

Berechnung der Dissoziationskonstanten, der Leitfähigkeiten, des Aktivitätskoeffizienten und des Leitfähigkeitskoeffizienten aus Leitfähigkeitsmessungen an Elektrolytlösungen

Von

V. Frei

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Karls-Universität, Prag

(Eingegangen am 29. Juni 1965)

Die Auswertung der Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen an 27 Elektrolyten zeigte, daß bei Erwägung einer unvollständigen Dissoziation des Elektrolyten im Wege der gesuchten unbekanntenen Dissoziationskonstante ein von Art und Ladung des Ions unabhängiger Leitfähigkeits- und auch Aktivitätskoeffizient (beobachtet in der Abhängigkeit der Werte der Dissoziationskonstante von der Ionenstärke) als Funktion lediglich der Ionenstärke resultiert.

Die Grenzesetze der Theorie der starken Elektrolyte gelten nur bei sehr geringen Konzentrationen der Lösung und in Fällen höherer Ionenstärken sind verschiedene weitere Faktoren in Betracht zu ziehen — vor allem aber die mittleren Radien der Ionen des Elektrolyten r^\pm . Wird außerdem noch der Salzeffekt berücksichtigt, so bekommt man beispielsweise den bekannten Ausdruck der *Debye—Hückelschen* allgemeinen Theorie der starken Elektrolyte^{1, 2}:

$$-\log f^\pm = z^+z^-A \sqrt{I} / (1 + r^\pm B \sqrt{I}) - CI,$$

in dem f der mittlere Aktivitätskoeffizient, z die Ladung des Ions, I die Ionenstärke der Lösung und A , B , C konstante Größen sind.

Wie wissen heute, daß die meisten Elektrolyte, die zur Zeit des Aufkommens der Theorie der starken Elektrolyten für stark angesehen wur-

¹ *H. S. Harned* und *B. B. Owen*, *Physic. Chem. of Electrolyt. Solutions*, New York 1943.

² *H. Falkenhagen*, *Elektrolyte*, Leipzig 1953.

den, in merklichem Maße assoziiert sind³. Ebenfalls bekannt ist, daß die Werte der Dissoziationskonstanten K schwacher Assoziate mit einer Bindung, die nur einen geringen Kovalenzanteil hat, proportional der Energie der elektrostatischen Anziehung der beteiligten Ionen^{1, 4-12} sind:

$$-RT \cdot \log K^\circ = \Delta F^\circ \sim z_+ z_- / a_\pm$$

Für den Elektrolyten **AB** gilt: $K = [\mathbf{B}][\mathbf{A}]/[\mathbf{BA}]$ und bei $I = 0$,

$$K^\circ = a_{\mathbf{B}} \cdot a_{\mathbf{A}} / [\mathbf{BA}], \quad K^\circ = K \cdot f^2$$

(den Wert des Aktivitätskoeffizienten der ungeladenen Teilchen kann man bekanntlich^{1, 13, 14} auch bei höheren Konzentrationen als nahe 1 annehmen), also $-\log f \sim z^2/a$.

Ers ergibt sich die Frage, ob die durch den Ausdruck der Theorie der starken Elektrolyte gegebene Abhängigkeit von $-\log f$ vom Quadrat der Ladung und die indirekte Abhängigkeit vom Radius der Ionen sich nicht eben aus dieser Assoziation des Elektrolyten erklären läßt. An ihre Lösung gehen wir in dieser Studie heran, wobei wir uns auf die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen stützen.

Experimenteller Teil

Die in unserer Arbeit verwendeten konduktometrischen Daten wurden aus den *Landolt—Börnsteinschen* Tabellen¹⁵ übernommen und mit eigenen Werten verglichen, die wir bei den in einer methodisch ganz gleichen Weise wie in einer früheren Arbeit¹⁶ durchgeführten Messungen von Lösungen zugänglicher p. a. Chemikalien der Firma Lachema mit einer RLC-Brücke der Firma Tesla gewannen. Die ermittelten Werte der spezif. Leitfähigkeit bei 25 bzw. 18° sind in den Tab. 1—4 bzw. 5 zusammengestellt.

³ *K. G. Sillén, J. Bjerrum und G. Schwarzenbach, Stability Constants, London 1957/58.*

⁴ *M. Born, Z. Physik 1, 4, 45 (1920).*

⁵ *N. Bjerrum, K. danske vidensk. Selsk. 7, 9 (1926).*

⁶ *W. R. Gilkerson, J. Physic. Chem. 25, 1199 (1956).*

⁷ *C. W. Davies, J. Chem. Soc. 1951, 1256.*

⁸ *R. M. Fuoss, C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. 79, 3304 (1957).*

⁹ *J. F. Duncan, Austral. J. Chem. 12, 356 (1959).*

¹⁰ *F. Hein, Chemische Koordinationslehre, Leipzig 1954, S. 224.*

¹¹ *J. C. Bailar, Chemistry of the Coordin. Cpds., New York 1956.*

¹² *A. E. Martell und M. Calvin, Chemistry of the Metal Chelate Compounds, New York 1956.*

¹³ *E. A. Moelwyn-Hughes, Physic. Chemistry, London 1961.*

¹⁴ *W. D. Larson, W. J. Tomsicek, J. Amer. Chem. Soc. 61, 65 (1939).*

¹⁵ *Landolt—Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Band II, Teil 7, Berlin 1960.*

¹⁶ *V. Frei und J. Podlahová, Chemiker Ztg. 87, 47 (1963).*

Tabelle 1.

Molarität M , spezif. Leitfähigkeit $1000 \times$ und Leitfähigkeitskoeffizient f' der Lösungen von Stickstoff-, Chlorwasserstoff-, Perchlor-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Rhodanwasserstoff-Säure bei 25° . Die Äquivalent-Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, Λ° , beträgt 420,5; 426; 417; 428; 427; 405. Ionenstärke $I = M$.

