

insofern schwer angeben, als Benzol außer diesem Spektrum noch eine weitere Emission im Grünen zeigt und Benzylcyanid ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$) und *i*-Propylbenzol ($C_6H_5 \cdot C_3H_7$) zwar auch Bandenspektren im Grünen haben, die aber nicht mit dem von Toluol identisch sind. Die naheliegende Annahme, daß es sich um Übergänge zwischen höher angeregten Zuständen handeln könnte, würde zunächst wohl die geringen Änderungen zwischen den „grünen“ Spektren beim Benzylcyanid, *i*-Propylbenzol und z. B. Toluol verständlich machen. Es ist aber dann schwierig, die Identität des „grünen“ Spektrums bei Toluol

und den erwähnten vier weiteren Monoderivaten des Benzols zu erklären, weil diese Substanzen bereits in dem Übergang vom ersten Anregungszustand zum Grundzustand deutliche Unterschiede zeigen, und man dann wohl nicht annehmen kann, daß solche Unterschiede bei höheren Anregungszuständen verschwinden sollten. Eine definitive Zuordnung dieser Spektren kann erst nach weiteren Versuchen gegeben werden.

Die Herstellung sowie die Reinigung der untersuchten Substanzen sind von Fr. Dipl.-Chem. R. Köberle durchgeführt worden.

Über den Solvationszustand von Ionen in Flüssigkeitsgemischen

I. Leitfähigkeitsmessungen an Lithiumpikrat in Wasser-Äthanol-Mischungen

VON GUSTAV KORTÜM UND ALBERT WELLER

Aus dem Physikal.-chem. Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 5 a, 451—456 [1950]; eingegangen am 25. Juli 1950)

Die Leitfähigkeiten von Lithiumpikrat in Wasser-Äthanol-Gemischen werden in Abhängigkeit von der Salzkonzentration und vom Molenbruch des Lösungsmittels gemessen. Aus den Messungen werden durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung die Äquivalentleitfähigkeiten Λ_∞ ermittelt. Die daraus berechneten Grenzneigungen der O n s a g e r - Geraden zeigen erhebliche Abweichungen von den experimentell bestimmten Werten, selbst in Mischungen hohen Wassergehaltes. Aus diesen Abweichungen wird auf eine auswählende Solvation der Ionen geschlossen. Im Zusammenhang mit der Ungültigkeit der W a l d e n s c h e n Regel wird die Struktur solcher Wasser-Äthanol-Mischungen diskutiert.

1. Problemstellung

Der energetische und molekulare Zustand von reinen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen bzw. Lösungen ist in neuerer Zeit der Gegenstand verschiedenster physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden geworden¹. Wie aus diesen Arbeiten hervorgeht, liegt auch bei lückenloser Mischbarkeit der Komponenten in der Regel keine vollkommen homogene statistische Verteilung der Moleküle vor, sondern die Gemische zeigen eine ausgesprochene „Struktur“, die einerseits durch die spezifischen zwischenmolekularen Kräfte, andererseits durch die sterischen Eigenschaften der Moleküle bedingt ist. Diese Struktur kann z. B. bei Mischungen von Alkohol mit Hexan oder von Phenol mit CCl_4 durch eine

kettenförmige Assoziation der Alkoholmolekeln auf Grund von Wasserstoffbrücken gedeutet werden.

Bei Mischungen zweier polarer Komponenten läßt sich die Wechselwirkung der Partner im einzelnen bisher schwer übersehen. Für Äthanol-Wasser-Gemische, die in der Elektrolytforschung häufig als Lösungsmittel verwendet worden sind, sind die Möglichkeiten dieser Wechselwirkung auf Grund der makroskopischen Eigenschaften dieser Gemische früher diskutiert worden². Der wesentliche Unterschied in der Struktur der beiden Komponenten liegt darin, daß in reinem Äthanol nur kettenförmige, also eindimensionale Assoziate über die H-Brücken möglich sind, während bei reinem Wasser eine lockere tridymitähnliche Schwarmstruktur³, nach der neueren Auffassung von E u c k e n⁴ neben Zweier- und

¹ Vgl. z. B. K. L. W o l f u. Mitarbb., Z. physik. Chem. Abt. B 27, 58 [1934]; 36, 237 [1937]; 44, 359 [1939]. R. M e c k e u. Mitarbb., Z. Elektrochem. 52, 40, 49, 54, 269 [1948]; 53, 12 [1949]; Z. Naturforschg. 4a, 183 [1949]. A. E u c k e n, Z. Elektrochem. 52, 255 [1948] und die dort angegebene Literatur.

