

IONENASSOZIATION IN MISCHLÖSUNGSMITTELN. BESTIMMUNG DER ASSOZIATIONSKONSTANTEN DES LITHIUMCHLORIDS IN ACETON MIT KLEINEN WASSERMENGEN

O. FISCHER, M. VRBOVÁ und Z. ZUBALÍK

*Institut für theoretische und physikalische Chemie,
J. E. Purkyně-Universität, 611 37 Brno*

Eingegangen am 16. Oktober 1974

Es wurden die Grenzleitfähigkeiten, Assoziationskonstanten und Entfernungen zwischen den Ionenmittelpunkten des Lithiumchloridassoziates in Aceton-Wassergemischen bestimmt. Der Wassergehalt änderte sich von 0,08 bis 6,54 Gew. %. Zur Auswertung der Grenzleitfähigkeit und der Assoziationskonstanten K_A diente das modifizierte Ostwaldsche Verdünnungsgesetz. Die Grenzleitfähigkeit sinkt mit steigendem Wassergehalt in den angeführten Grenzen vom Wert $224 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ auf $122 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Die Assoziationskonstante sinkt gleichfalls vom Wert $2,2 \cdot 10^5$ auf $5,4 \cdot 10^2 \text{ l mol}^{-1}$. Die unter Voraussetzung der Gültigkeit der Fuosschen Assoziationstheorie berechnete Entfernung zwischen den Ionenmittelpunkten steigt dagegen mit steigender Wassermenge im Gemisch von 2,3 Å auf 3,8 Å. Die Nichtlinearität der Abhängigkeit des $\log K_A$ von $1/\epsilon$ wird mittels nichtelektrostatischer Beiträge zur Bindung zwischen den Lithiumchloridionen in Aceton mit kleinem Wassergehalt erklärt.

Das häufig als Grudelektrolyt für elektrochemische Messungen verwendete Lithiumchlorid ändert seine Eigenschaften beim Übergang vom wäßrigen in das acetonische Medium erheblich. In verdünnter wäßriger Lösung befindet es sich im Zustand freier hydratisierter Ionen, in Aceton erfolgt starke Assoziation. Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der durch Wasserzugabe zum Aceton verursachten Änderung in der Assoziation. Es wurde die Leitfähigkeitsmethode herangezogen, die zur Untersuchung der Assoziation symmetrischer Elektrolyte am geeignetsten und erprobtesten ist.

In der Jetztzeit existieren einige Beziehungen¹⁻⁶, durch die die Abhängigkeit der Moleitfähigkeit von der Konzentration zum Ausdruck gebracht wird. Unter Voraussetzung einer verhältnismäßig starken Assoziation machen sich die Unterschiede zwischen ihnen nicht geltend und es wird die Verwendung der einfachsten, u. zw. der Onsagerschen Gleichung ermöglicht, die im Fall eines dissoziierenden Elektrolyten die Form

$$A = \alpha(A_0 - S \sqrt{zc}), \quad S = 159,350 A_0 + 4,7779 \quad (1), (2)$$

aufweist, wo α die Dissoziationsstufe und S den für 25°C nach erfolgter zahlenmäßiger Angabe der Universalkonstanten angeführten sog. Onsagerschen Richtungskoeffizienten bedeutet.

Zur Berechnung der Dissoziationsstufe α diente die Fuoss-Kraussche Methode^{7,8}. Es wurde eine neue, die Berechnung von α ermöglichende Veränderliche Z eingeführt,

$$Z = (S/\Lambda_0^{3/2}) \sqrt{(cA)}, \quad \alpha = A/(\Lambda_0 F(Z)) \quad (3), (4)$$

wo $F(Z)$ aus der Beziehung

$$F(Z) = 4/3 \cos^2 \left\{ (1/3) \arccos [(-3^{3/2}/2) Z] \right\} \quad (5)$$

berechnet wurde.