M	$1000 \times \text{HNO}_3$	f'_{HNO_3}	$1000 \times \text{HCl}$	f'_{HCl}	$1000 \times \text{HClO}_4$	f'_{HClO_4}
0,0001			0,0424	0,996		
0,0002			0,0846	0,993		
0,0005	0,209	0,994	0,211	0,991	0,2075	0,995
0,001	0,416	0,989	0,421	0,989	0,413	0,991
0,002	0,828	0,985	0,839	0,983	0,822	0,986
0,004	1,645	0,979			1,630	0,979
0,005	2,045	0,973	2,08	0,976		
0,008	3,25	0,967			3,23	0,969
0,01			4,12	0,966		
0,016	6,45	0,959			6,40	0,959
0,02			8,12	0,954		
0,031	12,3	0,945			12,2	0,946
0,05			19,95	0,937		
0,062	24,2	0,928			24,0	0,928
0,1			39,1	0,918		
0,125	47,5	0,904			47,2	0,904
0,25	93,3	0,886	94,2	0,885		
0,5	178	0,847			176,5	0,846
1	327	0,778	333	0,781		
2	556	0,660				
2,25			607	0,633		
3	708	0,561				
4			796	0,468		
5	837	0,398				
6,25			840	0,316		
8	776	0,231				
9			752	0,196		

M	$1000 \times \text{HBr}$	f'_{HBr}	$1000 \times \text{HJ}$	f'_{HJ}	$1000 \times \text{HCNS}$	f'_{HCNS}
0,001	0,426	0,995	0,424	0,993		
0,002	0,848	0,990	0,844	0,988	0,786	0,971
0,004	1,685	0,983	1,675	0,982	1,565	0,966
0,008	3,33	0,974	3,32	0,973	3,11	0,960
0,016	6,59	0,961	6,58	0,964	6,18	0,953
0,031	12,6	0,948	12,6	0,952	11,85	0,943
0,062	24,7	0,931	24,7	0,935	23,2	0,926
0,125	28,6	0,909	48,7	0,915	46,0	0,909
0,25					89,7	0,887
0,5	180,5	0,843	181	0,849	174	0,860

Tabelle 2

Molarität M , spezif. Leitfähigkeit $1000 \times$ und Leitfähigkeitskoeffizient f' , Dissoziationskonstante K und Ionenstärke I von Natriumchlorid-, Caesiumchlorid-, Kaliumnitrat- und Silbernitrat-Lösungen bei 25° . Die Äquivalent-Leitfähigkeit bei endlicher Verdünnung Λ° beträgt: 126,7; 155; 144,7; 133,5.

M_{NaCl}	$1000 \times \text{NaCl}$	f'_{NaCl}	K_{NaCl}	I_{NaCl}
0,0005	0,0625	0,993	0,0731	0,00074
0,001	0,1242	0,989	0,102	0,00154
0,002	0,246	0,982	0,163	0,00343
0,005	0,605	0,974	0,287	0,00727
0,01	1,187	0,965	0,325	0,0144
0,02	2,31	0,937	0,650	0,0331
0,05	5,55	0,915	1,05	0,0699
0,1	10,67	0,909	1,14	0,103
0,125	13,1	0,897	1,35	0,126
0,15	15,5	0,894	1,41	0,147
0,175	17,85			

M_{CsCl}	$1000 \times \text{CsCl}$	f'_{CsCl}	K_{CsCl}	I_{CsCl}
0,001	0,152	0,990	0,0987	0,00148
0,002	0,301	0,9845	0,131	0,00293
0,004	0,593	0,970	0,272	0,00587
0,008	1,17	0,964	0,340	0,0116
0,016	2,29	0,957	0,435	0,0222
0,031	4,31			

M_{KNO_3}	$1000 \times \text{KNO}_3$	f'_{KNO_3}	K_{KNO_3}	I_{KNO_3}
0,0005	0,0713	0,992	0,0753	0,000742
0,001	0,1417	0,990	0,127	0,00291
0,005	0,692	0,974	0,347	0,00725
0,01	1,355	0,960	0,444	0,01445
0,02	2,65	0,946	0,579	0,0229
0,05	6,33	0,928	0,779	0,0684
0,1	12,05	0,907	1,04	0,132
0,2	22,5	0,863	1,63	0,291
0,5	50,1			

M_{AgNO_3}	$1000 \times \text{AgNO}_3$	f'_{AgNO_3}	K_{AgNO_3}	I_{AgNO_3}
0,0005	0,0657	0,989	0,0851	0,000744
0,001	0,1305	0,984	0,150	0,00152
0,005	0,636	0,974	0,248	0,00726
0,01	1,25	0,967	0,304	0,0143

Fortsetzung (Tabelle 2)

M_{AgNO_3}	$1000\kappa_{\text{AgNO}_3}$	f_{AgNO_3}	K_{AgNO_3}	I_{AgNO_3}
0,02	2,43	0,949	0,460	0,0323
0,05	5,78	0,921	0,697	0,0678
0,1	10,9	0,892	0,992	0,131
0,2	20,3	0,862	1,34	0,282
0,5	44,6	0,837	1,58	0,549
1	77,5			

Tabelle 3

Molarität M , spezif. Leitfähigkeit 1000κ , Aktivitätskoeffizient f und Ionenstärke I von Lithiumhydroxid- ($\Lambda^\circ = 237$, $K^\circ = 0,15$), Natriumhydroxid- ($\Lambda^\circ = 249$, $K^\circ = 0,25$), Natriumnitrat- ($\Lambda^\circ = 123,5$; $K^\circ = 0,04$), Natriumchlorid- ($\Lambda^\circ = 126,8$; $K^\circ = 0,06$), Kaliumhydroxid- ($\Lambda^\circ = 272$, $K^\circ = 0,4$), Kaliumnitrat- ($\Lambda^\circ = 144,7$; $K^\circ = 0,06$), Kaliumperchlorat- ($\Lambda^\circ = 141$, $K^\circ = 0,055$), Kaliumperjodat- ($\Lambda^\circ = 128$, $K^\circ = 0,04$), Caesiumchlorid- ($\Lambda^\circ = 155$, $K^\circ = 0,065$), Silbernitrat- ($\Lambda^\circ = 133,4$; $K^\circ = 0,05$), Thallohydroxid- ($\Lambda^\circ = 270$, $K^\circ = 0,028$), Thallonitrat- ($\Lambda^\circ = 147$, $K^\circ = 0,045$), Thallofluorid- ($\Lambda^\circ = 133,5$; $K^\circ = 0,035$) und Thallochlorat- ($\Lambda^\circ = 138$, $K^\circ = 0,06$)-Lösungen bei 25° . Λ° ist die Äquivalent-Leitfähigkeit und K° die Dissoziationskonstante bei unendlicher Verdünnung

M_{LiOH}	$1000\kappa_{\text{LiOH}}$	f_{LiOH}	I_{LiOH}
0,0005	0,1173	0,887	0,0005
0,001	0,2335	0,815	0,000997
0,002	0,464	0,688	0,00199
0,004	0,920	0,548	0,00398
0,008	1,82	0,459	0,00792
0,016	3,59	0,373	0,0158
0,031	6,83	0,313	0,0305
0,062	13,25	0,286	0,0603
0,125	25,7	0,254	0,118

M_{NaOH}	$1000\kappa_{\text{NaOH}}$	f_{NaOH}	I_{NaOH}
0,001	0,2459	0,798	0,000999
0,005	1,208	0,540	0,00498
0,01	2,39	0,453	0,00995
0,065	14,7	0,299	0,0638
0,094	20,9	0,281	0,0915
0,114	25,1	0,254	0,111
0,151	32,9	0,240	0,146
0,207	44,4	0,2255	0,192
0,248	52,5	0,217	0,236
0,290	60,7	0,207	0,275
0,3685	75,5	0,195	0,348

Fortsetzung (Tabelle 3)

M_{NaOH}	$1000 \times \text{NaOH}$	f_{NaOH}	I_{NaOH}
0,441	89,0	0,1875	0,414
0,5545	109,4	0,175	0,519
0,771	145,0	0,168	0,711
1,11	194,5	0,159	1,00
1,39	230	0,160	1,23
2,05	295	0,169	1,70
2,64	302	0,190	2,02
M_{NaNO_3}	$1000 \times \text{NaNO}_3$	f_{NaNO_3}	I_{NaNO_3}
0,0005	0,0607	0,881	0,000496
0,001	0,1204	0,792	0,000982
0,002	0,238	0,680	0,00193
0,008	0,915	0,495	0,00756
0,031	3,31	0,354	0,0283
0,062	6,36	0,290	0,0552
0,125	11,96	0,262	0,106
0,5	41,2	0,180	0,385
1	75,4	0,132	0,754
2	124,6	0,114	1,38
3	159	0,108	1,93
5	196	0,112	2,69
M_{NaCl}	$1000 \times \text{NaCl}$	f_{NaCl}	I_{NaCl}
0,0005	0,0625	0,895	0,000494
0,001	0,1242	0,810	0,000984
0,002	0,246	0,695	0,00196
0,005	0,605	0,534	0,00487
0,01	1,187	0,467	0,00964
0,02	2,31	0,391	0,0190
0,05	5,55	0,309	0,0465
0,10	10,67	0,250	0,0913
0,125	13,1	0,239	0,114
0,15	15,5	0,231	0,136
0,175	17,85	0,220	0,157
0,2	20,1	0,214	0,178
0,25	24,8	0,198	0,221
0,3	29,3	0,185	0,263
0,4	38,0	0,168	0,345
0,5	46,4	0,155	0,428
0,7	62,5	0,137	0,592
1	87,0	0,105	0,861

Fortsetzung (Tabelle 3)

M_{NaCl}	$1000 \times \kappa_{\text{NaCl}}$	f_{NaCl}	I_{NaCl}
1,4	112,0	0,1025	1,17
2,0	148,0	0,083	1,68
2,5	175	0,0685	2,14
3,0	197	0,060	2,59
4,0	229	0,045	3,56
5,0	247	0,036	4,53
5,35	251	0,032	4,93

M_{KOH}	$1000 \times \kappa_{\text{KOH}}$	f_{KOH}	I_{KOH}
0,000386	0,1042	0,952	0,000383
0,00131	0,3515	0,781	0,00129
0,00429	1,135	0,577	0,00423
0,0138	3,595	0,440	0,0135
0,049	12,35	0,306	0,0478
0,061	15,25	0,288	0,0595
0,079	19,57	0,281	0,0769
0,085	21,0	0,277	0,0827
0,10	24,55	0,265	0,0973
0,12	29,25	0,259	0,116
0,15	36,15	0,240	0,146
0,28	65,6	0,1945	0,271
0,375	86,2	0,177	0,361
0,505	114,5	0,161	0,488
0,68	148,5	0,1295	0,655
1,02	211	0,0981	0,988
1,30	259	0,0852	1,27

M_{KNO_3}	$1000 \times \kappa_{\text{KNO}_3}$	f_{KNO_3}	I_{KNO_3}
0,0005	0,0713	0,879	0,000496
0,001	0,1417	0,811	0,000989
0,005	0,692	0,498	0,00491
0,01	1,355	0,454	0,00947
0,02	2,65	0,379	0,0192
0,05	6,33	0,308	0,0466
0,1	12,05	0,265	0,0904
0,2	22,5	0,234	0,173
0,5	50,1	0,191	0,399

M_{KClO_4}	$1000 \times \kappa_{\text{KClO}_4}$	f_{KClO_4}	I_{KClO_4}
0,0005	0,0695	0,870	0,000497
0,001	0,138	0,805	0,000988

Fortsetzung (Tabelle 3)

M_{KClO_3}	$1000 \times \text{KClO}_3$	f_{KClO_3}	I_{KClO_3}
0,002	0,273	0,705	0,00196
0,005	0,672	0,522	0,00488
0,01	1,315	0,462	0,00964
0,02	2,56	0,391	0,0190
0,05	6,09	0,320	0,0461
0,07	8,33	0,297	0,0636
0,1	11,55	0,276	0,0890
M_{KJO_3}	$1000 \times \text{KJO}_3$	f_{KJO_3}	I_{KJO_3}
0,0005	0,0629	0,887	0,000497
0,001	0,1248	0,790	0,000987
0,005	0,607	0,500	0,00487
0,01	1,185	0,435	0,00958
0,02	2,29	0,385	0,0187
0,05	5,34	0,337	0,0445
0,1	9,83	0,310	0,0833
M_{CsCl}	$1000 \times \text{CsCl}$	f_{CsCl}	I_{CsCl}
0,001	0,152	0,803	0,000992
0,002	0,301	0,684	0,00197
0,004	0,593	0,603	0,00392
0,008	1,17	0,480	0,00779
0,016	2,29	0,400	0,0154
0,031	4,31	0,358	0,0293
M_{AgNO_3}	$1000 \times \text{AgNO}_3$	f_{AgNO_3}	I_{AgNO_3}
0,0005	0,0657	0,876	0,000496
0,001	0,1305	0,814	0,000987
0,005	0,636	0,507	0,00487
0,01	1,25	0,421	0,00964
0,02	2,43	0,363	0,0190
0,05	5,76	0,306	0,0460
0,1	10,9	0,267	0,0891
0,2	20,3	0,234	0,168
0,5	44,6	0,195	0,388
1,0	77,5	0,168	0,713
2,0	128	0,1445	1,29
3,0	164,2	0,134	1,82
4,0	192	0,128	2,29
5,0	214	0,119	2,79

Fortsetzung (Tabelle 3)

M_{AgNO_3}	$1000 \times \text{AgNO}_3$	i_{AgNO_3}	I_{AgNO_3}
6,0	230	0,1145	3,24
7,0	241	0,112	3,65
8,0	247	0,114	3,95
9,0	253,5	0,115	4,24
10,0	261	0,107	4,78

M_{TlOH}	$1000 \times \text{TlOH}$	i_{TlOH}	I_{TlOH}
0,001	0,2615	0,802	0,000995
0,002	0,515	0,694	0,00187
0,004	1,01	0,584	0,00373
0,008	1,955	0,529	0,00739
0,016	3,81	0,416	0,0146
0,031	7,13	0,336	0,0276
0,062	13,3	0,307	0,0522
0,125	25,0	0,258	0,100
0,25	45,5	0,222	0,186

M_{TlNO_3}	$1000 \times \text{TlNO}_3$	i_{TlNO_3}	I_{TlNO_3}
0,001	0,1435	0,804	0,000995
0,002	0,284	0,672	0,00198
0,005	0,697	0,523	0,00488
0,01	1,365	0,447	0,00962
0,013	1,765	0,406	0,0126
0,02	2,64	0,385	0,0189
0,05	6,22	0,331	0,0453
0,07	8,45	0,309	0,0619
0,1	11,7	0,286	0,0865

M_{TlF}	$1000 \times \text{TlF}$	i_{TlF}	I_{TlF}
0,001	0,1298	0,805	0,000997
0,002	0,256	0,701	0,00197
0,004	0,505	0,557	0,00390
0,005	0,628	0,518	0,00488
0,008	0,99	0,466	0,00771
0,010	1,23	0,432	0,00963
0,016	1,93	0,388	0,0152
0,020	2,39	0,360	0,0189
0,031	3,59	0,337	0,0286

Fortsetzung (Tabelle 3)

M_{TlClO_3}	$1000\kappa_{\text{TlClO}_3}$	f_{TlClO_3}	I_{TlClO_3}
0,001	0,1352	0,795	0,000992
0,002	0,268	0,672	0,00198
0,004	0,528	0,586	0,00391
0,008	1,04	0,497	0,00776
0,016	2,045	0,372	0,0154
0,031	3,83	0,342	0,0293

Tabelle 4

Molarität M , spezif. Leitfähigkeit 1000κ , Aktivitätskoeffizient f und Ionenstärke I von Kupfersulfat- ($\Lambda^\circ = 268$, $K^\circ = 0,0015$), Zinksulfat- ($\Lambda^\circ = 267$, $K^\circ = 0,0012$), Kadmiumsulfat- ($\Lambda^\circ = 268$, $K^\circ = 0,001$), Calciumsulfat- ($\Lambda^\circ = 278$, $K^\circ = 0,00135$), Eisen(II)-sulfat- ($\Lambda^\circ = 268$, $K^\circ = 0,0012$), Magnesiumsulfat- ($\Lambda^\circ = 266$, $K^\circ = 0,00165$) und Magnesiumthiosulfat- ($\Lambda^\circ = 276$, $K^\circ = 0,004$)-Lösungen bei 25° . Λ° ist die Äquivalent-Leitfähigkeit und K° die Dissoziationskonstante bei unendlicher Verdünnung

M_{CuSO_4}	$1000\kappa_{\text{CuSO}_4}$	f_{CuSO_4}	I_{CuSO_4}
0,0001	0,0249	0,919	0,000374
0,00025	0,0592	0,7855	0,000892
0,0005	0,112	0,701	0,001695
0,001	0,213	0,575	0,00322
0,0025	0,478	0,478	0,00734
0,005	0,833	0,444	0,0129
0,01	1,475	0,383	0,0231
0,025	2,95	0,3185	0,0469
0,035	3,82	0,311	0,0612
0,05	5,07	0,284	0,0819
0,1	8,71	0,239	0,1435
0,25	17,6	0,189	0,300
0,35	22,5	0,176	0,388
0,5	29,1	0,1585	0,514
0,65	34,7	0,151	0,623
1	46,2	0,1385	0,866

M_{ZnSO_4}	$1000\kappa_{\text{ZnSO}_4}$	f_{ZnSO_4}	I_{ZnSO_4}
0,0001	0,0243	0,907	0,000375
0,00025	0,0595	0,769	0,000901
0,0005	0,1135	0,673	0,00172
0,001	0,212	0,591	0,00325
0,0025	0,476	0,486	0,00733
0,005	0,847	0,433	0,0132
0,01	1,475	0,386	0,0232
0,025	3,05	0,321	0,0488

Fortsetzung (Tabelle 4)

M_{ZnSO_4}	$1000 \times \text{ZnSO}_4$	f_{ZnSO_4}	I_{ZnSO_4}
0,05	5,26	0,274	0,0855
0,1	9,00	0,232	0,1495
0,25	18,15	0,185	0,311
0,5	30,0	0,157	0,533
0,65	35,8	0,149	0,649
1	46,7	0,139	0,880

M_{CaSO_4}	$1000 \times \text{CaSO}_4$	f_{CaSO_4}	I_{CaSO_4}
0,0001	0,0247	0,909	0,000369
0,00025	0,0583	0,796	0,000878
0,0005	0,1115	0,667	0,001685
0,001	0,208	0,571	0,00316
0,0025	0,462	0,480	0,00709
0,005	0,819	0,426	0,01265
0,01	1,405	0,384	0,0220
0,025	2,83	0,329	0,0449
0,05	4,83	0,283	0,0781
0,1	8,34	0,236	0,1375
0,25	16,6	0,190	0,282
0,5	27,4	0,164	0,482
0,65	31,6	0,160	0,563
1	41,4	0,1495	0,762

M_{CaSO_4}	$1000 \times \text{CaSO}_4$	f_{CaSO_4}	I_{CaSO_4}
0,0023	0,472	0,494	0,00698
0,0046	0,846	0,442	0,01265
0,0081	1,34	0,402	0,0202
0,011	1,705	0,383	0,0258

M_{FeSO_4}	$1000 \times \text{FeSO}_4$	f_{FeSO_4}	I_{FeSO_4}
0,0001	0,0250	0,903	0,000383
0,00025	0,0590	0,822	0,000890
0,0005	0,113	0,687	0,00171
0,001	0,215	0,572	0,00328
0,0025	0,475	0,491	0,00729
0,005	0,835	0,448	0,01295
0,01	1,46	0,396	0,0229
0,025	3,00	0,330	0,0478
0,05	5,20	0,280	0,0843
0,1	8,95	0,235	0,1475
0,25	17,8	0,191	0,303

Fortsetzung (Tabelle 4)

M_{FeSO_4}	$1000 \times \text{MgS}_2\text{O}_8$	$f_{\text{MgS}_2\text{O}_8}$	$I_{\text{MgS}_2\text{O}_8}$
0,35	23,0	0,174	0,398
0,5	29,2	0,1635	0,516
0,65	34,5	0,1565	0,621
1	46,0	0,142	0,862

M_{MgSO_4}	$1000 \times \text{MgSO}_4$	f_{MgSO_4}	I_{MgSO_4}
0,0001	0,0252	0,907	0,000382
0,00025	0,0607	0,770	0,000922
0,0005	0,117	0,687	0,001785
0,001	0,222	0,575	0,00341
0,0025	0,495	0,511	0,00767
0,005	0,896	0,449	0,0140
0,01	1,59	0,392	0,0251
0,025	3,29	0,332	0,0530
0,05	5,74	0,281	0,0940
0,1	9,97	0,236	0,1665
0,25	20,1	0,189	0,347
0,35	25,6	0,1755	0,451
0,5	33,1	0,161	0,596
0,65	38,6	0,157	0,712
1	50,0	0,148	0,959

$M_{\text{MgS}_2\text{O}_8}$	$1000 \times \text{MgS}_2\text{O}_8$	$f_{\text{MgS}_2\text{O}_8}$	$I_{\text{MgS}_2\text{O}_8}$
0,0005	0,128	0,727	0,001885
0,001	0,252	0,552	0,00373
0,0025	0,596	0,469	0,00892
0,005	1,11	0,424	0,0168
0,01	2,05	0,372	0,0314

Ergebnisse und Diskussion

Allgemein können wir schreiben, daß in der Lösung des Elektrolyten **AB** das Tausendfache der spezifischen Leitfähigkeit durch die Beziehung

$$\kappa = \Lambda_{\text{B}} \cdot [\text{B}] + \Lambda_{\text{A}} [\text{A}]$$

gegeben ist, wo Λ_{B} und Λ_{A} die Ionenleitfähigkeiten bei einem gegebenen I sind.

Wenn $\Lambda/\Lambda^\circ = f'$, wobei f' der Leitfähigkeitskoeffizient ist, und wenn $[\text{B}]/M = [\text{A}]/M = \alpha$, wo M die Molarität der Lösung und α der Dissoziationsgrad ist, so erhalten wir:

$$\kappa = \Lambda \alpha M, \text{ wo } \Lambda = \Lambda_{\text{A}} + \Lambda_{\text{B}} \text{ bzw.} \quad (1)$$

$$\kappa = \Lambda^\circ \alpha M f', \text{ wo } \Lambda^\circ = \Lambda^\circ_{\text{A}} + \Lambda^\circ_{\text{B}}; \quad (2)$$

Λ°_{A} , Λ°_{B} sind die Beweglichkeiten der Ionen A und B. Die Dissoziationskonstante ist durch den Ausdruck:

$$K = \alpha^2 M / (1 - \alpha), \quad (3)$$

$$K^\circ = \alpha^2 M f^2 / (1 - \alpha), \quad (4)$$

gegeben, woraus sich der Aktivitätskoeffizient $f = \sqrt{K^\circ/K}$ ergibt.

Tabelle 5

Molarität M , spezif. Leitfähigkeit 1000κ und Leitfähigkeitskoeffizient f' von Stickstoff- und Chlorwasserstoffsäure-Lösungen bei 18° . Die Äquivalent-Leitfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung Λ° beträgt 379 und 382. Ionenstärke $I = M$

M	$1000\kappa_{\text{HNO}_3}$	f'_{HNO_3}	$1000\kappa_{\text{HCl}}$	f'_{HCl}
0,0005	0,188	0,992	0,1895	0,993
0,001	0,375	0,989	0,378	0,989
0,002	0,746	0,984	0,752	0,984
0,005	0,855	0,979	1,87	0,979
0,01	3,68	0,971	3,71	0,972
0,02	7,28	0,960	7,34	0,961
0,03	10,8	0,950	10,85	0,948
0,05	17,75	0,937	17,85	0,935
0,1	34,9	0,921	35,1	0,919
0,2	68,4	0,903	68,8	0,901
0,3	100,2	0,882	100,8	0,880
0,5	162	0,855	163,5	0,856
1	298	0,787	301	0,788
2	512	0,676	508	0,665
3	655	0,576	645	0,562
4	737	0,485	724	0,474
5	772	0,406	760	0,398
7	752	0,282	742	0,278
10	644	0,170	640	0,167
11,3			588	0,136
13,2			515	0,102

Das für jede Messung verfügbare Gleichungspaar (2) und (4) enthält freilich fünf unbekannte Größen: Λ° , K° , α , f' und f , von denen Λ° und K° für den gegebenen Elektrolyten konstant sind. Λ° und K° lassen sich durch Extrapolieren der Werte Λ [aus der Gleichung (1)] bzw. $\Lambda^\circ \alpha$ [aus der Gleichung (2)] oder K [aus der Gleichung (3)] nach $M = 0$ bzw. $I = 0$ ($\Lambda \rightarrow \Lambda^\circ$, $\Lambda^\circ \alpha \rightarrow \Lambda^\circ$, $K \rightarrow K^\circ$) ermitteln.

Das Problem, daß in den zwei Gleichungen (2) und (3) die drei Unbekannten f' , K und α übrig bleiben, lösten wir auf zwei Arten; einerseits durch Substitution der Werte von f' , die wir bei gleicher Ionenstärke

bei praktisch vollständig dissoziierten Elektrolyten erhielten, wenn also $\alpha = 1$, und daher die Gleichung $\kappa = \Lambda^\circ M f'$ gilt; andererseits durch Auflösung der Gleichungen für zwei Versuchspunkte bei nicht allzu verschiedenen M bzw. I , damit f' und K für beide Punkte als praktisch gleich angesehen werden können, so daß

$$\begin{aligned}\kappa_1/\alpha_1 M_1 &= \kappa_2/\alpha_2 M_2, \\ \alpha_1^2 M_1/(1 - \alpha_1) &= \alpha_2^2 M_2/(1 - \alpha_2), \text{ daher} \\ \alpha_1 &= (\alpha_2^2 M_1 - \alpha_1^2 M_2)/(\alpha_2 - \alpha_1) \alpha_2 M_1.\end{aligned}$$

In beiden Fällen wurden Λ° und K° durch Extrapolieren nach der allgemeinen Gleichung der dem Abhängigkeitsverlauf von Λ bzw. $\Lambda^\circ \alpha$ und K von I (oder M) entsprechenden Kurve gewonnen:

$$\begin{aligned}\Lambda^\circ &= \Lambda + xI^y \text{ resp. } \Lambda^\circ = \Lambda^\circ \alpha + \bar{xI}^{\bar{y}}, \\ pK^\circ &= pK + \bar{\bar{xI}}^{\bar{\bar{y}}}.\end{aligned}$$

Aus den drei Werten folgt bei $I_1/I_2 = I_2/I_3$ (falls diese Bedingung nicht erfüllt ist, werden Λ , $\Lambda^\circ \alpha$ und K für geeignete Werte von I interpoliert):

$$\begin{aligned}pK^\circ &= (pK_1 \cdot pK_3 - pK_2)/(pK_1 + pK_3 - 2 pK_2) \\ \Lambda^\circ &= (\Lambda_1 \cdot \Lambda_3 - \Lambda_2)/(\Lambda_1 + \Lambda_3 - 2 \Lambda_2).\end{aligned}$$

Die Richtigkeit der Werte von K° beweist der gemeinsame Verlauf des Aktivitätskoeffizienten f in der Abhängigkeit von I bei allen untersuchten Elektrolyten bei $I < 10^{-2}$ gemäß dem *Debye—Hückelschen* Grenzgesetz $-\log f_{\pm} = A/\sqrt{I}$, das in diesem Bereiche gilt. Der Wert von Λ° wurde als Bestandteil der Beweglichkeiten der beteiligten Ionen kontrolliert.

Bei der ersten Berechnungsart war es erforderlich, Elektrolyte zu finden, die auch bei höheren Konzentrationswerten praktisch vollständig dissoziiert sind. Der zweite Modus erforderte die Wahl einer geeigneten Differenz der Konzentrationen der beiden in Betracht gezogenen Versuchspunkte, die weder zu groß sein darf, damit $K_1 \simeq K_2$ und $f'_1 \simeq f'_2$ gelten, und nicht zu klein, damit der Versuchsfehler gegenüber $\alpha_2 - \alpha_1$ unberücksichtigt bleiben kann. Trotzdem ist der zweite Berechnungsmodus nur bis $0,5 M$ anwendbar, denn bei höherem M hat die Veränderlichkeit von f' und K mit I viel zu großen Einfluß (wie man sich rechnerisch überzeugen kann, bewirkt gerade dieser Umstand bei $M > 0,5$ merkbare Unterschiede in den Resultaten gegenüber dem ersten Rechenverfahren).

Es zeigte sich, daß vergleichbare Werte der Koeffizienten f und f' nur dann erzielt werden, wenn sie in ein Abhängigkeitsverhältnis zur

aktuellen Ionenstärke I , das heißt, zur Ionenstärke, berechnet bloß aus dem dissoziierten Anteil, gebracht werden, was eine ganz zu erwartende Folgerung ist. Für einen 1—1-Elektrolyten ist also $I = \alpha M$ (für einen 2—2-Elektrolyten $4 \alpha M$). Bei der Berechnung aus zwei Versuchspunkten wurden die ermittelten Werte f' und K in Abhängigkeit zur mittleren Ionenstärke $I = (\alpha_1 + \alpha_2)(M_1 + M_2)/4$ gebracht.

Aus den oben dargelegten Gründen wurden zunächst praktisch vollständig dissoziierte Elektrolyte gesucht. Als Kriterium dienten die Werte des Verhältnisses $\kappa/\Lambda^\circ M = f'$. Wenn $\alpha = 1$, muß dieses Verhältnis gegenüber den Werten der Lösungen anderer Elektrolyte der gleichen Konzentration maximal sein [Gleichung (2)], und es läßt sich erwarten, daß es in der ganzen Menge der starken Elektrolyte bei den einzelnen Konzentrationen konstant sein wird, denn es ist gleich f' .

Diesen Bedingungen entsprachen die Elektrolyte: HNO_3 , HCl , HClO_4 , HBr , HJ und HCNS . Hierher gehören offenbar auch noch weitere, konduktometrisch bisher nicht in genügendem Maße untersuchte, starke Säuren z. B. HClO_3 . Die ermittelten Werte für κ , $f' = \kappa/\Lambda^\circ M$, $I = M$ sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Die Literatur bestätigt, daß diese Säuren nicht merklich assoziiert sind — ihre Dissoziationskonstanten, insoweit sie überhaupt bekannt sind, wurden in den meisten Fällen theoretisch abgeleitet und sind wesentlich größer als 1^3 , 13 , 17 – 26 , so daß der undissoziierte Anteil in den Lösungen vernachlässigt werden kann.

Die Richtigkeit der für die Leitfähigkeitskoeffizienten f' gewonnenen Werte wurde mittels des zweiten Rechenverfahrens an 4 als Beispiele ausgewählten Elektrolyten — NaCl , CsCl , KNO_3 und AgNO_3 — nachgewiesen. Tab. 2 bringt die für κ , f' , K und I ermittelten Werte.

Die Durchschnittswerte der für f' gefundenen Resultate wurden in Abhängigkeit von I zusammen mit dem Produkte If' (das sich bei der praktischen Anwendung als nützlich erwies^{27, 28}), tabellarisch dargestellt (Tab. 6). Der Durchschnittsfehler der Tabellenwerte für f' beträgt $\pm 0,002$,

¹⁷ L. Pauling, General Chemistry, San Francisco 1947, S. 394.

¹⁸ R. P. Bell, The Proton in Chemistry, Chap. VII; New York 1959.

¹⁹ J. W. McBain, P. J. van Rysselberge, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 3009 (1928).

²⁰ R. A. Robinson, Trans. Faraday Soc. **32**, 743 (1936).

²¹ J. E. Ricci, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 109 (1948).

²² L. Ebert, Naturwiss. **13**, 393 (1925).

²³ Y. Masuda, T. Kanda, J. Physic. Soc. Japan **9**, 82 (1954).

²⁴ O. Redlich, G. C. Hood, Discuss. Faraday Soc. **24**, 87 (1957).

²⁵ E. Högfeldt, J. Inorg. Nucl. Chem. **17**, 302 (1961).

²⁶ G. C. Hood, C. A. Reilley, J. Chem. Physics **32**, 127 (1960).

²⁷ V. Frei, Coll. Czech. Chem. Commun. **30**, 1402 (1965).

²⁸ V. Frei, Mh. Chem. **95**, 1207 (1964).

bei hohen Werten von f' ist er kleiner, bei niedrigen größer. Die Leitfähigkeit der Lösung wurde in bezug auf die Veränderung der Viskosität nicht korrigiert, so daß ihr Einfluß in den Werten des Koeffizienten f' eingeschlossen ist.

Nach Substitution der f' -Werte aus Tab. 6 wurden nach dem ersten Rechnungsmodus die K -Werte für die einzelnen Ionenstärken einer Reihe von 1—1wertigen Elektrolyten ermittelt, und unter Beziehung von $f = \sqrt{K^0/K}$ die zugehörigen Werte für den Aktivitätskoeffizienten f berechnet. In Tab. 3 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Es zeigte sich, daß auch diese Koeffizienten in den Grenzen der Versuchsfehler für alle untersuchten Elektrolyte gleich und eine Funktion lediglich der aktuellen Ionenstärke sind.

Von den ermittelten Werten für f wurden Durchschnittswerte berechnet, deren Zusammenfassung in Abhängigkeit von I , zusammen mit dem bei der praktischen Anwendung^{27, 28} als vorteilhaft erkannten Produkte If , in Tab. 6 erfolgte. Der Durchschnittsfehler der Tabellenwerte für f beträgt $\pm 0,010$, ist bei mittleren Ionenstärken ($I = 0,2$) am kleinsten und wächst etwas rascher bei hohen I an.

Zu ähnlichen Werten von f gelangt man auch bei Anwendung des zweiten Rechenverfahrens (was aus den Werten für K in Tab. 2 erhellt). Größere Abweichungen lassen sich quantitativ durch die nicht genau konstanten Koeffizienten f' und f in den Grenzen der beiden Versuchspunkte beschreiben.

Der erstgenannte Rechenmodus diente auch zur Ermittlung des Koeffizienten f für einige 2—2wertige Elektrolyte (Tab. 4), wobei eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Werten in Tab. 6 festgestellt wurde. Die Werte des Koeffizienten f' konnten zwar für 2—2wertige Elektrolyte nicht direkt bestimmt werden, da unter ihnen kein praktisch vollständig dissoziierter Elektrolyt gefunden worden war, aber mit Hilfe des zweiten Rechenverfahrens und durch erfolgreiche Anwendung der f' -Werte aus Tab. 6 beim ersten Rechnungsmodus wurde nachgewiesen, daß auch der Koeffizient f' verschiedenen Elektrolyttypen gemeinsam ist.

Komplizierter ist die Lage bei Elektrolyten mit verschiedener Ladung des Kations und des Anions. Das hier entstehende einfache Assoziat ist Träger der Ladung, beteiligt sich also in einem gewissen Maße an der Leitfähigkeit der Lösung. Die Berücksichtigung dieses Umstandes bei der Berechnung wird durch die unbekannte Beweglichkeit des komplexen Teilchens erschwert. Die Leitfähigkeit κ — beispielsweise — eines Elektrolyten \mathbf{BA}_2 ist dann durch den Ausdruck:

$$\kappa = \Lambda_{\mathbf{B}}[\mathbf{B}] + \Lambda_{\mathbf{A}}[\mathbf{A}] + \Lambda_{\mathbf{BA}}[\mathbf{BA}]$$

gegeben.

Tabelle 6. Abhängigkeit des Leitfähigkeitskoeffizienten f' und des Aktivitätskoeffizienten f von der aktuellen Ionenstärke I

I	I'	f'	I	I'	f
0,0001	0,0001	0,996	0,00007	0,000069	0,980
0,00027	0,00027	0,994	0,00015	0,00014	0,960
0,0006	0,0006	0,992	0,00023	0,00022	0,940
0,001	0,001	0,990	0,00032	0,00030	0,920
0,0014	0,0014	0,988	0,00042	0,00038	0,900
0,0018	0,0018	0,986	0,00052	0,00046	0,880
0,0022	0,0022	0,984	0,00063	0,00054	0,860
0,0027	0,0026	0,982	0,00075	0,00063	0,840
0,0033	0,0032	0,980	0,00087	0,00071	0,820
0,004	0,0039	0,978	0,001	0,00080	0,800
0,0048	0,0047	0,976	0,00114	0,00089	0,780
0,0059	0,0057	0,974	0,0013	0,00099	0,760
0,0071	0,0069	0,972	0,00148	0,001095	0,740
0,0083	0,0081	0,970	0,00168	0,00121	0,720
0,0097	0,0094	0,968	0,0019	0,00133	0,700
0,0112	0,0108	0,966	0,00214	0,001455	0,680
0,0126	0,0122	0,964	0,00241	0,00159	0,660
0,0142	0,0136	0,962	0,00271	0,00173	0,640
0,0156	0,0150	0,960	0,00304	0,00188	0,620
0,0173	0,0166	0,958	0,00340	0,00204	0,600
0,0191	0,0183	0,956	0,00381	0,00221	0,580
0,0212	0,0202	0,954	0,00426	0,00239	0,560
0,0235	0,0223	0,952	0,00479	0,00258	0,540
0,0259	0,0246	0,950	0,00545	0,00283	0,520
0,0315	0,0298	0,946	0,00630	0,00315	0,500
0,0380	0,0358	0,942	0,00750	0,00360	0,480
0,0454	0,0426	0,938	0,00910	0,00418	0,460
0,0537	0,0502	0,934	0,0112	0,00493	0,440
0,0630	0,0568	0,930	0,0139	0,00584	0,420
0,0732	0,0678	0,926	0,0170	0,00680	0,400
0,0844	0,0778	0,922	0,0186	0,00725	0,390
0,0966	0,0887	0,918	0,0204	0,00775	0,380
0,1103	0,1008	0,914	0,0225	0,00832	0,370
0,1255	0,1141	0,910	0,0250	0,00900	0,360
0,1422	0,1289	0,906	0,0279	0,00976	0,350
0,171	0,154	0,900	0,0315	0,0107	0,340
0,228	0,203	0,890	0,0360	0,0119	0,330
0,290	0,255	0,880	0,0418	0,0134	0,320
0,353	0,307	0,870	0,0492	0,0152	0,310
0,414	0,359	0,860	0,0582	0,0175	0,300
0,483	0,411	0,850	0,0688	0,0199	0,290
0,552	0,463	0,840	0,0810	0,0227	0,280
0,620	0,515	0,830	0,0948	0,0256	0,270
0,692	0,567	0,820	0,110	0,0286	0,260
0,764	0,619	0,810	0,1275	0,0319	0,250
0,838	0,670	0,800	0,147	0,0353	0,240

Fortsetzung (Tabelle 6)

<i>I</i>	<i>I'</i>	<i>f'</i>	<i>I</i>	<i>I'</i>	<i>f</i>
0,988	0,770	0,780	0,170	0,0391	0,230
1,145	0,870	0,760	0,197	0,0433	0,220
1,31	0,970	0,740	0,228	0,0479	0,210
1,48	1,065	0,720	0,269	0,0537	0,200
1,65	1,155	0,700	0,325	0,0617	0,190
1,245	1,83	0,680	0,380	0,0684	0,180
1,325	2,01	0,660	0,445	0,0756	0,170
1,405	2,19	0,640	0,540	0,0863	0,160
1,475	2,38	0,620	0,655	0,0982	0,150
1,545	2,58	0,600	0,820	0,115	0,140
1,665	2,97	0,560	1,10	0,143	0,130
1,765	3,40	0,520	1,65	0,198	0,120
1,860	3,88	0,480	2,50	0,275	0,110
1,925	4,37	0,440	3,40	0,340	0,100
1,97	4,93	0,400	4,30	0,387	0,090
1,99	5,53	0,360	5,25	0,420	0,080
1,98	6,19	0,320	6,3	0,441	0,070
1,95	6,97	0,280	7,3	0,438	0,060
1,88	7,83	0,240			
1,76	8,80	0,200			
1,60	10,0	0,160			

Bei den im zweiten Rechenverfahren dieser Studie durchgeführten Approximationen erfordert die Lösung in diesem Falle immer drei bei verschiedenen Konzentrationen gewonnene Versuchsdaten. Dadurch wird freilich das Resultat ungenauer, trotzdem aber stimmten die sich aus der Abhängigkeit der Werte Λ und K von I ergebenden Werte für f' und f im Beispiel des Natrium- und Kalium-Phosphites²⁹ recht gut mit den in Tab. 6 angeführten Daten überein.

Wie im experimentellen Teil bereits erwähnt wurde, entsprachen alle besprochenen Ergebnisse einer Temperatur von 25°. Für ein breiteres Temperaturintervall wurden keine analogen Berechnungen vorgenommen, aus einem Vergleich mit den entsprechenden Daten für 18° und 20° geht jedoch hervor, daß sich die ermittelten Aktivitätskoeffizienten mit der Temperatur nur sehr wenig ändern (wir möchten nicht behaupten, daß sie sich überhaupt nicht ändern). Das Gleiche bestätigen einige frühere Studien¹. Die Tab. 5 enthält beispielsweise f' -Werte für HCl und HNO₃ bei 18°, die sich von den in Tab. 6 angeführten Werten lediglich innerhalb der Versuchsfehler unterscheiden. Die in dieser Arbeit gewonnenen Werte für f' und f sind demzufolge in einem Temperatur-

²⁹ V. Frei, J. Podlaha, J. Podlahová, Coll. Czech. Chem. Commun. **29**, 2587 (1964).

bereich anwendbar, in dem die Ergebnisse der meisten Arbeiten liegen, nämlich in einem Intervall zwischen 18° und 25° .

Die hier vorliegenden Tabellenwerte für f' und f fanden Anwendung bei der Auswertung pH-metrischer²⁷ und konduktometrischer²⁸ Daten, die in verhältnismäßig komplizierten Systemen — in verschiedenen stark alkalisierten Weinsäurelösungen — ermittelt wurden, w₂₀ die folgenden Teilchen auftraten: $C_4H_6O_6$, $C_4H_5O_6^-$, $C_4H_4O_6^{2-}$, H^+ , Na^+ , $C_4H_5O_6Na$, $C_4H_4O_6Na^-$. Berechnet wurden: der thermodynamische Wert ($I = 0$) der 1. und 2. Dissoziationskonstante der Weinsäure, die Unbeständigkeitskonstanten der Komplexe $C_4H_5O_6Na$ und $C_4H_4O_6Na^-$ sowie die Beweglichkeiten der Ionen $C_4H_5O_6^-$, $C_4H_4O_6^{2-}$ und $C_4H_4O_6Na^-$. Die Unabhängigkeit der berechneten Werte dieser Größen K° und Λ° von der Konzentration bzw. von der Ionenstärke der Lösung bestätigt, daß die verwendeten Aktivitäts- und Leitfähigkeitskoeffizienten richtig waren, das heißt, daß sie den Einfluß der Ionenstärke auf die Konzentrationsgrößen K und Λ richtig korrigierten.

Es zeigte sich also, daß sich bei folgerichtiger Berücksichtigung der Komplexbildung der Elektrolyte Werte des Aktivitätskoeffizienten ergeben, die von der Größe und Ladung des Ions unabhängig sind und nur von der aktuellen Ionenstärke bestimmt werden. Diese Tatsache weist auf die Solvatation der einzelnen Ionenarten auf einen Radius hin, der für alle Ionen derselben Ladung gleich und beim Vergleich von Ionen mit verschiedener Ladung der Quadratwurzel aus der Ladung proportional ist. Das stimmt mit dem in der Literatur³⁰ ausführlich behandelten Gedanken überein, daß die Grenze der Solvatationshülle der Ionen in einer gewissen konstanten Entfernung von ihrem Zentrum liegt, wo die elektrostatische Wirkung des Ions auf die Dipole der Wassermoleküle eben schon bei der gegebenen Temperatur ihre thermische Bewegung überwiegt.

Die Werte der Unbeständigkeitskonstanten der einzelnen Elektrolyte hingegen unterscheiden sich voneinander, denn sie sind von der Summe der Radien der nicht solvatisierten Ionen, d. i. von der Entfernung der sich in unmittelbarer Berührung befindenden Ionen, abhängig. Ihre spezifische Größe bei den einzelnen Elektrolyten zeigt, daß es sich um Koordinationsassoziate handelt und nicht um sogenannte Ionenpaare, in denen ein Kontakt der solvatisierten Ionen angenommen wird^{6, 31, 32} (die Dissoziationskonstante wäre von der Ladung, nie aber vom Radius des nicht solvatisierten Ions abhängig).

Als unabhängig von Art und Ladung der Ionen erwies sich auch der Leitfähigkeitskoeffizient, wiederum zum Unterschied von den bekannten Beziehungen der *Debye—Hückel—Onsager—Falkenhagenschen* Theorie^{1, 2}.

³⁰ A. M. Azzam, *Canad. J. Chem.* **38**, 993 (1960).

³¹ J. T. Denison, J. B. Ramsey, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2615 (1955).

³² R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 5059 (1958).

Die Erklärung dieser Tatsache ist offensichtlich dieselbe wie beim Aktivitätskoeffizienten. — Beim Studium der Leitfähigkeitskoeffizienten wurde schon in einigen Fällen die teilweise Assoziation des Elektrolyten in Betracht gezogen und, an Stelle der formalen ganzen Ionenstärke, mit der aktuellen, nur durch den dissoziierten Anteil des Elektrolyten gegebenen Ionenstärke gerechnet^{33, 34}. Der Aktivitätskoeffizient, der Leitfähigkeitskoeffizient und die Assoziation des Elektrolyten wurden jedoch nicht als drei unabhängige Größen untersucht, sondern als Maß der Assoziation des Elektrolyten, gefolgert aus der Abweichung seines Verhaltens gegenüber den Theorien von den starken Elektrolyten. Es ist aber nicht sicher, ob sich dieses abweichende Verhalten der Elektrolyte nur durch die Assoziation erklären läßt; diese Arbeit zeigt vielmehr, daß die Beziehungen der genannten Theorien in ihrer Abhängigkeit von Dimension und Ladung der Ionen durch die Assoziation beeinflusst werden.

³³ *R. M. Fuoss, C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 476 (1933).

³⁴ *T. Shedlovsky, J. Franklin Inst.* **225**, 739 (1938).