² G. K o r t ü m, Z. physik. Chem. Abt. B 38, 1 [1937].

³ J. D. B e r n a l u. R. H. F o w l e r, J. chem. Physics 1, 515 [1933].

⁴ A. E u c k e n, Göttinger Nachr. Math.-physik. Klasse 1946, 38; 1947, 20.



Vierer-Assoziaten auch voluminöse Achter-Aggregate vorliegen, was in jedem Fall das Auftreten größerer dreidimensionaler Komplexe bedeutet. Während nun einzelne Wassermoleküle offenbar leicht in die Äthanolketten eingebaut werden können, ohne daß die eindimensionale Assoziation und damit die Struktur der Flüssigkeit merklich gestört wird, können einzelne Äthanolmoleküle offenbar nur außen an die dreidimensionalen Wasseraggregate angebaut werden, wodurch diese größer und — wegen der C_2H_5 -Gruppe — auch sperriger werden. Bei hohen Äthanolkonzentrationen dagegen müssen die dreidimensionalen Aggregate nach und nach abgebaut werden zugunsten eindimensionaler Kettenassoziate.

Im mittleren Mischungsbereich sind die Verhältnisse am schwersten zu beurteilen. Aus der bekannten Tatsache, daß bei Mischungen von Wasser und höheren Alkoholen mit wachsender Kettenlänge des Alkohols zunehmend endotherme Mischungswärmen und entsprechend Entmischungserscheinungen auftreten, könnte man schließen, daß auch Äthanol und Wasser sich bereits teilweise entmischen und eine Art Emulsion bilden, in deren „Tröpfchen“ die Struktur der reinen Komponenten nach Möglichkeit erhalten bleibt. Die Minima, die in den auf 1 Mol Alkohol bzw. 1 Mol Wasser bezogenen Lösungswärmen und Volumenänderungen in Abhängigkeit vom Molenbruch auftreten, deuten jedenfalls darauf hin, daß es Mischungen minimaler potentieller Energie gibt, die sich durch eine optimale Absättigung zwischenmolekularer Kräfte auszeichnen und eine Struktur besitzen, die von einer statistischen molekularen Mischung stark abweichen.

Löst man ein Salz in einer Wasser-Alkohol-Mischung, so tritt eine bevorzugte Solvation der Ionen durch Wassermoleküle ein⁵. Für eine solche auswählende Solvation gibt es außerdem eine Reihe neuerer qualitativer Hinweise: So wird z. B. der Partialdruck von Dioxan in Wasser-Dioxan-Mischungen durch Zusatz von Kochsalz erhöht, der des Wassers erniedrigt⁶. Die differentielle erste Lösungswärme von NaCl in Wasser-Methanol-Gemischen geht in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung durch ein Maximum⁷. Die Aussalzwirkung von NaCl

auf Benzoesäure in Gemischen von Wasser-Alkohol oder Wasser-Dioxan nimmt mit zunehmender Dielektrizitätskonstante des Gemisches ab, entgegen den von der Theorie gemachten Voraussagen⁸.

Wie aus der Interpretation dieser Messungen im einzelnen hervorgeht, ist der Anteil des Wassers in der Solvathülle der Ionen stets größer als in der Gesamtmasse des Lösungsmittels, jedoch werden gerade in Wasser-Alkohol-Mischungen keineswegs ausschließlich Wassermoleküle in die Solvathülle eingebaut, auch wenn sie in weitaus genügender Anzahl vorhanden sind.

Die im folgenden mitgeteilten Leitfähigkeitsmessungen von Lithiumpikrat in Wasser-Äthanol-Gemischen wurden mit der Absicht unternommen, nähere Aufschlüsse über die Struktur solcher Gemische und nach Möglichkeit quantitative Angaben über die auswählende Solvation der Ionen in diesen Gemischen zu gewinnen.