Durch Verbinden der Gleichung (4) mit der Beziehung für die Assoziationskonstante

$$K_A = (1 - \alpha)/(\alpha^2 c f_{\pm}^2) \quad (6)$$

erhält man das modifizierte Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, das in linearisierter Form

$$F(Z)/A = 1/\Lambda_0 + (cA f_{\pm}^2 K_A)/(\Lambda_0^2 F(Z)) \quad (7)$$

zur Anwendung gelangte. Dabei wurde der mittlere Aktivitätskoeffizient durch Berechnung aus der Debye-Hückelschen Beziehung

$$-\log f_{\pm}^2 = 708,85 \sqrt{(c\alpha)/e^{2/3}} \quad (8)$$

gewonnen. Die Grenzmolleitfähigkeit Λ_0 und Assoziationskonstante K_A wurden mittels der Methode der kleinsten Quadrate aus der Gleichung (7) berechnet. Die ersten Berechnungen wurden mit dem durch graphische Extrapolation der Abhängigkeit A von \sqrt{c} gewonnenen Schätzwert Λ'_0 durchgeführt. Die Berechnung von Λ_0 und K_A wurde so oft wiederholt, bis der Unterschied zwischen dem eingesetzten Λ'_0 Wert und dem durch Berechnung gewonnenen kleiner als $10^{-4} \Lambda'_0$ war. Aus dem bekannten K_A -Wert wurde die Zwischenkernentfernung im Assoziat aus der Gleichung⁹

$$a = \frac{e^2}{\epsilon kT} \cdot \frac{1}{\ln K_A} \quad (9)$$

berechnet. Diese Beziehung gilt unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß die entgegengeladenen Ionen entweder im Kontakt oder in so großer Entfernung sind, daß die elektrostatische Kräfte vernachlässigbar sind.

Der Unterschied zwischen dem Experimentalwert der Molleitfähigkeit und dem rückberechneten überstieg nicht 0,1%. Die berechneten Λ_0 - und K_A -Werte sind vom Wert der im ersten Berechnungsschritt genommenen Grenzmolleitfähigkeit Λ_0 unabhängig.

Die Berechnungen wurden mit Hilfe des automatischen Rechners „Minsk 22“ durchgeführt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparatur

Zur Leitfähigkeitsmessung (Abb. 1) diente die bei einer Frequenz von 1592 Hz arbeitende Auto-balance-Brücke der Firma Wayne Kerr B 641 (England), die die gemessene Impedanz in die Widerstands- und Kapazitätskomponente zerlegt. Die Präzision der gemessenen Werte beträgt 0,1%. Als Leitfähigkeitsgefäß diente ein zweckmäßig abgeänderter 1000 ml Erlenmeyer - Kolben

mit angeschmolzenem Seitenarm, in den Elektroden (4) eingeschoben waren. Als Elektroden dienten leichte plattinierte, 6 mm voneinander entfernte Platinscheiben mit einem Durchmesser von 8 mm, deren Ränder in Glas eingeschmolzen waren. Die Zuleitungen zu den Elektroden waren mittels gegenseitig verbundener Kupferröhren maskiert, damit sie mit der Erdung der Zuleitungen zur Brücke eine geschlossene Erdungsschleife bildeten. Das Mischlösungsmittel wurde in einem 2000 ml-Mischgefäß (9), in das zwei Büretten (10) mündeten, hergestellt. In die eine wurde nach Rektifizierung in zwei Kolonnen (12) mittels Stickstoffs Aceton aus dem Behälter (11) gepreßt. Mit Hilfe der zweiten Bürette wurde nach dreimaliger Destillation (dritte im Quarzapparat) und nach Durchgang durch einen Ionenaustauscher (16) das Wasser eingemessen. In das Leitfähigkeitsgefäß mündeten zwei Pipetten. Die größere (5) mit einem Inhalt von 572,4 ml diente zum Messen des Mischlösungsmittels. Ihr Volumen wurde durch Eichen mit destilliertem Wasser ermittelt. Zur Dosierung der konzentrierten Elektrolytvorratslösung in demselben Lösungsmittel diente eine kleinere, mit einem Behälter versehene Pipette (6), deren Inhalt mit Quecksilber geeicht wurde und 9,69 ml betrug. Die konzentrierte Vorratslösung wurde in einem Meßkolben (7) unter Verwendung eines Elektromagnetmischers (8) hergestellt. In das Leitfähigkeitsgefäß wurde zuerst aus einer großen Pipette das Mischlösungsmittel eingemessen, worauf mit Hilfe einer kleinen Pipette 20 bis 25 Teilmengen der konzentrierten Lösung sukzessive zugegeben wurden. Zwecks Beschleunigung der Homogenisierung nach der Elektrolytenzugabe und der Temperatureinstellung wurde die Lösung im Leitfähigkeitsgefäß vor der Messung mit Hilfe eines Glühröres gemischt. Zum Auffangen der beim Füllen der Pipettenkapillarenden und während der Messungen fallenden Tropfen diente ein Glastiegel. Er wurde an das Glasröhrchen (19) geschmolzen, das durch Drehen außerhalb des Pipettenbereichs gelangte. Das Leitfähigkeitsgefäß wurde in ein Wasserbad (17) und darüberhinaus zusammen mit dem Wasserbad in einen Luftthermostaten (18) getaucht. Das Wasser im Wasserbad wurde mit dem Ultrathermo-

