

## Phänomenologische Koeffizienten für Elektrizitätsleitung und Diffusion in konzentrierten Elektrolytlösungen

R. HAASE und J. RICHTER

Institut für Physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. 22 a, 1761—1770 [1967]; eingegangen am 28. Juni 1967)

Bei Lösungen eines Elektrolyten mit zwei Ionenarten lassen sich aus gemessenen Werten der spezifischen Leitfähigkeit, der Überführungszahlen, des Diffusionskoeffizienten und des Aktivitätskoeffizienten die drei phänomenologischen Koeffizienten  $L_{++}$ ,  $L_{--}$  und  $L_{+-}$  ableiten, die für Elektrizitätsleitung und Diffusion grundlegend sind. Es wird zunächst gezeigt, wie man die Formeln ohne Beschränkung hinsichtlich des Dissoziationsgrades des Elektrolyten gewinnt. Sodann werden die experimentellen Daten und ihre Herkunft angegeben, wobei möglichst weitgehend auf eigene Messungen zurückgegriffen wird. Schließlich werden die phänomenologischen Koeffizienten in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration betrachtet. Es handelt sich dabei um wässrige Lösungen von  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{LaCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$ . Der untersuchte Konzentrationsbereich ist sehr groß. Bei  $\text{CaCl}_2$  werden auch übersättigte Lösungen herangezogen. Der Konzentrationsverlauf von  $L_{++}$ ,  $L_{--}$  und  $L_{+-}$  ist kompliziert. Bei  $\text{HClO}_4$  wird  $L_{+-}$  im Gebiet zwischen 0,8 und 5  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  sogar negativ.

Es ist seit langem bekannt, daß Elektrizitätsleitung und Diffusion bei Elektrolytlösungen aufs engste miteinander verknüpft sind. Im Laufe der Zeit studierte man daher immer gründlicher den Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und den elektrischen Transportgrößen. So gelangte man von den Grenzgesetzen für unendliche Verdünnung (NERNST 1888, NOYES 1908) über einen quasithermodynamisch gewonnenen Ausdruck für hochverdünnte Lösungen (HARTLEY 1931) zu der molekularkinetisch begründeten Formel für verdünnte Lösungen starker Elektrolyte (ONSAGER und FUOSS 1932). Bei Lösungen schwacher Elektrolyte und konzentrierten Lösungen starker Elektrolyte wird die kinetische Theorie so kompliziert, daß sich das Problem bis heute nicht exakt lösen läßt. Man bedient sich deshalb der Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, die vollkommen allgemein sind. Man kann zwar auf diesem Wege die Transportkoeffizienten (Leitfähigkeit, Überführungszahlen, Diffusionskoeffizient usw.) nicht auf molekulärphysikalische Daten zurückführen, erhält aber ein Beschreibungsschema, das gewisse Aussagen genereller Art abzuleiten gestattet und Ordnung in das verwickelte Gebiet bringt. Wie sich zeigen läßt, sind es die phänomenologischen Koeffizienten der linearen Ansätze der Thermodynamik der irreversiblen

Prozesse, die in diesem Schema primäre Bedeutung haben und auch in Zukunft für die Weiterentwicklung der kinetischen Theorie entscheidend sein dürfen.

Mit dieser Thematik haben sich in den vergangenen Jahren mehrere Autoren<sup>1-3</sup>, am eingehendsten MILLER<sup>4</sup>, beschäftigt. Doch sind die bisher abgeleiteten Formeln auf vollständige Dissoziation und die entsprechenden experimentellen Daten auf verdünnte bis mäßig konzentrierte Lösungen beschränkt, wobei die Messungen aus verschiedenen Quellen stammen. Wir dehnen hier die Untersuchungen auf einen möglichst großen Konzentrationsbereich aus und verwenden der Einheitlichkeit halber hauptsächlich experimentelle Daten aus dem hiesigen Laboratorium. Gleichzeitig erweitern wir die theoretischen Betrachtungen auf beliebige Dissoziationsgrade und damit auf beliebige Elektrolytkonzentrationen.

Der Einfachheit halber beschränken wir die Diskussion auf Lösungen eines einzigen Elektrolyten mit zwei Ionenarten in einem neutralen Lösungsmittel. Die Meßdaten beziehen sich auf wässrige Lösungen bei  $25^\circ\text{C}$ . Die Elektrolyte sind  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{LaCl}_3$ . Die Lösungen von  $\text{CaCl}_2$  werden bis weit in das Gebiet der Übersättigung hinein untersucht.

<sup>1</sup> D. G. MILLER, J. Phys. Chem. **64**, 1598 [1960].  
<sup>2</sup> P. B. LORENZ, J. Phys. Chem. **65**, 704 [1961].

<sup>3</sup> A. KATCHALSKY u. P. F. CURRAN, Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics, Harvard University Press, Cambridge (Mass.) 1965, S. 144.

<sup>4</sup> D. G. MILLER, J. Phys. Chem. **70**, 2639 [1966].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

## Grundlagen

Wir betrachten ein Volumenelement eines kontinuierlichen Mediums bei gleichförmiger Temperatur und gleichförmigem Druck. Das Medium ist ein binäres flüssiges System, das aus einem neutralen Lösungsmittel (Komponente 1) und einem Elektrolyten (Komponente 2) besteht. Der Elektrolyt zerfällt bei der Dissoziation in zwei Ionenarten. Es sind mithin folgende Teilchenarten vorhanden: Lösungsmittelmoleküle (Index 1), undissozierte Elektrolytmoleküle (Index u), Kationen (Index +) und Anionen (Index -).

