

zenzintensität könnte dadurch erklärt werden, daß infolge der Zerstörung des Leuchtstoffes durch Elektronenbeschuß elementarer Kohlenstoff gebildet wird, der einen Teil der Elektronen durch Absorption von der Anregung zu Lumineszenz ausschließt und einen Teil des ausgesandten Lichtes absorbiert. Tatsächlich werden alle dem Elektronenbeschuß ausgesetzten organischen Leuchtstoffe braun verfärbt, was auf fein verteilten elementaren Kohlenstoff schließen läßt. Natürlich kann dies keinen Ein-

fluß auf die gleichzeitig beobachtete, vorerst nicht deutbare Verkürzung der Abklingdauer während der Bestrahlung mit Elektronen haben.

Herrn Prof. Dr. W. Hanle und Dr. A. Schmillen danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für ständige Förderung, Herrn Dipl. Phys. A. Scharmann für gemeinsame Diskussionen. Die Arbeit wurde durch Zuwendungen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firmen Leitz, Pfeiffer, Philips und Siemens Reiniger gefördert.

Raumbedarf und Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte in wäßriger Lösung

Von E. WICKE und M. EIGEN¹

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **8a**, 161—167 [1953]; eingegangen am 20. Oktober 1952)

Der Konzentrationsverlauf der Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte wird mit dem Zustandsverhalten realer Gase verglichen. Für die Verteilung stark hydratisierter Ionen in der Ionenwolke wird eine Beziehung abgeleitet, die den Einfluß der gegenseitigen Raumverdrängung berücksichtigt. Charakteristisch für diese Verteilungsfunktion ist die Annahme teilweiser Durchdringung der Hydrathüllen entgegengesetzt geladener Ionen. Durch Einführung dieser Verteilungsfunktion an Stelle der einfachen Boltzmann-Verteilung in die Debye-Hückelsche Theorie zweiter Näherung gelingt es, den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten einschließlich des Minimums und des Wiederanstiegs bei höheren Konzentrationen wiederzugeben, wie an einigen Beispielen 1-1-wertiger, 1-2- und 1-3-wertiger Elektrolyte gezeigt wird. Für die in die Berechnung eingehende empirische Konstante a ergeben sich bei ihrer Deutung als „mittlerer Hydratradius“ Werte, die mit anderweitigen Erfahrungen über die Hydratation der Ionen in Einklang stehen. Auf weitere Anwendungen dieser Verteilungsfunktion wird hingewiesen.

1. Qualitative Deutung des Konzentrationsverlaufs der Aktivitätskoeffizienten

Die Eigenschaften wäßriger Lösungen starker Elektrolyte werden wesentlich bestimmt durch die zwischen den gelösten Ionen wirksamen weitreichenden Coulomb-Kräfte und durch die elektrostatische Ion-Dipol-Wechselwirkung zwischen den gelösten Ionen und den Wassermolekeln (Ionenhydratation). Im thermodynamischen Verhalten solcher Lösungen pflegt man die Konzentrationsabhängigkeit dieser Einflüsse formal dadurch zu berücksichtigen, daß man an Stelle der Ionenkonzentrationen c_i deren Aktivitäten a_i einführt:

$$c_i \cdot f_i(c_i) \equiv a_i. \quad (1)$$

Hierin bedeutet der Proportionalitätsfaktor $f_i(c_i)$ den *Aktivitätskoeffizienten* der Ionensorte i . Seine physikalische Bedeutung liegt darin, daß die Größe

¹ Vorgetragen auf der Chemie-Dozenten-Tagung in Braunschweig am 26. 9. 1952. Vorläufige Mitteilung: Naturwiss. **39**, 545 [1952].

$$\Delta \mu_i^{el} = RT \cdot \ln f_i(c_i) \quad (2)$$

den Arbeitsbetrag angibt, den die erwähnten elektrostatischen Kräfte je Mol der Ionensorte i leisten, wenn man eine Lösung des betreffenden Elektrolyten der Zusammensetzung $A_{\nu^+} B_{\nu^-}$ von der Konzentration c ($= c_i/\nu_i$) isotherm und reversibel in den ideal verdünnten Lösungszustand ($c \rightarrow 0$) überführt. Dieser Arbeitsbetrag tritt als additives Glied zum chemischen Potential der gelösten Partikeln hinzu. Der auf die Anionen und Kationen im Mittel entfallende molare Betrag dieser elektrostatischen Arbeitsleistung ist analog Gl. (2) mit dem *mittleren* Aktivitätskoeffizienten des betreffenden Elektrolyten verknüpft:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{\mu}^{el} &= RT \cdot \ln \bar{f}(c) \\ &= \frac{\nu^+}{\nu^+ + \nu^-} \cdot \ln f^+ + \frac{\nu^-}{\nu^+ + \nu^-} \cdot \ln f^-. \end{aligned} \quad (3)$$

Nur bei 1-1-wertigen Elektrolyten gilt: $\bar{f} = f^+ = f^-$.



