

Über Verdünnungswärmen von Elektrolytlösungen¹

Von

Philipp Groß

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1927)

1. Im folgenden beschäftigen wir uns mit den Verdünnungswärmen wässriger Lösungen starker Elektrolyte. Diese haben im Zusammenhang mit der neueren, im speziellen der Debye'schen Theorie der starken Elektrolyte mehrfache Behandlung erfahren.² Die Ergebnisse neuerer Messungen von Verdünnungswärmen haben zu Einwänden gegen die neue Theorie geführt. Wir wollen zunächst, ohne die spezielle Theorie von Debye und Hückel³ heranzuziehen, von den Experimentalergebnissen ausgehen. Diese lassen sich folgendermaßen kurz charakterisieren.

In genügend verdünnten Lösungen ist die freie Energie der Lösung bei festgehaltenem Wertigkeitstypus des Elektrolyten von dessen Natur unabhängig;⁴ mit wachsender Konzentration werden individuelle Einflüsse merklich. Diese Feststellung gilt bei verschiedenen Temperaturen;⁵ anders ausgedrückt: die von der chemischen Beschaffenheit des Elektrolyten herrührenden individuellen Unterschiede sind so klein, daß sie innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments liegen.⁶ Wir dürfen also setzen:

$$F = f + \varphi \quad (1)$$

$$\varphi < f, \quad F \doteq f. \quad (1a)$$

F = wirkliche freie Energie (freie Energie bei ideal genauem Experiment, d. i. auch der Ausdruck der freien Energie einer vollkommen richtigen Theorie), f = experimentell ermittelte freie Energie, φ = Fehler des Experiments.

¹ Im wesentlichen aus einem im Dezember 1926 im Wiener phys.-chem. Kolloquium erstatteten Referat des Verfassers.

² Groß u. Halpern, Phys. Z., 26, 406, 1925; N. Bjerrum, Z. f. phys. Chem., 119, 146, 1926; W. Nernst u. W. Orthmann, S.-B. d. Preuß. Akad. d. Wiss., 1926, 5, 51.

³ Phys. Z., 24, 185, 1923.

⁴ Vgl. z. B. G. N. Lewis u. M. Randall, J. A. Ch. S., 43, 1112, 1921.

⁵ Baxter, Löslichkeitsbeeinflussung bei verschiedenen Temperaturen, J. A. Ch. S., 48, 615, 1926, usw.

⁶ Diese Formulierung gilt in dem Konzentrationsbereich, in dem Messungen von Verdünnungswärmen vorliegen, nicht mehr. Die individuellen Unterschiede der Aktivität betragen dort schon 100% und mehr. Das entspricht einer bedeutenden Vergrößerung des Fehlers φ ; für die folgenden Überlegungen bedeutet das, wie man leicht sehen kann, keine Einschränkung, sondern es wird die Hauptbedingung (4) des folgenden Textes entsprechend leichter erfüllbar.

Die Messungen von Verdünnungswärmen zeigen, daß die Innenenergie (Wärmeinhalt) in dem Konzentrationsbereich, in dem individuelle Einflüsse für die freie Energie nur Korrekturen betragen, bei festgehaltenem Wertigkeitstypus von Salz zu Salz stark variieren, in einzelnen Fällen verschiedenes Vorzeichen tragen.

Wir haben zunächst zu untersuchen, wieweit beide Ergebnisse miteinander verträglich sind. Nehmen wir (weil es für das folgende belanglos ist) an, daß die gemessene Energie, die mit U bezeichnet sei, keinen merklichen Fehler hat, so muß gelten

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_c \quad (2)$$

Die aus dem experimentell festgestellten Ausdruck für die freie Energie abgeleitete Innenenergie wird dann gleich

$$u = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_c \quad (2')$$

und unabhängig von allen individuellen Einflüssen angesetzt. Die berechnete und die gefundene Energie sind numerisch voneinander sehr verschieden, beispielsweise von gleicher Größenordnung und verschiedenem Vorzeichen. Um das auszudrücken, schreiben wir

$$\frac{U-u}{U} = A, \quad (3)$$

wobei $|A|$ von der Größenordnung 1 ist. Substituieren wir in (3) unter Verwendung von (1), (2) und (2'), so erhalten wir als Bedingung für die Verträglichkeit der Experimente über Aktivität und Verdünnungswärmen

