

# Über den Solvationszustand von Ionen in Flüssigkeitsgemischen

## II. Überführungsmessungen an Lithiumpikrat in Wasser-Äthanol-Mischungen

Von GUSTAV KORTÜM und ALBERT WELLER

Aus dem Physikal.-chem. Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 5a, 590—599 [1950]; eingegangen am 5. Oktober 1950)

Aus den Leitfähigkeiten von Lithiumpikrat in Wasser-Äthanol-Gemischen, über die im ersten Teil dieser Arbeit berichtet wurde<sup>1</sup>, lassen sich mit Hilfe von Überführungszahlen in den gleichen Gemischen die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen in Abhängigkeit vom Molenzahlbruch des Lösungsmittels ermitteln. Es war zu erwarten, daß aus diesen Beweglichkeiten nähere Angaben über die qualitativ sichergestellte auswählende Solvation der Ionen gemacht werden können. Die Überführungsmessungen und die daraus berechneten Beweglichkeiten werden im folgenden mitgeteilt, die daraus zu ziehenden Schlüsse im einzelnen diskutiert.

### A. Methode

Die Überführungszahlen wurden nach Hittorf bestimmt, weil nach Angaben von Longsworth und MacInnes<sup>2</sup> die sonst genauere Methode der wandernden Grenzflächen in nichtwässrigen Lösungsmitteln versagt, da wegen der geringen Leitfähigkeiten die Grenzflächen durch Konvektion so stark gestört werden, daß man keine reproduzierbaren Werte erhält.

Zwischen der wahren Überführungszahl  $n_i$  einer Ionensorte  $i$  und der Hittorfschen Überführungszahl  $n_i^H$  besteht die Beziehung<sup>3</sup>

$$n_i - n_i^H = |z_i| c_i V_m S, \quad (1)$$

worin  $z_i$  die Wertigkeit,  $c_i$  die Konzentration in Mol/cm<sup>3</sup>,  $V_m$  das Molvolumen des Lösungsmittels in cm<sup>3</sup> und

$$S = \sum s_i n_i$$

die insgesamt pro Faraday Stromdurchgang in Richtung des Feldes transportierte Anzahl Mole Lösungsmittel bedeuten<sup>4</sup>. Für 1,1-wertige Elektrolyte in Wasser-Äthanol-Mischungen ist  $z_i = 1$ ,  $V_m \sim 20$  bis 50,  $S \sim 0$  bis 4, so daß

$$0 \leq n_i - n_i^H \leq 200 c_i.$$

Wie diese Abschätzung zeigt, kann die Differenz zwischen wahrer und Hittorfscher Überführungszahl höchstens oberhalb  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  Mol/cm<sup>3</sup> = 0,05 normalisiert werden.

<sup>1</sup> G. Kortüm u. A. Weller, Z. Naturforschg. 5a, 451 [1950].

<sup>2</sup> L. G. Longsworth u. D. A. MacInnes, J. physic. Chem. 43, 239 [1939].

<sup>3</sup> Vgl. L. Ebert, Handb. Exp. Physik 12, 1, S. 316, 341 ff. [1932].

mal eine Fehlergrenze von 1% wesentlich überschreiten, so daß sie in verdünnten Lösungen unberücksichtigt bleiben kann.

Aus der Definitionsgleichung für die Überführungszahl

$$n_i = \frac{|z_i| c_i l_i}{\sum_i |z_i| c_i l_i}, \quad (2)$$

worin  $l_i$  die Beweglichkeit der Ionen der Sorte  $i$  bedeutet, ergibt sich für 1,1-wertige, zum Bruchteil  $\alpha$  dissozierte Elektrolyte mit  $z_+ = z_- = 1$  und  $c_+ = c_- = \alpha c$

$$n_+ = \frac{\alpha c l_+}{\alpha c l_+ + \alpha c l_-} = \frac{l_+}{l_+ + l_-}, \quad (3)$$

die Überführungszahl ist also vom Dissoziationsgrad unabhängig. Durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung erhält man mit

$$A_\infty = l_{+\infty} + l_{-\infty}, \quad (4)$$

$$l_{+\infty} = n_{+\infty} A_\infty. \quad (5)$$

Die  $A_\infty$ -Werte von Lithiumpikrat in Wasser-Äthanol-Gemischen waren aus früheren Messungen<sup>1</sup> bekannt, die zur Berechnung der Beweglichkeiten nach (5) notwendigen Überführungszahlen  $n_{+\infty}$  in den

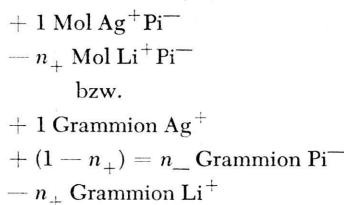
<sup>4</sup>  $S$  wird meistens nach dem Vorschlag von Nernst durch Überführungsmessungen bei Anwesenheit einer unbewegten Bezugssubstanz bestimmt, es liegt bei wässrigen Lösungen in der Größenordnung von 1 und ist konzentrationsabhängig. Nach neuen Messungen von L. G. Longsworth (J. Amer. chem. Soc. 69, 1288 [1947]) ist die aus  $S$  berechnete Solvation auch abhängig von Art und Menge der Bezugssubstanz (Raffinose, Harnstoff usw.), doch ist dies für die folgende Abschätzung ohne Belang.



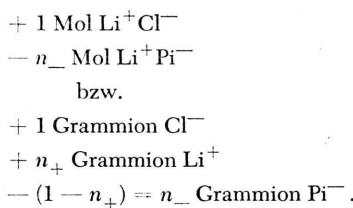
gleichen Gemischen wurden in folgender Weise bestimmt (vgl. Abb. 1):

Die LiPi-Lösung wurde zwischen einer Silber-Anode und einer AgCl-Kathode elektrolysiert. Bei Stromdurchgang von  $1 \text{ F} = 96500 \text{ Coulomb}$  geht an der Anode ein Grammion  $\text{Ag}^+$ , an der Kathode ein Grammion  $\text{Cl}^-$  in Lösung. Ersteres befindet sich bei Beendigung der Elektrolyse im Raum zwischen den Querschnitten A und B, letzteres zwischen C und K, zwischen B und C darf keine Konzentrationsänderung durch Ionenwanderung eingetreten sein. Aus Elektrodenvorgang und Ionenwanderung ergibt sich folgende Stoffbilanz:

#### Anodenraum AB



#### Kathodenraum CK



Zur Analyse der Anoden- bzw. Kathodenlösung wurde die Konzentration  $m$  des Pikrations lichtelektrisch durch Vergleich mit einer annähernd extinktionsgleichen KPi-Lösung bekannter Konzentration bestimmt. Dann lassen sich die Überführungszahlen nach folgenden Formeln berechnen, wenn  $x$  die Anzahl durchgegangener Faraday angibt:

$$\text{Anodenlösung: } n_{\text{Anode}} = \frac{G m - G_{\text{Lm}} m_0}{x}, \quad (6a)$$

$$\text{Kathodenlösung: } n_{\text{Kathode}} = \frac{G_{\text{Lm}} m_0 - G m}{x}. \quad (6b)$$

Dabei bedeuten  $G$  das Gewicht der Lösung im Anoden- bzw. Kathodenraum;  $G_{\text{Lm}}$  das Gewicht des Lösungsmittels im Anoden- bzw. Kathodenraum;  $m$  die Konzentration von  $\text{Pi}^-$  nach der Elektrolyse in Mol/g Lösung;  $m_0$  die Konzentration von  $\text{Pi}^-$  vor der Elektrolyse in Mol/g Lösungsmittel. Das Gewicht

des Lösungsmittels ergibt sich aus der oben angegebenen Stoffbilanz

für die Anodenlösung zu

$$G_{\text{Lm}} = G - x M_{\text{AgPi}} - (G m - x) M_{\text{LiPi}}, \quad (7a)$$

für die Kathodenlösung zu

$$G_{\text{Lm}} = G - x M_{\text{LiCl}} - G m M_{\text{LiPi}}, \quad (7b)$$

wobei  $M$  die Molgewichte bedeuten.

Da  $G$  (durch Wägung) und  $x$  (mittels einer weiter unten beschriebenen Methode) mit weniger als 0,1% Fehler ermittelt werden konnten, hängt die Genauig-

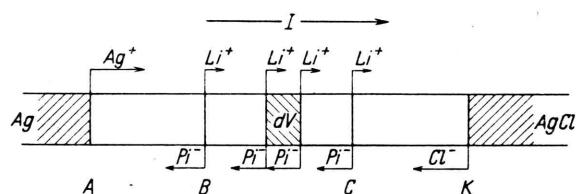


Abb. 1. Schema der Überführungsmessung.

keit der  $n$ -Bestimmung entscheidend davon ab, wie genau die Differenz  $m - m_0$  bestimmt werden kann.  $m$  und  $m_0$  wurden beide lichtelektrisch gemessen, da Li-Pikrat hygroskopisch und seine Konzentration deshalb nicht durch Einwaage bestimmbar ist. Die Genauigkeit der benutzten photometrischen Methode betrug etwa 0,1%. Da also  $dm/m = dm_0/m_0 = 10^{-3}$  ist, erhält man mit  $m - m_0 \sim 0,2 m_0$

$$\begin{aligned} \frac{dn}{n} &\cong \frac{d(m - m_0)}{m - m_0} \\ &= \frac{\frac{m}{m} dm + m_0 \frac{dm_0}{m_0}}{m - m_0} = \frac{m + m_0}{m - m_0} \cdot 10^{-3}, \quad (8) \\ \frac{dn}{n} &\cong \frac{2,2}{0,2} \cdot 10^{-3} = 1,1\%. \end{aligned}$$

#### B. Experimentelle Einzelheiten

Folgende Punkte sind bei Messungen von Überführungszahlen nach der Hittorf-Methode zu berücksichtigen<sup>5</sup>:

1. Verhinderung von Konvektion durch
  - a) erschütterungsfreie Aufstellung,
  - b) Messung im Thermostaten,
  - c) geeignete Formgebung des Überführungsgefäßes,
  - d) Vermeidung von Bläschenbildung.
2. Auswahl geeigneter Elektroden, an denen weder Gasentwicklung noch Bildung schnell wandernder  $\text{H}_3\text{O}^+$ - oder  $\text{OH}^-$ -Ionen auftritt.

<sup>5</sup> vgl. L. Ebert<sup>3</sup>, S. 303 ff.

3. Genaue Messung der durchgegangenen Elektrizitätsmenge.

Diesen Anforderungen wurde durch folgende Maßnahmen genügt:

1. a) Die Apparatur wurde auf einer 250 kg schweren Betonplatte aufgebaut, die mittels dreier Gummistopfen auf dem Rand eines vertikal stehenden Betonrohres (70 cm hoch, 50 cm Ø) lagerte. Diese Anordnung übertrug dem Fußboden erteilte Impulse etwa 100-mal schwächer als ein Arbeitstisch (untersucht mit Hilfe der Schwingungen eines an einer Hg-Oberfläche reflektierten Lichtstrahls).

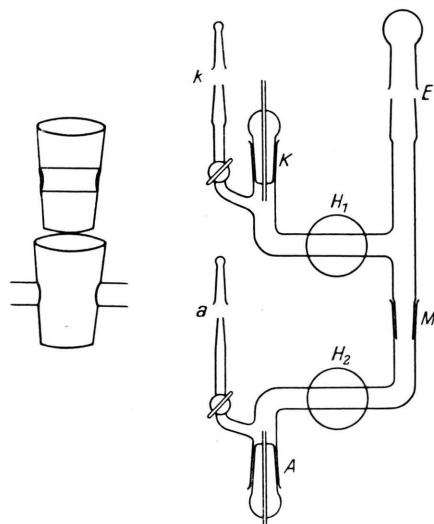


Abb. 2. Überführungsapparatur.

1. b) Die Temperaturkonstanz des Thermostaten betrug  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ , was ausreichend war, weil die Überführungszahlen nur wenig temperaturabhängig sind (ein  $\Delta t$  von  $\pm 1^\circ\text{C}$  verursacht eine Änderung in  $n$  von etwa 0,5%). Der Thermostat diente deshalb vor allem zur raschen Abführung der auftretenden Stromwärme.

1. c) Die Überführungsapparatur wurde auf Grund der in der Literatur angegebenen Erfahrungen<sup>6</sup> konstruiert und ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. Bei gleichbleibendem innerem Durchmesser von etwa 1 cm und einem Elektrodenabstand von 28,5 cm faßte sie etwa 26 cm<sup>3</sup>. Die kleinen Abmessungen besitzen folgende Vorteile: Rascher Temperaturausgleich; relativ geringe Widerstände auch bei verdünnten Lösungen; genügend große Konzentrationsänderungen auch bei kurzer Versuchsdauer (1 bis 2 Std.) und kleinen Stromstärken (0,5 bis 1 mA) und damit geringe Stromwärmee.

1. d) Alle Lösungen mit weniger als 30 Gew.-% Äthanol wurden vor dem Einfüllen in einer Vakuumapparatur entlüftet. Bei Mischungen mit mehr als 30 Gew.-% Äthanol ist eine Entlüftung nicht notwendig, da oberhalb dieser

<sup>6</sup> Vgl. E. W. Washburn, Z. physik. Chem. **66**, 513 [1909]; P. Ekwall u. A. Ringbom, Acta Acad. Aboensis math. physic. **7**, Nr. 9 [1933]; D. A. MacInnes u. M. Dole, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1357 [1931]

Alkoholkonzentration die Löslichkeit von Luft einen positiven  $T$ -Koeffizienten hat, so daß beim Einstellen in den Thermostaten von  $25^\circ\text{C}$  keine Bläschenbildung eintritt.

2. Die Elektroden bestanden aus 0,8 mm starkem Feinsilberdraht, der zu flachen Spiralen von 6 mm Durchmesser aufgewickelt war. Sie wurden mit AgCl<sup>7</sup> in die Apparatur eingekittet. Vor jedem Versuch wurde die Anode im  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Bad frisch versilbert und gut ausgewaschen und die Kathode durch Eintauchen in flüssiges AgCl mit einem AgCl-Überzug versehen. Beide Elektroden wurden über Nacht in dest. Wasser aufbewahrt und kurz über der Spiritusflamme getrocknet.