Die Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte hängen in charakteristischer Weise von der Elektrolytkonzentration ab, wie die in den Abb. 3 bis 5 eingezeichneten Meßpunkte an einer Reihe von Beispielen zeigen. Danach sinken die Aktivitätskoeffizienten mit wachsender Konzentration zunächst unter den Grenzwert 1 (für $c=0$) ab, steigen aber bei höheren Konzentrationen nach Durchlaufen eines Minimums wieder an, in vielen Fällen starker Elektrolyte bis über den Grenzwert 1 hinaus. Dieser Verlauf kommt offensichtlich zustande durch Überlagerung zweier gegeneinander wirkender Einflüsse. Der erste Einfluß beruht darauf, daß sich zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen in der Lösung ein geringerer mittlerer Abstand einstellt als zwischen gleichsinnig geladenen — wie es der Grundvorstellung der Debye-Hückelschen Ionenwolke entspricht — und daß daher die Coulombsche Anziehung die Abstoßung überwiegt. In verdünnteren Lösungen herrscht dieser Einfluß, der den Aktivitätskoeffizienten unter den Wert 1 absinken läßt, vor. Bei sehr geringen Konzentrationen wird er durch die erste Näherung der Debye-Hückelschen Theorie², die mit *punktförmigen Ionen* rechnet, exakt erfaßt. Sie liefert einen linearen Abfall des Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten mit der Wurzel aus der Konzentration — die in den Abb. 3 bis 5 am linken Rande ausgezogenen „Grenzgeraden“ — doch weichen die experimentellen Werte bereits bei verhältnismäßig geringen Konzentrationen von diesem Verlauf ab. In der zweiten Näherung der Debye-Hückelschen Theorie wird für das Zentralion der jeweils betrachteten Ionenwolke eine endliche Größe angenommen, während bei der Verteilung der Nachbarionen in der Ionenwolke weiterhin mit punktförmigen Ladungen gerechnet wird. Die dadurch erzielte Verbesserung liegt in der zutreffenden Richtung — vgl. die gestrichelten Kurven in Abb. 3 bis 5 — sie vermag jedoch den Verlauf bei höheren Konzentrationen nicht wiederzugeben und liefert grundsätzlich kein Minimum.

Der zweite Einfluß, den man zur Erklärung des Minimums heranzuziehen hat, wird unmittelbar deutlich, wenn man das Verhalten realer Gase zum Vergleich heranzieht. Die Abweichungen vom idealen Verhalten kann man hier in formaler Analogie

zu den Elektrolytlösungen dadurch beschreiben, daß man an Stelle des Gasdruckes p die Fugazität p^* setzt

$$p \cdot f_p \equiv p^*, \quad (1a)$$

wobei der Fugazitätskoeffizient f_p in ähnlicher Weise vom Druck abhängt wie der Aktivitätskoeffizient gelöster Ionen von der Konzentration, vgl. Abb. 1. Hier ist das Zustandekommen des Minimums in den Isothermen unterhalb der Boyle-Temperatur wohlbekannt: bei kleinen Drucken überwiegen die molekularen Attraktionskräfte zwischen den Gasmolekeln, bei höheren die Abstoßungskräfte bzw. der Einfluß des endlichen Eigenvolumens der Molekeln. Es liegt daher nahe, den zweiten Einfluß bei den Aktivitätskoeffizienten der Ionen in derselben Richtung zu suchen, d. h. den endlichen Raumbedarf der Ionen für den Wiederanstieg der Aktivitätskoeffizienten bei höheren Konzentrationen verantwortlich zu machen³.

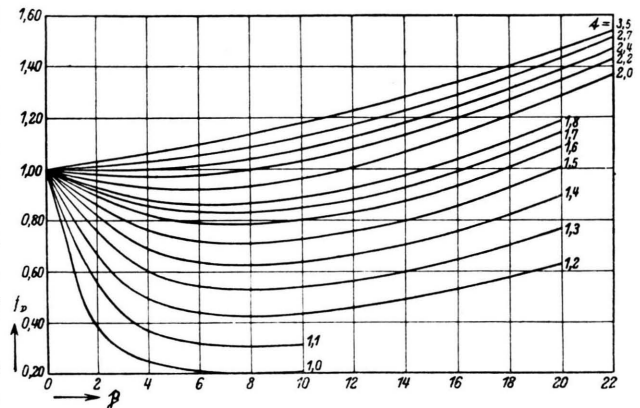


Abb. 1. Fugazitätskoeffizienten realer Gase als Funktion des reduzierten Druckes $p = p/p_k$ und der reduzierten Temperatur $t = T/T_k$.