$$A \left(F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \right) = \varphi - T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right), \quad (4)$$

was mit (1a) verträglich ist, wenn entweder der Klammernausdruck auf der linken Seite genügend klein, im speziellen gleich Null ist, d. h. wenn für die freie Energie mit genügender Annäherung $F = CT$ gesetzt werden kann oder wenn $T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)$ gegen den Klammernausdruck links nicht mehr vernachlässigt werden kann, was innerhalb eines begrenzten Temperaturbereiches mit (1a) durchaus verträglich ist. Der gleiche Effekt wird natürlich erzielt, wenn beide Bedingungen, weniger genau erfüllt, zusammenwirken.

2. Zieht man, um zunächst noch möglichst allgemein zu bleiben, den von Debye und Hückel gegebenen allgemeinen Ausdruck für die Energie der Ionen in der Lösung heran, so erhält man

$$f = T \cdot \Psi [(D \cdot T), c]$$

(Ψ = beliebige Funktion, D = Dielektrizitätskonstante, c = Volumkonzentration). Berücksichtigt man den Einfluß der individuellen Größen, so wird

$$F = T \cdot \Psi [(D T), c] + \varphi,$$

und unsere erste Teilbedingung wäre erfüllt, wenn das Produkt $D \cdot T$ als temperaturunabhängig angesehen werden könnte; es ändert sich im ganzen, der Untersuchung zugänglichen Temperaturbereich

um etwa ein Zehntel seines Wertes; solange der Ausdruck $\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_c$

nicht näher angegeben wird, können aus dieser allgemeinen Betrachtung allein, keine bindenden positiven Schlüsse gezogen werden. Sie geben aber auch keinen Anhaltspunkt dafür, daß im gleichen Konzentrationsgebiet der individuelle Unterschied für beide Größen (F, U) verschwindet.

3. Zur eingehenden Diskussion gehen wir von der freien Energie der Debye-Hückel'schen Theorie (deren Gleichungen im untersuchten Konzentrations-Temperaturbereich als empirische Formeln aufgefaßt werden können) aus. Als individuelle Größe tritt der Ionenradius auf. Für höhere Konzentrationen spielt die Änderung der Dielektrizitätskonstanten eine bedeutende Rolle,¹ deren Einfluß wir später einer gesonderten Betrachtung unterziehen werden. Die von den Ionenladungen herrührende freie Energie der Lösung ist gegeben durch

$$-\frac{F}{T} = G = \frac{KV}{4\pi a^3} \left(\ln(1 + \kappa a) - \kappa a + \frac{(\kappa a)^2}{2} \right).$$

(Bezeichnungsweise wie bei Debye und Hückel.)

Da

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \kappa}\right)_a \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_c = -\frac{k\kappa^3 V}{8\pi T} \frac{1}{1 + \kappa a} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT}\right)^2$$

und

$$\left(\frac{\partial G}{\partial a}\right)_\kappa \frac{da}{dT} = -\frac{kV}{4\pi a^3} \left[3 \ln(1 + \kappa a) - \frac{\kappa a}{1 + \kappa a} - 2\kappa a + \frac{(\kappa a)^2}{2} \right] \frac{d \ln a}{dT},$$

so wird

$$U = -\frac{k\kappa^3 VT}{8\pi} \frac{1}{1 + \kappa a} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT}\right) - \frac{kT^2 V}{4\pi a^3} \left[3 \ln(1 + \kappa a) - \frac{\kappa a}{1 + \kappa a} - 2\kappa a + \frac{(\kappa a)^2}{2} \right] \frac{d \ln a}{dT}. \quad (5)$$

¹ E. Hückel, Phys. Z., 27, 93, 1926.

² Den Ausdruck $\left(\frac{\partial G}{\partial \kappa}\right)\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_c$ allein benützt Bjerrum (l. c.); den vollständigen Ausdruck hatten Groß und Halpern (l. c.) verwendet.