3. Die durchgegangene Elektrizitätsmenge  $Q$  wurde nicht, wie sonst üblich, mit dem Ag-Coulombmeter, sondern als Produkt  $It$  bestimmt, wobei die Stromstärke  $I$  durch eine spezielle Apparatur auf 0,1% konstant gehalten und  $t$  mit einer geeichten Stoppuhr gemessen wurde. Die

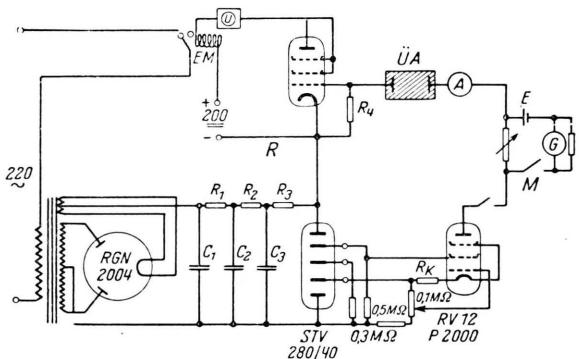


Abb. 3. Zur Messung der durchgegangenen Elektrizitätsmenge.

Methode erwies sich als notwendig, weil bei den kleinen Abmessungen der Überführungsapparatur  $Q$  so klein war (wenige Coulomb), daß es mit dem Coulombmeter nicht mit genügender Genauigkeit gemessen werden konnte. In Anlehnung an einen Vorschlag von Hartley und Donaldson<sup>8</sup> wurde deshalb eine Apparatur entwickelt, deren Schaltung in Abb. 3 angegeben ist.

ÜA ist die Überführungsapparatur, in der infolge der Elektrolyse Widerstandsänderungen auftreten, die durch die angegebene Schaltung ausgeglichen werden sollten. A ist ein Amperemeter zur ungefähren Einregulierung des Stromes auf die gewünschte Stromstärke, M die Meßanordnung mit Galvanometer G als Nullinstrument, Normalelement E, Kurbelheostat und Taster. R ist eine Relaisanordnung zur Abschaltung von Strom und Uhr bei etwaigen unerwarteten Stromunterbrechungen (Durchbrennen der Sicherung, Stromabschaltung u. a.) mit einer elektromagnetischen Abschaltvorrichtung U für die Uhr. Durch den Spannungsabfall an  $R_4$  wird die Relaisröhre gesperrt. Fließt aus irgendeinem Grunde durch die Überführungsapparatur ÜA kein Strom mehr, so ist auch die

<sup>7</sup> Vgl. H. König u. F. B. v. Raufenfeld, Z. techn. Physik **23**, 274 [1942].

<sup>8</sup> G. S. Hartley u. G. W. Donaldson, Trans. Faraday Soc. **33**, 457 [1937].

Sperrung beseitigt und der durch die Relaisröhre fließende Strom aus einer Gleichspannungsquelle von 200 Volt betätigt die elektromagnetische Abschaltvorrichtung U und den Elektromagneten EM, der die Zuleitung zur Primärspule des Transformators unterbricht.

Die Kathode der regelnden Röhre (RV 12 P 2000) liegt an 0, das Schirmgitter an + 140 V, und an einem zwischen 0 und —70 V liegenden Potentiometer können negative Steuergittervorspannungen abgegriffen werden. Der Kathodenwiderstand  $R_K$  hat 3500 Ohm. Die Wirkungsweise ist folgende: Die hohe positive Schirmgitterspannung (140 V) ergibt bei negativer Steuergitterspannung einen sehr flachen Verlauf der  $I_a/U_a$ -Kurve, so daß eine starke Änderung der Anodenspannung nur eine geringe Änderung des Anodenstromes zur Folge hat. Dazu kommt noch die Regelung durch den Kathodenwiderstand  $R_K$ . Steigt z. B. der Widerstand in ÜA, so sinkt zunächst die Stromstärke etwas, dadurch wird der Spannungsabfall an  $R_K$  kleiner, wodurch die Spannung am Steuergitter etwas positiver wird und der Innenwiderstand der Röhre sinkt, so daß der Gesamtwiderstand des Stromkreises und damit die Stromstärke konstant bleibt. Durch die Stabilisatorröhre werden die Netzspannungsschwankungen ausgeglichen.

Betrachtet man den ganzen Stromkreis als Spannungssteiler, so ergibt sich

$$J_a = \frac{U}{R_v + R_i + R_K + \mu R_K},$$

wobei  $R_v$  der veränderliche Außenwiderstand, also im wesentlichen der Widerstand von ÜA\*;  $R_i$  der innere Widerstand der Röhre = 1000 Ohm;  $R_K$  der Kathodenwiderstand = 3500 Ohm und  $\mu$  der Verstärkungsfaktor der Röhre ( $\mu = R_i \cdot \text{Steilheit} = 1500$ ) ist. Es ist dann

$$\frac{\partial \ln J_a}{\partial \ln R_v} = - \frac{R_v}{R_v + R_i + R_K + \mu R_K}.$$

$\partial \ln J_a / \partial \ln R_v$  ist um so kleiner, d. h. die Regelung ist um so besser, je größer cet. par.  $R_K$  ist. Andererseits darf  $R_K$  nicht zu groß sein, da sonst das Steuergitterpotential zu negativ und damit die mögliche Stromstärke zu klein ist. Der günstigste Wert für  $R_K$  lag zwischen 3 und 4 kOhm.

Wie Tab. 1 zeigt, wurde die obige Formel durch eine experimentelle Untersuchung sehr gut bestätigt.

Das Konstanthaltegerät zeigte nach Einschalten immer einen Abfall der Stromstärke und erreichte nach etwa 70 bis 80 Min. einen konstanten Endwert, der etwa 3% unter dem Anfangswert lag.

Zur Röhrenheizung wurde eine Akkumulatorenbatterie großer Kapazität verwendet.

Leitfähigkeitswasser, absol. Alkohol und reinstes Lithiumpikrat wurden nach den früher angegeben Methoden<sup>1</sup> hergestellt.

Das Meßverfahren war folgendes: Die Schliffe und Hähne der Apparatur (Abb. 2) wurden mit Ramsay-

\* Die Widerstände der Li-Pikrat-Lösungen in der Überführungsapparatur lagen zwischen 25 und 150 kOhm.

$R_v$ [kOhm]	$\frac{\partial \ln J_a}{\partial \ln R_v}$ exp.	$\frac{\partial \ln J_a}{\partial \ln R_v}$ theor.
25	0,004	0,004
50	0,007	0,008
100	0,015	0,016
200	0,03	0,032

Tab. 1. Zur Prüfung des Konstanthaltegeräts.

Fett, das zweimal mit heißem Alkohol ausgezogen war, gefettet, und die sorgfältig vorgereinigte und bei 120° getrocknete Apparatur bis auf den Mittelschliff M zusammengesetzt. Die beiden Teile wurden getrennt gewogen, bei M um 90° gegeneinander verdreht zusammengefügt und an einem Stativ befestigt. Sodann wurde die ganze Apparatur mit der entlüfteten Lösung durchgespült, gefüllt und in den Thermostaten gestellt. Nach Temperaturausgleich wurde 40 bis 150 Min. lang mit konstanter Stromstärke, die zwischen 0,5 und 1 mA lag, elektrolysiert. Nach Ausschalten des Stromes wurden die Hähne  $H_1$  und  $H_2$  geschlossen und durch E die Mittelschicht in drei verschiedenen Portionen abpipettiert. Dann wurde die Apparatur bei M auseinander genommen, beide Teile mit dest. Wasser abgespült, getrocknet und gewogen. Danach wurde die Apparatur bei M wieder zusammengesetzt und in horizontaler Lage befestigt. Die beiden Lösungen wurden aus den Elektrodenräumen durch k bzw. a mit Hilfe eines lösungsmittelgesättigten Luftstromes in zwei Wägebüretten gedrückt. Sie wurden dann verdünnt und die Pikratkonzentrationen photometrisch bestimmt. Die Konzentrationen der drei Mittelschichten müssen gleich sein, damit die Messung verwertet werden kann.

### C. Meßergebnisse

Als Beispiel sind die Meßdaten und die daraus nach den Gl. (6) berechneten Überführungszahlen für zwei Parallelmessungen (I u. II) im gleichen Lösungsmittelgemisch in Tab. 2 wiedergegeben:

Zur Extrapolation der Meßwerte auf unendliche Verdünnung läßt sich die Onsager'sche Grenzgleichung nicht verwenden, weil sich die Messungen nicht in einem Gebiet genügend kleiner Konzentration ( $c < 0,005$ ) ausführen ließen. Für die Darstellung der Messungen in dem hier verwendeten Konzentrationsbereich ( $c \sim 1$  bis  $3 \cdot 10^{-2}$ ) ist eine Reihe empirischer Gleichungen vorgeschlagen worden<sup>9</sup>. Wir verwendeten die Gleichung von Longsworth in etwas vereinfachter Form, da mit ihr die Überfüh-

<sup>9</sup> G. Jones u. M. Dole, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1073 [1929]; L. G. Longsworth, ibid. **54**, 2741 [1932]; B. B. Owen, ibid. **57**, 2441 [1935]; T. Sheed-Lovsky, J. chem. Physics **6**, 845 [1938].

	I	II		
Mol-% Äthanol .	86,94	86,94		
Gew.-% Äthanol .	94,44	94,44		
$I$ [mA] . . . .	0,7604	0,7644		
$t$ [Min.] . . . .	50	40		
$x \cdot 10^5$ (Faraday) .	2,364	1,901		
$m_0 \cdot 10^5$ . . . .	1,230	1,233		
$G$ [g] . . . .	Anode 5,828	Kathode 6,390	Anode 5,816	Kathode 6,161
$m \cdot 10^5$ . . . .	1,467	1,006	1,421	1,047
$n_-$ . . . .	0,595	0,597	0,588	0,593
$n_+$		$0,405 \pm 0,004$		

Tab. 2. Beispiele von Meßdaten und daraus nach den Gln. (6) berechneten Überführungszahlen.

Mol-%	$n_+$	$c \cdot 10^2$	$\sqrt{c}$	$A_\infty$	B	$n_{+\infty}$
0,0	0,559	2,925	0,1709	69,08	60,21	0,552
6,95	0,550	2,633	0,1628	42,55	35,05	0,545
14,22	0,552	2,313	0,1521	31,37	28,00	0,546
17,14	0,545	2,447	0,1562	29,57	27,40	0,540
28,18	0,510	1,871	0,1368	27,56	28,55	0,509
59,84	0,449	1,284	0,1133	32,28	46,80	0,456
86,94	0,405	0,9873	0,0994	39,17	73,60	0,418
100,0	0,372	0,9036	0,0951	41,50	88,45	0,391

Tab. 3. Überführungszahlen des  $\text{Li}^+$ -Ions für Li-Pikrat in Äthanol-Wasser-Gemischen bei  $25^\circ\text{C}$ .

runghszahlen 1,1-wertiger Salze nicht nur in Wasser<sup>10</sup>, sondern auch in 40 Mol-% Äthanol<sup>11</sup> und 50 Mol-% Methanol<sup>11a</sup> bis herauf zu  $c = 0,05 \text{ Mol/l}$  mit einer Genauigkeit von etwa 0,1% wiedergegeben werden konnten.

$$n = n_\infty + \frac{(n_\infty - 0,5) B}{A'} \sqrt{c} - \frac{\sqrt{2}(n_\infty - 0,5) B}{A_\infty} C, \quad (9)$$

wobei

$$A' = A_\infty - (A A_\infty + B) \sqrt{c}.$$

Daraus ergibt sich

$$n_\infty = \frac{n + \frac{B}{2 A'} \sqrt{c} - \frac{\sqrt{2} B}{2 A_\infty} c}{1 + \frac{B}{A'} \sqrt{c} - \frac{\sqrt{2} B}{A_\infty} c}, \quad (10)$$

worin  $B = \frac{82,48}{\eta (\varepsilon T)^{1/2}}$  zu setzen ist.

Die mit dieser Formel berechneten  $n_{+\infty}$ -Werte sind nebst den Meßwerten  $n_+$ , den zugehörigen aus

<sup>10</sup> L. G. Longsworth, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1185 [1935]; **60**, 3070 [1938].

<sup>11</sup> J. J. Hermans, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **56**, 658 [1937].

<sup>11a</sup> L. W. Schemilt, J. A. Davies u. A. R. Gordon, J. chem. Physics **16**, 340 [1948].

Mol-% Alkohol	$\varepsilon$	$\eta \cdot 10^2$	$n_{-\infty}$	$A_\infty$	$l_{-\infty}$	$l_{+\infty}$	$l_{-\infty} \cdot \eta$
0	78,56	0,8949	0,445	69,08	30,5	38,6	0,273
5	71,98	1,423	0,450	48,40	21,7	26,7	0,309
10	65,98	1,905	0,454	36,35	16,5	19,9	0,313
15	60,47	2,214	0,458	30,80	14,1	16,7	0,313
20	55,57	2,350	0,470	28,55	13,4	15,2	0,315
30	47,55	2,380	0,493	27,57	13,6	14,0	0,321
40	41,20	2,193	0,511	28,28	14,4	13,9	0,316
60	32,97	1,770	0,545	32,33	17,6	14,7	0,312
80	27,43	1,387	0,578	37,63	21,8	15,8	0,302
100	24,28	1,096	0,610	41,50	25,5	16,0	0,279

Tab. 4. Ionen-Beweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung von Lithiumpikrat in Äthanol-Wasser-Gemischen bei  $25^\circ\text{C}$ .

der ersten Arbeit entnommenen Werten für  $A_\infty$  und den Konstanten  $B$  für die Mischungen verschiedener Zusammensetzung in Tab. 3 angegeben. Die berechneten  $n_\infty$ -Werte weichen innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit nicht wesentlich von den experimentellen  $n$ -Werten ab.

In Tab. 4 sind ferner die Werte von  $n_{-\infty}$ ,  $A_\infty$ ,  $l_{-\infty}$  und  $l_{+\infty}$  [berechnet nach Gl. (5)] sowie die Werte von  $\varepsilon$ ,  $\eta$  und  $l_{-\infty} \cdot \eta$  angegeben, und zwar graphisch interpoliert für runde Molenbrüche.

Mit den nun zur Verfügung stehenden  $l_\infty$ -Werten von  $\text{Li}^+$  und  $\text{Pi}^-$  in Äthanol-Wasser-Gemischen kann man weiter folgende Ionenbeweglichkeiten in solchen Mischungen berechnen:

Aus den  $A_\infty$ -Werten von LiCl nach Connell, Hamilton und Butler<sup>12</sup> die Werte für  $l_{\text{Cl}^-}$  (Tab. 5a); aus den  $A_\infty$ -Werten von HCl nach Bezman und Verhoeck<sup>13</sup> die Werte für  $l_{\text{H}^+}$  (Tab. 5b) und aus den  $A_\infty$ -Werten von  $\text{SrCl}_2$  und  $\text{SrBr}_2$  nach Bateman und Ewing<sup>14</sup> die Werte für  $l_{\text{Sr}^{2+}}$  und  $l_{\text{Br}^-}$  (Tab. 5c).

#### D. Diskussion

Nach der hydrodynamischen Theorie der Ionenbeweglichkeit, d. h. unter Benutzung des Stokeschen Gesetzes gilt für ein Ion der Sorte i

$$l_{i\infty} = \frac{z_i e_0 F}{1800 \pi \eta_{\text{makr}} f r_i}, \quad (11)$$

<sup>12</sup> L. C. Connell, R. T. Hamilton u. J. A. V. Butler, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **147**, 418 [1934].

<sup>13</sup> J. J. Bezman u. F. H. Verhoeck, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1330 [1945].

<sup>14</sup> R. L. Bateman u. D. T. Ewing, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2137 [1948].

Mol-% Alk.	$l_{\text{Cl}'\infty}$	Mol-% Alk.	$l_{\text{H}'\infty}$	Mol-% Alk.	$\frac{1}{2} l_{\text{Sr}'\infty}$	$l_{\text{Br}'\infty}$
2,17	60,2	40,0	75,9	2,03	53,6	—
10,83	34,2	72,9	29,2	8,90	35,1	—
17,19	28,2	87,3	23,6	20,68	24,1	27,8
46,87	23,2	92,2	23,1	36,97	20,5	25,0
93,55	22,4	96,0	22,8	61,00	18,8	—
100,00	23,0	99,0	31,4	—	—	—
—	—	99,8	48,4	—	—	—
—	—	100,0	61,3	—	—	—

Tab. 5. Ionenbeweglichkeiten in Äthanol-Wasser-Gemischen a) für das  $\text{Cl}'\text{-Ion}$ , b) für das  $\text{H}'\text{-Ion}$ , c) für das  $\frac{1}{2} \text{Sr}'\text{-Ion}$  und  $\text{Br}'\text{-Ion}$ .

Lösungsmittel	$l_\infty \eta$	$V_m [\text{cm}^3]$	$f$	$r_{\text{Pi}}^- [\text{\AA}]$
Wasser . . .	0,273	18	0,89	3,3
Methanol . . .	0,261	40,4	0,84	3,7
Äthanol . . .	0,279	58,6	0,77	3,8
Pyridin . . .	0,297	81	0,71	3,9
Nitrobenzol	0,293	100	0,69	4,1

Tab. 6. Zur Prüfung von Gleichung (15).

worin  $r_i$  der (effektive) Radius des wandernden (solvatisierten) Ions und  $f$  ein empirischer Faktor ist, der kleiner ist als 1. Dieser trägt der Tatsache Rechnung, daß die Flüssigkeit sich gegenüber dem bewegten Ion nicht, wie im Stokesschen Gesetz vorausgesetzt, wie ein Kontinuum verhält, da Ionen und Lösungsmittelmoleküle von gleicher Größenordnung sind. Der Zahlenwert von  $f$  muß deshalb sowohl vom Radius des (solvatisierten) Ions wie von der Größe der Lösungsmittelmolekülen abhängen. Nach einer Abschätzung von Eucken<sup>15</sup> gilt für Ionen in wässriger Lösung

$$f = 1 - \frac{3,88 \cdot 10^{-24}}{r_i^3}. \quad (12)$$

$f$  nähert sich also für große Ionen ( $r_i \approx 4 \cdot 10^{-8}$ ) rasch dem Wert 1.

Geht man zu Lösungsmitteln mit größeren Molekülen (in unserem Fall zu Äthanol) über, so muß der Faktor  $f$  — gleiches  $r_i$  vorausgesetzt — abnehmen. Um diesen Einfluß des Lösungsmittels abzuschätzen, setzen wir

$$f = 1 - \frac{a V_m}{r_i^3}, \quad (13)$$

<sup>15</sup> A. Eucken, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 20 [1948].

<sup>16</sup> A. G. Oggston, Trans. Faraday Soc. **32**, 1648 [1936].

<sup>17</sup> Ch. R. Witchonke u. C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2472 [1947].

worin  $V_m$  das Molvolumen des Lösungsmittels und  $a$  einen noch zu bestimmenden Faktor bedeutet. Für Wasser ergibt sich aus (12) und (13)

$$a \cdot 18 = 3,88 \cdot 10^{-24} \quad \text{oder} \quad a = 0,21 \cdot 10^{-24}. \quad (14)$$

Damit erhalten wir für die Beweglichkeit einwertiger Ionen nach Gl. (11), indem wir die Zahlenwerte für  $e_0$ ,  $F$ ,  $\pi$  und  $f$  einsetzen

$$l_{i\infty} = \frac{0,815}{\eta_{\text{makr.}} \left( 1 - \frac{0,21 V_m}{r_i^3} \right)}, \quad (15)$$

wobei  $r_i$  in Å anzugeben ist.

Berechnet man nach dieser Gleichung die  $f$ -Werte und die effektiven Radien des *Pikrations* aus den gemessenen Beweglichkeiten bei  $25^\circ$  in verschiedenen Lösungsmitteln, wobei man außer Tab. 4 noch neuere Leitfähigkeitsmessungen in Methanol<sup>16</sup>, Nitrobenzol<sup>17</sup> und Pyridin<sup>18</sup> mithinzuziehen kann, so gelangt man zu den Zahlen der Tab. 6.

Nun gilt für Pikrate mit großen Kationen, wie z. B. das Tetraäthylammoniumpikrat, die Waldensche Regel mit großer Exaktheit<sup>19</sup>, d. h. das Produkt  $\eta_{\text{makr.}} A_\infty$  ist für solche Salze in allen Lösungsmitteln temperaturunabhängig. Daraus muß man den Schluß ziehen, daß solche großen Ionen keine *primäre* (chemische) Solvathülle besitzen und deshalb bei ihrer Wanderung im elektrischen Feld keine Lösungsmittelmoleküle mitzuschleppen vermögen. Das bedeutet, daß auch der effektive Radius des *Pikrations* konstant, d. h. von Temperatur und Lösungsmittel unabhängig sein sollte. In Übereinstimmung mit dieser Folgerung fällt auch das Minimum der Beweglichkeit von  $\text{Pi}^-$  in Wasser-Äthanol-Gemischen

<sup>18</sup> D. S. Burgess u. C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. **70**, 709 [1948].

<sup>19</sup> Vgl. z. B. die Zusammenstellung der  $A_\infty \eta$ -Werte bei H. Ulich, Hd.- u. Jb. chem. Physik **6**, II. S. 144 ff. [1933].

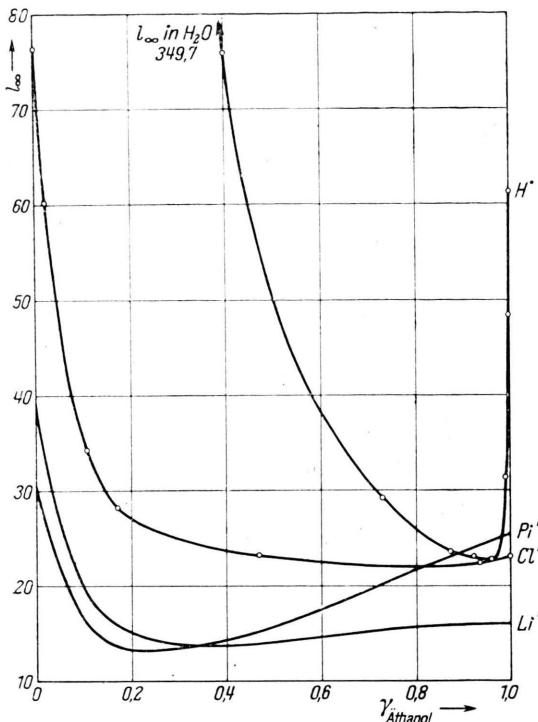


Abb. 4. Beweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung der Ionen  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Pi}^-$  in Äthanol-Wasser-Gemischen bei  $25^\circ\text{C}$ .

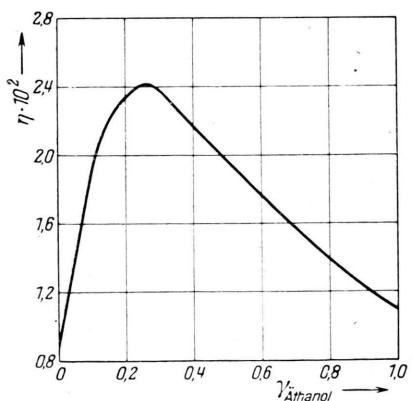


Abb. 5. Viskosität von Äthanol-Wasser-Gemischen bei  $25^\circ\text{C}$ .

(vgl. Abb. 4) mit dem Maximum der Viskositätskurve (Abb. 5) bei  $\gamma_{\text{Äthanol}} \sim 0.25$  zusammen, d. h. hier ist

$$\frac{d \ln l_\infty \text{Pi}^-}{d\gamma} = - \frac{d \ln \eta_{\text{makr.}}}{d\gamma} = 0. \quad (16)$$

Beim  $\text{Li}^+$  und  $\text{Cl}^-$  wird das Minimum der Beweglichkeit erst bei Alkoholkonzentrationen erreicht, bei

<sup>20</sup> J. J. Hermans, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **58**, 917 [1939].

denen  $\frac{d \ln \eta}{d\gamma} < 0$ , hier muß also nach Gl. (11)  $d \ln (rf)$  positiv sein. Da nun der Faktor  $f$  mit wachsender Größe der Lösungsmittelmolekülen und daher auch mit wachsendem  $\gamma_{\text{Äthanol}}$  abnehmen sollte (Tab. 6), muß  $r_{\text{Li}^+}$  und  $r_{\text{Cl}^-}$  mit  $\gamma_{\text{Äthanol}}$  anwachsen, was zwanglos durch zunehmenden Einbau der größeren Äthanolmoleküle in die primäre Solvathülle erklärt werden kann. Beim  $\text{H}^+$ -Ion fällt die Beweglichkeit äußerst steil mit wachsendem  $\gamma_{\text{Äthanol}}$  ab, das Minimum liegt bei  $\gamma = 0.96$ , dann wächst sie wieder steil an, und zwar viel steiler, als der Abnahme der Viskosität in diesem Gebiet entspricht. Dieser Kurvenverlauf hängt vermutlich mit dem komplizierteren Wanderungsmechanismus des  $\text{H}^+$ -Ions zusammen und kann kaum durch die Annahme gedeutet werden, daß das nackte Proton wandert, wie es Hermans<sup>20</sup> für wäßrige Lösungen wahrscheinlich gemacht zu haben glaubt.

Aus der oben begründeten Annahme, daß der effektive Radius des  $\text{Pi}^-$  vom Lösungsmittel unabhängig und konstant zu setzen ist (wir rechnen im folgenden mit einem Mittelwert von  $3.8 \text{ \AA}$ ), folgt, daß Gl. (15) noch einer weiteren Korrektur bedarf. Nach dem Vorgang von Eucken<sup>15</sup> ist diese Korrektur doppelter Art:

a) Die gemessene Makroviskosität  $\eta_{\text{makr.}}$  ist auf ein von dreidimensionalen Lösungsmittelaggregaten befreit gedachtes Medium umzurechnen, indem man annimmt, daß sich die Ionen zwischen diesen Aggregaten in einem Medium kleinerer effektiver Viskosität  $\eta_{\text{wahr}}$  hindurchbewegen. Wie im ersten Teil dieser Arbeit dargelegt wurde, dürften solche dreidimensionalen Aggregate nicht nur in reinem Wasser, sondern auf Grund von Entmischungsvorgängen auch noch in Wasser-Äthanol-Gemischen relativ hohen Äthanolgehalts vorhanden sein.

Diese Korrektur geschieht mittels der Einstein'schen Formel

$$\eta_w = \frac{\eta_{\text{makr.}}}{1 + 2.5 p}, \quad (17)$$

worin  $p$  der Volumenanteil der dreidimensionalen Aggregate ist.

b) Zweitens ist zu berücksichtigen, daß der den Ionen zur Verfügung stehende Raum durch die Anwesenheit der dreidimensionalen Aggregate eingeschränkt ist. Nach einer von Maxwell<sup>21</sup> angegebenen

<sup>21</sup> J. C. Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism Vol. I, 365. Oxford 1823.

nen Formel läßt sich der spezifische Widerstand  $\sigma$  eines Mediums, das aus zwei Substanzen mit den spezifischen Widerständen  $\sigma_1$  bzw.  $\sigma_2$  zusammengesetzt ist, darstellen durch

$$\sigma = \frac{\sigma_1 + 2\sigma_2 + p(\sigma_2 - \sigma_1)}{\sigma_1 + 2\sigma_2 - 2p(\sigma_2 - \sigma_1)} \quad (18)$$

worin wieder  $p$  der Volumenanteil der Substanz 2 (also der dreidimensionalen Aggregate) ist. Bewegen sich nun die Ionen praktisch nur in dem aggregatfreien Anteil des Lösungsmittels, so wird  $\sigma_1 \ll \sigma_2$ , so daß man es gegenüber  $\sigma_2$  vernachlässigen kann. Da ferner  $\sigma = \frac{1}{z}$  und  $\sigma_1 = \frac{1}{z_1} = \frac{1}{z_w}$ , vereinfacht sich (18) zu

$$\frac{1}{z} = \frac{2\sigma_2 + p\sigma_2}{2\sigma_2 - 2p\sigma_2} \frac{1}{z_w} = \frac{1 + 0,5p}{1 - p} \frac{1}{z_w}$$

oder

$$z_w = \frac{1 + 0,5p}{1 - p} z. \quad (19)$$

Da ferner

$$A_{\infty} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{z \cdot 1000}{c}, \quad (20)$$

gilt analog

$$A_{\infty w} = \lim_{c_w \rightarrow 0} \frac{z_w \cdot 1000}{c_w}. \quad (21)$$

$c_w \neq c$ , da die Konzentration der Ionen durch die Beschränkung auf den aggregatfreien Raum erhöht ist. Es gilt demnach

$$c_w = \frac{c}{1 - p}. \quad (22)$$

Durch Vereinigung von (19), (21) und (22) wird

$$A_{\infty w} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{(1 + 0,5p)z \cdot 1000(1 - p)}{(1 - p)c},$$

und, da  $p$  für den Grenzübergang  $c \rightarrow 0$  nicht von  $c$  abhängt,

$$A_{\infty w} = (1 + 0,5p) \lim_{c \rightarrow 0} \frac{z \cdot 1000}{c}. \quad (23)$$

Aus (20) und (23) folgt

$$A_{\infty w} = (1 + 0,5p) A_{\infty}, \quad (24)$$

und analog für die Beweglichkeit eines Ions i

$$l_{i\infty w} = (1 + 0,5p) l_{i\infty}. \quad (25)$$

$l_{i\infty}$  ist die experimentell bestimmte Beweglichkeit,  $l_{i\infty w}$  die in Gl. (15) einzusetzende Beweglichkeit;

Mol-% Äthanol	0,21 V <sub>m</sub> [cm <sup>3</sup> ]	$p \pm dp$	$r_{Li^+}$ [Å]	$V_s$ (cm <sup>3</sup> )	$z_s$
0	3,80	$0,100 \pm 0,020$	3,18	80	0,000
5	4,20	$0,175 \pm 0,023$	3,25	86	0,019
10	4,65	$0,180 \pm 0,023$	3,30	89	0,031
15	5,07	$0,175 \pm 0,023$	3,36	94	0,051
20	5,50	$0,171 \pm 0,022$	3,47	104	0,090
30	6,35	$0,171 \pm 0,022$	3,72	129	0,188
40	7,20	$0,145 \pm 0,021$	3,89	148	0,263
60	8,85	$0,111 \pm 0,020$	4,30	200	0,466
80	10,70	$0,067 \pm 0,018$	4,68	256	0,686
100	12,80	$0,000 \pm 0,010$	5,13	339	1,000

Tab. 7. Volumenanteil dreidimensionaler Aggregate, effektiver Radius des  $Li^+$ -Ions, Solvationsvolumen des  $Li^+$ -Ions, Molenbruch des Äthans in der Solvathülle des  $Li^+$ -Ions in Äthanol-Wasser-Gemischen.

ebenso ist  $\eta_{\text{makr}}$  die gemessene,  $\eta_w$  die in (15) einzusetzende wahre Viskosität. Damit wird aus Gl. (15)

$$l_{i\infty} = \frac{0,815(1 + 2,5p)}{(1 + 0,5p)\eta_{\text{makr}} \left(1 - \frac{0,21 V_m}{r_i^3}\right) r_i}. \quad (26)$$

Setzt man  $r_{Pi^-} = 3,8 \text{ \AA}$ , so kann man unter Benutzung der  $l_{i\infty}$  und  $\eta$ -Werte der Tab. 4 sowie der jeweiligen  $V_m$ -Werte den Volumenanteil  $p$  der dreidimensionalen Aggregate in Äthanol-Wasser-Gemischen als Funktion des Molenbruchs berechnen. Aus (26) folgt

$$1 + 2,5p = \frac{l_{Pi^-} \eta_{\text{makr}} \left(1 - \frac{0,21 V_m}{r_{Pi^-}^3}\right) r_{Pi^-}}{0,815}. \quad (26a)$$

Setzt man die rechte bekannte Seite gleich  $y$ , so wird

$$p = \frac{2y - 2}{5 - y}. \quad (27)$$

Die daraus berechneten  $p$ -Werte sind in Tab. 7 angegeben und in Abb. 6 als Funktion von  $\gamma_{\text{Äthanol}}$  dargestellt. Für die Fehlergrenze ergibt sich aus (27)

$$dp = \frac{8y}{(5 - y)^2} \frac{dy}{y}. \quad (28)$$

Setzt man  $dy/y = \pm 3\%^*$ , so erhält man die in Tab. 7 und Abb. 6 angegebenen Fehlergrenzen.

Man sieht, daß der Volumenanteil der dreidimensionalen Aggregate in etwa 10 bis 15 Mol-% Äthanol ein Maximum erreicht und in reinem Äthanol auf den

\* Dieser Wert ergibt sich daraus, daß die drei Größen  $l_{Pi^-}$ ,  $\eta_{\text{makr}}$  und  $r_{Pi^-}$  je auf etwa 1% genau sind.

Wert Null abfällt. Dieser Kurvenverlauf erscheint verständlich, wenn man, wie im ersten Teil dieser Arbeit ausgeführt wurde, annimmt, daß bei kleinen Alkoholkonzentrationen einzelne Äthanomoleküle außen an die dreidimensionalen Aggregate des Wassers angebaut werden können, wodurch diese größer und sperriger werden, so daß  $p$  zunächst anwächst; daß mit steigendem Äthanolgehalt eine zunehmende Entmischung eintritt, so daß die Zahl und Größe der dreidimensionalen Aggregate über einen gewissen  $\gamma$ -Bereich annähernd konstant bleibt, und daß schließlich bei hohen Alkoholkonzentrationen diese Aggre-

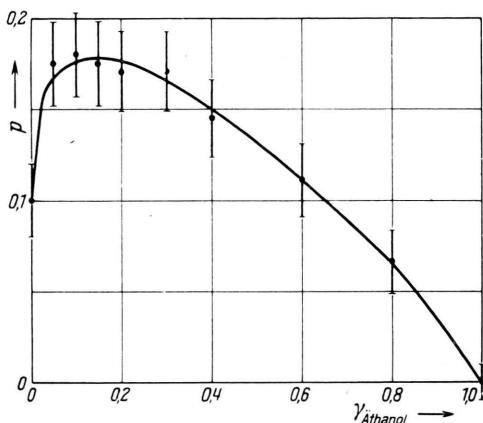


Abb. 6. Volumenanteil dreidimensionaler Lösungsmittelaggregate in Äthanol-Wasser-Gemischen.

gate nach und nach verschwinden unter Einbau der Wassermoleküle in die eindimensionalen Kettenassoziate des Äthanols.

Die nach (27) berechneten  $p$ -Werte stellen natürlich nur Näherungswerte dar, weil erstens die Berechnung des  $f$ -Faktors nicht willkürfrei ist, und zweitens die in der Anwendung der Einsteinschen Formel steckende Voraussetzung starrer kugelförmiger Teilchen für die dreidimensionalen Aggregate sicher nicht streng erfüllt ist. Jedenfalls kann man jedoch mit diesen  $p$ -Werten und ihrer Interpretation das flache und ausgedehnte Maximum der  $l_{\text{Pi}^-_\infty}/\eta_{\text{makr.}}$ -Kurve in Äthanol-Wasser-Gemischen (vgl. Tab. 4) verständlich machen. Die zur Berechnung dieser Werte benutzte Makroviskosität ist infolge der vorhandenen dreidimensionalen Aggregate und ihrer  $\gamma$ -Abhängigkeit größer als die Mikroviskosität des Mediums, in dem sich die Ionen tatsächlich bewegen.

Mit Hilfe von Gl. (26) kann man weiterhin aus dem Verhältnis der  $l_\infty$ -Werte für  $\text{Li}^+$  und  $\text{Pi}^-$  den effektiven Radius des  $\text{Li}^+$ -Ions in Abhängigkeit von der

Zusammensetzung des Lösungsmittels berechnen. Es ergibt sich, indem man  $r_{\text{Pi}^-} = 3,8 \text{ \AA}$  setzt,

$$r_{\text{Li}^+} = \frac{\left(1 - \frac{0,21 \text{ V}_m}{54,9}\right) 3,8 \cdot l_{\text{Pi}^-_\infty}}{\left(1 - \frac{0,21 \text{ V}_m}{r_{\text{Li}^+}^3}\right) l_{\text{Li}^+_\infty}}. \quad (29)$$

Um diese Gleichung 3. Grades bezüglich  $r_{\text{Li}^+}$  auszuwerten, haben wir folgendes Näherungsverfahren benutzt: Man setzt zunächst den Korrekturfaktor  $\left(1 - \frac{0,21 \text{ V}_m}{r_{\text{Li}^+}^3}\right) = 1$  und berechnet so einen ersten Näherungswert für  $r_{\text{Li}^+}$ , setzt diesen Wert dann in den Korrekturfaktor ein und erhält mittels (29) einen zweiten, etwas größeren Wert für  $r_{\text{Li}^+}$ , den man erneut in den Korrekturfaktor einführt, usw., bis sich  $r_{\text{Li}^+}$  nicht mehr ändert. Die so ermittelten Radien des  $\text{Li}^+$  sind als Funktion von  $\gamma_{\text{Äthanol}}$  in Tab. 7 angegeben, sie wachsen monoton mit  $\gamma$  an, wie man erwarten muß, wenn die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle der primären Solvathülle nach und nach durch Äthanomoleküle ersetzt werden.

Aus den so ermittelten Radien kann man weiter nach dem bekannten Verfahren von Ulich<sup>22</sup> das Solvationsvolumen unter Annahme von Kugelsymmetrie bestimmen aus

$$V_S = \frac{4 \pi}{3} (r_{\text{Li}^+}^3 - r_{\text{Li}^{+ \text{kr}}}^3) N_L, \quad (30)$$

worin  $r_{\text{Li}^{+ \text{kr}}}$  der Radius des unsolvatisierten Ions ist, der aus den Kristallgitterabständen ermittelt werden kann und für  $\text{Li}^+$   $0,78 \text{ \AA}$  beträgt. Die so berechneten Solvationsvolumina sind ebenfalls in Tab. 7 angegeben.

Die weitere Frage, wie viele Mole Lösungsmittel in diesen Volumina enthalten sind, läßt sich bekanntlich nur recht unsicher beantworten, weil die Moleküle in der Solvathülle infolge der Elektrostriktion mehr oder weniger stark komprimiert und in ihren Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden eingeschränkt sind, also ein kleineres Volumen einnehmen als in der reinen Flüssigkeit. Nimmt man umgekehrt für das  $\text{Li}^+$ -Ion in reinem Wasser eine (primäre) Hydratationszahl 6 an, wie sie nach verschiedensten Abschätzungen am wahrscheinlichsten ist<sup>23</sup>, so ist nach Tab. 6 für das in der Solvathülle gebundene Wasser ein Molvolumen von  $13,5 \text{ cm}^3$  an Stelle von

<sup>22</sup> H. Ulich, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36, 504 [1930].

<sup>23</sup> Vgl. dazu A. Eucken<sup>15</sup>.

18,0 cm<sup>3</sup> einzusetzen. Die Elektrostriktion bewirkt also eine Verkleinerung des Molvolumens um 25%. Beim Äthanol wird die relative Volumenverringerung infolge der Elektrostriktion wesentlich geringer sein. Rechnet man auch hier mit der Solvatationszahl 6, so muß man mit einem um 5% kleineren Molvolumen, d. h. mit 56 cm<sup>3</sup> an Stelle von 59 cm<sup>3</sup> rechnen. Auf 1 Grammion Li<sup>+</sup> kommen so, unabhängig von der Zusammensetzung des Lösungsmittels, stets 6 Mol Lösungsmittel in der primären Solvathülle.

Bezeichnet man mit  $\gamma_S$  den Molenbruch des Äthans in der Solvathülle, so gilt

$$\frac{V_S}{6} = (1 - \gamma_S) V_{S\text{H}_2\text{O}} + \gamma_S V_{S\text{Äthanol}}. \quad (31)$$

Mit  $V_{S\text{H}_2\text{O}} = 13,5 \text{ cm}^3$  und  $V_{S\text{Äthanol}} = 56 \text{ cm}^3$  ergibt sich

$$V_S = 81 + 255 \gamma_S \quad \text{oder} \quad \gamma_S = \frac{V_S - 81}{255}. \quad (32)$$

Die aus (32) berechneten  $\gamma_S$ -Werte sind in der letzten Spalte der Tab. 7 angegeben. Abb. 7 zeigt den Zusammenhang von  $\gamma_S$  und  $\gamma$ , d. h. die Abhängigkeit des Molenbruchs in der primären Solvathülle von der Zusammensetzung des Mediums.

Wie man aus Abb. 7 entnimmt, kommen auf 20 Äthanolmoleküle

bei $\gamma$	0,20	0,30	0,48	0,64	0,78	0,875
im Lösungsmittel	80	47	22	11	5,6	2,9
in der Solvathülle	200	100	40	20	10	5

Wassermoleküle.

Es ergibt sich also deutlich, daß der Anteil des Wassers in der Solvathülle des Li-Ions stets größer ist als im übrigen Lösungsmittel, und zwar werden in den mittleren Mischungsbereichen ( $\gamma = 0,4$  bis 0,7) beinahe doppelt so viel Wassermoleküle in die Solvathülle eingebaut, als der statistischen Verteilung entsprechen würde, während in den wasserreichen

Mischungen ( $\gamma < 0,4$ ) dieses Verhältnis für die Wassermoleküle noch günstiger wird und in den wasserärmeren Mischungen ( $\gamma > 0,8$ ) ungünstiger. Die beiden Effekte: auswählende Solvation des Li-Ions und statistische Verteilung der Solvensmoleküle in der Solvathülle überlagern sich also.

Diese Ergebnisse werden bestätigt durch Messungen der Molrefraktion und des partiellen Molvolu-

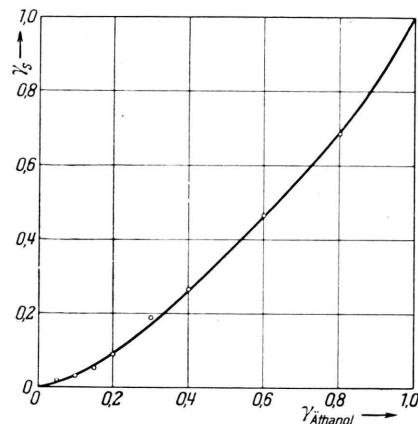


Abb. 7. Molenbruch des Äthans in der primären Solvathülle des Li<sup>+</sup>-Ions in Äthanol-Wasser-Gemischen.

mens von LiCl in Äthanol-Wasser-Gemischen von Butler und Mitarbb.<sup>24</sup>, die qualitativ feststellen, daß der Anteil des Wassers in der Solvathülle der Ionen stets größer ist als im gesamten Lösungsmittel.

Weitere Aufklärung über die Verhältnisse bei der Solvation der Ionen in Alkohol-Wasser-Gemischen könnte wohl vor allem durch Bestimmung der Solvatationsenergie und -entropie, d. h. des Energie- bzw. Entropieunterschieds zwischen den Ionen im gasförmigen und im gelösten Zustand, erhalten werden.

<sup>24</sup> R. Shaw, J. A. V. Butler, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **129**, 519 [1930]; J. A. V. Butler u. A. D. Lees, ibid. **131**, 382 [1931].