2. Methode und Meßverfahren

Die Leitfähigkeits-Meßzelle hatte die in Abb. 1 angegebene Form. Die Platinelektroden waren grau platinisiert, um Störungen durch Adsorption der Ionen, wie sie in sehr verdünnten Lösungen an schwarz platinisierten Elektroden eintreten können, zu vermeiden. Die Zellkonstante C_z (Widerstandskapazität) konnte wegen ihrer Kleinheit ($0,04417\text{ cm}^{-1}$) nicht in der üblichen Weise mit 0,01-n. KCl-Lösung bestimmt werden, da diese nur einen Widerstand von etwa 31 Ohm ergab, der nicht mit der gewünschten Genauigkeit von 0,05% bestimmt werden konnte. Zur Bestimmung von C_z wurde deshalb der untere

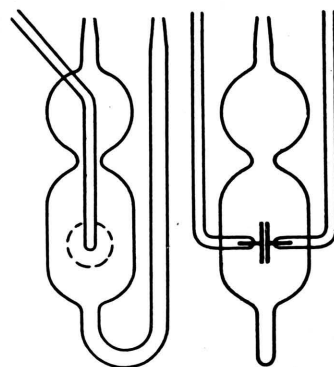


Abb. 1. Leitfähigkeitsmeßzelle.

⁵ Vgl. die zusammenfassende Diskussion bei G. Kortüm, *Elektrolytlösungen*, Leipzig 1941, S. 469 ff.

⁶ M. Kortüm-Seiler u. G. Kortüm, *Z. Elektrochem.* **54**, 70 [1950].

⁷ R. L. Moss u. J. H. Wolfenden, *J. chem. Soc. [London]* **1939**, 118.

⁸ J. O'M. Bockris z. H. Egan, *Experientia* **3**, 11 [1947].

Teil der Meßzelle mit einer genau gewogenen Menge Leitfähigkeitswasser gefüllt und der Widerstand R_0 gemessen, dann wurden aus einer Wägebürette wachsende Mengen einer 0,02-n. KCl-Lösung zugegeben und jedesmal der Widerstand R bestimmt. Die Zellkonstante ergibt

sich dann aus

$$\Delta_v = \frac{(\kappa - \kappa_0) 1000}{c} = \frac{(C_z/R - C_z/R_0) 1000}{c}$$

oder

$$C_z = \frac{\Delta_v c}{1000} \frac{R R_0}{(R_0 - R)}, \quad (1)$$

wobei die jeweiligen Δ_v -Werte aus den Präzisionswerten von Shedlovsky⁹ entnommen wurden. C_z zeigte sich in dem Konzentrationsbereich $3 \cdot 10^{-3} > c > 6 \cdot 10^{-5}$ Mol/l innerhalb 0,05% konstant.

Da in die Messung von Δ_v die Differenz $\kappa - \kappa_0$ eingeht, κ_0 aber in sehr verd. Lösungen ($c < 10^{-4}$ Mol/l) bis zu 10% des Wertes von κ betragen kann, muß κ_0 auf mindestens 0,5% genau bestimmt werden und vor allem während einer Meßreihe konstant bleiben. Dies wurde dadurch erreicht, daß ständig ein langsamer Strom von gereinigtem, mit Lösungsmitteldampf gesättigtem Stickstoff durch die Lösung perlte (vgl. Abb. 2). Es hatte sich

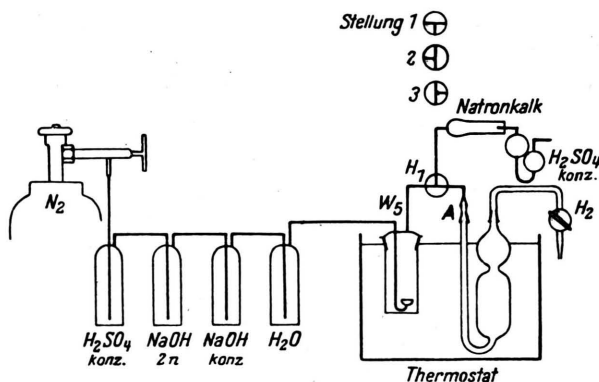


Abb. 2. Zum Meßverfahren.