Der Zustand eines Volumenelementes der Elektrolytlösung wird durch die absolute Temperatur  $T$ , den Druck  $P$  und die Zusammensetzung gekennzeichnet. Diese beschreiben wir entweder durch die Molalität  $m$  oder durch die Molkonzentration (Molalität)  $c$  des Elektrolyten. Es besteht der Zusammenhang:

$$c = \varrho m / (1 + M_2 m). \quad (1)$$

Hierin bedeutet  $\varrho$  die Dichte der Lösung und  $M_2$  die Molmasse (molare Masse) des Elektrolyten.

Wenn wir mit  $\alpha$  den Dissoziationsgrad des Elektrolyten, mit  $\nu_+$  bzw.  $\nu_-$  die Zerfallszahl für die Kationen bzw. Anionen und mit  $c_i$  die Molkonzentration der Teilchenart  $i$  ( $i = +, -, u$ ) bezeichnen, so gilt:

$$c_+ = \nu_+ \alpha c, \quad c_- = \nu_- \alpha c, \quad c_u = (1 - \alpha) c. \quad (2)$$

Ist  $z_i$  die elektrochemische Valenz (positiv für Kationen, negativ für Anionen und Null für neutrale Moleküle), so folgt aus der Bedingung der Elektroneutralität:

$$z_+ \nu_+ + z_- \nu_- = 0. \quad (3)$$

Wir setzen voraus, daß die Dissoziationsreaktion sehr schnell im Vergleich zu den interessierenden Transportvorgängen (Elektrizitätsleitung und Diffusion) abläuft. Dann können wir lokales chemisches Gleichgewicht annehmen:

$$\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = \mu_u = \mu_2. \quad (4)$$

Dabei ist  $\mu_i$  das chemische Potential der Partikel sorte  $i$  ( $i = +, -, u$ ) und  $\mu_2$  das chemische Potential der Komponente 2, d. h. des Elektrolyten.

Wenn wir ein äußeres elektrisches Feld (elektrische Feldstärke  $\mathbf{E}$ , elektrisches Potential  $\varphi$ ) und einen Konzentrationsgradienten zulassen, werden in unserem System Elektrizitätsleitung und Diffusion

auftreten. Die Dissipationsfunktion  $\Psi$ , d. h. das Produkt aus absoluter Temperatur und lokaler Entropieerzeugung, lautet für diesen Fall<sup>5</sup>:

$$\Psi = \mathbf{J}_+ \mathbf{X}_+ + \mathbf{J}_- \mathbf{X}_- + \mathbf{J}_u \mathbf{X}_u \quad (5)$$

mit  $\mathbf{J}_i \equiv c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_1)$  ( $i = +, -, u$ ), (6)

$$\mathbf{X}_i \equiv -\text{grad} \mu_i - z_i \mathfrak{F} \text{grad} \varphi \quad (i = +, -, u). \quad (7)$$

Hierin ist  $\mathbf{v}_i$  bzw.  $\mathbf{v}_1$  die Geschwindigkeit der Teilchen der Sorte  $i$  bzw. der Lösungsmittelmoleküle und  $\mathfrak{F}$  die FARADAYSche Konstante. Dementsprechend bedeutet  $\mathbf{J}_i$  die Diffusionsstromdichte der Teilchenart  $i$  im HITTORFSchen Bezugssystem und  $\mathbf{X}_i$  die zugehörige generalisierte Kraft.

Wir führen die Größen

$$\mathbf{J}_+ ' \equiv \mathbf{J}_+ + \nu_+ \mathbf{J}_u = c_+ (\mathbf{v}_+ - \mathbf{v}_1) + \nu_+ c_u (\mathbf{v}_u - \mathbf{v}_1), \quad (8)$$

$$\mathbf{J}_- ' \equiv \mathbf{J}_- + \nu_- \mathbf{J}_u = c_- (\mathbf{v}_- - \mathbf{v}_1) + \nu_- c_u (\mathbf{v}_u - \mathbf{v}_1) \quad (9)$$

ein.  $\mathbf{J}_+ '$  bzw.  $\mathbf{J}_- '$  bedeutet die Diffusionsstromdichte des kationischen bzw. anionischen Bestandteils<sup>5</sup> des Elektrolyten im HITTORFSchen Bezugssystem.

Kombination der Gln. (3) bis (9) ergibt:

$$\Psi = \mathbf{J}_+ ' \mathbf{X}_+ + \mathbf{J}_- ' \mathbf{X}_-. \quad (10)$$

Die Dissipationsfunktion enthält also nur noch zwei Terme, die sich auf die beiden ionischen Bestandteile des Elektrolyten beziehen.

Nach den Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse stellen wir die phänomenologischen Ansätze auf<sup>5</sup>:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_+ ' &= L_{++} \mathbf{X}_+ + L_{+-} \mathbf{X}_-, \\ \mathbf{J}_- ' &= L_{-+} \mathbf{X}_+ + L_{--} \mathbf{X}_-. \end{aligned} \quad (11)$$

Darin sind die  $L_{ik}$  die *phänomenologischen Koeffizienten*, für die ONSAGERS Reziprozitätsansatz gilt:

$$L_{+-} = L_{-+}. \quad (12)$$

Aus der Aussage, daß die lokale Entropieerzeugung bei Ablauf von irreversiblen Prozessen stets positiv ist, folgt:  $\Psi > 0$ . Damit resultiert aus (10), (11) und (12):

$$L_{++} > 0, \quad L_{--} > 0, \quad L_{++} L_{--} - L_{+-}^2 > 0. \quad (13)$$

In (11), (12) und (13) ist die gesamte thermodynamisch-phänomenologische Theorie der hier betrachteten isothermen Transporterscheinungen enthalten. Es handelt sich jetzt nur noch um die Zuord-

<sup>5</sup> R. HAASE, Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1963.

nung der phänomenologischen Koeffizienten zu meßbaren Größen.

