

# IONENASSOZIATION IN MISCHLÖSUNGSMITTELN. ASSOZIATIONSKONSTANTEN VON LITHIUMCHLORID UND -BROMID IN METHYLÄTHYLKETON MIT KLEINEM WASSERGEHALT

O.FISCHER, E.FISCHEROVÁ\* und P.HAVELKA

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

Eingegangen am 27. November 1975

Es wurden die Molgrenzleitfähigkeiten, Assoziationskonstanten und Ionenabstände im Ionenpaar beim Lithiumchlorid und -bromid im Methyläthylketon mit bis 7 Gew.% Wasserzugabe bestimmt. Die LiBr-Molgrenzleitfähigkeiten sinken vom Wert  $154,05 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$  bei 0,02 Gew.% Wasser auf  $86,75 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$  bei 6,79 Gew.% Wasser. Gleichzeitig sinken auch die Assoziationskonstanten vom Wert  $1,19 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1}$  auf den Wert  $697 \text{ l mol}^{-1}$ . Beim LiCl durchlaufen die Molleitfähigkeiten im Gemisch das Maximum bei 2,5%. Die Assoziationskonstanten sinken im Gemisch vom Wert  $2,96 \cdot 10^5 \text{ l mol}^{-1}$  bei 0,03 Gew.% Wasser auf  $1,52 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}$  bei 6,26 Gew.% Wasser. Aus der Abhängigkeit der Assoziationskonstanten von der Relativpermittivität des Lösungsmittels wird auf die Miteinwirkung anderer als rein elektrostatischer Kräfte bei der Bildung von LiCl-Assoziaten geschlossen.

Der Ionenabstand im Assoziat ist von der Zusammensetzung des Lösungsmittels unabhängig und beträgt beim LiBr 0,25 nm, beim LiCl 0,28 nm.

Zweck dieser Arbeit war die Feststellung, ob die Erkenntnis, zu denen man im System LiCl-Aceton-Wasser gelangte<sup>1</sup>, auch für das System mit ähnlichem Lösungsmittel (Methyläthylketon – MÄK) und ähnlichen Salzen (Lithiumbromid) gilt. Es handelte sich um die Abhängigkeit des Waldenschen Produkts vom Wassergehalt, um die Abhängigkeit des Logarithmus der Assoziationskonstanten vom reziproken Wert der Relativpermittivität und um die Änderung der Ionenabstände im Ionenassoziat mit steigendem Wassergehalt. Es zeigte sich, daß die Bestimmung des Ionenabstandes auf breiterer Basis verarbeitet werden muß, u.zw. insbesondere mit Rücksicht darauf, daß das Lithiumkation sehr klein ist. In seiner Nähe muß ein sehr starkes elektrisches Feld angenommen werden, das nicht nur auf die entgegengesetzt geladenen Ionen, sondern auch auf die Lösungsmittelmoleküle Einfluß hat.

\* Jetzige Adresse: Forschungsabteilung, Agrotechnika, 960 43 Zvolen.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Brücke für die Impedanzmessungen, das Elektrodengefäß, die Herstellung der Lösungen sowie der Meßvorgang wurden früher<sup>1</sup> beschrieben. Es änderte sich die Widerstandskapazität des Gefäßes ( $c = 0,03096 \pm 0,00001 \text{ cm}^{-1}$ ), da  $15 \times 28 \text{ mm}$  große, näher beieinander ( $1,5 \text{ mm}$ ) liegende Elektroden zur Anwendung gelangten. Der Relativfehler in der Molleitfähigkeit beträgt  $0,14\%$  und ist ungefähr identisch mit der Größe der Abweichungen zwischen dem Versuchs- und rückgerechneten Wert der Molleitfähigkeit.

Das Reinigen des MÄK (Fa. UCB, Belgien) war praktisch identisch mit der Herstellung reinen Acetons<sup>1</sup>. Die spezifische Leitfähigkeit betrug  $2,20\text{--}2,44 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ , seine Dichte belief sich auf  $0,79963\text{--}0,79960 \text{ g cm}^{-3}$ . Der von hier aus berechnete Wassergehalt nach<sup>2</sup> betrug  $0,03$ , bzw.  $0,02 \text{ Gew.}\%$ . Die in der Literatur<sup>3</sup> gefundene spezifische Leitfähigkeit des MÄK bewegte sich in Grenzen von  $0,36 \cdot 10^{-8}$  bis  $15 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ , gewöhnlich um  $4,7 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ . Vom Gesichtspunkt der Leitfähigkeit aus erweist sich die Qualität des verwendeten MÄK als zufriedenstellend.