Ausgeglichene Werte nach R. H. Newton, Ind. Engng. Chem. **27**, 302 [1935]; vgl. auch A. Eucken, Lehrb. d. Chem. Phys. Bd. II S. 73 (3. Aufl. Leipzig 1950).

Für das Zentralion der jeweils betrachteten Ionenwolke ist dem Raumbedarf, wie erwähnt, in der zweiten Näherung der Debye-Hückelschen Theorie bereits Rechnung getragen. Was dort noch fehlt, ist die Berücksichtigung der gegenseitigen Raumverdrängung der das Zentralion umgebenden Ionen,

² P. Debye u. E. Hückel, Physik. Z. **24**, 185 [1923].

³ Als erster wies unseres Wissens L. Onsager, Chem. Reviews **13**, 73 [1933], auf diesen Zusammenhang hin; P. van Rysselberghe u. E. Eisenberg, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3030 [1939]; **62**, 451 [1940] ha-

ben ihn bereits für die Darstellung der Aktivitätskoeffizienten 1-1-wertiger Elektrolyte mit Erfolg herangezogen, allerdings nach einem grundsätzlich anderen Verfahren als dem hier entwickelten, vgl. Z. Elektrochem. **56**, 551 [1952].

welche die Ladungsverteilung der Ionenwolke auflockert. Gerade dieser Effekt zieht aber, wie sich zeigen wird, die Aktivitätskoeffizienten in konzentrierteren Lösungen wieder zu höheren Werten hinauf.

2. Raumbedarf und Verteilungsfunktion stark hydratisierter Ionen

Der Raumbedarf der Ionen in wäßriger Lösung wird maßgebend bestimmt durch die Stärke ihrer Hydratation. Bei den Atomionen starker Elektrolyte, die 8 und mehr Molekeln Hydratwasser binden⁴, ist das Volumen des Ionenkernes, wie es sich aus den Kristallgitterradien ergibt, gegenüber dem Volumen der Hydrathülle in erster Näherung zu vernachlässigen. Das Ausmaß der Hydratation bestimmt somit, wieviel Ionen im cm³ Lösung Platz finden. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß sich nur die Hydrathüllen gleichsinnig geladener Ionen *starr* gegeneinander verhalten, während die Hydrathüllen entgegengesetzt geladener Ionen, wegen der entgegengesetzten Orientierung der Wasserdipole, ineinander „eindringen“ können. Gerade dieser Unterschied in der gegenseitigen Raumverdrängung ist für den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten entscheidend. Einen guten Überblick bezüglich dieses Einflusses liefert bereits die Behandlung des besonders einfachen *Extremfalls*, daß die gegenseitige Raumverdrängung entgegengesetzt geladener Ionen in der Ionenwolke vernachlässigt werden kann. Dieser Extremfall ist nahezu verwirklicht bei stark hydratisierten Atomionen.

In diesem Falle kann man die räumliche Verteilung der Anionen und Kationen im elektrischen Feld eines Zentralions, d. h. in der Ionenwolke, getrennt voneinander vornehmen und auch verschiedenen Hydratationsvolumina der beiden Ionensorten Rechnung tragen. Diese Verteilung läuft letzten Endes darauf hinaus, die einfache Boltzmannsche *e*-Funktion, die Debye und Hückel benutzten, mit einem statistischen Faktor zu versehen, der den Raumbedarf der Ionen berücksichtigt. Dieser Faktor enthält als wesentliche Größe den Volumenanteil der Lösung zwischen den Hydrathüllen der vorhandenen Ionen, d. h. die Konzentration der noch nicht besetzten Ionenplätze oder der sog. „Leerstellen“. Für die Ableitung dieses Leerstellenfaktors gibt es eine Reihe verschiedener Möglichkeiten⁵; hier möge

nur der einfachste und anschaulichste Weg kurz wiedergegeben werden⁶.

Wie in Abb. 2 angedeutet, werde ein positives Ion als Zentralion gewählt. In seiner Umgebung befindet sich ein kugelsymmetrisches elektrisches Feld, das sich aus dem Feld des Zentralions und dem der Ionenwolke zusammensetzt. Die Verteilung der

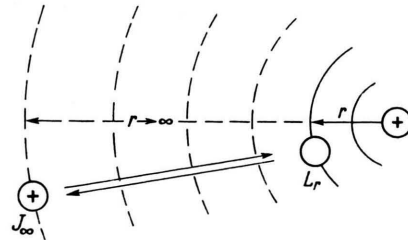


Abb. 2. Zur Ableitung der Gl. (5).