Die Funktion in der eckigen Klammer kann für genügend kleine Argumente in eine Potenzreihe entwickelt werden

$$U = -\frac{k\kappa^3 VT}{8\Pi} \frac{1}{1+\kappa a} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT}\right) - \frac{kT^2\kappa^3}{4\Pi} \frac{d \ln a}{dT} \kappa a \left[\frac{1}{4} - \frac{2}{5} \kappa a + \frac{3}{6} (\kappa a)^2 - \dots \right], \quad (5a)$$

man sieht, daß der mit $\frac{d \ln a}{dT}$ multiplizierte Ausdruck für $\frac{d \ln a}{dT} = 0.01$, für einen mittleren Ionenradius $a = 3 \text{ \AA}$, bei einer Konzentration $c = 0.1$ mit dem ersten von gleicher Größenordnung wird. Rechnet man wie gebräuchlich auf ein Mol Salz, setzt die Konzentration in Mol pro Liter und rechnet für ein einwertige Elektrolyte bei Zimmertemperatur, so erhält man, den Ionenradius in Ångströmeinheiten ausgedrückt

$$U_m = 418 \frac{\sqrt{c}}{1+x} - \frac{2.32}{a} 10^6 \frac{d \ln a}{dT} \varphi(x) \text{ cal} \quad (5b)$$

$$x = 0.327 a \sqrt{c}, \varphi(x) = \frac{1}{x^2} \left[3 \ln(1+x) - x \left(\frac{1}{1+x} + 2 - \frac{x}{2} \right) \right]$$

Die Funktion $\varphi(x)$, die für kleine Argumente mit x^2 geht, ist von $x = 0.4$ bis $x = 1.1$ gut als Gerade, im höheren Bereich bis $x = 3$ als sehr gestreckte höhere Parabel darstellbar.

Für die differentielle Verdünnungswärme findet man

$$Q_n = -\frac{\partial U}{\partial n_0} = -\frac{Kv_0\kappa^3 T}{16\Pi} \frac{1}{(1+x)^2} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT}\right) - \frac{Kv_0 T^2}{8\Pi a^3} \frac{d \ln a}{dT} \left[2x + \frac{5x}{1+x} - \frac{x}{(1+x)^2} - 6 \ln(1+x) \right], \quad (6)$$

für kleine $x = \kappa a$

$$Q_n = -\frac{Kv_0\kappa^3 T}{16\Pi} \frac{1}{(1+x)^2} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT}\right) - \frac{d \ln a}{dT} \frac{Kv_0 T^2}{8\Pi \kappa a_3} \left[\frac{1.2}{4} x^4 - \frac{2.3}{5} x^5 + \frac{3.4}{6} x^6 - \dots \right] \quad (6')$$

In der folgenden Tabelle 1 vergleichen wir für einige Extremfälle der Bjerrum'schen Zusammenstellung gemessene und berechnete Werte. Der Rechnung wurden plausible mittlere Ionenradien zugrunde gelegt. Die Temperaturabhängigkeit des Ionenradius wurde passend gewählt. Da die Konzentrationen zu hoch sind, um

die Debye-Hückel'sche Theorie streng anwenden zu dürfen, wurde kein Wert auf besondere numerische Übereinstimmung gelegt. Es soll nur gezeigt werden, daß man die großen individuellen Unterschiede leicht wiedergeben kann.

Tabelle 1.

Salz	U_{200}^{400}	U_{100}^{400}	U_{50}^{400}	U_{25}^{400}	a (Å)	$10^3 \frac{d \ln a}{dT}$	$f \cdot 10^{-3}$
LiCl	41	109	195	337	4.5	- 1.94	+ 1
	46	98	156	214			
LiNO ₃	27	59	87	120	3.5	0	0
	29	60	91	122			
KCl	- 18	- 71	- 166	- 346	2.3	+ 6.45	- 6.5
	- 21	- 68	- 154	- 319			
KNO ₃	- 139	- 389	- 791	- 1416	1.5	+ 23.2	- 36
	- 139	- 386	- 803	- 1394			

Unter U_n^{400} sind angegeben integrale Verdünnungswärmen von 1 Mol Salz gelöst in 200, 100, 50, 25 Molen Wasser bei Verdünnung auf 1 Mol Salz gelöst in 400 Molen Wasser. Die oberen Zeilen enthalten gemessene, die unteren berechnete Verdünnungswärmen. Unter f steht der Faktor, mit dem die Funktion $\varphi(x)$ multipliziert wurde. Für LiNO₃ übernehmen wir die von Bjerrum berechneten Werte.