Die elektrische Stromdichte  $\mathbf{I}$  ist gemäß Gl. (6) mit den Vektoren  $\mathbf{J}_+$  und  $\mathbf{J}_-$  wie folgt verknüpft:

$$\mathbf{I} = \tilde{\mathfrak{F}}(z_+ \mathbf{J}_+ + z_- \mathbf{J}_-). \quad (14)$$

Hieraus leiten wir mit Gl. (3), (8) und (9) ab:

$$\mathbf{I} = \tilde{\mathfrak{F}}(z_+ \mathbf{J}_+ ' + z_- \mathbf{J}_- '). \quad (15)$$

Durch Einsetzen von (7), (11) und (12) in (15) finden wir:

$$\begin{aligned} (1/\tilde{\mathfrak{F}}) \mathbf{I} = & - (L_{++} z_+^2 + 2 L_{+-} z_+ z_- + L_{--} z_-^2) \\ & \cdot \tilde{\mathfrak{F}} \operatorname{grad} \varphi \\ = & (L_{++} z_+ + L_{+-} z_-) \operatorname{grad} \mu_+ \\ & - (L_{+-} z_+ + L_{--} z_-) \operatorname{grad} \mu_-. \end{aligned} \quad (16)$$

Dabei ist der Zusammenhang

$$\mathbf{E} = -\operatorname{grad} \varphi \quad (17)$$

zu beachten.

### Elektrizitätsleitung

Bei reiner Elektrizitätsleitung verschwindet der Konzentrationsgradient ( $\operatorname{grad} m$  oder  $\operatorname{grad} c$ ). Da die chemischen Potentiale in unserem Falle nur Konzentrationsfunktionen sind, gilt also:

$$\operatorname{grad} \mu_+ = 0, \quad \operatorname{grad} \mu_- = 0. \quad (18)$$

Aus Gl. (16), (17) und (18) erhalten wir:

$$\mathbf{I} = \alpha \mathbf{E} \quad (\operatorname{grad} m = 0) \quad (19)$$

mit

$$\alpha \equiv \tilde{\mathfrak{F}}^2 (L_{++} z_+^2 + 2 L_{+-} z_+ z_- + L_{--} z_-^2). \quad (20)$$

Gl. (19) stellt das Ohmsche Gesetz dar. Dementsprechend bedeutet  $\alpha$  die *spezifische Leitfähigkeit*, die experimentell bestimmbar ist. Nach (13) und (20) muß  $\alpha$  immer positiv sein.

Eine ebenfalls meßbare Größe ist die Brutto-Überführungszahl  $\vartheta_+$  bzw.  $\vartheta_-$  des kationischen bzw. anionischen Bestandteils des Elektrolyten<sup>5</sup>:

$$\vartheta_+ \equiv z_+ \tilde{\mathfrak{F}}(\mathbf{J}_+ ' / \mathbf{I}), \quad \vartheta_- \equiv z_- \tilde{\mathfrak{F}}(\mathbf{J}_- ' / \mathbf{I}) \quad (\operatorname{grad} m = 0). \quad (21)$$

$\mathbf{J}_+ '$  und  $-\mathbf{J}_- '$  haben stets die gleiche Richtung wie  $\mathbf{I}$ . Daher sind  $\vartheta_+$  und  $\vartheta_-$  positive Zahlen. Gemäß (15) und (21) gilt die Identität

$$\vartheta_+ + \vartheta_- = 1, \quad (22)$$

so daß lediglich eine Überführungszahl unabhängig ist. Aus (7), (11), (12), (17), (18), (19) und

(21) gewinnt man die Verknüpfungen zwischen den Überführungszahlen und den phänomenologischen Koeffizienten:

$$\begin{aligned} \vartheta_+ &= (\tilde{\mathfrak{F}}^2 / \alpha) (L_{++} z_+^2 + L_{+-} z_+ z_-), \\ \vartheta_- &= (\tilde{\mathfrak{F}}^2 / \alpha) (L_{--} z_-^2 + L_{+-} z_+ z_-). \end{aligned} \quad (23)$$

Die Brutto-Überführungszahl eines ionischen Bestandteils fällt nach Gl. (8), (9) und (21) nur dann mit der Hittorf'schen Überführungszahl der betreffenden Ionenart zusammen, wenn entweder vollständige Dissoziation vorliegt ( $c_u = 0$ ) oder eine Wanderung der undissozierten Elektrolytmoleküle im elektrischen Feld relativ zum Lösungsmittel nicht in Frage kommt ( $\mathbf{v}_u - \mathbf{v}_1 = 0$ ).