Ionen und der Leerplätze in diesem Felde wird dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechend angesetzt, indem auf den Austausch eines Kations J_∞ in großer Entfernung vom Zentralion mit einer Leerstelle L_r im Abstand r :

$$J_\infty + L_r \rightleftharpoons J_r + L_\infty \tag{4}$$

das Massenwirkungsgesetz angewandt wird:

$$\frac{n_r^+ \cdot (N^+ - n^+)}{n^+ \cdot (N^+ - n_r^+)} = K_e = e^{-\frac{z^+ e_0 \cdot \Psi(r)}{kT}} \tag{5}$$

Dies ist bereits die gesuchte Verteilungsfunktion. n_r^+ bedeutet die Zahl der Kationen in der Volumeneinheit der Lösung im Abstand r vom Zentralion, n^+ im Abstand $r \rightarrow \infty$, d. h. im Mittel der Elektrolytlösung. N^+ ist die Zahl der Kationenplätze in der Volumeneinheit der Lösung: $N^+ = 1/v^+$, mit $v^+ =$ Hydratationsvolumen der Kationen. Gl. (5) unterscheidet sich von der einfachen Boltzmann-Formel durch den Leerstellenfaktor $(N^+ - n^+)/(N^+ - n_r^+)$, der das Verhältnis der Leerstellenkonzentration im Mittel der Elektrolytlösung zur Leerstellenkonzentration im Abstand r vom Zentralion angibt. Entwickelt man die *e*-Funktion in eine Reihe und bricht diese nach dem linearen Gliede ab, so läßt sich die Verteilungsfunktion der Kationen auf die Form

$$\frac{n_r^+}{n^+} = 1 - \frac{z^+ e_0 \cdot \Psi(r)}{kT} \cdot (1 - n^+/N^+) \tag{6}$$

bringen. Für die Anionen erhält man in analoger Weise:

⁴ A. Eucken, Z. Elektrochem. 51, 6 [1948]; M. Eigen u. E. Wicke ebd. 55, 354 [1951].

⁵ Vgl. Z. Elektrochem. 56, 551 [1952].

⁶ Naturwiss. 38, 453 [1951].

$$\frac{n_r^-}{n^-} = 1 + \frac{z^- e_0 \cdot \Psi(r)}{kT} \cdot (1 - n^-/N^-). \quad (6a)$$

Unter Berücksichtigung der Elektroneutralitäts-Bedingung: $n^+ z^+ = n^- z^-$ folgt dann für die *Ladungsdichte* in der Ionenwolke:

$$\begin{aligned} \bar{Q}_e(r) &= e_0 \cdot (z^+ n_r^+ - z^- n_r^-) \\ &= - \frac{e_0^2 \Psi(r)}{kT} \cdot \sum_{\pm} z_i^2 n_i \cdot (1 - n_i/N_i). \end{aligned} \quad (7)$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von dem der Debye-Hückelschen Theorie um die Faktoren $(1 - n_i/N_i)$ unter der Summe. Bei geringen Konzentrationen sind diese Faktoren zu vernachlässigen. Dort erhält man somit wieder das Debye-Hückelsche Grenzgesetz, wonach die Ladungsdichte in der Ionenwolke mit steigender Ionenkonzentration n_i zunimmt. Bei höheren Konzentrationen drücken jedoch die von der gegenseitigen Raumverdrängung der Ionen herrührenden Glieder $(1 - n_i/N_i)$ die Ladungsdichte wieder herab, so daß sie mit steigender Ionenkonzentration durch ein Maximum geht. Dieses Maximum in der Ladungsdichte der Ionenwolke entspricht dem Minimum im Konzentrationsverlauf des Aktivitätskoeffizienten.

3. Berechnung des Konzentrationsverlaufs der Aktivitätskoeffizienten

Die weitere Rechnung folgt dem in der zweiten Näherung der Debye-Hückelschen Theorie vorgezeichneten Weg. Der Ausdruck (7) für die Ladungsdichte wird in die Poissonsche Differentialgleichung:

$$\Delta \Psi(r) = - \frac{4\pi}{\varepsilon} \cdot \bar{Q}_e(r) \quad (8)$$

eingeführt ($\varepsilon =$ Dielektrizitätskonstante), wodurch diese die Form:

$$\begin{aligned} \Delta \Psi &= \kappa'^2 \cdot \Psi \quad \text{mit } \kappa'^2 = \frac{4\pi e_0^2}{\varepsilon kT} \\ &\quad \cdot \sum_{\pm} z_i^2 n_i (1 - n_i/N_i) \end{aligned} \quad (9)$$

annimmt. Die Randbedingungen sind: $\Psi(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow \infty$ und $d\Psi/dr = \mp z^\pm e_0/\varepsilon a^2$ für $r = a$. Diese zweite Randbedingung besagt, daß keine Ladung der Ionenwolke näher als bis auf einen Minimalabstand a an das Zentralion herankommen kann (so daß innerhalb des Kugelraumes $r \leq a$ um den Mittelpunkt des Zentralions dessen Feldstärke allein herrscht). Sie berücksichtigt somit die endliche Größe des Zentralions. — Von der Lösung $\Psi(r)$ der Differentialgleichung (9) mit den angegebenen