In der kleinen Tabelle 2 vergleichen wir die von Nernst und Orthmann gemessenen Wärmetönungen, die beim Vermischen von 15 cm³ der Lösung von der Konzentration c_1 mit 900 cm³ Lösung von der Konzentration c_2 auftritt mit Werten, die man unter Zugrundelegung der individuellen Konstanten a und $\frac{d \ln a}{dT}$ der Tabelle 1 berechnet. (Die Messungen können in einzelnen Fällen um einige Hundertstel Kalorien falsch sein. Auf eine nähere

Tabelle 2.

Salz	c_1	c_2	$Q_{\text{gef.}}$	$Q_{\text{ber.}}$
LiCl.....	0.1	0.0011	+ 0.08	+ 0.13
	0.03	0.0027	+ 0.03	+ 0.015
KCl.....	0.1	0.0016	- 0.02	+ 0.02
KNO ₃	0.1	0.0016	- 0.15	- 0.07

Diskussion gehen wir nicht ein, es kommt uns auch hier nur darauf an, zu zeigen, daß die individuellen Unterschiede auch dieser Versuche darstellbar sind.)

Wir haben noch die Diskussion des Einflusses der Änderung der Dielektrizitätskonstante auf die Verdünnungswärme nachzutragen. Wir beschränken uns hierbei darauf, das Ion als Kugel vom Radius a anzusehen, und sehen vom Potential, das von der Ionenatmosphäre herrührt, ab. Für die elektrische Energie der Ionen in der Lösung erhalten wir

$$W_{e_0} = \frac{1}{2} \sum \varepsilon_i \phi_{i_0} = \frac{N}{2} \frac{\varepsilon^2}{aD} \sum v_i z_i^2 \quad (\text{Bezeichnungswiese wie bei Debye und Hückel});$$

mit

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_0} (1 + \alpha c)$$

wird deren konzentrationsabhängiger Teil für 1 Mol Salz

$$U_{e_0} = \frac{L\varepsilon^2}{2} \frac{\alpha c}{aD_0} \sum v_i z_i^2 \quad (L = \text{Loschmidt'sche Zahl})$$

und die Energie der Lösung für 1 Mol Salz

$$\begin{aligned} U_0 &= -T^2 \frac{L\varepsilon^2}{2} \sum v_i z_i^2 c \frac{d}{dT} \frac{\alpha}{aD_0 T} \\ &= \frac{L\varepsilon^2}{2} \sum v_i z_i^2 \frac{\alpha c}{aD_0} \left[T \frac{d \ln a}{dT} - T \frac{d \ln \alpha}{dT} + T \frac{d \ln D_0}{dT} + 1 \right]. \quad (7) \end{aligned}$$

Setzt man Zahlenwerte ein und drückt den Ionenradius in Ångströmeinheiten aus, so erhält man für binäre Elektrolyte

$$U_0 = \frac{4 \cdot 06 \cdot 10^3}{a} \alpha c \left[T \frac{d \ln a}{dT} - T \frac{d \ln \alpha}{dT} + \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{d D_0}{dT} \right) \right]. \quad (7a)$$

Setzt man den Ausdruck in der eckigen Klammer, über den nähere Daten nicht zur Verfügung stehen, willkürlich gleich 1, was geringfügigen Änderungen der Größen α und a mit der Temperatur entspricht, so ist dieser Ausdruck, der linear in c geht, für $\alpha = 0.1$, $a = 3 \text{ \AA}$. in 0.1 norm. Lösung etwa ein Siebentel, in 1 norm. Lösung schon mehr als die Hälfte so groß wie der erste, nur von a abhängige Teil der Energie in (6).

4. In konzentrierten Lösungen spielt der letzte Ausdruck sicher eine Rolle, außerdem können chemische Umsetzungen (Hydratation LiCl !) bemerkbar sein. Für die verdünnten Lösungen genügt die der Theorie durchaus gemäße (in extremen Fällen

allerdings recht beträchtliche) Temperaturabhängigkeit des Ionenradius. Der Ionenradius ist eingeführt als der Abstand, bis auf den sich dem als Kugel gedachten Ion andere Ionen nähern können. Diese modellmäßige Einführung ist dort, wo es sich nur um Korrekturen handelt, genügend. Für die Berechnung der Verdünnungswärmen ist die Funktion, die den Ionenradius enthält, sehr wesentlich. Eine Änderung, etwa in der Art, daß die bisherige Funktionsform nur annäherungsweise bestehen bleibt, könnte die Zahlenwerte $\left(\frac{d \ln a}{dT}\right)$ sehr ändern, weshalb man auf sie auch kein besonderes

Gewicht legen darf. Hiezu kommt noch ein zweiter Umstand. Eine Zusammenstellung der Zahlenwerte der Ionenradien einzelner Salze etwa aus Gefrierpunktmessungen¹ zeigt für Nitrate, Jodate, Bromate und Chlorate besonders kleine Ionenradien. Es ist durch neuere Messungen der Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen wahrscheinlich geworden, daß diese Ionen, bei denen ein höheres Dipolmoment von vornherein nicht auszuschließen ist, die Dielektrizitätskonstante des Wassers erhöhen.² Nimmt man Linearität der Erhöhung der Dielektrizitätskonstante mit der Konzentration an, so müßte die Änderung pro Mol Salz allerdings recht hoch sein. Es scheint aber diese Linearität in dem in Betracht kommenden Konzentrationsbereich weder experimentell noch theoretisch sichergestellt. Sind die individuellen Einflüsse in der Ionenaktivität aber nicht nur durch die Ionenabmessungen allein gegeben, so hängen die Verdünnungswärmen um so mehr von diesen anderen individuellen Größen und ihrer Temperaturabhängigkeit ab.

Ohne Rücksicht auf andere (nicht thermodynamische) Untersuchungsergebnisse kann eine Verminderung der Ionenaktivität formal auch auf teilweise (sehr große, doch praktisch nicht vollkommene) Dissoziation, die Verdünnungswärme dann durch entsprechend große molare Dissoziationswärmen bei geringfügiger Nachdissoziation gedeutet werden, die Ergebnisse müßten dem verallgemeinerten Verdünnungsgesetz entsprechen.

Die unbefriedigende Unbestimmtheit in der Art des individuellen Parameters, der für die Verdünnungswärme maßgebend ist, macht sich ebenso bei Zerlegung der Verdünnungswärme in verschiedene Anteile (Hydratation usw.) und bei der Berechnung der Temperaturabhängigkeit von Ionengleichgewichten bemerkbar.

Zusammenfassend kann man wohl sagen: die Messungen der Verdünnungswärme widersprechen der neuen Theorie der starken

¹ O. Redlich, *Phys. Z.*, 26, 199, 1925; N. Bjerrum, *Kgl. Danske Vid. Se'sk, mat. fys. Medd.* VII, 9, 12, 32, 1926.

² Hellmann u. Zahn, *Ann. d. Phys.*, IV, 81, 711, 1926. Ähnliche Betrachtungen zur Deutung negativer Ionenradien: O. Schärer, *Phys. Z.*, 25, 157, 1924; vgl. auch: T. H. Gronwall u. V. K. La Mer, *Science*, 64, 122, 1926. Über Löslichkeitsbeeinflussung von Kalziumjodat in konzentrierten Lösungen, die eine ähnliche Deutung erfahren kann, wird noch berichtet werden.

Elektrolyte nicht. Die Verdünnungswärmen sind durch individuelle Eigenschaften (Ionenabmessungen, Änderung der Dielektrizitätskonstante und ihren Temperaturabhängigkeiten) bestimmt.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

Anmerkung bei der Korrektur:

Durch die Untersuchung von H. A. Kramers (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd., 35, 1153, 1926) wird die theoretische Berechtigung der bisherigen Einführung des Ionenradius sehr in Frage gestellt. Neue Messungen zeigen das von der Theorie der starken Elektrolyte verlangte Abnehmen individueller Unterschiede mit fallender Konzentration (Vorzeichenwechsel bei KNO_3) (E. Lange und G. Messner, Naturwissenschaften, 15, 521, 1927).