Die Relativpermittivität wurde aus der bekannten Lösungsmittelzusammensetzung auf Grund der früher abgeleiteten Beziehung<sup>2</sup> berechnet. Die Viskosität wurde mit Hilfe des Ubbelohdeschen Viskosimeters gemessen. Der Viskositätswert für reines MÄK ( $3,792 \text{ mP}$ ) wurde übernommen<sup>3</sup>, seine spezifische Masse ( $0,79955 \text{ g cm}^{-3}$ ) stammt aus der Arbeit<sup>2</sup>. Die Abhängigkeit der Viskosität vom Wassergehalt in  $\text{Gew.}\%$   $x$  kann mittels des Polynoms erfaßt werden:

$$\eta^{25} = 3,792 + 0,0955x + 0,000739x^3.$$

Lithiumchlorid wurde gereinigt, getrocknet und mittels des in beschriebenen Verfahrens<sup>1</sup> gewogen, das Bromid wurde zweimal aus Leitfähigkeitswasser rekristallisiert und bei  $180^\circ\text{C}$  getrocknet.

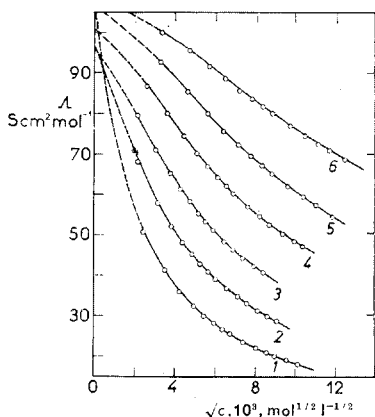


ABB. 1

Abhängigkeit der Molleitfähigkeit des Lithiumchlorids von der Wurzel aus seiner Molkonzentration im MÄK mit dem Wassergehalt in  $\text{Gew.}\%$ :

1 0,03, 2 0,09, 3 0,29, 4 0,74, 5 1,44, 6 3,01.

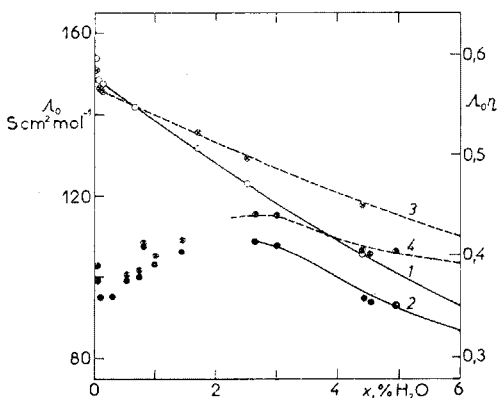


ABB. 2

Abhängigkeit der Molgrenzleitfähigkeit  $\Lambda_0$  des Lithiumbromids (Kurve 1), des Lithiumchlorids (Kurve 2) sowie des Waldenschen Produktes des Lithiumbromids (Kurve 3) und des Lithiumchlorids (Kurve 4) vom Wassergehalt im MÄK-Wassergemisch

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die gemessenen Molleitfähigkeiten zeigen, ähnlich wie dies bereits im System LiCl-Aceton-Wasser der Fall war, charakteristische negative Abweichungen von der Onsagerschen Grenzbeziehung (Abb. 1). Das Leitfähigkeitsabsinken wird durch Entstehen nichtleitender Ionenpaare verursacht.

Zur Berechnung der molaren Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_0$  und der Assoziationskonstanten  $K_A$  konnte die gleiche Berechnungsmethode wie in<sup>1</sup>, nämlich die Fuoss-Kraussche Zweiparametergleichung, herangezogen werden. Die  $\Lambda_0$ - und  $K_A$ -Endwerte für beide Elektrolyten in Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung sind in den Tabellen I und II angeführt. Die berechneten  $\Lambda_0$ - und  $K_A$ -Werte wurden in die Fuoss-Kraussche Beziehung rückeringesetzt, worauf die Molleitfähigkeiten berechnet wurden. Die Unterschiede zwischen den experimentellen und berechneten Molleitfähigkeiten überstiegen nicht 0,1%. Die Molgrenzleitfähigkeiten des LiBr sinken monoton mit steigendem Wassergehalt, ähnlich wie die  $\Lambda_0$ -Werte des LiCl im Aceton-Wassergemisch<sup>1</sup> (Kurve 1 in Abb. 2). Die Molgrenzleitfähigkeiten des Lithiumchlorids (Abb. 2, Kurve 2) für das System MÄK-Wasser durchlaufen ein Maximum bei ungefähr 2,5 Gew.% Wasser, wobei sich bei kleinen Wassergehalten sogar ein lokales Minimum zeigt. Selbst wenn diese Ergebnisse reproduzierbar sind, glauben wir, daß sie das Bild des tatsächlichen  $\Lambda_0$ -Verlaufs bezüglich der Lösungsmittelzusammensetzung verzerren.

Niedrige  $\Lambda$ -Werte wurden in Gemischen gewonnen, in denen mit Rücksicht auf die geringe LiCl-Löslichkeit zum Messen kleine Salzkonzentrationen herangezogen werden mußten. Die Lösungsmittelleitfähigkeit in diesen Fällen betrug bis 25% der

TABELLE I

Grenzmolleitfähigkeiten  $\Lambda_0$ , Assoziationskonstanten  $K_A$  und Waldensches Produkt  $\Lambda_0\eta$  für Lithiumbromid in Methyläthylketon mit veränderlichem Wassergehalt  $x$  und der Relativpermittivität  $D$

$x$ Gew.%	$D$	$\Lambda_0$ S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	$K_A \cdot 10^{-3}$ l mol <sup>-1</sup>	$\Lambda_0\eta$
0,02	18,020	154,0	11,9	0,584
0,08	18,054	148,7	10,5	0,565
0,13	18,081	147,8	9,72	0,563
0,68	18,380	141,7	7,83	0,546
1,70	18,935	131,6	5,02	0,521
2,52	19,382	122,7	3,42	0,496
4,40	20,405	105,3	1,55	0,450
6,79	21,706	86,7	0,697	0,405

gemessenen Leitfähigkeit. Die zu niedrigen Werte der molaren Grenzleitfähigkeit werden damit erklärt, daß unter diesen Bedingungen die Leitfähigkeitsadditivität des Salzes und des Lösungsmittels keine Geltung hat, so daß die Korrektur an der Lösungsmittelleitfähigkeit größer ist, als der tatsächlichen Lösungsmittelleitfähigkeit in der Lösung entspricht.

Das Waldensche Produkt (Tab. I und II, Abb. 2, Kurve 3 und 4) sinkt mit steigendem Wassergehalt gleichfalls, beim LiCl erst vom Wassergehalt von 3 Gew.%. Dieses Absinken kann mit der verminderten Ionenbeweglichkeit, die durch die vergrößerte Hydratation der Ionen verursacht ist, erklärt werden. Es erfolgt offensichtlich Präferenzsolvatation durch Wasser und Erhöhung der Solvatationszahl und damit Vergrößerung des Ionenvolumens, und zwar sowohl beim Lithiumkation als auch bei beiden Anionen. Die Chlorid- und Bromidanionen im MÄK sind wahrscheinlich überhaupt nicht solvatisiert. Im Wasser sind sie solvatisiert, wenn auch schwächer als die Lithiumkationen.

Die Assoziationskonstanten des Lithiumbromids und -chlorids sind größenordnungsmäßig gleich wie im Aceton-Wassermischlösungsmittel. Analog ist auch ihr Absinken mit steigendem Wassergehalt im Gemisch. Die Abhängigkeit des  $\log K_A$  von  $1/\epsilon$  ist für Bromid im gesamten Bereich der untersuchten Gemische linear (Abb. 3,

TABELLE II

Molgrenzleitfähigkeiten  $\Lambda_0$ , Assoziationskonstanten  $K_A$  und Waldensches Produkt  $\Lambda_0\eta$  für Lithiumchlorid in Methyläthylketon mit veränderlichem Wassergehalt  $x$  bei der Relativpermittivität des Lösungsmittels  $D$

$x$ Gew.%	$D$	$\Lambda_0$ S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	$K_A \cdot 10^{-3}$ l mol <sup>-1</sup>	$\Lambda_0\eta$
0,03	18,026	102,8	296	0,390
0,035	18,029	98,7	243	0,375
0,09	18,059	94,6	102	0,360
0,29	18,168	94,8	48,2	0,362
0,54	18,304	99,0	30,2	0,381
0,74	18,413	100,2	24,5	0,387
0,79	18,440	107,3	25,1	0,415
0,98	18,543	103,4	21,0	0,405
1,44	18,794	105,9	14,0	0,416
2,63	19,442	108,6	7,53	0,441
3,01	19,648	107,4	6,08	0,440
4,42	20,416	94,5	2,96	0,404
4,54	20,481	93,6	2,68	0,402
4,94	20,699	92,7	2,29	0,404
6,26	21,417	85,4	1,52	0,390

Kurve 1). Lithiumchlorid zeigt in beiden Mischlösungsmitteln bei kleinem Wassergehalt (Abb. 3, Kurve 2) Abweichungen von der linearen Abhängigkeit. Beim Lithiumchlorid muß in diesen Medien in die die Kräfte eines langen Bereichs zwischen den Ionen respektierende Beziehung für die Assoziationskonstante noch ein weiterer Term einbezogen werden, der den Beitrag nichtelektrostatischer Kräfte mit kurzem Bereich berücksichtigt.

### *Ionenabstand im Assoziat*

In unserem Fall, wo die Assoziationskonstante groß ist, kann dieser Abstand direkt aus den Leitfähigkeitsgleichungen, beispielsweise aus der Fuoss-Onsagerschen Gleichung oder aus ihrer späteren Modifikation<sup>4</sup>, nicht mit hinreichender Präzision bestimmt werden. Der Wert  $a$  muß durch Vergleichen der auf Grund der Leitfähigkeit ermittelten Assoziationskonstanten und der theoretisch abgeleiteten Konstanten bestimmt werden. Die Korrektheit bei der Bestimmung von  $a$  ist dann davon abhängig, ob die theoretische Beziehung für den zu überprüfenden Fall verwendbar ist.

Der  $a_B$ -Wert kann aus der Bjerrumschen Beziehung<sup>5</sup> für die Assoziationskonstante  $K_A$  ( $\text{l mol}^{-1}$ ) berechnet werden, die bei Verwendung der rationalisierten SI-Einheiten lautet:

$$K_A = 4000 N_A (z^2 e^2 / 4\pi\epsilon k_B T)^3 Q(b), \quad (1)$$

$$b = z^2 e^2 / 4\pi\epsilon k_B T, \quad (2)$$

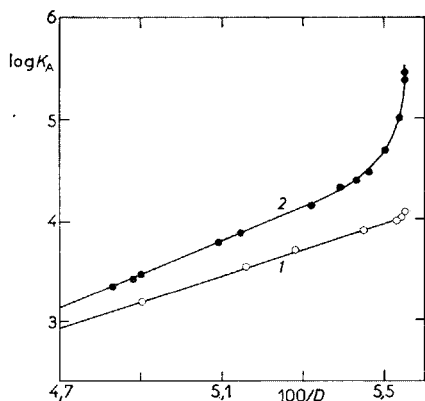


ABB. 3

Abhängigkeit des Logarithmus der Assoziationskonstanten  $K_A$  des Lithiumbromids (Kurve 1) und des Lithiumchlorids (Kurve 2) vom reziproken Relativpermittivitätswert des Lösungsmittels  $D$  im MÄK-Wassergemisch

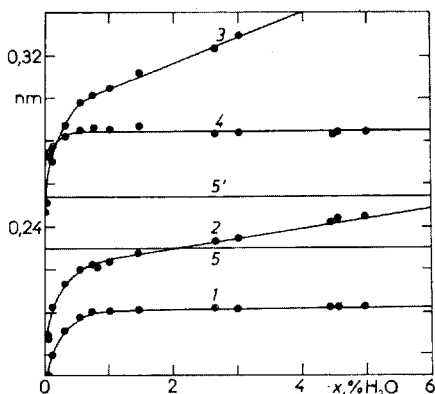


ABB. 4

Abhängigkeit des Ionenabstandes im Lithiumchloridionenpaar  $a$  vom Wassergehalt  $x$  im MÄK-Wassergemisch

$a$  Berechnet auf Grund der Theorie von 1 Bjerrum, 2 Fuoss, 3 Denison-Ramsay, 4 Fernández-Prini. 5–5' Summe der kristallographischen Halbmesser.

wo  $\epsilon$  die Permittivität des Mediums,  $k_B$  die Boltzmannsche,  $N_A$  die Avogadro'sche Konstante und  $e$  die Elektronenladung in Coulomb bezeichnet. Die  $b$ -Werte werden mit Hilfe der Tabellen der  $Q(b)$ -Funktionen gefunden. Wie aus Abb. 4, Kurve 1 hervorgeht, sind die nach (1) berechneten  $a_B$ -Werte zu klein. Bei allen Lösungsmittelzusammensetzungen erweist sich  $a_B$  kleiner, als die Summe der kristallographischen Halbmesser beträgt, (die Geraden 5 und 5' in Abb. 1 geben das Intervall der in der Literatur zitierten kristallographischen Halbmesser an<sup>6,7</sup>).

Die mit Hilfe der Fuoss'schen Theorie<sup>8</sup> berechneten  $a_F$ -Werte

$$K_A = 4000 N_A a_F^3 \exp(b) \quad (3)$$

mittels der Methode der progressiven Approximation sind ungefähr gleich der Summe der kristallographischen Halbmesser erst beim 2% übersteigenden Wassergehalt.

Unwahrscheinlich große  $a_D$ -Parameterwerte wurden auf Grund der thermodynamischen Formaltheorie von Denison und Ramsay<sup>9</sup> gewonnen

$$K_A = \exp(b). \quad (4)$$

Darüberhinaus steigen sie noch schnell mit dem Wassergehalt im Gemisch (Abb. 4, Kurve 3). Die wahrscheinlichsten Werte werden bei Verwendung der Theorie von Fernández-Prini<sup>10</sup> gewonnen, der bei der Bestimmung von  $a$  die Änderung der Relativpermittivität in der nahen Umgebung des Ions in Betracht zieht (Abb. 4, Kurve 4). Diese Änderung ist bei kleinen Ionen am größten. Voraussetzungsgemäß verhält sich MÄK, ähnlich wie Aceton, wie das Onsagersche Model einer Dipolflüssigkeit<sup>11</sup>. Die makroskopische Relativpermittivität des Lösungsmittels wurde durch den von der Entfernung abhängigen Koeffizienten  $D'$  ersetzt<sup>10</sup>.

$$D' = n^2 + (3/y)(D - n^2)L(y), \quad (5)$$

wo  $L(y)$  die Langevinsche Funktion des Parameters  $y$  bedeutet.

$$y = \beta z e / 4\pi \epsilon' r^2, \quad (6)$$

$$\epsilon' = D' \epsilon_0, \quad (6a)$$

$$\beta = (n^2 - 2) \mu / (2k_B T), \quad (7)$$

wo  $n$  den Brechungsindex,  $\mu$  das Dipolmoment,  $r$  die Entfernung von der Ionenoberfläche bedeutet. Für  $n$  und  $\mu$  wurden von uns die durch Interpolation der Werte des reinen MÄK und des Wassers gewonnenen Werte eingesetzt.  $\epsilon_0$  bezeichnet, ähnlich wie in den weiteren Beziehungen, die Vakuumpermittivität.

$D'$  wurde für die einzelnen  $r$ -Werte durch Iteration gewonnen, die Iteration wurde mit dem Wert  $D' = D$  begonnen. Desweiteren wurde mittels Nummernintegration für die einzelnen  $r$ -Werte der Potentialenergiewert  $U(r)$  nach der Beziehung

$$\begin{aligned} U(r) &= \int_{\infty}^r (z^2 e^2 / 4\pi \epsilon_0) (1/D' r^2) dr = \\ &= (z^2 e^2 / 4\pi \epsilon_0) \left[ \int_{\infty}^{r_1} (1/D r^2) dr + \int_{r_1}^r (1/D' r^2) dr \right] \end{aligned} \quad (8)$$

berechnet. Die Integrationsgrenze  $r_1$ , hinter welcher  $D' \approx D$  wurde von uns mit dem Wert

$$q = z^2 e^2 / 8\pi\epsilon k_B T \quad (9)$$

gleichgesetzt, der für MÄK 1,55 und für das Gemisch von MÄK mit 6 Gew.% Wasser 1,31 nm beträgt. Nach Einsetzen der elektrostatischen Energie  $U(r)$  in die Bjerrumsche Beziehung für die Assoziationskonstante

$$K_A = 4000 N_A \int_a^q r^2 \exp[-U(r)/k_B T] dr \quad (10)$$

erhielten wir durch Nummernintegration die Werte des Ionenabstandes im Assoziat  $a$ . Wie in den vorhergehenden Berechnungen wurde für den  $K_A$ -Wert der aus den Leitfähigkeitsdaten gewonnene Wert gesetzt. Wie aus der Kurve 4 in Abb. 4 hervorgeht, sind diese korrigierten  $a$ -Werte sehr wahrscheinlich und sind um einiges (15–20 Hunderstel nm) größer als die Summe der kristallographischen Halbmesser.

Diese Werte ändern sich mit der Zusammensetzung des Lösungsmittels nicht. Eine Ausnahme bilden die Lösungen mit geringfügigem Wassergehalt, wo sich beim LiCl ein anomales Verhalten einstellt, das mittels einfacher elektrostatischer Theorie nicht erfaßt werden kann. Der Unterschied zwischen der Summe der kristallographischen Halbmesser und der auf diese Weise gewonnenen  $a_{\text{KOR}}$ -Werte kann so interpretiert werden, daß hier die Solvation des Ionenpaars in Erscheinung tritt. Durch die Lösungsmittelmoleküle in der Solvathülle wird der Abstand zwischen seinen Ionen etwas beeinflußt. Der Unterschied ist mit Bezug auf die Versuchsfehlergrenze allerdings gering.

Die mit Hilfe der Fuoss'schen Theorie gewonnenen  $a_F$ -Werte beim Lithiumbromid sind ungefähr gleich der Summe der kristallographischen Halbmesser und nähern sich sukzessiv den mit Bezug auf die dielektrische Saturation korrigierten  $a$ -Werten, die etwas höher und konstant sind.

Bei allen untersuchten Fällen des Lithiumchlorids in den Aceton-Wasser- und auch MÄK-Wassergemischen, sowie auch beim Lithiumbromid im MÄK-Wassergemisch entstehen Kontakte Ionenpaare. Die die Solvathülle bildenden Lösungsmittelmoleküle befinden sich außerhalb der Verbindungslinie der Ionenmitte. Die Anionen verdrängen teilweise die in der ersten Solvatsphäre um das Lithiumkation orientierten Lösungsmittelmoleküle und nehmen deren Platz ein. Zum gleichen Schluß, dem Entstehen von Kontaktionenpaaren, kommt auch Fuoss<sup>12</sup> für andere, im Medium mit ungefähr gleicher Relativpermittivität untersuchten Systeme.

Der Ionenabstand  $a_{\text{KOR}}$ , der unter der Voraussetzung der Gültigkeit der modifizierten Bjerrumschen Assoziationstheorie ermittelt wurde, stellt die untere Grenze des Ionenabstandes im Assoziat, den Kontaktabstand, vor (Gleichung (10)).

*Abschließend sprechen wir Doz. Dr. O. Dračka für die Programmzusammenstellung unseren Dank aus.*

## LITERATUR

1. Fischer O., Vrbová M., Zubalík Z.: diese Zeitschrift 40, 2733 (1975).
2. Hughes S. R. C., White S. H.: J. Chem. Soc. A 1966, 1216.
3. Hughes S. R. C.: J. Chem. Soc. 1957, 634; 1956, 998.
4. Fernández-Prini R. im Buch: *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*. (A. K. Dickinson, T. Covington, Eds), S. 525. Plenum Press, London—New York 1973.
5. Bjerrum N.: Kgl. Danske, Vidensk. Selskab, 7 No 9 (1926) zitiert in Harned H. S., Owen P. B.: *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, S. 42, II. Ausg. New York 1950.
6. Harned H. S., Owen B. B.: *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, S. 123, II. Ausg. New York 1950.
7. Lebedev V. I.: *Iono-Atomnyje Radiusy i jich Znachenie dla Geokhimiji i Khimiji*, Beilage, Ausg. Leningrader Universität, Leningrad 1969.
8. Fuoss R. M.: J. Amer. Chem. Soc. 80, 5059 (1958).
9. Denison J. T., Ramsay J.: J. Amer. Chem. Soc. 77, 2615 (1955).
10. Fernández-Prini R., Prue J. E.: Trans. Faraday Soc. 62, 1257 (1966).
11. Onsager L.: J. Amer. Chem. Soc. 58, 1486 (1936).
12. Fuoss R. M.: J. Phys. Chem. 79, 1604 (1975).

Übersetzt von K. Grundfest.