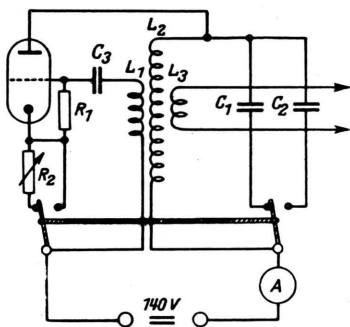


Abb. 3. Tonfrequenzsender. $R_1 = 500 \text{ k}\Omega$; $R_2 = 0\text{--}5000 \Omega$; $C_1 = 0,01 \mu\text{F}$; $C_2 = 0,2 \mu\text{F}$; $C_3 = 10000 \text{ pF}$.

nämlich gezeigt, daß die Leitfähigkeit κ_0 bei Durchleiten von Stickstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 2 l/Std. nach 1–2 Stdn. auf einen konstanten Wert absinkt (vermutlich durch Entfernung letzter Spuren von CO_2 oder NH_3). Außerdem diente der N_2 -Strom zur Fern-

haltung der Außenluft und zur Durchmischung der Lösung.

Nach dem Vorschlag von Jones und Josephs¹⁰ wurde ein Ölthermostat verwendet. Die Temperaturkonstanz betrug $\pm 0,01^\circ \text{C}$.

Die Widerstands-Meßanordnung bestand aus Netzanschlußgerät, Tonfrequenzsender, Meßbrücke, Verstärker.

Das Netzanschlußgerät, bestehend aus Transformator, Gleichrichterröhre, Siebkette und Stabilovolt-Röhre diente zur Erzeugung einer konstanten Spannung für den Tonfrequenzsender. Letzterer (Abb. 3) arbeitete nach dem Rückkoppelungsprinzip und war nach dem Vorschlag von Lange¹¹ mit eisenfreien Spulen gebaut, um die durch die Hysteresis des Eisens bedingten Oberschwingungen zu vermeiden. Als Röhre diente eine RV 12 P 2000, die als Triode geschaltet war. Durch die Verwendung von zwei Schwingkondensatoren $C_1 = 0,01 \mu\text{F}$ und $C_2 = 0,2 \mu\text{F}$ war es möglich, jede Messung bei zwei Frequenzen $\nu_1 = 2600 \text{ Hz}$ und $\nu_2 = 650 \text{ Hz}$ durchzuführen, die sich wie 4:1 verhalten. Auf diese Weise ist es möglich, den Polarisationswiderstand R_p zu eliminieren, der bei Tonfrequenz nur an schwarz platinieren Elektroden mit großer Oberfläche so klein ist, daß er vernachlässigt werden kann. Der gemessene Widerstand R_v ist um so größer gegenüber dem wahren Widerstand R_∞ , je kleiner die Frequenz ν ist. Nach Jones und Christian¹² ist R_p der Wurzel aus der Frequenz umgekehrt proportional:

$$R_v = R_\infty + R_p = R_\infty + k/\sqrt{\nu}, \quad (2)$$

so daß R_v , gegen $1/\sqrt{\nu}$ aufgetragen, eine Gerade ergibt, deren Ordinatenabschnitt den Wert R_∞ liefert. Da in unserem Fall $\nu_1 = 4\nu_2$, wird

$$2 R_{\nu_1} - R_{\nu_2} = R_\infty, \quad (3)$$

so daß sich der wahre Widerstand jeweils aus den Widerstandswerten bei den Frequenzen ν_1 und ν_2 berechnen ließ. Der Polarisationswiderstand war nur bei $R_v < 600 \Omega$ etwas größer als 0,1% des gemessenen Wertes.

Die Rückkoppelungsspule L_1 wurde so bemessen, daß die Rückkoppelung bei 650 Hz möglichst lose war, da dies eine weitere Bedingung für Oberwellenfreiheit ist. Bei Umschaltung auf 2600 Hz wurde die Rückkoppelung stärker. Um sie ohne Veränderung der Windungszahl von L_1 verringern zu können, wurde durch den Doppelschalter gleichzeitig mit dem Kondensator C_1 der variable Kathodenwiderstand R_2 (0 bis 5000 Ω) eingeschaltet, der als Gegenkoppelung wirkte, so daß die Rückkoppelung wieder schwach eingestellt werden konnte. Mit dem Amperemeter A wird der Anodenstrom gemessen, der um so größer ist, je schwächer die Rückkoppelung ist. Er sollte also zur Erreichung von Oberwellenfreiheit mög-

⁹ Th. Shedlovsky, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1411 [1932].