### Diffusion

Bei reiner Diffusion gilt:

$$\mathbf{I} = 0. \quad (24)$$

Aus Gl. (6) und (14) resultiert mit der Elektroneutralitätsbedingung

$$z_+ c_+ + z_- c_- = 0 \quad (25)$$

die einfache Relation:

$$\mathbf{v}_+ = \mathbf{v}_- \quad (\mathbf{I} = 0), \quad (26)$$

wie auch anschaulich klar ist. Aus der Anschauung ergibt sich weiterhin, wenn man die Bedingung des lokalen Dissoziationsgleichgewichtes beachtet:

$$\mathbf{v}_u = \mathbf{v}_+ = \mathbf{v}_- \quad (\mathbf{I} = 0). \quad (27)$$

Der Vektor

$$\mathbf{v}_2 \equiv \mathbf{v}_+ = \mathbf{v}_- = \mathbf{v}_u \quad (\mathbf{I} = 0) \quad (28)$$

kann demnach als Diffusionsgeschwindigkeit des Elektrolyten aufgefaßt werden. Der Vektor

$$\mathbf{J}_2 = c(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \quad (\mathbf{I} = 0) \quad (29)$$

stellt demgemäß die Diffusionsstromdichte des Elektrolyten im Hittorf'schen Bezugssystem dar. Aus Gl. (2), (8), (9), (28) und (29) leiten wir ab:

$$\mathbf{J}_+ ' / \vartheta_+ = \mathbf{J}_- ' / \vartheta_- = \mathbf{J}_2 \quad (\mathbf{I} = 0) \quad (30)$$

$$\text{oder} \quad \mathbf{J}_+ ' + \mathbf{J}_- ' = \nu \mathbf{J}_2 \quad (\mathbf{I} = 0) \quad (31)$$

$$\text{mit} \quad \nu \equiv \vartheta_+ + \vartheta_- . \quad (32)$$

Lösen wir Gl. (16) für  $\operatorname{grad} \varphi$  auf, setzen diesen Ausdruck bei Beachtung von Gl. (7) und (12) in Gl. (11) ein und berücksichtigen Gl. (3), (4), (20) und (31), so finden wir:

$$\mathbf{J}_2 = - (q^2 \tilde{\mathfrak{F}}^2 / \alpha) (L_{++} L_{--} - L_{+-}^2) \operatorname{grad} \mu_2 \quad (\mathbf{I} = 0), \quad (33)$$

wobei  $q \equiv z_+/v_- = -z_-/v_+$  (34)

und

$$\begin{aligned} \text{grad } \mu_2 &= (\partial \mu_2 / \partial m)_{T, P} \text{ grad } m \\ &= (\nu R T / m) (1 + \Gamma) \text{ grad } m \end{aligned} \quad (35)$$

$$\text{mit } \Gamma \equiv m (\partial \ln (\gamma / \gamma^\dagger) / \partial m)_{T, P}. \quad (36)$$

Darin bedeutet  $R$  die Gaskonstante und  $\gamma$  den konventionellen Aktivitätskoeffizienten des Elektrolyten ( $\gamma^\dagger \equiv 1 \text{ kg mol}^{-1}$ ).

Gl. (33) entspricht dem Fickschen Gesetz im Hittorfischen Bezugssystem, das man folgendermaßen schreiben kann<sup>5</sup>:

$$\mathbf{J}_2 = -D(c/m) \text{ grad } m \quad (\mathbf{I} = 0). \quad (37)$$

$D$  ist der meßbare *Diffusionskoeffizient*. Vergleich von Gl. (33) und (35) mit Gl. (37) liefert den Ausdruck:

$$D = (q^2 \bar{\gamma}^2 / \chi) B (L_{++} L_{--} - L_{+-}^2), \quad (38)$$

$$\text{wobei gilt: } B \equiv (\nu R T / c) (1 + \Gamma). \quad (39)$$

Damit ist der Diffusionskoeffizient  $D$  auf die phänomenologischen Koeffizienten zurückgeführt. Eine der Beziehung (38) äquivalente Formel wurde bereits 1953 aufgestellt<sup>6</sup>. Gemäß (13), (35), (38) und (39) ist  $D$  im stabilen und metastabilen Zustandsgebiet ( $B > 0$ ) immer positiv.

### Endformeln

Löst man die Gln. (20), (23) und (38) bei Beachtung von Gl. (22) und (34) nach  $L_{++}$ ,  $L_{--}$  und  $L_{+-}$  auf, so erhält man:

$$L_{++} = \vartheta_+^2 \chi / (z_+^2 \bar{\gamma}^2) + \nu_+^2 D / B, \quad (40 \text{ a})$$

$$L_{--} = \vartheta_-^2 \chi / (z_-^2 \bar{\gamma}^2) + \nu_-^2 D / B, \quad (40 \text{ b})$$

$$L_{+-} = \vartheta_+ \vartheta_- \chi / (z_+ z_- \bar{\gamma}^2) + \nu_+ \nu_- D / B. \quad (40 \text{ c})$$

Dies sind die gesuchten Endformeln. Sie stimmen formal mit den Gleichungen von MILLER<sup>4</sup> überein, gelten aber, wie schon eingangs betont, auch für unvollständige Dissoziation des Elektrolyten.

Die Beziehungen (40) gestatten die Ermittlung der phänomenologischen Koeffizienten  $L_{++}$ ,  $L_{--}$  und  $L_{+-}$  aus den meßbaren Transportgrößen  $\chi$ ,  $\vartheta_+$  ( $= 1 - \vartheta_-$ ) und  $D$  sowie aus den thermodynamischen Eigenschaften ( $B$ ) der Elektrolytlösung.

<sup>6</sup> R. HAASE, Trans. Faraday Soc. **49**, 724 [1953]; erste Fußnote auf S. 728.

Wie sowohl aus den Ungleichungen (13) als auch aus Gl. (40 a) und (40 b) hervorgeht, sind  $L_{++}$  und  $L_{--}$  positive Größen, während nach der letzten Ungleichung (13) und Gl. (40 c)  $L_{+-}$  positiv, negativ oder Null sein kann. Gemäß Gl. (40 c) wird  $L_{+-}$  dann negativ, wenn der erste (negative) Term der rechten Seite dem Betrage nach größer als der zweite (positive) Term ist. Wie wir sehen werden, tritt der Fall  $L_{+-} < 0$  bei wäßriger Überchlorsäure ein.

Die Dimension der phänomenologischen Koeffizienten ist nach Gl. (11) oder (40):

$$\frac{(\text{Molmenge})^2}{\text{Energie} \cdot \text{Länge} \cdot \text{Zeit}} = \frac{(\text{Molmenge})^2 \cdot \text{Zeit}}{\text{Masse} \cdot (\text{Länge})^3}.$$

Wir benutzen die Einheit

$$\text{mol}^2 \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} = \text{mol}^2 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-3} \text{ s}.$$

Wir müssen dann  $D$  in  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $B$  in  $\text{erg cm}^3 \text{ mol}^{-2}$  angeben sowie bei  $\chi / \bar{\gamma}^2$  von der üblichen Einheit  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ C}^{-2} \text{ mol}^2$  auf die Einheit  $\text{erg}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^2$  umrechnen ( $\Omega \text{ C}^2 = \text{J s} = 10^7 \text{ erg s}$ ).

### Substanzen

Das bei den Versuchen benutzte Wasser ist bidestilliert und hat eine spezifische Leitfähigkeit von  $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $25^\circ \text{C}$ . Salzsäure, Überchlorsäure, Salpetersäure, Natriumchlorid und Calciumchlorid werden als analysenreine Substanzen von der Firma E. Merck (Darmstadt), Lanthanchlorid von der Firma Fluka (Buchs, Schweiz) bezogen.

Die wäßrigen Lösungen werden durch Einwaage hergestellt. Mit Hilfe von Gl. (1) kann von der primär bestimmten Variablen  $m$  (Molalität) auf die Variable  $c$  (Molkonzentration) umgerechnet werden, sobald die Dichte  $\rho$  bekannt ist, die wir bei unseren Lösungen teils der Literatur, teils noch nicht veröffentlichten Messungen im hiesigen Laboratorium entnehmen (K.-H. DÜCKER).

Die Übersättigung bei den wäßrigen Calciumchloridlösungen erzielt man durch langsames Abkühlen von bei hohen Temperaturen gesättigten Lösungen. Bei  $25^\circ \text{C}$  (Sättigungsmolalität  $m = 7,31 \text{ mol kg}^{-1}$ ) erhält man übersättigte Lösungen bis  $m = 10 \text{ mol kg}^{-1}$  ( $c = 7,265 \text{ mol l}^{-1}$ ).

### Leitfähigkeit

Die Ermittlung der spezifischen Leitfähigkeit  $\chi$  erfolgt nach einer Wechselstrommethode, wie an anderer Stelle beschrieben<sup>7</sup>. Die Meßwerte für  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  sind bereits veröffentlicht<sup>7</sup>, diejenigen für  $\text{CaCl}_2$  noch unveröffentlicht (K.-H. DÜCKER). Die Daten für

<sup>7</sup> R. HAASE, P.-F. SAUERMANN u. K.-H. DÜCKER, Z. Phys. Chem. Frankfurt **43**, 218 [1964]; **46**, 129, 140 [1965]; **47**, 224 [1965].

NaCl bzw. LaCl<sub>3</sub> entnehmen wir den Tabellen von TIMMERMANS<sup>8</sup> bzw. ROBINSON und STOKES<sup>9</sup>. Die Zahlenwerte, die, wie alle weiteren Meßdaten, für wäßrige Lösungen bei 25 °C gelten, sind in Tab. 1 bis Tab. 6 aufgeführt.

### Überführungszahlen

In Tab. 1 bis Tab. 6 findet man weiterhin die Brutto-Überführungszahl  $\vartheta_+$  des kationischen Bestandteils des Elektrolyten in wäßriger Lösung bei

25 °C. Die Daten stammen bei HCl aus dem Werk von HARNED und OWEN<sup>10</sup> sowie aus einer neueren Zusammenstellung<sup>11</sup>, bei HClO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> aus einer eigenen Untersuchung<sup>12</sup>, bei NaCl aus einer unlängst erschienenen Veröffentlichung<sup>13</sup>, bei CaCl<sub>2</sub> aus der vorliegenden Arbeit (s. unten) und bei LaCl<sub>3</sub> aus einer älteren Abhandlung<sup>14</sup>. Die Brutto-Überführungszahl  $\vartheta_-$  des anionischen Bestandteils ist nach der Beziehung  $\vartheta_- = 1 - \vartheta_+$  sofort ermittelbar. Die Grenzwerte für unendliche Verdünnung

$c$ mol l <sup>-1</sup>	$\alpha$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\vartheta_+$	$D \cdot 10^5$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\Gamma$	$L_{++}$ (Einheit: $10^{-21} \text{mol}^2 \text{g}^{-1} \text{cm}^{-3} \text{s}$ )	$L_{--}$	$L_{+-}$
0,0	0,0000	0,821	3,336	0,000	0,00	0,00	0,90
0,1	0,0391	0,831	3,050	- 0,047	354,35	76,52	5,61
0,2	0,0810	0,834	3,064	- 0,037	733,05	152,27	7,95
0,3	0,1120	0,835	3,103	- 0,016	1028,94	223,49	25,13
0,4	0,1500	0,836	3,139	+ 0,005	1377,17	295,22	31,17
0,5	0,1835	0,837	3,184	+ 0,024	1693,34	365,82	44,77
0,6	0,2175	0,838	3,222	+ 0,047	2011,74	433,58	55,38
0,7	0,2516	0,839	3,272	+ 0,061	2336,28	505,28	70,49
0,8	0,2831	0,840	3,323	+ 0,096	2633,18	566,88	80,68
0,9	0,3110	0,841	3,379	+ 0,126	2905,60	628,98	98,21
1,0	0,3362	0,841	3,436	+ 0,158	3150,63	689,53	115,75
1,2	0,3941	0,842	3,560	+ 0,226	3700,48	807,07	138,71
1,4	0,4418	0,843	3,680	+ 0,293	4173,42	920,32	175,81
1,6	0,4908	0,843	3,795	+ 0,362	4639,00	1026,51	207,12
1,8	0,5345	0,844	3,912	+ 0,432	5078,29	1131,14	236,15
2,0	0,5738	0,844	4,035	+ 0,506	5467,74	1230,38	269,58
2,5	0,6514	0,844	4,337	+ 0,691	6273,47	1463,04	372,30
3,0	0,7093	0,843	4,658	+ 0,891	6980,49	1677,72	482,42
3,5	0,7618	0,841	4,920	+ 1,076	7455,91	1879,27	579,15
4,0	0,7975	0,837	5,170	+ 1,262	7840,38	2070,88	675,59
4,5	0,8222	0,832	5,355	+ 1,452	8083,27	2223,32	740,69
5,0	0,8400	0,824	5,545	+ 1,640	8239,42	2396,88	810,01
5,5	0,8473	0,811	5,717	+ 1,833	8219,17	2562,86	843,97
6,0	0,8442	0,791	5,861	+ 2,011	8024,49	2750,78	856,96
6,5	0,8360	0,749	5,997	+ 2,173	7511,19	3042,47	790,17
7,0	0,8253	0,718	6,083	+ 2,333	7142,81	3280,51	782,42
7,5	0,8120	0,701	6,070	+ 2,483	6918,46	3414,74	808,74
8,0	0,7960	0,687	5,955	+ 2,613	6691,24	3495,80	821,53
8,5	0,7762	0,675	5,782	+ 2,724	6457,12	3541,11	833,39
9,0	0,7551	0,664	5,600	+ 2,820	6233,82	3575,38	852,11
9,5	0,7332	0,655	5,421	+ 2,899	6039,71	3600,04	884,92
10,0	0,7111	0,647	5,248	+ 2,970	5860,61	3616,59	922,25
10,5	0,6880	0,641	5,080	+ 3,033	5701,10	3618,60	967,48
11,0	0,6660	0,637	4,919	+ 3,089	5568,93	3610,21	1015,27
11,5	0,6440	0,635	4,772	+ 3,133	5464,64	3598,27	1075,22
12,0	0,6220	0,633	4,648	+ 3,176	5368,29	3592,38	1142,17

Tab. 1. HCl: Spezifische Leitfähigkeit  $\alpha$ , Brutto-Überführungszahl  $\vartheta_+$  des kationischen Bestandteils, Diffusionskoeffizient  $D$ , die Größe  $\Gamma$  und die phänomenologischen Koeffizienten  $L_{++}$ ,  $L_{--}$ ,  $L_{+-}$  in Abhängigkeit von der Molkonzentration  $c$  des Elektrolyten.

<sup>8</sup> J. TIMMERMANS, The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions, Vol. 3, Interscience Publishers Inc., New York 1960.

<sup>9</sup> R. A. ROBINSON u. R. H. STOKES, Electrolyte Solutions, Butterworth & Co., London 1959.

<sup>10</sup> H. S. HARNED u. B. B. OWEN, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, Reinhold Publishing Corporation, New York 1958.

<sup>11</sup> E. A. KAIMAKOV u. N. L. VARSHAVSKAYS, Russ. Chem. Rev. **35**, 89 [1966].

<sup>12</sup> R. HAASE, G. LEHNERT u. H.-J. JANSEN, Z. Phys. Chem. Frankfurt **42**, 32 [1964].

<sup>13</sup> L. J. SMITS u. E. M. DUYVIS, J. Phys. Chem. **70**, 2747 [1966].

<sup>14</sup> G. JONES u. L. T. PRENDERGAST, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1476 [1936].

$c$ mol l <sup>-1</sup>	$\kappa$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\vartheta_+$	$D \cdot 10^5$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\Gamma$	$L_{++}$ (Einheit: $10^{-21} \text{mol}^2 \text{g}^{-1} \text{cm}^{-3} \text{s}$ )	$L_{--}$	$L_{+-}$
0,0	0,0000	0,838	3,01	0,000	0,00	0,00	0,00
0,2	0,0656	0,848	2,67	- 0,035	617,93	127,86	+ 20,83
0,3	0,1112	0,850	2,76	- 0,015	1031,86	196,36	+ 17,32
0,4	0,1448	0,848	2,84	+ 0,015	1343,32	261,58	+ 25,34
0,5	0,1785	0,843	2,92	+ 0,035	1646,00	331,66	+ 30,85
0,6	0,2110	0,836	3,00	+ 0,065	1923,66	401,71	+ 30,29
0,7	0,2441	0,824	3,08	+ 0,085	2179,64	481,83	+ 20,69
0,8	0,2757	0,808	3,16	+ 0,120	2387,13	564,22	- 3,96
0,9	0,3037	0,792	3,22	+ 0,155	2550,69	646,96	- 31,08
1,0	0,3313	0,778	3,32	+ 0,185	2717,35	740,19	- 49,26
1,2	0,3843	0,755	3,48	+ 0,265	3016,96	913,24	- 97,37
1,4	0,4345	0,735	3,65	+ 0,355	3279,90	1087,93	- 147,96
1,6	0,4800	0,717	3,82	+ 0,445	3501,55	1265,52	- 192,54
1,8	0,5223	0,701	3,98	+ 0,555	3683,84	1430,16	- 246,09
2,0	0,5606	0,687	4,15	+ 0,665	3844,13	1594,47	- 288,27
2,5	0,6415	0,661	4,55	+ 0,980	4166,88	1949,70	- 384,53
3,0	0,6998	0,644	4,93	+ 1,290	4417,53	2254,25	- 419,81
3,5	0,7402	0,630	5,34	+ 1,675	4562,22	2496,51	- 443,16
4,0	0,7619	0,619	5,73	+ 2,035	4656,23	2709,88	- 405,93
4,5	0,7680	0,609	6,14	+ 2,435	4679,24	2882,17	- 341,01
5,0	0,7620	0,601	6,47	+ 2,830	4657,42	3005,25	- 258,18

Tab. 2.  $\text{HClO}_4$ : Spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$ , Brutto-Überführungszahl  $\vartheta_+$  des kationischen Bestandteils, Diffusionskoeffizient  $D$ , die Größe  $\Gamma$  und die phänomenologischen Koeffizienten  $L_{++}$ ,  $L_{--}$ ,  $L_{+-}$  in Abhängigkeit von der Molkonzentration  $c$  des Elektrolyten.

$c$ mol l <sup>-1</sup>	$\kappa$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\vartheta_+$	$D \cdot 10^5$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\Gamma$	$L_{++}$ (Einheit: $10^{-21} \text{mol}^2 \text{g}^{-1} \text{cm}^{-3} \text{s}$ )	$L_{--}$	$L_{+-}$
0,0	0,000	0,830	3,159	0,000	0,00	0,00	0,00
0,5	0,176	0,838	2,604	- 0,018	1593,96	316,92	10,88
0,6	0,205	0,837	2,627	- 0,004	1860,63	377,56	18,90
0,7	0,231	0,836	2,652	+ 0,011	2103,14	436,94	30,30
0,8	0,261	0,835	2,675	+ 0,027	2373,43	496,44	34,20
0,9	0,292	0,834	2,700	+ 0,042	2650,26	556,60	36,32
1,0	0,321	0,833	2,720	+ 0,057	2909,67	614,97	39,57
1,2	0,376	0,830	2,765	+ 0,087	3395,79	732,13	46,03
1,4	0,428	0,828	2,806	+ 0,118	3858,09	844,43	54,26
1,6	0,473	0,826	2,845	+ 0,149	4262,75	952,54	69,14
1,8	0,517	0,823	2,881	+ 0,179	4645,60	1060,75	78,53
2,0	0,558	0,821	2,915	+ 0,208	5010,22	1165,05	92,95
2,5	0,648	0,815	2,992	+ 0,284	5794,61	1412,71	125,96
3,0	0,721	0,808	3,055	+ 0,356	6415,33	1648,14	162,26
3,5	0,774	0,802	3,094	+ 0,428	6872,72	1854,79	209,84
4,0	0,812	0,795	3,101	+ 0,493	7183,79	2041,52	254,80
4,5	0,836	0,789	3,090	+ 0,552	7392,64	2206,06	312,69
5,0	0,852	0,782	3,054	+ 0,609	7506,04	2348,23	354,61
5,5	0,858	0,775	3,003	+ 0,658	7540,09	2474,89	402,76
6,0	0,859	0,769	2,944	+ 0,703	7543,91	2583,45	453,58
6,5	0,853	0,761	2,875	+ 0,737	7471,64	2692,32	504,08
7,0	0,843	0,754	2,805	+ 0,752	7403,99	2807,38	581,46
7,5	0,830	0,745	2,741	+ 0,743	7322,86	2957,49	685,72
8,0	0,814	0,738	2,682	+ 0,722	7271,05	3112,16	823,01
8,5	0,795	0,729	2,629	+ 0,695	7193,28	3285,05	927,54
9,0	0,774	0,720	2,581	+ 0,664	7121,60	3466,15	1139,96
9,5	0,752	0,711	2,538	+ 0,628	7066,72	3660,47	1327,75
10,0	0,731	0,702	2,505	+ 0,587	7049,45	3879,55	1541,36

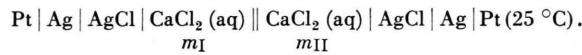
Tab. 3.  $\text{HNO}_3$ : Spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$ , Brutto-Überführungszahl  $\vartheta_+$  des kationischen Bestandteils, Diffusionskoeffizient  $D$ , die Größe  $\Gamma$  und die phänomenologischen Koeffizienten  $L_{++}$ ,  $L_{--}$ ,  $L_{+-}$  in Abhängigkeit von der Molkonzentration  $c$  des Elektrolyten.

$c$ mol l <sup>-1</sup>	$\alpha$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\vartheta_+$	$D \cdot 10^5$ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$\Gamma$	$L_{++}$ (Einheit: $10^{-21} \text{ mol}^2 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-3} \text{ s}$ )	$L_{--}$	$L_{+-}$
0,0	0,0000	0,396	1,610	0,000	0,00	0,00	0,00
0,1	0,0114	0,385	1,483	- 0,083	50,76	78,90	3,65
0,2	0,0203	0,382	1,477	- 0,085	96,88	148,30	13,64
0,3	0,0290	0,380	1,475	- 0,084	142,36	217,06	24,07
0,4	0,0373	0,378	1,474	- 0,079	186,33	284,02	34,99
0,5	0,0458	0,378	1,473	- 0,072	230,25	350,20	44,43
0,6	0,0541	0,377	1,474	- 0,064	273,02	415,87	54,10
0,7	0,0622	0,376	1,475	- 0,054	314,74	479,64	63,37
0,8	0,0700	0,376	1,477	- 0,045	355,66	541,99	73,15
0,9	0,0776	0,375	1,478	- 0,034	395,22	602,62	82,45
1,0	0,0851	0,375	1,480	- 0,024	434,18	662,54	91,65
1,2	0,0997	0,374	1,485	+ 0,001	508,83	778,50	108,59
1,4	0,1132	0,373	1,491	+ 0,026	579,24	887,87	126,03
1,6	0,1260	0,373	1,498	+ 0,053	646,53	991,41	142,75
1,8	0,1380	0,372	1,507	+ 0,082	710,35	1089,55	159,33
2,0	0,1486	0,371	1,516	+ 0,111	770,52	1180,44	177,97
2,5	0,1746	0,370	1,540	+ 0,182	912,70	1401,09	219,85
3,0	0,1964	0,368	1,565	+ 0,258	1038,79	1594,06	262,38
3,5	0,2147	0,367	1,584	+ 0,342	1143,27	1756,27	297,51
4,0	0,2292	0,366	1,594	+ 0,433	1226,85	1886,17	326,43
4,5	0,2399	0,365	1,594	+ 0,527	1290,62	1984,84	350,23
5,0	0,2473	0,364	1,590	+ 0,624	1340,00	2059,35	372,46
5,4	0,2517	0,363	1,584	+ 0,702	1369,29	2109,55	388,59

Tab. 4. NaCl: Spezifische Leitfähigkeit  $\alpha$ , Brutto-Überführungszahl  $\vartheta_+$  des kationischen Bestandteils, Diffusionskoeffizient  $D$ , die Größe  $\Gamma$  und die phänomenologischen Koeffizienten  $L_{++}$ ,  $L_{--}$ ,  $L_{+-}$  in Abhängigkeit von der Molkonzentration  $c$  des Elektrolyten.

( $c \rightarrow 0$ ) sind tabellierten Daten für die Ionenleitfähigkeiten entnommen<sup>9</sup>.

Die Werte für  $\vartheta_+$  bei CaCl<sub>2</sub> bestimmen wir aus EMK-Messungen an einer Konzentrationskette mit Überführung, deren Phasenschema wie folgt aussieht:



Die EMK dieser Kette, bezeichnet mit  $\Phi$ , ist definitionsgemäß die bei Stromlosigkeit gemessene Differenz zwischen dem elektrischen Potential in der rechten Endphase und demjenigen in der linken Endphase. Es gilt für den vorliegenden Fall<sup>5</sup>:

$$\Phi = - (3 R T / 2 \mathfrak{F}) \int_{m_{\text{I}}}^{m_{\text{II}}} \vartheta_+ d \ln(m \gamma). \quad (41)$$

Die in Tab. 5 angegebenen Zahlen für  $\vartheta_+$  (CaCl<sub>2</sub>) gehen auf die Auswertung der differentiellen Form von Gl. (41) zurück<sup>15</sup>.

Aus  $\vartheta_+$  bzw.  $\vartheta_-$  und der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  [ $= \alpha / (z_+ \nu_+ c)$ ] ist auch die konventionelle Kationenleitfähigkeit  $\lambda_+^*$  ( $= \vartheta_+ \Lambda$ ) bzw. Anionenleit-

fähigkeit  $\lambda_-^*$  ( $= \vartheta_- \Lambda$ ) ableitbar<sup>16</sup>. Die Kurven für  $\lambda_+^*(c)$  und  $\lambda_-^*(c)$  haben durchweg fallende Tendenz mit abnehmender negativer Steigung. Bei den Säuren durchlaufen die Kurven ein flaches Minimum und dann ein Maximum. Dies entspricht den früheren Beobachtungen<sup>7, 16</sup>.

### Diffusionskoeffizient

Bei Natriumchlorid liegen ausreichende Literaturdaten<sup>9</sup> für den Diffusionskoeffizienten  $D$  vor. Der Diffusionskoeffizient aller übrigen konzentrierten wässrigen Lösungen bei 25 °C wird aus eigenen Messungen nach einer interferometrischen Methode bestimmt<sup>15</sup>. Die so gefundenen Werte schließen sich vorzüglich an die für höhere Verdünnung geltenden Literaturwerte<sup>9, 17-19</sup> an. Die Kurven für die Funktion  $D(c)$  zeigen bei kleinen Konzentrationen ein Minimum und bei hohen Konzentrationen ein Maximum. Man kann aus  $D$  auch den Sedimentationskoeffizienten berechnen<sup>15</sup>.

<sup>15</sup> Einzelheiten finden sich bei J. RICHTER, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1967.

<sup>16</sup> R. HAASE u. K.-H. DÜCKER, Z. Phys. Chem. Frankfurt 54, 319 [1967].

<sup>17</sup> H. S. HARNEED u. C. A. BLAKE JR., J. Am. Chem. Soc. 73, 4255 [1951].

<sup>18</sup> J. R. HALL, B. F. WISHAW u. R. H. STOKES, J. Am. