

Der entropische Aktivitätskoeffizient bei starken Elektrolyten

Von

A. Musil und L. Breitenhuber*

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Graz und aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Graz

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Juli 1962)

Die von uns eingeführte Zerlegung des Gesamtaktivitätskoeffizienten in einen entropischen und energetischen Faktor wird auf Lösungen starker Elektrolyte angewendet. Dabei ergibt sich ein überraschend hoher Beitrag der Entropie zum Gesamteffekt, der rund zwei- bis dreimal so groß ist wie der energetische Anteil.

Es wird explizit gezeigt, daß die genannte Zerlegung thermodynamisch konsistent ist und *nicht* an eine spezielle Temperaturabhängigkeit von $\log \gamma_{\pm}$ gebunden ist.

I.

Der eine von uns (*M.*) hat in mehreren Arbeiten¹ die Bedeutung des entropischen Aktivitätskoeffizienten für eine vollständige Beschreibung der Mischphasen hervorgehoben.

In früheren Arbeiten² wurde die Anwendung der drei Aktivitätskoeffizienten f , f_s und f_h an einigen Beispielen organischer und metallischer Mischphasen erläutert.

* Auszugsweise vorgetragen von *L. Breitenhuber* anlässlich der Bunsenagung in Bonn am 27. Mai 1960.

¹ *A. Musil*, Mh. Chem. **61**, 229 (1932); **67**, 269 (1936); **88**, 749 (1957); **90**, 488 (1959). Österr. Chemiker-Ztg. **42**, 371, 395 (1939); **44**, 125 (1941). Wiener Chemiker-Ztg. **45**, 217 (1942). Acta Phys. Austriaca **3**, 111 (1949). *A. Musil* und *L. Breitenhuber*, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 995 (1952); **56**, 1000 (1952); **57**, 423, 427 (1953); **62**, 1101 (1958). Z. Wärmetechnik **5**, 103 (1954).

² a) *A. Musil* und *L. Breitenhuber*, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62**, 1101 (1958); **64**, 1103 (1960). b) *A. Musil*, Mh. Chem. **90**, 488 (1959).

Es soll Aufgabe der vorliegenden Abhandlung sein, die Anwendung auf wäßrige Elektrolytlösungen zu erweitern.

Diese besondere Klasse ist ja bekanntlich dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivitätskoeffizienten (der freien Energie) eine quantitativ richtige Deutung in der elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen erfahren haben (*Debye, Hückel* u. a.³).

Der Umstand, daß die rein energetische Wechselwirkung der Ionen in das Grundkonzept der Theorie eingeht, hat dazu beigetragen, daß in der Literatur lediglich die Mischungswärme in Ergänzung der Aktivitätstheorie behandelt wurde. Auf den Umstand, daß die Mischungswärme aus der ursprünglichen *Debyeschen* Theorie nicht richtig folgte (mit konstanter Dielektrizitätskonstante), wird weiter unten noch eingegangen werden. Diese Sonderstellung ist offenbar auch die Ursache dafür, daß die Klassifikation der Mischungen in ideale, athermische, regelmäßige und unregelmäßige Lösungen nicht auf die Elektrolyte übertragen wurde⁴.

Es soll in dieser Arbeit gezeigt werden, daß bei starken Elektrolyten verschiedener Valenztypen ein bisher in der Literatur nicht beachteter hoher Beitrag der Entropie zur gesamten Lösungsaffinität zutage tritt. In der Grenze starker Verdünnung sind die entropischen Anteile zweibis dreimal so groß wie die energetischen⁵. In diesem Sinne sind die starken Elektrolyte als ausgesprochen unregelmäßige Mischungen zu betrachten. Bei höheren Konzentrationen liegen natürlich kompliziertere Verhältnisse vor, die auf Vorzeichenwechsel beruhen und eine eindeutige Klassifikation nicht mehr sinnvoll erscheinen lassen. Dennoch ist es auch in diesem Bereich gerechtfertigt, von unregelmäßigen Lösungen zu sprechen. Es werden im nächsten Abschnitt die formelmäßigen Zusammenhänge und im dritten Abschnitt einige Anwendungsbeispiele diskutiert.

³ *P. Debye* und *E. Hückel*, *Physikal. Z.* **24**, 185, 305 (1923); *P. Debye*, ebda. **25**, 97 (1924); *O. Schärer*, ebda. **25**, 145 (1924); *P. Debye* und *McAulay*, ebda. **26**, 22 (1925); *E. Hückel*, ebda. **26**, 93 (1925); *L. Onsager*, ebda. **27**, 388 (1926); **28**, 277 (1927); *P. Debye* und *H. Falkenhagen*, ebda. **29**, 121, 401 (1928); *T. H. Gronwall*, *V. La Mer* und *K. Sandved*, ebda. **29**, 358 (1928); *H. Falkenhagen*, ebda. **32**, 353, 745 (1931); *G. Scatchard*, ebda. **33**, 22 (1932); *N. Bjerrum*, *Det kgl. danske Vidensk. selskab, Math.-fys. Medd.* **VII**, Nr. 9 (1926); *J. N. Brønsted* und *V. K. La Mer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **46**, 555 (1924); *E. Hückel*, *Ergebn. exakten Naturwiss.* **3**, 199 (1924); *W. Orthmann*, ebda. **6**, 155 (1927); *H. Falkenhagen*, ebda. **14**, 130 (1935); *K. Jellinek*; *Lehrbuch physikal. Chem.*, Bd. **3**, S. 561—651 (1930); *H. Falkenhagen*, *Elektrolyte*, Leipzig 1953.

⁴ *A. Musil*, *Österr. Chemiker-Ztg.* **42**, 371, 395 (1939); **44**, 125 (1941). *Wiener Chemiker-Ztg.* **45**, 217 (1942). *Mh. Chemie* **90**, 488 (1959).

⁵ *A. Musil* und *L. Breitenhuber*, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **64**, 1103 (1960).

II. Der energetische und entropische mittlere Ionenaktivitätskoeffizient

In früheren Arbeiten² wurde der Aktivitätskoeffizient der freien Energie f in einen entropischen und energetischen Faktor aufgespalten

$$f = f_s \cdot f_h, \quad (1)$$

wobei die drei Aktivitätskoeffizienten mit den partiellen molaren Mischungsfunktionen (Überschußfunktionen) durch folgende Gleichungen verknüpft sind:

$$\begin{aligned} \Delta \mu_i^e &= RT \ln f_i \\ \Delta h_i &= RT \ln f_{ih} \\ \Delta s_i^e &= -R \ln f_{is}, \end{aligned} \quad (2)$$

welche ihrerseits durch die Gleichung

$$\Delta \mu_i^e = \Delta h_i - T \Delta s_i^e \quad (3)$$

zusammenhängen. Bei den Elektrolyten haben sich eine Reihe von weiteren Aktivitätskoeffizienten eingebürgert. Je nach dem Konzentrationsmaß unterscheidet man bekanntlich rationale und praktische sowie individuelle und mittlere Ionenaktivitätskoeffizienten.

Setzt man nicht völlig dissoziierte Elektrolyte voraus, so kommt noch der Begriff der stöchiometrischen Aktivitätskoeffizienten hinzu. Es ist für diese Arbeit nicht notwendig, auf diese Unterschiede einzugehen, insbesondere weil die Zerlegung (1) für alle Aktivitätskoeffizienten gleich lautet.

Im folgenden benützen wir den wohl am meisten gebräuchlichen mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten γ_{\pm} . Für einen Elektrolyten vom Typus $(A^{z+})_{\nu+} (B^{z-})_{\nu-}$ hängt er mit der Aktivität durch die Gleichung zusammen:

$$a = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad \text{mit} \quad \gamma_{\pm} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}} \quad \text{und} \quad m_{\pm} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}}.$$

Wir setzen also insbesondere

$$\gamma_{\pm} = \gamma_h \cdot \gamma_s \quad (4)$$

γ_{\pm} = mittlerer Ionenaktivitätskoeffizient
 γ_s = entropischer Aktivitätskoeffizient
 γ_h = energetischer Aktivitätskoeffizient.

Diese Zerlegung ist eindeutig, wie aus dem Zusammenhang von $\ln \gamma_h$ mit der Temperaturabhängigkeit von $\ln \gamma_{\pm}$ hervorgeht:

$$\ln \gamma_h = - \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln T} \quad (5)$$

Der Logarithmus des entropischen Aktivitätskoeffizienten folgt dann aus der Differenz

$$\ln \gamma_s = \ln \gamma_{\pm} - \ln \gamma_h, \quad (6)$$

die man am besten graphisch bestimmt. Während bei den organischen und metallischen Mischungen die Größen $\Delta \mu^e$, Δh , $T \Delta s^e$ einen adäquaten Vergleich gestatten, ist es üblich, bei den Elektrolyten einmal γ_{\pm} sowie die relative partielle molare Enthalpie \bar{L}_2 anzugeben, welche Größe keinen unmittelbaren Vergleich mit γ_{\pm} gestattet.

Der Zusammenhang mit dem Temperaturkoeffizienten ist bekanntlich durch $\bar{L}_2 = -\nu RT^2 \cdot \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T}$ gegeben, eine Beziehung, die von der Definition von γ_{\pm} abhängt (Faktor ν !).

Demgegenüber hat die Einführung des energetischen Aktivitätskoeffizienten den Vorteil, daß die Relation zu γ_{\pm} über Gleichung (5) universell gilt.

Im Anschluß an den diesbezüglichen Tagungsvortrag⁵ hat *R. Haase* gegen die Allgemeingültigkeit unserer Zerlegung $\gamma_{\pm} = \gamma_h \gamma_s$ Bedenken geäußert, die sich dem wesentlichen Inhalt nach mit einer analogen Bemerkung in dessen Monographie deckt⁶. Dort stellt *R. Haase* in Zusammenhang mit hochmolekularen Lösungen fest, daß die Zerlegung von $\ln f$ in einen Entropie- und Enthalpieterm eine bestimmte spezielle Temperaturabhängigkeit voraussetzt.

Die Bemerkung schließt sich an den halbempirischen Ansatz von *Huggins* für die Partialdrucke

$$p_1 = p_{01} (1 - \varphi) \exp \left[\left(1 - \frac{1}{r} \right) \varphi + \chi \varphi^2 \right]$$

$$p_2 = p_{02} \varphi \exp [(1 - r)(1 - \varphi) + r \chi (1 - \varphi)^2]$$

$\varphi =$ Volumbruch

an, welcher dem Ausdruck für die freie Zusatzenthalpie

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = \chi \varphi (1 - \varphi)$$

entspricht. In einer Fußnote auf S. 464 schreibt *R. Haase* unter anderem „Machen wir an Stelle von Gleichung (95) den nächst einfachen Ansatz (vgl. § 81 und Anhang 3)

$$\chi = \alpha + \frac{\beta}{T} + \gamma \ln T, \quad (P = \text{const.})$$

worin γ eine weitere empirische Konstante ist, so ergibt sich:

$$\bar{S}^E = -R [\alpha + \gamma (1 + \ln T)] \varphi (1 - \varphi)$$

$$\bar{H}^E = R (\beta - \gamma T) \varphi (1 - \varphi)$$

⁶ *R. Haase*, Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verlag 1956, S. 462—469 (besonders Fußnote von S. 464).

Da die Konstante γ hier sowohl in \bar{S}^E als auch in \bar{H}^E auftritt, kann von einer Aufspaltbarkeit des Parameters χ in einen ‚Enthalpieterm‘ und in einen ‚Entropieterm‘ nicht mehr die Rede sein.“

Der wesentliche Punkt in der Schlußfolgerung von *Haase* ist das Auftreten der Konstante γ in beiden Funktionen.

Dazu müssen wir feststellen, daß die von uns eingeführte Zerlegung $\gamma_{\pm} = \gamma_s \gamma_h$ bzw. $\ln \gamma_{\pm} = \ln \gamma_s + \ln \gamma_h$ völlig allgemein und thermodynamisch konsistent gemeint ist. Wir machen dabei keinerlei Voraussetzung über die spezielle Abhängigkeit der drei Größen von irgendwelchen Parametern. Um die Situation besser zu charakterisieren und um beim Leser nicht den Eindruck aufkommen zu lassen, daß es sich etwa um die Besonderheiten der hochmolekularen bzw. Elektrolytlösungen handelt (wie schon *Haase* feststellte), erläutern wir die Allgemeingültigkeit unserer Zerlegung ganz allgemein durch die Annahme einer Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten in der Form

$$\ln f = \alpha + \frac{\beta}{T} + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\gamma_n}{T^n} \quad ^7$$

Dann folgt für den entropischen bzw. den energetischen Anteil:

$$\begin{aligned} \ln f_s &= \alpha - \sum \frac{\gamma_n (n-1)}{T^n} \\ \ln f_h &= \frac{\beta}{T} + \sum \frac{n \gamma_n}{T^n} \end{aligned}$$

Hätten wir uns auf den einfacheren Ansatz mit $\gamma_n = 0$ beschränkt, so wäre α der entropische Anteil, β der energetische Anteil im Sinne von *R. Haase*. Wir haben unsere Zerlegung aber niemals auf die Konstanten in einer Entwicklung bezogen, sondern meinen immer die physikalischen Größen, welche Temperaturabhängigkeit diese auch haben mögen. Unsere Zerlegung wird dann durch Auftreten der Konstanten γ_n in beiden Funktionen $\log f_s$ und $\log f_h$ überhaupt nicht berührt.

Natürlich sind die Temperaturabhängigkeiten von $\ln f_s$ und $\ln f_h$ nicht voneinander unabhängig, sondern durch eine Beziehung miteinander verknüpft, welche lautet

$$\frac{\partial \ln f_s}{\partial T} = \frac{\ln f_h}{T} + \frac{\partial \ln f_h}{\partial T} \quad (7)$$

Sie entspricht der bekannten Verknüpfung der Temperaturabhängigkeit von Entropie und Enthalpie

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \quad (7')$$

⁷ Siehe die unter ^{2b} zitierte Abhandlung.

durch die Molwärme. Wie man sofort sieht, ist diese Relation mit $\frac{\partial \ln f_s}{\partial T} = \sum \frac{n(n-1)\gamma_n}{T^{n+1}}$ erfüllt. Im Falle der speziellen Temperaturabhängigkeit $\alpha + \frac{\beta}{T}$ ist sie trivial erfüllt, setzt aber keineswegs notwendig $\gamma_n = 0$ voraus. Damit ist der Hinweis von *R. Haase*⁶ auf die Notwendigkeit einer zweimaligen Anwendung des zweiten Hauptsatzes von vornherein unaktuell, weil die betreffende Konsistenz implizite gegeben ist.

Bevor im dritten Abschnitt auf einige spezielle Lösungen eingegangen wird, mögen hier einige allgemeine Züge vorangestellt werden. Für

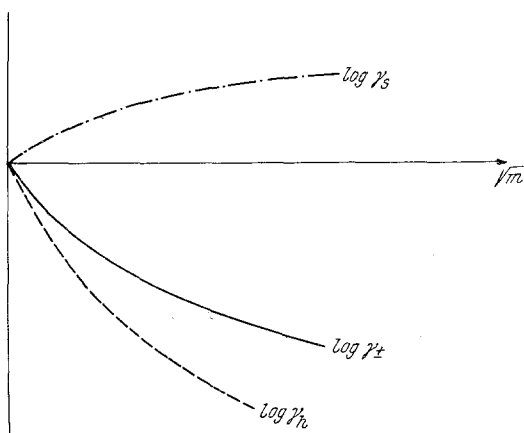


Abb. 1. Die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten in der ursprünglichen *Debye'schen* Theorie (schematisch)

höhere Konzentrationen ist eine Deutung des komplizierten Verlaufes der thermodynamischen Funktionen kaum mehr oder nur mehr mit ziemlichem rechnerischem Aufwand möglich. Die Schmiegsamkeit durch Einführung mehrerer Parameter beeinträchtigt ja auch die Schlüssigkeit der Modelle. Besonders übersichtlich hingegen sind die Verhältnisse in der Grenze unendlich großer Verdünnung, dem Gültigkeitsbereich der klassischen *Debye'schen* Theorie.

In Zusammenhang mit der Frage der Eindeutigkeit unserer Zerlegung ist es lehrreich, die Ergebnisse dieser Theorie in der Terminologie unserer Aktivitätskoeffizienten zu beleuchten. In der einfachsten Form dieser Theorie besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen den Aktivitätskoeffizienten γ_h , γ_s und γ_{\pm} :

$$\ln \gamma_h = \frac{3}{2} \ln \gamma_{\pm}, \quad \ln \gamma_s = -\frac{1}{2} \ln \gamma_h, \quad \text{somit} \quad \ln \gamma_h = -3 \ln \gamma_s. \quad (8)$$

In Abb. 1 ist der Konzentrationsverlauf dieser Funktionen schematisch dargestellt. Der Aktivitätskoeffizient γ_{\pm} kommt in der ursprünglichen *Debye'schen* Theorie als Superposition einer negativen Energie mit einer negativen Entropie zustande, der dem Betrag nach ein Drittel so groß ist, wie der energetische Beitrag zum Gesamteffekt.

Es haben schon *Bjerrum*⁸, *Groß* und *Halpern*⁹ auf den Umstand hingewiesen, daß die *Debyesche* Theorie thermodynamisch nicht konsistent ist, da zwar der Aktivitätskoeffizient, nicht aber dessen Temperaturkoeffizient richtig wiedergegeben wird. Das liegt daran, daß in der genannten Theorie die Dielektrizitätskonstante des Wassers in unzulässiger Weise temperaturunabhängig angenommen wurde. Berücksichtigt man diese, so folgt in der Grenze kleiner Konzentrationen ein sehr einfacher Zusammenhang zwischen den energetischen und entropischen Effekten

$$\ln \gamma_s = - \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{d \ln \varepsilon}{d \ln T} \right) \ln \gamma_{\pm}, \quad \ln \gamma_h = \frac{3}{2} \left(1 + \frac{d \ln \varepsilon}{d \ln T} \right) \ln \gamma_{\pm} \quad (9)$$

Da die neuere Fassung die Größe des Gesamtaktivitätskoeffizienten nicht berührt, war es naheliegend, sie in (9) als Vergleichsgröße heranzuziehen. Die Angaben über die Temperaturabhängigkeit der DK in der Literatur über Elektrolyte sind keineswegs einheitlich. In diesem Zusammenhang kommt es aber nur auf die Größenordnung an und wir benutzten die Entwicklung bei *Lewis-Randall*

$$\varepsilon = 88,23 - 0,4044 \cdot t - 0,0001035 \cdot t^2 \quad (t \text{ in } ^\circ \text{C}).$$

Bei 25° C wird dann $\frac{d \ln \varepsilon}{d \ln T}$ gleich -1,7. Mit diesem Wert stehen die Aktivitätskoeffizienten in der Beziehung

$$\ln \gamma_s = + 2 \ln \gamma_{\pm}, \quad \ln \gamma_h = - \ln \gamma_{\pm}.$$

Es ist überraschend, daß die Mischungsentropie jetzt das Doppelte der Energie ausmacht, während sie früher ein Drittel der Energie betrug. Sie ändert sich gegenüber der älteren *Debyeschen* Theorie um den Faktor 6, mit Bezug auf die freie Energie um den Faktor 4. Dies kommt daher, daß bei der Überkompensation durch den Term $\frac{d \ln \varepsilon}{d \ln T}$ in den Klammern von (9) die Entropie um den Faktor 3 stärker berührt wird. Während *Eucken*¹⁰ diesen Sachverhalt mit Beschränkung auf die Energie diskutiert, schien es uns notwendig, den eklatanten Einfluß der Entropie herauszustellen, der bisher in der Literatur nicht beachtet wurde.

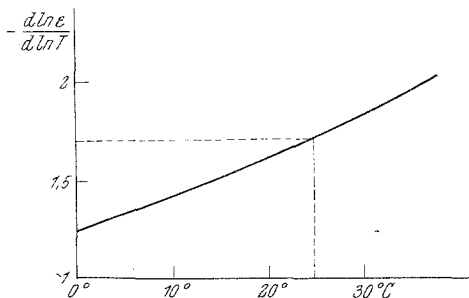


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstanten des Wassers in der Form $-\frac{d \ln \varepsilon}{d \ln T}$

⁸ N. Bjerrum, Z. physik. Chem. **119**, 145 (1926).

⁹ Ph. Groß und O. Halpern, Physikal. Z. **26**, 403 (1925).

¹⁰ A. Eucken, Lehrb. chem. Physik II/2, S. 1045f., Leipzig 1944.

Bei höheren Konzentrationen werden die Ergebnisse erwartungsgemäß weniger einheitlich. Es treten Vorzeichenwechsel auf, und die theoretischen Ansätze werden immer unübersichtlicher. Die im folgenden von uns diskutierten Beispiele werden aber zeigen, daß auch in dem Bereich höherer Konzentrationen die Elektrolyte als ausgesprochen unregelmäßige Lösungen zu bezeichnen sind.

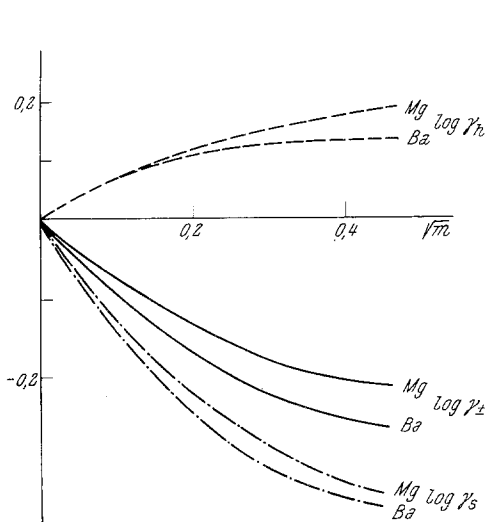


Abb. 3

Abb. 3. Die Logarithmen des energetischen, entropischen und Gesamt-Aktivitätskoeffizienten bei Magnesium- und Bariumchlorid in Wasser als Funktion der Wurzel aus der Konzentration

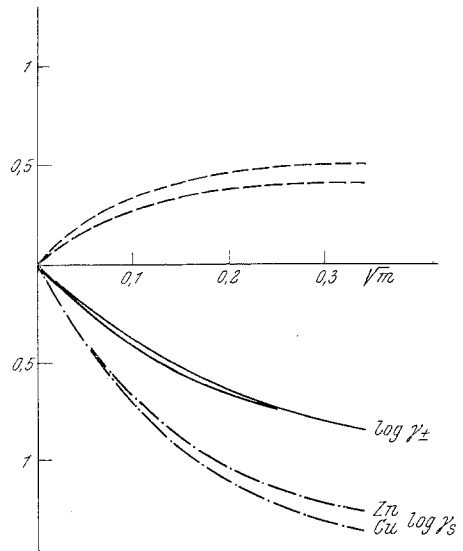


Abb. 4

Abb. 4. Die Aktivitätskoeffizienten von Kupfer- und Zinksulfat in Wasser

III. Anwendung der Aktivitätskoeffizienten auf spezielle Elektrolyte

In der Grenze kleiner Konzentrationen kommen die individuellen Eigenschaften der Ionen noch nicht zum Ausdruck. Für etwas höhere Konzentrationen macht sich in der bekannten Interpolationsformel

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A \sqrt{I} Z_+ Z_-}{1 + B \sqrt{I}} \quad I = \text{Ionenstärke} \quad (10)$$

der Einfluß des Nenners (Ionenradius) schon bemerkbar, der zu dem Abbiegen der Kurve von $-\log \gamma_{\pm}$ nach oben führt. Für uns ist hier wesentlich, daß in guter Näherung für nicht zu hohe Konzentrationen nur der Faktor A temperaturabhängig ist. Dann bleibt das gegenseitige

Verhältnis von $\ln \gamma_s$ und $\ln \gamma_h$ erhalten. Dies ist in Abb. 3 bis 6¹¹ größenordnungsmäßig auch für relativ hohe Konzentrationen erkennbar.

Im großen und ganzen kommen die individuellen Eigenschaften der Ionen bei dem rein energetischen und rein entropischen Aktivitätskoeffizienten deutlicher zum Ausdruck als bei $\ln \gamma_{\pm}$, eine auch sonst beobachtete Erscheinung.

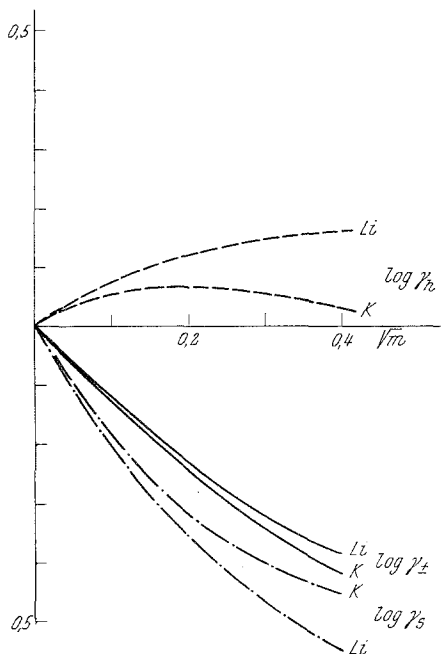


Abb. 5

Abb. 5. Die Aktivitätskoeffizienten von Lithium- und Kaliumsulfat in Wasser

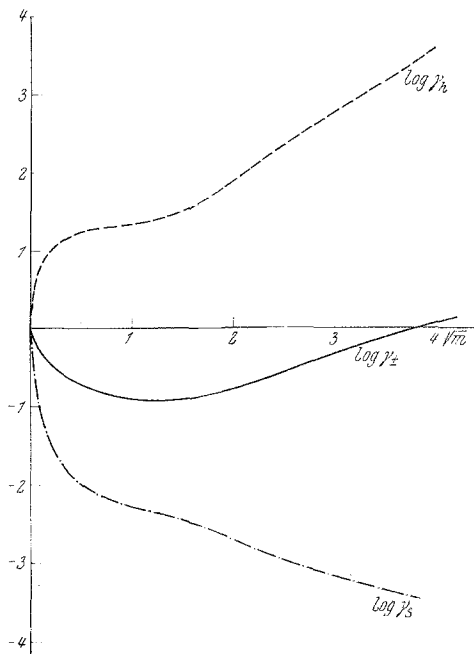


Abb. 6

Abb. 6. Die Aktivitätskoeffizienten von Schwefelsäure in Wasser

Beim Magnesium- und Bariumchlorid (Abb. 3) sind die Unterschiede im energetischen Effekt gering. Die individuellen Unterschiede im Gesamteffekt $\ln \gamma_{\pm}$ gehen auf den Einfluß der Entropie zurück.

Beim Vergleich der Kurven für Kupfer- und Zinksulfat (Abb. 4) sind die Unterschiede in der Enthalpie größer, wenn auch von derselben Größenordnung wie die Entropie, so daß sich beide Größen in ihrem Einfluß auf $\ln \gamma_{\pm}$ kompensieren.

Eine derartige Kompensation ist auch beim Vergleich von Lithium- und Kaliumsulfat (Abb. 5) erkennbar.

¹¹ H. S. Harned und B. B. Owen, Physical Chem. of Electrolytic Sol., New York 1950.

Ein gut untersuchtes System, bei dem Daten bei höheren Konzentrationen zur Verfügung stehen, ist Schwefelsäure—Wasser (Abb. 6). Die bei dieser Lösung bekannte Wärmetönung wird durch einen ebenso großen entropischen Effekt praktisch kompensiert, so daß insbesondere bei 14 m Lösung ein pseudoideales Verhalten vorliegt¹².

¹² *W. Nernst*, Ann. Phys. [3] **53**, 57 (1894); siehe auch Theor. Chemie 11. bis 15 Aufl., S. 169, Enke (Stuttgart) 1926. *J. N. Brønsted*, Z. physik. Chem. **68**, 693 (1910); siehe auch Z. physik. Chem. **64**, 641 (1908). *K. Jellinek*, Lehrb. physik. Chemie **4**, 467—468 (1933).