¹⁰ G. Jones u. R. C. Josephs, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1066 [1928].

¹¹ J. Lange, Z. physik. Chem. **177**, 205 [1936].

¹² G. Jones u. S. M. Christian, J. Amer. chem. Soc. **57**, 272 [1935].

licht groß sein, ist aber natürlich durch den für die Röhre zulässigen Höchstwert begrenzt.

Der Sender wurde mit einem Kathodenstrahl-Oszillographen untersucht, der Oberflächenanteil lag danach unter 1%. Die Ausgangsspannung betrug etwa 0,3 Volt. Der Sender war in einem geerdeten Gehäuse untergebracht und in 3 m Entfernung von der Meßbrücke aufgestellt. Die Zuleitungen zur Meßbrücke waren abgeschirmt.

Die Meßbrücke selbst war im wesentlichen nach den Angaben von Luder¹³ gebaut.

Der zweistufige Verstärker (2 Röhren EF 9, die wie auch die Röhre des Senders mit Akkumulatoren geheizt wurden) war in einem geerdeten Gehäuse untergebracht und in 1,5 m Entfernung von der Meßbrücke aufgestellt. Er verstärkte um den Faktor 10³. Zuleitungen und Kopfhörer waren abgeschirmt. Um ein scharfes Minimum zu erhalten, mußte man als Stromquelle für den Verstärker eine Anodenbatterie von 200 Volt verwenden. Die Ansprechempfindlichkeit der ganzen Anordnung war 2·10⁻³%, die Meßgenauigkeit betrug ± 0,05%, sie war durch die Genauigkeit des Vergleichwiderstandes in der Brücke begrenzt.

Das Meßverfahren war folgendes: Der untere Teil der Meßzelle und die Waschflasche W₅ (Abb. 2) wurden mit dem Lösungsmittel gefüllt und der Widerstand nach Temperatenausgleich unter ständigem Durchperlen von N₂ gemessen. Nach etwa zwei Stunden war gewöhnlich ein konstanter Maximalwert erreicht. Dann wurde Hahn H₁ aus der Stellung 1 in Stellung 2 gedreht und H₂ geschlossen. Nun wurde bei A aus einer Wägebürette Salzlösung zugegeben, H₁ wieder in Stellung 1 gedreht, dann in Stellung 3 und wieder in Stellung 1, darauf H₂ geöffnet. Durch nochmalige Wiederholung dieses Vorganges wurde die Lösung rasch und gut durchmischt, ohne mit der Außenluft in Berührung zu kommen. Dann wurde unter weiterem Durchperlen von N₂ der Widerstand gemessen, der sich nach etwa einer halben Stunde konstant einstellte. Bei Widerständen über 10⁴ Ohm wurde der Meßzelle ein Widerstand von 10⁴ Ohm parallel gelegt.

Zur Herstellung von Leitfähigkeitswasser wurde über BaO und KMnO₄ vordestilliertes Wasser ($\kappa_0^{25^\circ} \cong 1 \cdot 10^{-8}$) aus einem Kolben mit Quarzkühler und Überhitzungszone im gereinigten Preßluftstrom langsam destilliert. Die Mittelfraktion besaß eine spez. Leitfähigkeit von $\kappa_0^{25^\circ} < 4 \cdot 10^{-7}$.

Für die Alkohol-Wasser-Gemische wurde reiner 96-proz. Alkohol mit wenig metallischem Natrium versetzt und destilliert, die ersten zwei Drittel des Destillats wurden nochmals destilliert ($\kappa_0^{25^\circ} < 10^{-7}$). Absoluter Alkohol wurde nach der Methode von Lund und Bjerrum¹⁴ unter Zusatz von Magnesiumspänen und Jod hergestellt und in einer Umlaufapparatur nach Schupp und

$\sqrt{c} \cdot 10^2$	A_v
0,8354	27,61
1,374	27,32
2,011	27,02
2,663	26,83
3,357	26,48
4,419	26,07
5,214	25,90

Tab. 1. Leitfähigkeitsmessungen von Lithiumpikrat in 36,38 Mol-% Äthanol-Wasser-Gemischen ($\kappa_0^{25^\circ} = 2,82 \cdot 10^{-7}$).