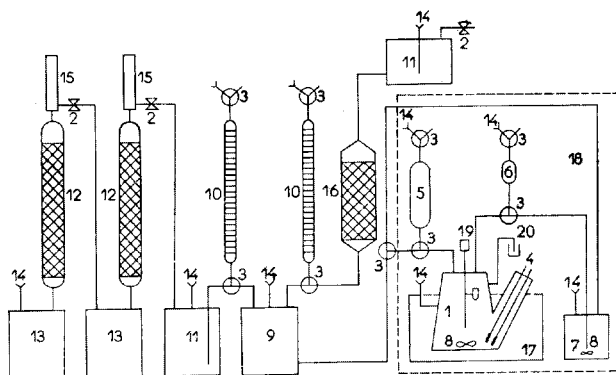


ABB. 1

Schema der Apparatur für die Leitfähigkeitsmessungen

1 Leitfähigkeitsgefäß mit Seitenarm, 2 Überströmungshähne, 3 Dreiweghähne, 4 Leitfähigkeits-elektroden, 5 Pipetten für das Lösungsmittel, 6 Pipette für die konzentrierte Lösung, 7 Meßglas für die Lösungsherstellung, 8 Mischapparate, 9 Mischer für die Lösungsmittelherstellung, 10 Büretten zur Abmessung des Wassers und Acetons, 11 Behälter für Aceton und Wasser, 12 Rektifizierungskolonne, 13 Kochkolben mit Molekülnetz, 14 Zuleitung des trockenen Stickstoffs, 15 Rückflußkühler, 16 Kolonne mit Ionenaustauscher, 17 Wasserthermostat, 18 Luftthermostat, 19 Thermistorenfühler mit angeschmolzenem Tropfenfänger, 20 Ölabschluß.

staten der Firma Medingen, Dresden temperiert. Das Kühlen dieses Thermostaten wurde gleichfalls temperiert, u. zw. auf 22°C mit Hilfe eines weiteren Thermostaten U 3 (Medingen, DDR). Die Temperatur im Leitfähigkeitsgefäß wurde mit Hilfe des Thermistors der Firma Fenwal Electronic Inc (USA), Typ GA 45 PZ kontrolliert. Beim Thermistor handelte es sich um einen Bestandteil der Brückenverbindung, als Gleichgewichtsindikator an der Brücke diente der Schreiber EZ 2 (Laboratorní přístroje, ČSSR). Zur Thermistoreichung wurde das Beckmannsche Thermometer, dessen Eichung durch das Amt für Normalisierung und Messung in Brno durchgeführt wurde, herangezogen. Die Temperatur der gemessenen Lösung wurde auf einen Wert von 25,00°C gehalten, die Temperaturabweichungen überstiegen nicht 0,002°C.

Chemikalien

Das destillierte Wasser wurde noch dreimal überdestilliert, zuletzt in einer Quarzapparatur. Die Ionenreste wurden mit Hilfe des Ionenaustauschers „DEMIX“ (Forschungsinstitut für Lacke und Harze, Pardubice) beseitigt. Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers betrug durchschnittlich $0,25 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Aceton wurde nach¹⁰ hergestellt. Das analysenreine Aceton wurde vier Tage mit bei der Temperatur von 500°C geglühtem Calciumchlorid geschüttelt, worauf es über dem Molekülsieb „Nalsit 4 A“ getrocknet und zweimal rektifiziert wurde. Sämtliche Operationen wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die spezifische Acetonleitfähigkeit betrug $3,77 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$. Dieser Wert zeigt sich im Intervall der für Aceton in der Literatur angegebenen Werte der spezifischen Leitfähigkeit¹¹. Mit Rücksicht darauf, daß diese Werte in Grenzen von mehr als zwei Größenordnungen ($5 \cdot 10^{-10}$ bis $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) schwanken, kann vorausgesetzt werden, daß das sog. reine Aceton eine veränderliche Wassermenge in Spuren-mengen enthielt.

Der Wassergehalt wurde von uns unter Verwendung der bekannten Beziehung¹² zwischen der Dichte und dem Wassergehalt, die bis 5 Gew.% Wasser Geltung hat, mit einem unter 0,1% liegenden Fehler pyknometrisch bestimmt:

$$\delta_4^{25} = 0,78345 + 0,003067 x, \quad (10)$$

wo x die Gewichtsprozent Wasser bedeutet. Die Dichte des Aceton-Wassergemisches wurde mittels eines speziellen, für die Messung flüchtiger Substanzen verwendeten Pyknometers bestimmt. Aus dem Kölbchen ragten oben und unten aus geeichten Mikropipetten hergestellte Arme hervor, wodurch ein präzises Ablesen des Flüssigkeitsvolumens im Pyknometer ermöglicht wurde. Die Eichung des Pyknometers wurde mit Quecksilber durchgeführt, sein Volumen bis zur Gradeinteilung der Mikropipette betrug 37,355 ml. Das Flüssigkeitsvolumen wurde nach ungefähr halbstündiger Temperierung des geschlossenen Pyknometers im Wasserbad abgelesen. Beim Wägen wurden Wägekorrkturen im Vakuum und Korrekturen bezüglich der durch unterschiedliche Dichte der Luft und der im Pyknometer über der Flüssigkeit eingeschlossenen Dämpfe verursachten Änderungen durchgeführt.

Die Viskosität wurde nach Beziehung¹²

$$10^3 \eta_0^{25} = 0,0051 x^2 + 0,0179 x + 2,9990, \quad (11)$$

die relative Permittivität aus der Beziehung¹³

$$\epsilon^{25} = 20,138 + 0,53275 x \quad (12)$$

berechnet, wo x die Gewichtsprozent Wasser bezeichnen.

Das zur Bestimmung der Widerstandskapazität des Gefäßes verwendete Kaliumchlorid

(*purissimum* für Gewebekulturen, Monokrystal, Turnov) wurde aus Leitfähigkeitswasser rekristallisiert und bei der Temperatur von 120°C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das analysenreine Lithiumchlorid (Lachema, Brno) wurde sechs Stunden im Platintiegel bei der Temperatur von 500°C geglüht. Mit Rücksicht auf seine Hygroskopizität wurde bei der Wägung folgendermaßen vorgegangen: In gereinigte und sorgfältig getrocknete Spezialwägegäßen wurde eine annähernde Menge eingefüllt und über Nacht im Exsikkator über Phosphor(V)-oxid trocken gelassen. Das getrocknete Lithiumchlorid wurde im geschlossenen Wägegäßen in Minutenintervallen, beginnend vom Herausnehmen aus dem Exsikkator, gewogen. Die exakte Lithiumchloridmenge wurde durch Extrapolation auf die den Nullwert aufweisende Zeit ermittelt. Zu den Wägungen dienten Sartorius-Mikrowaagen. Der Stickstoff wurde bei 120°C in einer mit Kupfer(I)-oxid gefüllten Kolonne von Sauerstoffspuren befreit, worauf er beim Durchgang über eine mit Phosphor(V)-oxid gefüllte Kolonne und über eine weitere, mit einem Molekülnetz gefüllte Kolonne getrocknet wurde.

Herstellung der Meßapparatur

Sämtliche Glasteile der Apparatur wurden vor der Messung mit analysenreiner konzentrierter Salpetersäure sorgfältig gereinigt, dann mit redestilliertem Wasser gründlich gewaschen, ungefähr 15 Minuten mit Heißdampf ausgeblasen und schließlich mit rektifiziertem Aceton ausgespült. Die so gereinigten Apparaturenteile wurden gut getrocknet. Nach Zusammenstellen der Apparatur wurde die gesamte Einrichtung mit reinem, trockenem Stickstoff gewaschen. Die Bestimmung der Widerstandskapazität des Gefäßes wurde mit Hilfe des in der Arbeit von Fuoss, Lind und Zwolenik¹⁴ beschriebenen Verfahrens durchgeführt. Für eine Reihe von Kaliumchloridkonzentrationen wurden von uns die Leitfähigkeiten gemessen und nach der Gleichung

$$A = 149,93 - 94,65 c^{0,5} + 58,74 c \log c + 198,4 c \quad (13)$$

und aus der bekannten Kaliumchloridkonzentration die theoretische Molleleitfähigkeit berechnet. Die Gleichung (13) gilt bis zu einer Konzentration von 0,012M-KCl mit einer Präzision von 0,013%. Die Widerstandskapazität des Gefäßes wurde aus der bekannten Beziehung

$$C = Ac/10^3 G \quad (14)$$

berechnet, wo G die gemessene Leitfähigkeit, A die berechnete Molleleitfähigkeit bezeichnet. Der aus 40 Konzentrationen von Kaliumchloridlösungen festgestellte Mittelwert der Widerstandskapazität des Gefäßes betrug $0,5189 \pm 0,00006 \Omega \text{ cm}^{-1}$.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Leitfähigkeit der Lithiumchloridlösungen wurde im Konzentrationsbereich von $0,1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ bis $7,7 \cdot 10^{-3} \text{M}$ gemessen. Der Wassergehalt in Aceton änderte sich von 0,08 bis 6,64 Gew.%. Die Abhängigkeiten der Molleleitfähigkeit von der Quadratwurzel aus der Lithiumchloridkonzentration sind, wie dies bei den durch Assoziation verursachten Abweichungen von der Onsager-Gleichung beobachtet wird, kurvenförmig (Abb. 2). Die Berechtigung der Verwendung des modifizierten Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes zur Berechnung der Grenzmolleleitfähigkeit und der Assoziationskonstanten geht aus der Linearität der Abhängigkeit $F(Z)/A$ von $cf_{\pm}^2 A/F(Z)$ (Abb. 3) hervor.

Die Leitfähigkeit und Assoziation des Lithiumchlorids im sog. reinen Aceton wurde bereits vor uns^{10,15,16} untersucht. Der Vergleich unserer Ergebnisse mit den Literaturangaben wird durch die Tatsache erschwert, daß der Wassergehalt im sog. reinen Aceton weder in den zitierten Arbeiten noch in unserem Fall mit ausreichender Präzision bekannt ist. Die Bestimmung des Wassergehaltes aus der Lösungsdichte gestaltet sich bei geringem Wassergehalt wenig präzise, da sich hier die gemessene Dichte bis in die vierte Dezimalstelle von der in der Literatur für reines Aceton angegebenen Dichte unterscheidet.

Die Werte der Grenzleitfähigkeit ergaben sich bei uns etwas höher als die in der Literatur angeführten (Tab. I und II). Der Unterschied beträgt 5% des unserer Ansicht nach verlässlichen Wertes und ist demnach nicht besonders hoch. Verhältnismäßig gute Übereinstimmung wurde bei den Werten der K_A -Assoziationskonstanten und bei der Entfernung der Ionenmittelpunkte im Assoziat a erzielt. Die im Medium mit höherem Wassergehalt gewonnenen K_A^- , A^0 - und a -Werte wurden bisher nicht bestimmt. Mit steigendem Wassergehalt erfolgt rapides Absinken der Assoziationskonstanten (Tab. II). Hätte die Bindung zwischen den Ionen im Assoziat rein elektrostatischen Charakter und käme es nicht zu Änderungen

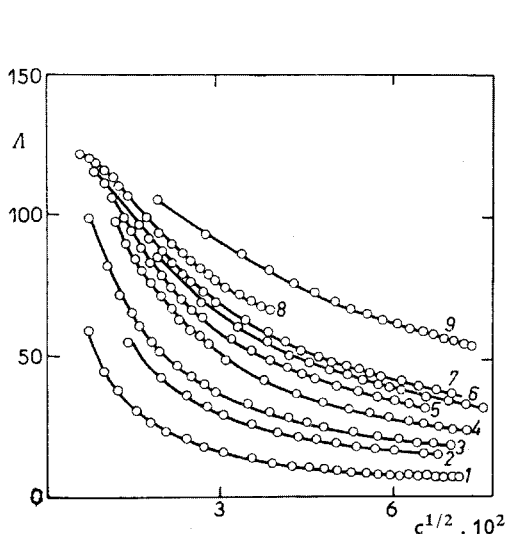


ABB. 2

Abhängigkeit der Moleleitfähigkeit ($S\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$) des Lithiumchlorids von der Quadratwurzel aus der Konzentration (mol/l)

Wassergehalt in Gew. %: 1 0,08, 2 0,51, 3 0,78, 4 1,38, 5 1,98, 7 3,10, 6 3,25, 8 4,64, 9 6,64.

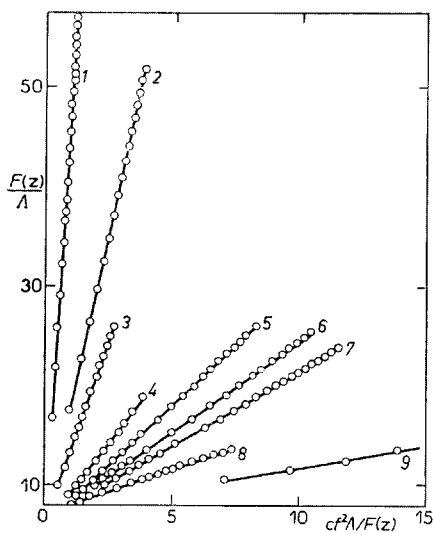


ABB. 3

Abhängigkeit des $F(Z)/\Lambda$ von $c^2 A/F(Z)$

Lithiumchlorid in Aceton mit Wasserzugabe in Gew. %: 1 0,08, 2 0,51, 3 0,78, 4 1,38, 5 1,98, 6 3,10, 7 3,25, 8 4,64, 9 6,64.

TABELLE I

Werte der Grenzmoleleitfähigkeit Λ_0 , der Assoziationskonstanten K_A und der Entfernung zwischen den Ionen im LiCl-Assoziat im Aceton

Λ_0 S cm ² mol ⁻¹	$K_A \cdot 10^{-5}$ l mol ⁻¹	a , Å	Literatur
193,7	3,57	2,15	10,16
214	3,03	2,17	15

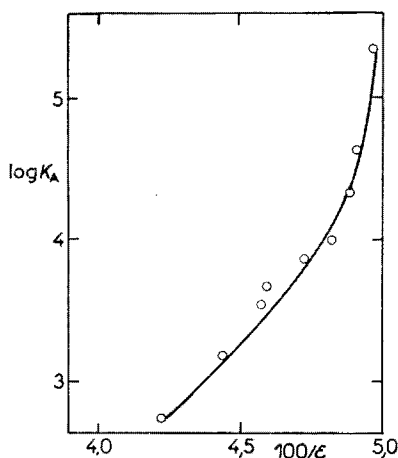


ABB. 4

Abhängigkeit des Logarithmus der Assoziationskonstanten des Lithiumchlorids vom reziproken Wert der Relativpermittivität des Aceton-Wassergemisches

TABELLE II

Grenzmoleleitfähigkeiten Λ_0 , Assoziationskonstanten K_A und Entfernung zwischen den Ionen im LiCl-Assoziat in Abhängigkeit vom Wassergehalt x im Aceton

x Gew. %	ϵ	$\eta \cdot 10^3$ P	Λ_0 S cm ² mol ⁻¹	K_A l mol ⁻¹	a , Å
0,08	20,146	3,0044	224,6	$2,2 \cdot 10^5$	2,3
0,51	20,411	3,0095	190,1	$4,3 \cdot 10^4$	2,6
0,78	20,516	3,0143	169,2	$2,2 \cdot 10^4$	2,7
1,38	20,872	3,0328	178,6	$1,1 \cdot 10^4$	2,9
1,98	21,196	3,0539	172,4	$7,3 \cdot 10^3$	3,0
3,10	21,790	3,1036	158,2	$4,5 \cdot 10^3$	3,1
3,25	21,871	3,1098	155,4	$3,6 \cdot 10^3$	3,1
4,64	22,614	3,1904	134,7	$1,5 \cdot 10^3$	3,4
6,64	23,669	3,3366	122,0	$5,4 \cdot 10^2$	3,8

in der Entfernung zwischen den Ionenmittelpunkten im Assoziat, erhielt man eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Assoziationskonstanten vom reziproken Wert der Relativitätspermittivität. In unserem Fall ist dem nicht so (Abb. 4), die Abhängigkeit ist, namentlich im Bereich mit geringem Wassergehalt, gekrümmt. Es erfolgt demnach wahrscheinlich eine Änderung im Charakter der Bindung zwischen dem Lithiumkation und Chloridanion, in Aceton hat die Bildung polaren Charakter.

Mit steigendem Wassergehalt vergrößert sich die Entfernung zwischen den Ionen; dies ist aus dem Anwachsen des a -Parameters offensichtlich. Während in Aceton mit dem geringsten Wassergehalt die Entfernung zwischen den Ionen 2,3 Å beträgt, vergrößert sie sich in Lösungsmitteln mit steigendem Wassergehalt zufolge des Einflusses der Solvatation des Lithiumkations durch Wasser. Im reinen Aceton wird das Assoziat – oder eher das Molekül – des Lithiumchlorids durch direkten Kontakt beider Ionen gebildet, im wäßrig-acetonischen Medium schiebt sich zwischen die Ionen im Assoziat ein Molekül Wasser.

Abschließend sprechen wir Doz. Dr. M. Fischerová für die anregenden Bemerkungen zur Arbeit und Doz. dr. Dračka für die Zusammenstellung des Programms zur zahlenmäßigen Berechnung unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Pitts E.: Proc. Roy. Soc. 217A, 43 (1953).
2. Fuoss R. M., Accascina F.: *Electrolytic Conductance*, Interscience, New York 1959.
3. Fuoss R. M., Hsia K. L.: Proc. Nat. Acad. Sci. 57, 1550 (1967).
4. Kremp D.: Ann. Phys. (New York) 237, 278 (1966).
5. Kremp D., Kraeft W. D., Ebeling W.: Ann. Phys. (New York) 18, 246 (1966).
6. Kaeft W. D.: Z. Phys. Chem. 237, 289 (1968).
7. Fuoss R. M., Kraus C. A.: J. Amer. Chem. Soc. 55, 476 (1933).
8. Fuoss R. M.: J. Amer. Chem. Soc. 57, 488 (1935).
9. Denison J. T., Ramsey J. B.; J. Amer. Chem. Soc. 77, 2615 (1955).
10. Brookes H. C., Holz H. C. B., Spong A. H.: J. Chem. A 1971, 2410.
11. Janz G. J., Tomkins R. P. T.: *Nonaqueous Electrolytes I*, S. 5. Acad. Press, New York, London 1972.
12. Hughes S. R. C., White S. H.: J. Chem. Soc. 1966, 1216.
13. Hughes S. R. C.: J. Chem. Soc. 1956, 998.
14. Fuoss R. M., Lind J. E., Zwolenik J. J.: J. Amer. Chem. Soc. 81, 1557 (1959).
15. Savedoff L. G.: J. Amer. Chem. Soc. 88, 664 (1966).
16. Brookes H. C., Holz H. C. B., Spong A. H.: J. Chem. Soc. A 1971, 2415.
17. Fernandez-Prini K. im Buche: *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, S. 525 (A. K. Covington, T. Dickinson, Red.). Plenum Press, London 1973.

Übersetzt von K. Grundfest.

Bemerkung bei der Korrektur: Wenn man die Entfernung zwischen den Ionen im Assoziat a auf die Änderung der Relativpermittivität korrigiert, bleibt a von dem Wassergehalt unabhängig und beträgt 2,7 Å (Ref. ¹⁷).