Randbedingungen interessiert hier nur der Wert $\Psi(a)$ an der Stelle $r = a$, und hiervon wieder nur der Anteil $\Psi_b(a) = \Psi(a) \mp z^\pm e_0/\varepsilon a$, welcher von der Raumladung der Ionenwolke herrührt. Analog zur Debye-Hückelschen zweiten Näherung erhält man hierfür:

$$\Psi_b(a) = \mp \frac{z^\pm e_0 \kappa'}{\varepsilon (1 + a\kappa')}. \quad (10)$$

Zu dem Beitrag, den die elektrostatischen Kräfte zum *chemischen* Potential der gelösten Ionen beisteuern, d. h. zum Aktivitätskoeffizienten [Gl. (2)], kommt man von hier aus in der Weise, daß man sich das Zentralion gegen das elektrische Potential $\Psi_b(a)$ der Ionenwolke von der Ladung 0 bis zur vollen Ladung $z_i e_0$ aufgeladen denkt. Die elektrische Arbeit dieses Aufladungsprozesses beträgt für ein Zentralion der Sorte i :

$$A_i^{\text{el}} = \int_0^{z_i e_0} \Psi_b(\lambda e_0) d(\lambda e_0) = - \frac{z_i^2 e_0^2}{\varepsilon} \cdot \kappa' Q, \quad (11)$$

worin

$$Q = \frac{1}{(a\kappa')^3} \cdot [\ln(1 + a\kappa') - a\kappa' + (a\kappa')^2/2]. \quad (11a)$$

Der Anteil der elektrostatischen Wechselwirkungen am chemischen Potential dieser Ionensorte ist dann, vgl. Gl. (2):

$$\Delta \mu_i^{\text{el}} = RT \cdot \ln f_i = N_L \cdot \frac{\partial}{\partial n_i} \sum_{\pm} n_i A_i^{\text{el}}. \quad (12)$$

Nach Ausführung der Differentiation erhält man für den Aktivitätskoeffizienten der Ionenart i :

$$\begin{aligned} \ln f_i / \ln f_{i1} &= \frac{\kappa'}{\kappa'_1} \cdot (1 - 2n_i/N_i) \\ &\quad \cdot \left(\frac{1}{1 + a\kappa'} - 2Q \right) + 2Q \cdot \frac{\kappa'}{\kappa'_1}, \end{aligned} \quad (13)$$

worin

$$\ln f_{i1} = - \frac{z_i^2 e_0 \kappa'_1}{2\varepsilon kT} \quad \text{mit } \kappa'^2 = \frac{4\pi e_0^2}{\varepsilon kT} \cdot \sum_{\pm} z_i^2 n_i \quad (14)$$

den Aktivitätskoeffizienten erster Näherung nach Debye und Hückel bedeutet.

Den *mittleren* Aktivitätskoeffizienten des betreffenden Elektrolyten, der von den Messungen unmittelbar geliefert wird, erhält man hieraus als Mittelwert der Aktivitätskoeffizienten der Anionen und Kationen gemäß Gl. (3). Der sich ergebende Ausdruck läßt sich in eine der Gl. (13) entsprechende Form bringen, wenn man die Abkürzung:

$$\frac{1}{\bar{N}} = \frac{\sum z_i v_i}{\sum z_i} \cdot 1/2 \left(\frac{1}{N^+} + \frac{1}{N^-} \right) = k \cdot \bar{v} \quad (15)$$

einführt. Hierin bedeutet $\bar{v} = (1/N^+ + 1/N^-)/2$ das mittlere Hydratationsvolumen der beiden Ionenarten; der Wertigkeitsfaktor k wird 1 bei z-z-wertigen Elektrolyten, 4/3 bei 1-2-wertigen und 3/2 bei 1-3-wertigen Elektrolyten. Für die Größe κ'^2 erhält man hiermit an Stelle von Gl. (9) die Beziehung

$$\kappa'^2 = \kappa^2 \cdot (1 - n/\bar{N}), \quad (16)$$

worin n die Zahl der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen (und dissoziierten) Elektrolytmolekeln bedeutet ($n = n^+/v^+ = n^-/v^-$). Der Ausdruck für den mittleren Aktivitätskoeffizienten lautet dann:

$$\ln \bar{f}/\ln \bar{f}_1 = \frac{\kappa'}{\kappa} (1 - 2n/\bar{N}) \cdot \left(\frac{1}{1 + a\kappa'} - 2Q \right) + 2Q \frac{\kappa'}{\kappa} \quad (17)$$

mit $Q(a\kappa')$ nach Gl. (11 a).

In dieser Endformel treten zunächst zwei empirische Konstanten auf: das mittlere Hydratationsvolumen \bar{v} (Gl. 15) und der kleinste Abstand a , auf den sich ein Ion der Ionenwolke dem Zentralion nähern kann. Da sich bei einer solchen Annäherung die Hydrathüllen entgegengesetzt geladener Ionen teilweise „durchdringen“, liegt dieser Abstand a in der Nähe des mittleren Hydratradius der beiden Ionenarten. Man wird ihn daher in guter Näherung einem Mittelwert dieser Hydratradien gleichsetzen dürfen, etwa in der Form:

$$4/3\pi a^3 = (v^+ + v^-)/2. \quad (18)$$

Diese Festsetzung bringt einmal den Vorteil mit sich, daß sie der zunächst nur als Integrationskonstante in die Rechnung eingehenden Größe a als „mittlerem Hydratradius“ eine naheliegende physikalische Bedeutung beilegt⁷ und reduziert zum anderen die Zahl der empirischen Konstanten in Gl. (17) auf eine.

Die Abb. 3 bis 5 zeigen eine Reihe mit Gl. (17) berechneter Aktivitätskoeffizienten für verschiedene Elektrolyttypen und jeweils mehrere a -Werte. In Abb. 3 für 1-1-wertige Elektrolyte wurden a -Werte zwischen 3 und 5 Å gewählt. Die berechneten Kurven passen sich dem Verlauf der für einige Alkalihalogenide eingezeichneten Meßwerte im gesamten Konzentrationsgebiet gut an und gehen über den Gültigkeitsbereich der Debye-Hückelschen

Grenzgerade und der hier mit $a = 5 \text{ Å}$ berechneten zweiten Näherung nach Debye-Hückel weit hinaus. Vor allem liegen aber die mittleren Hydratradien mit 3 bis 5 Å gerade in dem Bereich, den man nach anderweitigen Erfahrungen⁴ für die Hydrathülle

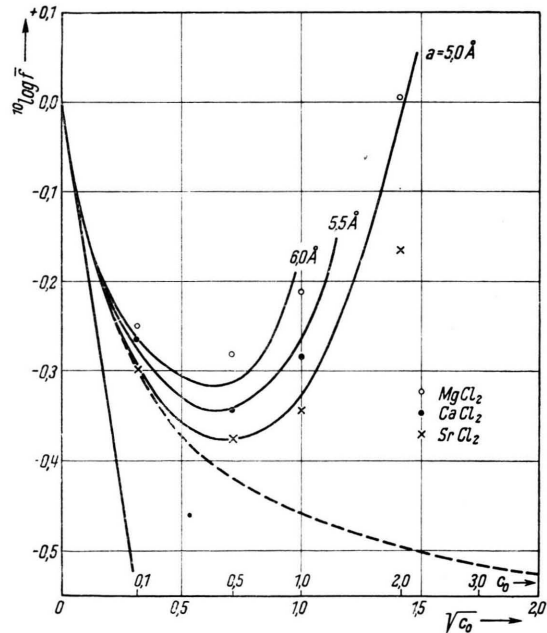
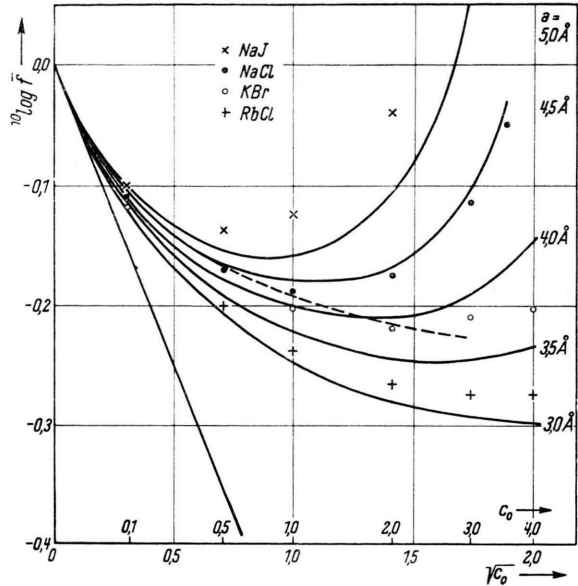


Abb. 3 und 4.

⁷ In der zweiten Näherung der Debye-Hückelschen Theorie pflegt man die Größe a dagegen als „mittleren Ionendurchmesser“ aufzufassen und ihren Wert mit der

Summe der Kristallgitterradien der beiden Ionenarten in Verbindung zu bringen, was jedoch in einer Reihe von Fällen zu numerischen Widersprüchen führt.

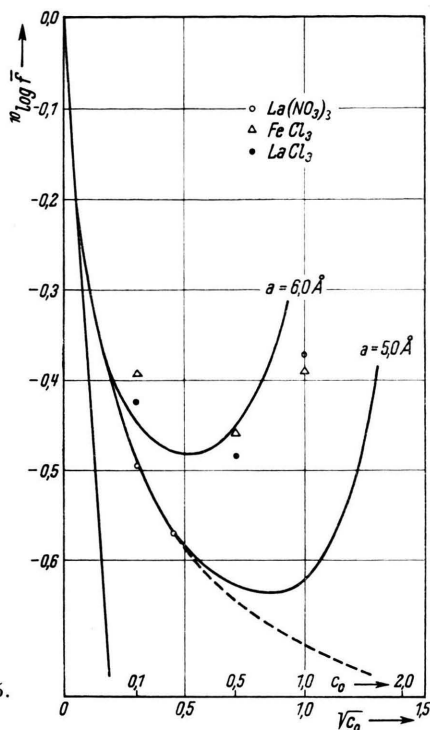


Abb. 5.

Abb. 3 bis 5. Nach Gl. (17) berechneter Konzentrationsverlauf der Aktivitätskoeffizienten 1-1- (3), 1-2- (4), und 1-3-wertiger (5) Elektrolyte (ausgezogene Kurven) mit verschiedenen a -Werten. Der experimentelle Verlauf ist für eine Reihe entsprechender Elektrolyte durch Meßpunkte angegeben. Zum Vergleich sind die Debye-Hückelsche Grenzgerade (ausgezogen) und das Ergebnis der Rechnung in zweiter Näherung mit $a = 5 \text{ \AA}$ nach Debye und Hückel (gestrichelt) jeweils mit eingetragen.

dieser Ionen zu erwarten hat. — Abb. 4 zeigt einige für 1-2-wertige Elektrolyte berechnete Kurven im Vergleich mit experimentellen Werten von Erdalkalichloriden. Auch hier wird der Verlauf der Meßwerte qualitativ gut wiedergegeben, wenn man die stärkere Hydratation der zweiwertigen Kationen durch etwas größere mittlere Hydratradien (5 bis 6 \AA) berücksichtigt. — Abb. 5 bringt schließlich noch einige Kurven für 1-3-wertige Elektrolyte im Vergleich mit experimentellen Werten sowie mit dem Verlauf der Debye-Hückelschen ersten und zweiten Näherung. Nur in diesem Falle liefern die in der vorliegenden Rechnung vernachlässigten höheren Glieder in der Reihenentwicklung der e -Funktion in Gl. (5) einen (verhältnismäßig geringen) Beitrag, der aber den Charakter der hier wiedergegebenen Kurven nicht ändert. Bei den 1-1- und 1-2-wertigen Elektrolyten in Abb. 3 und 4 spielen diese höheren Glieder dagegen auch in konzentrierteren Lösun-

gen keine Rolle, da sie bei den sich hier ergebenden mittleren Hydratradien von $a = 3$ bis 5 \AA bzw. 5 bis 6 \AA nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

Die früher geäußerte Vermutung, daß erst diese höheren Glieder den Wiederanstieg der Aktivitätskoeffizienten bei höheren Konzentrationen bewirken⁵, trifft somit bei den voranstehend behandelten stark hydratisierten Ionen nicht zu, vielmehr genügt hier bereits die noch verhältnismäßig einfache Rechnung mit dem in Ψ linearen Glied der Gln. (6) und (6a). Dies beruht lediglich darauf, daß in der Verteilungsfunktion (5) die gegenseitige Raumverdrängung von Ionen verschiedenen Ladungssinnes nicht berücksichtigt wurde, d. h. auf der Annahme der „Durchdringbarkeit“ der Hydrathüllen entgegen gesetzt geladener Ionen. Ohne diese Annahme, d. h. bei starren, undurchdringbaren Hydrathüllen, tritt dagegen bei gleich großen Anionen und Kationen in der ersten Näherung der Verteilungsfunktion noch kein Einfluß der gegenseitigen Raumverdrängung auf, wie bereits an anderer Stelle gezeigt wurde⁵.

4. Weitere Anwendungen

Die hier entwickelte neue Vorstellung in der Theorie der starken Elektrolyte enthält zwar einige einschneidende Vereinfachungen — so wird z. B. stets mit der Dielektrizitätskonstanten des reinen Wassers gerechnet — doch dürfte sie trotzdem die wesentlichsten Effekte erfassen, welche den Konzentrationsverlauf der Aktivitätskoeffizienten bestimmen. Damit wird jetzt eine Reihe weiterer Erscheinungen der Deutung zugänglich, die bisher mangels einer für höhere Konzentrationen zutreffenden Vorstellung nicht erfaßt werden konnten.

Von besonderer Bedeutung ist z. B. das Problem des *Dissoziationsgrades* starker Elektrolyte. Daß eine Reihe auch der sog. „starken“ Elektrolyte in wäßriger Lösung nicht ganz vollständig dissoziiert ist, kommt z. B. in der Konzentrationsabhängigkeit der *Verdünnungswärmen* zum Ausdruck, worauf bereits Nernst hingewiesen hat⁸. Dasselbe gilt grundsätzlich auch für die Konzentrationsabhängigkeit der *spezifischen Wärme* von Elektrolytlösungen. Bei diesen kalorischen Effekten fällt eine geringe Konzentration nicht dissoziierter Molekeln — wegen ihrer Temperaturabhängigkeit — natürlich wesentlich stärker ins Gewicht als bei den Aktivitätskoeff-

⁸ Vgl. die diesbezügliche Diskussion bei H. Falkenhagen, *Elektrolyte* (1932), S. 283 ff. sowie bei A. Eucken, *Lehrb. d. Chem. Physik* Bd. II, 2 (1949) S. 1049 ff.

fizienten. Unter Zuhilfenahme der unvollständigen Dissoziation ist es nunmehr möglich, die Aufklärung der Konzentrationsabhängigkeit auch dieser kalorischen Erscheinungen mit Aussicht auf Erfolg in Angriff zu nehmen⁹. Der Einfluß der unvollständigen Dissoziation muß dann rückwirkend wieder bei den Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden. Er dürfte den allgemeinen Verlauf der hier berechneten Kurven voraussichtlich nicht ändern, aber doch für Feinheiten, wie z. B. die Auffächerung dieser Kurven bei einer Reihe homologer Elektrolyte sowie für die Steilheit des Wiederanstiegs bei höheren Konzentrationen von Bedeutung sein.

Daß sich die hier entwickelte Vorstellung nicht nur bei statischen Eigenschaften der Elektrolytlösungen bewährt, sondern auch bei kinetischen Vorgängen weiterführt als bisher, hat kürzlich Falkenhagen am Beispiel der *elektrischen Leitfähigkeit* von Elektrolytlösungen gezeigt¹⁰. In Abb. 6 sind die gemessenen Äquivalentleitfähigkeiten einiger Alkalihalogenide gegen die Wurzel aus der Elektrolytkonzentration aufgetragen. Die bisherige Theorie lieferte mit dem Grenzesetz der in Abb. 6 gestrichelt eingezeichneten \sqrt{c} -Geraden nur den Verlauf bei sehr kleinen Konzentrationen. Unter Verwendung der Verteilungsfunktion (6) bzw. (6a), welche die Auflockerung der Ionenwolke durch die gegenseitige Raumverdrängung der Ionen berücksichtigt, konnte Falkenhagen den Verlauf der Äquivalentleitfähigkeit bis zu Konzentrationen von etwa

0,5 mol/liter in guter Übereinstimmung mit den in Abb. 6 wiedergegebenen experimentellen Kurven berechnen.

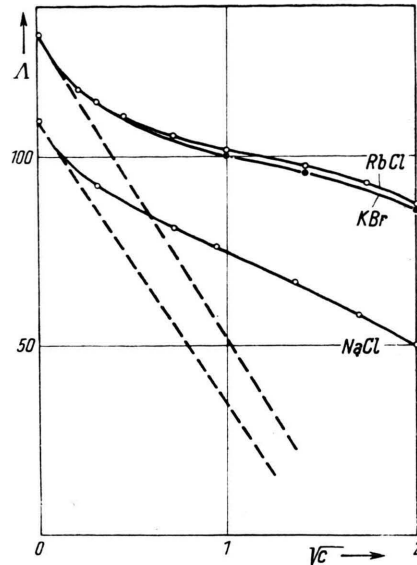


Abb. 6. Experimenteller Verlauf der Äquivalentleitfähigkeiten Λ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2$) einiger Alkalihalogenide (Meßpunkte und ausgezogene Kurven) im Vergleich zur Debye-Hückelschen Grenzgerade erster Näherung (gestrichelt).

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für ein Stipendium, das dem einen von uns die Mitarbeit an den voranstehenden Untersuchungen ermöglichte.

⁹ Vgl. E. Wicke u. M. Eigen, Z. Elektrochem. 57 [1953], im Druck.

¹⁰ Vortrag auf der Tagung der Nordwestdeutschen Physikal. Gesellschaft am 29. 4. 1952 in Essen, und auf der 51. Hauptversammlung der Deutschen Bun-

sengesellschaft am 24. 5. 1952 in Lindau i. B.; vgl. auch H. Falkenhagen u. G. Kelbg, Z. Elektrochem. 57, 834 [1952], sowie H. Falkenhagen, M. Leist u. G. Kelbg, Ann. Physik 1952, im Druck.