereinstimmung hiermit hat Nernst<sup>4)</sup> für NaCl-Dampf normale Dampfdichte gefunden. Da die Ionen im Dampf bei 2000<sup>0</sup> von den inter-ionischen Kräften ungeheuer fest zu Ionen-Paaren verbunden sind, so ist vom Dampf keine elektrische Leitfähigkeit zu erwarten. Experimentell hat man auch gefunden, daß Salzdampf sehr schlecht leitet.

Vermindert man die Temperatur noch weiter, so ist vorauszusehen, daß die inter-ionischen Kräfte bei einer noch sehr hohen Temperatur die Ionen zu einer flüssigen Phase assoziieren werden. In der kondensierten Flüssigkeit hat die Assoziation der Ionen einen ganz anderen Charakter als im Dampf. Die Ionen bilden nicht mehr Ionen-Paare, sondern sind einer allseitigen Assoziation unterworfen. Die ganze Schmelze ist so zu sagen ein einziges Ionen-Aggregat. Die Assoziation verhindert hier nicht die gegenseitige Beweglichkeit der Ionen. In Übereinstimmung hiermit steht der

<sup>2)</sup> M. Born, Verhandl. Dtsch. Physikal. Ges. **20**, 210 (mit A. Landé), 230 [1918]; Ann. Physik [4] **61**, 87 [1919].

<sup>3)</sup> M. Born und W. Heisenberg, Ztschr. Physik **23**, 388 [1924].

<sup>4)</sup> W. Nernst, Ztschr. Elektrochem. **9**, 622 [1903].

Befund von Arndt<sup>5)</sup>, daß viele Salze in schmelzflüssigem Zustand eine ähnliche molare Leitfähigkeit wie in wäßriger Lösung zeigen.

Wird die Temperatur noch weiter erniedrigt, so ist zu erwarten, daß die Ionen sich zu Ionen-Gitter-Krystallen assoziieren werden. In Übereinstimmung damit haben Röntgenstrahlen-Untersuchungen von Bragg<sup>6)</sup> und von Debye und Scherrer<sup>7)</sup> unzweideutig gezeigt, daß die Salze wirklich als Ionen-Gitter aufgebaut sind. In den Ionen-Gittern haben die Ionen ihre freie Beweglichkeit verloren. Deshalb leiten die festen Salze gewöhnlich schlecht. Die Physik der Ionen-Gitter-Krystalle ist namentlich von Born<sup>2)</sup> entwickelt worden. Er hat z. B. gezeigt, daß man die große Härte vieler Salze zahlenmäßig genau aus der Annahme berechnen kann, daß die Ionen des Gitters allein durch die inter-ionischen Coulombschen Kräfte zusammengehalten werden. Besonders interessant ist es, daß es Born<sup>3)</sup> (zusammen mit Heisenberg) gelungen ist, die Verdampfungswärmen der Alkalihalogenide zu berechnen. Tabelle 1 zeigt, wie gut die berechneten Werte mit den von v. Wartenberg experimentell bestimmten Werten zusammenfallen. Bei der Berechnung wurde zuerst die zur Trennung der Ionen notwendige Arbeit, die sogenannte Gitter-Energie, berechnet. Um daraus die Verdampfungswärme zu erhalten, wurde die Energie abgezogen, die bei der Bildung von Ionen-Paaren aus den getrennten Ionen freigemacht wird.

Da die Flüchtigkeit in naher Beziehung zur Verdampfungswärme steht, so zeigt diese Rechnung von Born und Heisenberg, daß die Schwerflüchtigkeit der aus kleinen Ionen aufgebauten Alkalihalogenide durch die Existenz der inter-ionischen Kräfte vollständig erklärt wird.

Tabelle 1.

Verdampfungswärmen (kcal pro Mol), theoretisch berechnet von Born und Heisenberg<sup>3)</sup>. Eingeklammerte Zahlen experimentell bestimmte Werte von v. Wartenberg und Mitarbeitern.

	F	Cl	Br	J
Na ...	61(57)	43(44)	39(39)	32(37)
K ....	51(42)	40(40)	36(38)	32(37)
Rb ...	41(40)	37(38)	34(37)	30(37)
Cs....	41(35)	31(37)	29(37)	26(37)

Für aus einfacheren Ionen aufgebaute Elektrolyte ist es, wie namentlich V. M. Goldschmidt<sup>8)</sup> gezeigt hat, möglich, die Gitterart, und also auch die Krystallstruktur, vorauszusehen. Sie ist für wenig deformierbare Ionen durch das Mengenverhältnis und den Radien-Quotienten der Ionen bestimmt. Für stärker deformierbare Ionen kommt dazu noch der Einfluß dieser Deformierbarkeit.

Zusammenfassend können wir sagen, daß typische Eigenschaften der Salze, wie ihre Krystallisationsfähigkeit, ihre Härte, ihre Schwerschmelzbarkeit und Schwerflüchtigkeit, zur Annahme ihrer vollständigen Ionisation in allen drei Aggregatzuständen führen.

<sup>5)</sup> K. Arndt, Ztschr. Elektrochem. **12**, 337 [1906], **13**, 509 [1907], **14**, 662 [1908] (mit A. Geßler); vergl. auch W. Biltz und W. Klemm, Ztschr. anorgan. Chem. **152**, 268 [1926].

<sup>6)</sup> W. L. Bragg, Proceed. Roy. Soc. A **89**, 248 [1913]; Ztschr. anorgan. Chem. **90**, 185 [1915]. <sup>7)</sup> P. Debye und P. Scherrer, Physikal. Ztschr. **19**, 474 [1918].

<sup>8)</sup> V. M. Goldschmidt, B. **60**, 1263 [1927].

## III.

Gehen wir zur Betrachtung wäßriger Lösungen über, so ist mit Nernst und J. J. Thomson zu bedenken, daß die Dielektrizitätskonstante (DK) des Wassers etwa 80 beträgt. In wäßriger Lösung sind die inter-ionischen Kräfte deshalb 80-mal kleiner als im Ionen-Dampf. In verdünnten wäßrigen Lösungen nicht zu kleiner einwertiger Ionen werden die inter-ionischen Kräfte deshalb nur eine unbedeutende Ionen-Assoziation hervorrufen. Dies bedeutet aber nicht, daß die Kräfte ohne Wirkung sind. Betrachten wir nämlich irgendein bestimmtes Ion, so werden die inter-ionischen Kräfte wegen ihrer langen Reichweite in weiter Umgebung die entgegengesetzt geladenen Ionen ein wenig anziehen und die gleich geladenen Ionen ein wenig abstoßen, wodurch das Ion von einer atmosphäre-ähnlichen Verdichtung entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben wird. Diese Sachlage ist von Milner<sup>9)</sup> schon 1913 geschildert worden, aber erst 1923 gelang es Debye und Hückel<sup>10)</sup>, daraus Gesetze für die Wirkung der inter-ionischen Kräfte aufzustellen.

Es handelt sich hier namentlich um die Aufstellung von Formeln für die Koeffizienten, durch welche man die Änderung der Leitfähigkeit, der osmotischen Wirkung und der aktiven Masse der Ionen mit der Ionenkonzentration ausgedrückt hatte, nachdem die Anwendung eines Dissoziationsgrades zu diesem Zweck als undurchführbar verlassen worden war (Bjerrum<sup>11)</sup>).

Eine lange Reihe experimenteller Arbeiten von vielen Seiten hat gezeigt, daß die Formeln von Debye und Hückel das Verhalten genügend verdünnter Elektrolyt-Lösungen ausgezeichnet wiedergeben (die Formel für den Leitfähigkeitskoeffizienten jedoch erst nach einer kleinen Änderung von Onsager<sup>12)</sup>). Die aufgestellten Formeln repräsentieren die Grenzgesetze, welchen man sich mit steigender Verdünnung immer mehr nähert. Für verdünnte Salzlösungen bleibt keine Abnahme von Leitfähigkeit, osmotischer Wirkung oder Ionen-Aktivität übrig, die als unvollständige Dissoziation gedeutet werden kann.

Mit der Verdünnungswärme hatte man anfänglich einige Schwierigkeiten. Zuerst wurde eine negative Verdünnungswärme erwartet, indem man annahm, daß die Überwindung der inter-ionischen Kräfte bei der Verdünnung thermische Energie aus der Lösung entnehmen müßte. Das ist indessen nicht richtig.

Die dielektrischen Eigenschaften des Wassers rühren nach Debye<sup>13)</sup> von einer Dipol-Natur der Wasser-Moleküle her. Die Dipole des Wassers besitzen nun eine von der Feldstärke abhängige gegenseitige potentielle Energie. Bei der Verdünnung einer Ionen-Lösung nimmt diese potentielle Energie der Wasser-Moleküle ab, und dadurch wird nicht nur die Energie zur Überwindung der inter-ionischen Kräfte geliefert, sondern noch etwas mehr Energie. Das Gesamtergebn ist eine Erwärmung gleich etwa 0.3

<sup>9)</sup> A. Milner, *Phil. Mag.* [6] **23**, 551 [1912], **25**, 743 [1913].

<sup>10)</sup> P. Debye und E. Hückel, *Physikal. Ztschr.* **24**, 185, 305 [1923].

<sup>11)</sup> N. Bjerrum, *Fysisk. Tidsskrift*, Kopenhagen **15**, 59 [1916]; *Ztschr. Elektrochem.* **24**, 321 [1918].

<sup>12)</sup> L. Onsager, *Physikal. Ztschr.* **27**, 388 [1926], **28**, 277 [1927].

<sup>13)</sup> P. Debye, *Physikal. Ztschr.* **13**, 27 [1912].

von der zuerst erwarteten Abkühlung (Bjerrum<sup>14</sup>). Die neuen, sehr genauen Messungen aus dem Nernstschen<sup>15</sup> Laboratorium, sowie von Lange<sup>16</sup>) und seinen Mitarbeitern zeigen deutlich mit steigender Verdünnung eine Annäherung an dieses theoretische Grenzgesetz. Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der im Nernstschen Laboratorium für große Verdünnungen gefundenen Werte.

Die angeführten theoretischen Werte sind nach folgender Formel berechnet:

$$Uc = 418 \frac{\sqrt{c}}{1 + 0.327a \sqrt{c}}$$

In dieser Formel wurde für den Ionen-Durchmesser  $a$  mit 4 (Ångström) gerechnet.  $Uc$  ist die Verdünnungswärme für ein Mol. Salz bei 18° bei Verdünnung von  $c$  bis zu 0.

Tabelle 2.

Verdünnungswärmen nach Naudé<sup>15</sup>) bei 18°. Die Werte sind in cal pro Mol. ausgedrückt.

von	0.004- <i>n</i> .	0.0133- <i>n</i> .	0.1- <i>n</i> .	0.333- <i>n</i> .
bis	0.002- <i>n</i> .	0.0067- <i>n</i> .	0.002- <i>n</i> .	0.0067- <i>n</i> .
Theorie	6.7	10.9	76	107
LiCl . . .	7.7	8.6	83	128
NaCl . .	5.0	8.1	41	10.6
KCl . . .	—	7.6	—	5.4
NaNO <sub>3</sub>	6.5	0.2	-10	-154
KNO <sub>3</sub> .	4.0	-2.5	-94	-353

Für konzentrierte wäßrige Lösungen — und dabei muß man oft schon an etwa 0.01-*n*. Lösungen denken — ist es noch nicht gelungen, einwandfreie Berechnungen von Ionen-Koeffizienten und Verdünnungswärmen durchzuführen. Erstens wissen wir nicht, mit welcher DK hier zu rechnen ist. Die experimentelle Bestimmung der DK von Salzlösungen ist wegen des Leitvermögens dieser Lösungen so schwierig, daß man sich noch nicht über die Änderung der DK des Wassers bei Salz-Zusätzen geeinigt hat<sup>17</sup>). Außerdem spielen in konzentrierteren Lösungen die Phänomene in der nahen Umgebung der Ionen eine große Rolle, und es ist deshalb notwendig, die Ionen-Radien zu berücksichtigen. Debye und Hückel haben für den Ionen-Aktivitätskoeffizienten eine Formel abgeleitet, in welche der Ionen-Radius eingeht, und die in vielen Fällen zu Radien von der erwarteten Größe führt. Aus ihrer mathematischen Ableitung folgt aber, daß die Formel für kleine Ionen nicht richtig sein kann (Bjerrum<sup>18</sup>). Hier kann man etwas weiterkommen, indem man die Ionen in unmittelbarer Nähe zueinander einer gesonderten Behandlung unterwirft<sup>18</sup>). Eine solche Trennung zwischen „assozierten“ und „freien“ Ionen ist aber nur als mathematischer Kunstgriff aufzufassen, und man darf ihr keine chemische Bedeutung beilegen.

<sup>14</sup>) N. Bjerrum, Ztschr. physikal. Chem. **119**, 145 [1926].

<sup>15</sup>) W. Nernst und W. Orthmann, Ztschr. physikal. Chem. **135**, 199 [1928]; S. M. Naudé, *ibid.* **135**, 209 [1928].

<sup>16</sup>) E. Lange und G. Meßner, Naturwiss. **15**, 521 [1927]; E. Lange und P. A. Leighton, Ztschr. Elektrochem. **34**, 566 [1928].

<sup>17</sup>) vergl. P. Walden, H. Ulich und O. Werner, Ztschr. physikal. Chem. **129**, 417 [1927]; H. Hellmann und H. Zahn, Ann. Physik [4] **86**, 687 [1928].

<sup>18</sup>) N. Bjerrum, Math.-fys. Medd. Kgl. Danske Vid. Selsk. **7**, Nr. 9 [1926].

Und selbst mit diesem Kunstgriff oder durch Anwendung mühsamer graphischer Integrationen (H. Müller<sup>19</sup>) oder Integrationen durch Reihenentwicklungen (Gronwall, La Mer und Sandved<sup>20</sup>) kommt man nicht durch. Die physikalische Grundlage aller dieser Rechnungen ist nämlich die Gültigkeit des Coulombschen Gesetzes:  $K = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{Da^2}$ , und für Ionen in unmittelbarer Nähe zueinander ist es sicher nicht erlaubt, in einer solchen Formel mit der makroskopisch bestimmten DK des Lösungsmittels zu rechnen.

Wir dürfen deshalb die bisher berechneten Ionen-Radien nicht als wahre Ionen-Radien betrachten. Hiermit stimmt es auch, daß sie stark temperatur-empfindlich sind. Daß in vielen Fällen Ionen-Radien von plausibler Größe berechnet worden sind, betrachte ich teilweise als das Resultat einer zufälligen Kompensation mehrerer störender Einwirkungen. Für die Verdünnungswärme treten schon bei ganz kleinen Konzentrationen große Abweichungen von den aufgestellten Formeln auf (vergl. Tabelle 2). Hier tritt diese Kompensation nicht ein.

Gehen wir von Wasser zu Lösungsmitteln mit kleinerer DK über, so wachsen die inter-ionischen Kräfte, und die Schwierigkeiten für eine exakte Theorie zeigen sich dementsprechend bei noch kleineren Ionen-Konzentrationen als im Wasser. Die Debye-Hückelschen Grenzgesetze haben sich aber auch hier als brauchbar erwiesen (Schreiner und Frivold<sup>21</sup>).

In Lösungsmitteln mit ganz kleiner DK beobachtet man regelmäßig einen recht anomalen Verlauf der molaren Leitfähigkeit. Fig. 1 zeigt

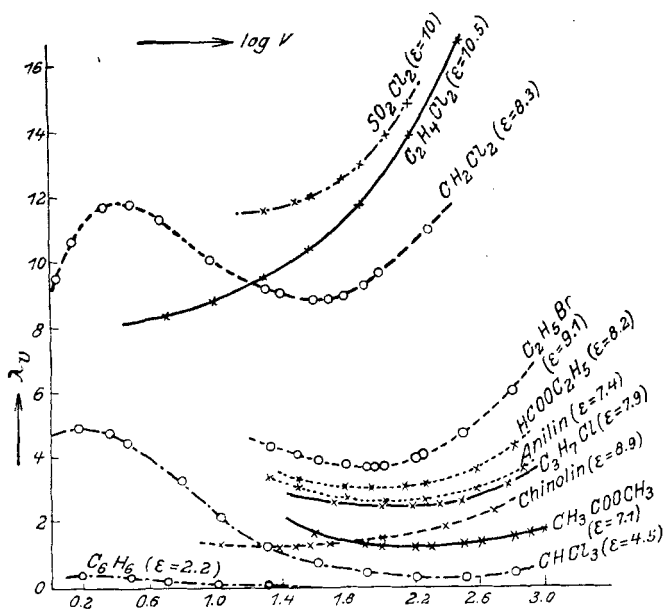


Fig. 1.

Der Gang des Molarleitvermögens  $\lambda_v$  in Abhängigkeit von der Verdünnung  $V$  und der Natur des Solvens (nach Walden).

<sup>19</sup>) H. Müller, Physikal. Ztschr. **28**, 324 [1927], **29**, 78 [1928].

<sup>20</sup>) T. H. Gronwall, V. K. La Mer, K. Sandved, Physikal. Ztschr. **29**, 358 [1928].

<sup>21</sup>) E. Schreiner und O. E. Frivold, Ztschr. physikal. Chem. **124**, 1 [1926].

nach Walden<sup>22)</sup> die molare Leitfähigkeit von Tetraamyl-ammoniumjodid in einer Reihe von Lösungsmitteln mit  $D < 10.5$ . Mit abnehmender Verdünnung sinkt die Leitfähigkeit zuerst normal, geht aber dann durch ein Minimum hindurch und fängt danach wieder an zu steigen. Je kleiner die DK ist, um so kleiner ist im allgemeinen auch die Leitfähigkeit im Minimum, und um so früher wird das Minimum erreicht. Man hat sich über dieses Minimum sehr gewundert und hat es als ein Argument für die Unrichtigkeit der neueren Anschauungen betrachtet (Kraus<sup>23)</sup>). Aber sicher mit Unrecht. Die Existenz dieses Minimums hätte man eigentlich nach den neueren Anschauungen voraussehen können. In der Nähe des Minimums haben wir es mit einer vorzugsweise binären, salzdampf-ähnlichen Ionen-Assoziation zu tun und mit einem damit verbundenen kleinen Leitvermögen. Mit abnehmender Konzentration werden die Ionen weniger assoziiert und leiten deshalb besser. Aber auch mit steigender Konzentration wird die Leitfähigkeit dadurch besser, daß die Ionen-Assoziation allseitiger wird. Es bilden sich immer größere Ionen-Aggregate, und wir nähern uns dem Zustand des geschmolzenen Tetraamyl-ammoniumjodids, der durch die für Ionen-Schmelzen charakteristische große Leitfähigkeit ausgezeichnet ist (vergl. <sup>18)</sup>).

Es ist leider noch nicht möglich gewesen, die mathematischen Schwierigkeiten bei der Ausformung einer quantitativen Theorie dieser Phänomene zu überwinden. Auch eine quantitative Berechnung des Einflusses der inter-ionischen Kräfte auf das Verhalten großer Kolloid-Ionen mit vielen Ladungen ist noch nicht gelungen. Qualitativ aber können wir die Gesetze der Ionen-Adsorption an großen Kolloid-Ionen und der koagulations-hindernden Wirkung ihrer Ladungen aus der Auffassung dieser Phänomene als Folgen der inter-ionischen Kräfte ableiten.

#### IV.

Eine der wichtigsten Aufgaben für die neuen Anschauungen ist es, die Löslichkeitsverhältnisse der Elektrolyte zu erklären. Die Löslichkeit hängt mit der Lösungswärme nahe zusammen, und nach Fajans<sup>24)</sup> kann man die Lösungswärme in Wasser als Differenz der Hydratationswärmen der Ionen und der Gitter-Energie des festen Salzes auffassen. Die Gitter-Energie ist die zur Auflösung des Ionen-Gitters in seine einzelnen Ionen notwendige Arbeit, und die Hydratationswärme — oder wie ich vorziehe zu sagen — die Lösungswärme der Ionen ist die bei der Überführung der getrennten Ionen in Wasser entwickelte Wärme.

Dieser Fajanssche Gedanke läßt sich weiter entwickeln, indem man ihn mit einigen, von Born<sup>25)</sup> aufgestellten Formeln kombiniert.

Führt man eine Kugel mit dem Radius  $r$  und der Ladung  $ze$  aus dem Vakuum in ein Dielektrikum über, so gewinnt man eine Arbeit, indem die Kugel vom Dielektrikum angezogen wird. Diese Arbeit ist gleich:

$$\frac{(ze)^2}{2r} \left( 1 - \frac{1}{D} \right)$$

<sup>22)</sup> P. Walden, Elektrochemie nicht-wäßriger Lösungen. Leipzig bei Barth 1924, S. 225.

<sup>23)</sup> C. A. Kraus, The properties of electrically conducting systems, New York bei the Chem. Cat. Co. 1922, S. 96—97.

<sup>24)</sup> K. Fajans, Naturwiss. **9**, 1 [1921]. <sup>25)</sup> M. Born, Ztschr. Physik **1**, 45 [1920].

Born identifiziert nun diese Arbeit mit den experimentell bestimmten Lösungswärmen der Ionen und berechnet daraus die Ionen-Radien. Tabelle 3 gibt für 11 Ionen die experimentell bestimmten Lösungswärmen ( $W$ ) in Wasser (Fajanssche Werte, neu berechnet von Born) und die aus ihnen berechneten Ionen-Radien ( $r$  berechnet in Ångström). Darunter stehen die von V. M. Goldschmidt<sup>8</sup>) aus Krystallmessungen bestimmten Radien ( $r$  beobachtet). Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Radien ist zwar nicht absolut (die berechneten sind durchschnittlich etwa 0.6 Å zu groß), sie ist aber doch so gut, daß es berechtigt

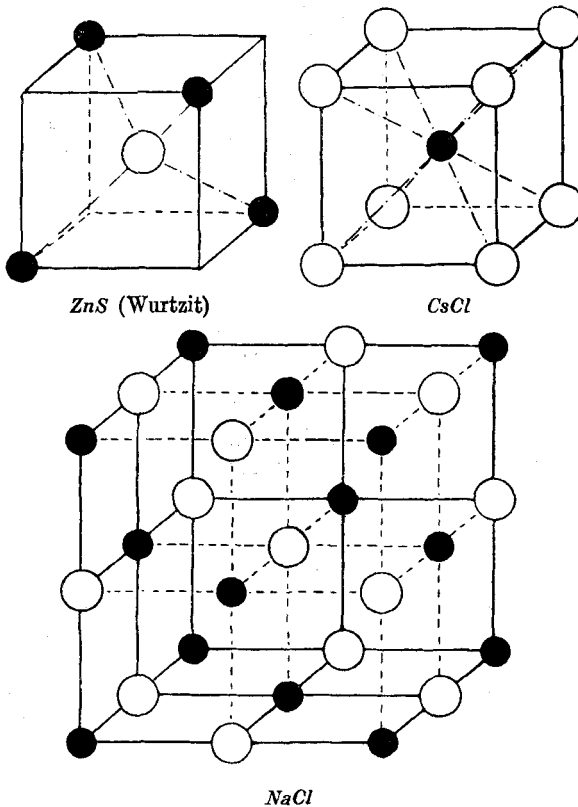


Fig. 2. Krystallgitter von CsCl, NaCl und ZnS (Wurtzit).

ist, die großen Lösungswärmen der Ionen in Wasser in der Hauptsache als eine Wirkung ihrer elektrischen Ladung aufzufassen.

Tabelle 3.

	H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Tl <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	J <sup>-</sup>
W (kcal)...	262	110	103	82	73	74	82	344	77	68	57
r ber. ....	0.625	1.49	1.59	2.00	2.24	2.22	2.00	1.91	2.13	2.41	2.88
r beob.....	0	0.78	0.98	1.33	1.49	1.65	1.49	1.06	1.81	1.96	2.20

Für einen Elektrolyten, der aus zwei  $z$ -valenten Ionen mit den Radien  $r_1$  und  $r_2$  besteht, bedingen die Ionen-Ladungen eine Lösungsarbeit von der Größe:

$$\left( \frac{(z\epsilon)^2}{2r_1} + \frac{(z\epsilon)^2}{2r_2} \right) \left( 1 - \frac{1}{D} \right) K_1$$



Den approximativen Charakter der Bornschen Formel haben wir berücksichtigt, indem wir einen Koeffizienten  $K_1$  zugefügt haben. Nach den Daten der Tabelle 3 liegt dieser Koeffizient für die meisten Ionen in Wasser zwischen 0.75 und 0.5.

Die Gitter-Energie des Salzes ist:

$$\frac{2(z\varepsilon)^2}{r_1 + r_2} K_2$$

Hier ist  $K_2$  ein Koeffizient, etwas kleiner als 1, der von der Gitterart abhängt.

Typische binäre Elektrolyte können in drei verschiedenen Gittern kristallisieren, als Caesiumchlorid, als Natriumchlorid und als Zinksulfid (Wurtzit). Der Bau dieser drei Gitter geht aus Fig. 2 hervor. Der Koeffizient  $K_2$  ist nach Born für das CsCl-Gitter 0.783, für das NaCl-Gitter 0.777 und für das Wurtzit-Gitter 0.72.

Die von den Ionen-Ladungen herrührende Lösungsarbeit oder, wie man auch sagen kann, die von den Ionen-Ladungen herrührende Lösungs-Affinität, ergibt sich hiernach zu:

$$\left( \frac{(z\varepsilon)^2}{2r_1} + \frac{(z\varepsilon)^2}{2r_2} \right) \left( 1 - \frac{1}{D} \right) K_1 - \frac{2(z\varepsilon)^2}{r_1 + r_2} K_2$$

Für Wasser ist  $1 - \frac{1}{D}$  nahezu gleich 1. Die Formel ergibt deshalb die Lösungsarbeit als eine kleine Differenz zwischen zwei großen, nicht genau bekannten Größen. Es ist deshalb nicht leicht, aus ihr genaue Werte für die elektrische Lösungs-Affinität zu erhalten, um daraus die Löslichkeit schätzen zu können.

Die Formel ist jedoch nichtsdestoweniger höchst wertvoll. Die Tatsache, daß die beiden Glieder der Formel für wäßrige Lösungen annähernd gleich groß sind, erklärt die alte Beobachtung, daß Wasser ein gutes Lösungsmittel für die meisten Salze ist. Bei Lösungsmitteln, deren DK kleiner als die des Wassers ist, wird die Lösungsarbeit der Ionen kleiner als in Wasser. Deshalb werden diese Lösungsmittel mit abnehmender DK immer weniger salzlösend.

Beschränkt man sich darauf, relative Löslichkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln (Verteilungs-Koeffizienten) zu berechnen, so fällt die Gitter-Energie aus, und man hat nur die Änderungen der Lösungsarbeit der Ionen zu berücksichtigen. Nimmt man an, daß die Ionen-Ladungen für die Löslichkeiten allein maßgebend sind, so kommt man zu folgender Formel<sup>26)</sup>:

$$p = \log \frac{C_{H_2O}}{C_A} = \frac{z^2 \cdot 1.5}{r} \frac{D_{H_2O} - D_A}{D_A}$$

(p Verteilungs-Exponent,  $C_{H_2O}$  und  $C_A$  Löslichkeiten in  $H_2O$  und in A, z und r Valenz und Radius (Mittelwert in Ångström) der Ionen,  $D_{H_2O}$  und  $D_A$  DK von Wasser und von A).

Für Kaliumchlorid in Alkohol ( $z = 1$ ,  $r = 1.55 \text{ \AA}$ ,  $D = 26$ ) berechnet sich  $p = 2.0$ . Experimentell wird 3.3 gefunden. Wenn man bedenkt, daß wir bei der Ableitung der Formel von  $K_1$  und ihren Variationen abgesehen haben, kann man kaum eine bessere Übereinstimmung erwarten. Nach der Formel soll die Löslichkeit von Salzen mit höherwertigen Ionen besonders

<sup>26)</sup> N. Bjerrum und E. Larsson, Ztschr. physikal. Chem. **127**, 358 [1927].

stark abnehmen, wenn man vom Wasser zum Alkohol übergeht. Das ist bekanntlich auch der Fall. Man denke nur an die Schwerlöslichkeit der Sulfate und der meisten anderen Salze mit mehrwertigen Ionen in Alkohol. Wir haben zurzeit Untersuchungen im Gange, um die obige Formel einer ausgedehnteren Prüfung zu unterwerfen. Bei diesen Untersuchungen berücksichtigen wir die Anwesenheit anderer Molekularkräfte als die von den elektrischen Ladungen herrührenden in folgender Weise: Wir fügen zur obigen Formel für den Verteilungs-Exponenten  $p$  ein Glied

$$\log \frac{C_{H_2O}'}{C_A'}$$

in welcher  $C_{H_2O}'$  und  $C_A'$  die Löslichkeiten eines den Ionen ähnlich gebauten, aber nur ungeladenen Stoffes in Wasser und in A bedeuten. Für die edelgasähnlichen Alkalimetall- und Halogen-Ionen können wir mit den Löslichkeiten der Edelgase rechnen, für ein quaternäres Ammonium-Ion  $NR_4^+$  mit den Löslichkeiten von  $CR_4$  ( $SiR_4$  oder  $SnR_4$ ), für große organische Anionen  $R.COO^-$  mit den Löslichkeiten der undissoziierten Säuren  $R.COOH$  usw.

In bezug auf die Unterschiede zwischen den Löslichkeiten verschiedener Salze sind bisher nur wenige allgemeine Gesetzmäßigkeiten entdeckt worden. Ephraim<sup>27)</sup> und Fajans<sup>24)</sup> haben jedoch beide bemerkt, daß Salze mit annähernd gleich großen Ionen relativ schwer löslich sind. Ephraim kam zu diesem Resultat bei eingehenden Studien über Complexsalze und Fajans durch Betrachtungen über die Löslichkeit der Alkalihalogenide. In Tabelle 4 sind die Löslichkeiten der Alkalihalogenide zusammengestellt. Betrachten wir die Löslichkeiten der K- und der Rb-Salze, so zeigen sich Minima bei KCl und bei RbBr, entsprechend der ähnlichen Größe von  $K^+$  und  $Cl^-$  und von  $Rb^+$  und  $Br^-$ . Von den Lithium- und den Natriumsalzen sind die Fluoride und von den Caesiumsalzen die Jodide die schwerst löslichen, alles in Übereinstimmung mit der Regel von Ephraim-Fajans.

Tabelle 4.

Löslichkeit der Alkalihalogenide.

Mol. pro 1000 g  $H_2O$  bei 18°. Ist das feste Salz wasser-haltig, so ist in Parenthese sein Wasser-Gehalt angegeben.

	Li	Na	K	Rb	Cs
F. ....	0.11	1.06	15.9 (2 aq)	12.7 (?)	24.2 (1.5 aq)
Cl ....	18.5 (1 aq)	6.14	4.6	7.34	10.9
Br ...	19.7 (2 aq)	8.6 (2 aq)	5.6	6.4	5.8
J ....	12.1 (3 aq)	11.9 (2 aq)	8.35	7.2	2.9

Diese Regel von Ephraim-Fajans kann aus unserer allgemeinen Formel für die elektrische Lösungs-Affinität abgeleitet werden: Hält man  $r_1 + r_2$  konstant, so hat nämlich die Lösungs-Arbeit der Ionen ein Minimum und die Gitter-Energie ein Maximum für  $r_1 = r_2$ . Folglich muß auch die Löslichkeit hier ein Minimum besitzen.

Daß die Lösungs-Arbeit der Ionen bei  $r_1 = r_2$  ein Minimum aufweist, folgt mathematisch daraus, daß sie von der Form  $(1/r_1 + 1/r_2)$  ist. Daß die Gitter-Energie für  $r_1 = r_2$  einen Höchstwert besitzt, folgt daraus, daß dann das CsCl-Gitter mit der größten Gitter-Energie ( $K_2 = 0.783$ ) bevorzugt ist. Entfernt sich  $r_1/r_2$  von 1, so tritt zuerst das NaCl-Gitter ( $K_2 = 0.777$ )

<sup>27)</sup> F. Ephraim, B. 53, 548 [1920] (mit F. Moser), B. 54, 379, 965 [1921].

und später das Wurtzit-Gitter ( $K_2 = 0.72$ ) auf. Für  $r_1 + r_2$  konstant wird deshalb die Gitter-Energie immer kleiner, je mehr  $r_1/r_2$  sich von 1 entfernt. Der Zusammenhang zwischen Gitter-Art und Radien-Quotient ist namentlich von V. M. Goldschmidt<sup>8)</sup> nachgewiesen worden.

Man darf, glaube ich, behaupten, daß alle allgemeineren Regeln über die Löslichkeit der starken Elektrolyte zwanglos aus ihrem Aufbau aus Ionen abgeleitet werden können. Ehe man indessen so weit kommt, daß man die Löslichkeiten der einzelnen Salze direkt berechnen kann, ist noch viel zu tun. Erstens muß man die mehr oder weniger hypothetische Löslichkeit der ungeladenen Ionen berücksichtigen können, zweitens muß man die Polarisierbarkeit der Ionen im Gitter in Rechnung stellen können, und drittens muß man sich eine genauere Kenntnis des Koeffizienten  $K_1$  in der Formel für die elektrische Lösungs-Arbeit der Ionen verschafft haben.

## V.

Neben den starken Elektrolyten, deren Eigenschaften auf vollständige Dissoziation hinweisen, gibt es eine große Menge schwacher Elektrolyte, bei welchen man eine unvollständige Ionisation anzunehmen hat. Um ihre Eigenschaften zu beschreiben, benutzen wir gleichzeitig chemische Dissoziationsgrade und physikalische Koeffizienten, die die Wirkungen der Ionen-Ladungen ausdrücken.

Wir setzen also z. B. für die Leitfähigkeit:

$$\frac{\mu}{\mu_\infty} = \alpha f \mu,$$

wo  $\alpha$  der Dissoziationsgrad und  $f \mu$  ein Koeffizient der inter-ionischen Kräfte ist, oder für die aktive Masse (die Aktivität):

$$\frac{A}{c} = \alpha f_A,$$

wo  $A$  die aktive Masse des Ions,  $c$  die Elektrolyt-Konzentration,  $\alpha$  der Dissoziationsgrad und  $f_A$  ein Koeffizient der inter-ionischen Kräfte ist.

Diese Behandlungsweise ist in meinem Laboratorium mit gutem Erfolg seit 1916<sup>11)</sup> angewandt worden.

Bei den schwachen Elektrolyten benutzen wir also gleichzeitig ein physikalisches und ein chemisches Verfahren. Eine ganz scharfe Grenze zwischen den Anwendungsgebieten dieser beiden Verfahren ist schwierig zu ziehen. Solange das physikalische Verfahren wenig entwickelt ist, müssen wir uns mit dem mehr summarischen chemischen begnügen, selbst wo es wahrscheinlich ist, daß das physikalische Verfahren später durchgeführt werden kann. Ein solcher Fall lag vor, als ich selbst vor einigen Jahren<sup>18)</sup> meine Zuflucht zur Einführung eines Assoziationsgrades bei Nitraten und anderen Salzen nahm. Ein ähnlicher Fall liegt vielleicht auch vor, wenn Nernst in einer neuen Arbeit über die Verdünnungswärme von Salzlösungen bei den Alkalichloriden und -nitraten mit der Existenz von undissoziierten Molekülen rechnet<sup>28)</sup>.

Bei der Deutung der Refraktion und der Lichtabsorption konzentrierter Ionen-Lösungen sind auch Fajans<sup>29)</sup> und v. Halban<sup>30)</sup> auf Schwierigkeiten

<sup>28)</sup> W. Nernst, Ztschr. physikal. Chem. **135**, 237 [1928].

<sup>29)</sup> K. Fajans, Ztschr. Elektrochem. **34**, 502 [1928], Ztschr. physikal. Chem. **137**, 361 [1928].

<sup>30)</sup> H. v. Halban, Ztschr. Elektrochem. **34**, 489, 520 [1928]; Ztschr. physikal. Chem. **132**, 401, 433 [1918] (mit J. Eisenbrand).

hinsichtlich der Trennung von Physik und Chemie gestoßen. Aus ihren Untersuchungen geht hervor, daß man in konzentrierten Lösungen mit recht großen Einflüssen der inter-ionischen Kräfte auf Refraktion und Lichtabsorption der Ionen zu rechnen hat, und es ist nicht gelungen, zwischen diesen Einflüssen und der Wirkung einer eventuellen unvollständigen Ionisation mit Sicherheit zu unterscheiden.

Wenn man indessen mit Kossel<sup>31)</sup> auch das Sulfat-Ion als ein physikalisches Aggregat von 4 negativen Sauerstoff-Ionen und 1 positiven Schwefel-Ion auffaßt, so geht man doch sicher zu weit. Im Sulfat-Ion sind die Eigenschaften der Sauerstoff- und der Schwefel-Ionen fast vollständig verschwunden. Nicht nur das Verhalten gegen Licht, also die Bindung der äußeren Elektronen, sondern auch das Verhalten gegen Röntgen-Strahlen, also die Bindung der inneren Elektronen, zeigen, daß das Schwefel im Sulfat-Ion sich nicht wie ein selbständiges positives Schwefel-Ion verhält. Die K- und L-Niveaux im Schwefel des Sulfat-Ions sind recht sulfid-ähnlich und besitzen gar nicht die Werte, die für ein selbständiges positives Schwefel-Ion zu erwarten wären. Elektronen von den Sauerstoff-Ionen müssen im Sulfat-Ion fast ebenso nahe an dem positiven Schwefel-Rumpf herangedrungen sein, wie die 8 äußeren Elektronen im Sulfid-Ion<sup>32)</sup>.

Es ist verständlich, wenn der heutige Siegeszug der Physiker durch Gebiete, die früher den Chemikern gehörten, den Gedanken hervorruft, daß die Anwendung chemischer Verfahren nur ein Zeichen physikalischer

Tabelle 5.

Äquivalentvermögen der Chloride der Hauptgruppen-Elemente beim Schmelzpunkt (nach W. Biltz und W. Klemm<sup>33)</sup>).

HCl ~10 <sup>-8</sup>					
LiCl 166	BeCl <sub>2</sub> 0.086	BCl <sub>3</sub> 0	CCl <sub>4</sub> 0		
NaCl 133.5	MgCl <sub>2</sub> 28.8	AlCl <sub>3</sub> 15 · 10 <sup>-6</sup>	SiCl <sub>4</sub> 0	PCl <sub>5</sub> 0	
KCl 103.5	CaCl <sub>2</sub> 57.9	ScCl <sub>3</sub> 15	TiCl <sub>4</sub> 0	VCl <sub>4</sub> 0	
RbCl 78.2	SrCl <sub>2</sub> 55.7	YCl <sub>3</sub> 9.5	ZrCl <sub>4</sub>	NbCl <sub>5</sub> x = 2 · 10 <sup>-7</sup>	MoCl <sub>5</sub> x = 1.8 · 10 <sup>-6</sup>
CsCl 66.7	BaCl <sub>2</sub> 64.6	LaCl <sub>3</sub> 29.0	HfCl <sub>4</sub>	TaCl <sub>5</sub> x = 3 · 10 <sup>-7</sup>	WCl <sub>6</sub> x = 2 · 10 <sup>-6</sup>
			ThCl <sub>4</sub> 16		UCl <sub>4</sub> x = 0.34

<sup>31)</sup> W. Kossel, Ann. Physik **49**, 229 [1916].

<sup>32)</sup> B. B. Ray, Phil. Mag. [6] **50**, 505 [1925]; vergl. auch G. Wentzel, Naturwiss. **10**, 464 [1922] und S. Aoyama, K. Kimura und Y. Nishina, Ztschr. Physik **44**, 810 [1927].

<sup>33)</sup> W. Biltz und W. Klemm, Ztschr. anorgan. Chem. **152**, 268 [1926].

Unvollkommenheit sei. Je tüchtiger die Physiker, um so weiter wird die Grenze der Physik vorgeschoben, um so weniger bleibt für die Chemiker zurück. Ich glaube jedoch, daß alles nicht so fließend ist. Der Gegensatz zwischen den starren oder wenig deformierbaren Ionen der starken Elektrolyte und den Ionen-Rudimenten in komplexen Ionen wie das Sulfat-Ion ist so groß, daß man behaupten kann, daß eine natürliche Trennung vorliegt, und der Übergang von der einen Klasse zu der anderen scheint recht scharf zu sein.

Für Salzdämpfe haben Franck und seine Mitarbeiter<sup>34)</sup> aus den Absorptionsspektren scharf zwischen den aus Ionen aufgebauten Alkalihalogenid-Dämpfen und den nicht aus Ionen aufgebauten Silberhalogenid-Dämpfen unterscheiden können.

In Tabelle 5 sind nach Biltz und Klemm<sup>35)</sup> die molaren Leitfähigkeiten der geschmolzenen Chloride der Elemente der Hauptgruppen zusammengestellt.

Betrachtet man diese Zusammenstellung, so sieht man leicht, wie Biltz selbst hervorhebt, daß die Chloride sich in zwei große Klassen teilen: die gut leitenden Ionen-Schmelzen und die schlecht leitenden Molekül-Schmelzen.

Auch bei den Krystall-Gittern ist man selten in Zweifel darüber, ob ein Ionen-Gitter oder ein Atom- oder Molekül-Gitter vorliegt, und ebenso können die Chemiker in den meisten Fällen mit großer Sicherheit zwischen ionisierten Doppelsalzen, wie die Alaune, und komplexen Verbindungen, wie die Eisencyanide, unterscheiden.

Selbst in Lösung, wo die Trennung vielleicht am schwierigsten ist, handelt es sich bei der Bestimmung der Menge des ionisierten Teiles selten um eine Unsicherheit von mehr als wenigen Prozenten.

Deshalb soll jedoch nicht gesagt werden, daß es unmöglich ist, die Bildung einer chemischen Verbindung zwischen Ionen physikalisch-kontinuierlich zu beschreiben. Wir können ja auch Wasser kontinuierlich in Dampf umwandeln, ohne deshalb die scharfe Trennung zwischen Flüssigkeit und Dampf unter gewöhnlichen Umständen aufzugeben. In ähnlicher Weise wird man sicher dauernd physikalische Gemische von Ionen und chemische Verbindungen von Ionen trennen können.

---

### 171. Kurt H. Meyer, Heinrich Hopff und H. Mark: Ein Beitrag zur Konstitution der Stärke.

(Eingegangen am 13. März 1929.)

Vor kurzem haben Irvine und Mac Donald<sup>1)</sup> gezeigt, daß Stärke sich zu einer Trimethyl-stärke methylieren läßt, die bei der Hydrolyse in guter Ausbeute 2.3.6-Trimethyl-glucose ergibt. Dieser Befund ist kürzlich von Haworth, Hirst und Webb<sup>2)</sup> bestätigt worden. Dadurch ist gezeigt, daß in der Stärke dieselben Hydroxylgruppen frei sind wie in der Cellulose,

<sup>34)</sup> J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson, Ztschr. Physik **43**, 155 [1927]; J. Franck und H. Kuhn, Ztschr. Physik **43**, 164 [1927], **44**, 607 [1927].

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London **128**, 1502 [1926].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **130**, 2681 [1928].