Mol-% Äthanol	$\kappa_0^{25^\circ} \cdot 10^7$	A_∞	$A_{\text{theor.}}$	$A_{\text{exp.}}$
0	7,24	69,08	76,0	63,0
5,25	4,46	47,45	51,5	59,0
15,14	4,03	30,65	38,1	52,0
25,05	1,52	27,71	39,8	44,0
37,38	2,82	27,92	48,4	43,3
53,00	3,22	30,62	65,4	58,0
83,48	0,311	38,42	113,5	127,0
100	0,306	41,50	143,6	164,0

Tab. 2. Lithiumpikrat in Wasser-Äthanolgemischen ($t = 25^\circ \text{C}$).

Mecke¹⁵ von dem gebildeten Magnesiumalkoholat bzw. -hydroxyd abdestilliert (Dichte $\rho_{25^\circ} = 0,78508$; $\kappa_0^{25^\circ} \cong 3 \cdot 10^{-8}$ nach längerem Durchleiten von reinem Stickstoff).

Lithiumpikrat wurde aus reinem Li₂CO₃ und mehrfach aus Wasser umkristallisierter Pikrinsäure hergestellt und zweimal aus doppeldest. Wasser und einmal aus reinem 96-proz. Alkohol umkristallisiert.

Zur Herstellung der Mischungen wurden Stammlösungen von LiPi in Wasser bzw. Alkohol hergestellt, deren Konzentration, die wegen der hygroskopischen Eigenschaften des LiPi nicht durch Einwaage bestimmbar ist, spektralphotometrisch¹⁶ durch Vergleich mit Kalium-pikratlösungen bekannter Konzentration auf 0,1% genau bestimmt wurde. Alle Mischungen wurden gewichtsmäßig hergestellt und durch Dichtemessungen kontrolliert.

3. Meßergebnisse

In jedem Lösungsmittelgemisch bestimmter Zusammensetzung wurde eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Konzentrationen an Lithiumpikrat durchgeführt. Ein Beispiel einer solchen Meßreihe gibt Tab. 1 und Abb. 4, in der zum Vergleich auch Messungen an Kaliumpikrat in reinem Wasser eingetragen sind.

In Tab. 2 sind die aus solchen Meßreihen durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung ermittelten Werte für A_∞ , die experimentell bestimmten Grenzneigungen $A_{\text{exp.}}$ und die aus der Onsagerschen Gleichung

¹³ W. F. Luder, J. Amer. chem. Soc. **62**, 89 [1940].

¹⁴ H. Lund u. N. Bjerrum, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 210 [1931].

¹⁵ R. L. Schupp u. R. Mecke, Z. Elektrochem. **52**, 59 [1948].

¹⁶ G. Kortüm, Z. angew. Chem. **54**, 442 [1941]; Chem. Techn. **15**, 167 [1942].

$$\Lambda_v = \Lambda_\infty - \left[\frac{8,205 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}} \Lambda_\infty + \frac{82,48}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} \right] \sqrt{c} \quad (4)$$

für 25°C berechneten Grenzneigungen $\Lambda_{\text{theor.}}$ angegeben, wobei die Werte für η aus den im Landolt-Börnstein¹⁷ und für ϵ aus den von Wyman¹⁸ angegebenen Werten graphisch interpoliert wurden.

Die gefundenen experimentellen Grenzneigungen sind in Abb. 5 als Funktion des Molenbruchs zusammen mit der theoretisch zu erwartenden Kurve wiedergegeben.

4. Diskussion

In Tab. 2 fällt zunächst auf, daß die experimentelle Grenzneigung in reinem Äthanol um etwa 14% zu groß, in reinem Wasser um etwa 17% zu klein gefunden wird gegenüber den theoretischen Werten. Zu große Grenzneigungen in nicht wäßrigen Lösungsmitteln kleinerer DK werden gewöhnlich auf die Bildung von Ionendipolen zurückgeführt und sind in Äthanolösungen häufig beobachtet worden¹⁹. Dagegen bietet die Onsagersche Theorie keine Erklärungsmöglichkeit für das Auftreten zu kleiner Grenzneigungen, wie sie z. Tl. schon von Onsager selbst bei einer Reihe von Salzen in wäßriger Lösung gefunden wurden:

	$\Lambda_{\text{exp.}}$	$\Lambda_{\text{theor.}}$
KJ	72,9	79,9
CsCl	76,0	80,5
KSCN	76,5	77,8
K ₂ SO ₄	140,3	159,5
N(C ₂ H ₅) ₄ -Pikrat	57,1	62,6

Anscheinend treten derartige Abweichungen nach unten immer dann auf, wenn das Salz wenigstens *ein* relativ großes Ion besitzt. Da die Bildung gleichgeladener Doppelionen²⁰ in dem untersuchten Gebiet kleiner Konzentrationen praktisch noch keine Rolle spielen kann, scheinen hier grundsätzliche Abweichungen von der Onsagerschen Theorie vorzuliegen, die man möglicherweise darauf zurückführen könnte, daß bei größeren Ionen ohne primäre Solvathülle der elektrophoretische Bremseffekt zu modifizieren ist.

Daß auch in Mischungen hohen Äthanolgehaltes die Grenzneigungen zu groß ausfallen, ist früher schon beobachtet worden²¹ und kann zwanglos ebenfalls durch die Entstehung assoziierter Ionenpaare gedeutet werden. Dagegen fand Ward²¹ bei Messungen

der Leitfähigkeit von Natrium-dodecylsulfat in Wasser-Äthanol-Gemischen unterhalb 50 Mol-% Äthanol stets zu kleine Grenzneigungen, die im Bereich zwischen 5 und 25 Mol-% sogar extrem niedrige Werte annahmen, während sich hier im gleichen Konzentrationsbereich die Grenzneigungen als merklich zu groß ergeben. Da dies offenbar nicht mehr auf Ionenassoziation zurückgeführt werden kann, liegt es nahe, die in Abb. 5 wiedergegebenen Abweichungen von den theoretisch berechneten Grenzneigungen mit der eingangs erwähnten auswählenden Solvation der Ionen in Zusammenhang zu bringen. Falls eine solche vorliegt, wie qualitativ aus den oben genannten Be-

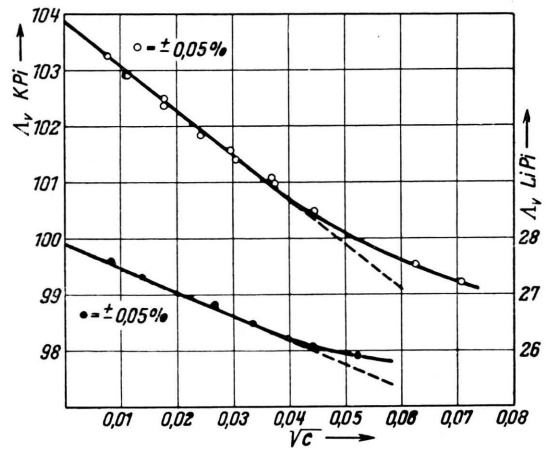


Abb. 4. Äquivalentleitfähigkeit von KPi in Wasser und LiPi in 36-molproz. Äthanol.

obachtungen hervorgeht, ist offenbar das Einsetzen der makroskopischen DK oder der makroskopischen Viskosität in die Onsager-Gleichung (4) für Lösungsmittelgemische nicht zulässig.

Daß dies zutrifft, zeigt zunächst eine Prüfung der Waldenschen Regel

$$\Lambda_\infty \eta = \text{const.} \quad (5)$$

Mol-% Äthanol	Λ_∞	$\eta \cdot 10^3$	$\Lambda_\infty \eta / (\Lambda_\infty \eta)_{\gamma=0}$
0	69,08	0,8909	1,000
5	48,40	1,423	1,113
10	36,35	1,905	1,120
15	30,80	2,214	1,103
20	28,55	2,350	1,087
30	27,57	2,380	1,062
40	28,28	2,193	1,003
60	32,33	1,770	0,925
80	37,63	1,387	0,845
100	41,50	1,096	0,736

Tab. 3.

¹⁷ Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab. E, I, 84.

¹⁸ H. Wyman, J. Amer. chem. Soc. **53**, 3292 [1931].

¹⁹ Vgl. z. B. M. Barak u. G. S. Hartly, Z. physik. Chem. Abt. A **165**, 272 [1933].

²⁰ Vgl. z. B. M. Barak u. G. S. Hartley, Z. physik. Chem. Abt. A **181**, 329 [1938].

²¹ A. F. H. Ward, J. chem. Soc. [London] **1939**, 522.

In Tab. 3 und in Abb. 6 sind die den Messungen entnommenen, für runde Werte des Molenbruchs interpolierten Zahlenwerte angegeben.

Bei Gültigkeit der Waldenschen Regel müßte man in Abb. 6 die gestrichelte Gerade erhalten. Nun gilt erfahrungsgemäß diese Regel nur für große Ionen

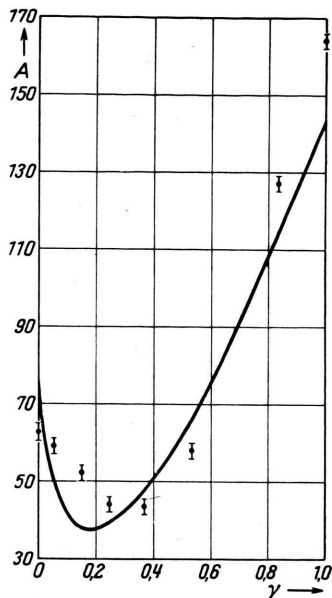


Abb. 5. Experimentelle Grenzneigungen in Äthanol-Wasser-Gemischen als Funktion des Molenbruchs.

ohne primäre Solvathülle wie das Pikration, dagegen nicht für anorganische Ionen wie Li^+ . Der Radius des solvatisierten Li-Ions sollte mit steigendem Alkoholgehalt zunehmen entsprechend dem Einbau von Äthanol in die Solvathülle. Das erklärt die Abnahme der $\Lambda_\infty \eta$ -Werte bei $\gamma > 0,4$, vermag aber nicht die Zunahme von $\Lambda_\infty \eta$ in wasserreichen Gemischen zu deuten. Analoge Maxima in den $\Lambda_\infty \eta$ -Kurven wurden schon von Connell, Hamilton und Butler²²

²² L. C. Connell, R. T. Hamilton u. J. A. V. Butler, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **147**, 418 [1934].

bei LiCl und KJ in Wasser-Äthanol-Mischungen beobachtet. Man könnte dies verstehen, wenn die eingangs diskutierte Annahme zu Recht besteht, daß in solchen Gemischen bereits eine teilweise Entmischung auftritt unter Bildung wasserreicher bzw. äthanolreicher „Emulsionströpfchen“, zwischen denen sich die Ionen bewegen in einem Medium, dessen Gehalt an Wasser bzw. an Äthanol stets kleiner ist, als der Gesamtzusammensetzung entspricht. In beiden Fäl-

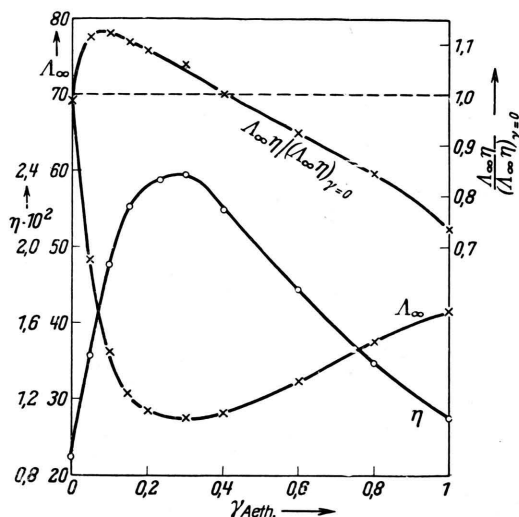


Abb. 6. Prüfung der Waldenschen Regel an LiPi in Wasser-Äthanol-Gemischen.

len wäre die für die Ionen maßgebende Viskosität kleiner als die beobachtete Makroviskosität, so daß $\Lambda_\infty \eta_{\text{makrosk.}}$ zu groß ausfallen müßte, wie es tatsächlich der Fall ist. Erst bei hohen Äthanolkonzentrationen wird der Einfluß des vergrößerten Ionenradius infolge zunehmender Solvation durch Äthanolmoleküle überwiegen, so daß die $\Lambda_\infty \eta$ -Werte stark absinken müssen. Über den Solvationszustand der Ionen in Abhängigkeit vom Molenbruch lassen sich aus den Beweglichkeiten nähere Angaben machen, die über die Überföhrungszahlen zugänglich sind. Über derartige Messungen soll demnächst berichtet werden.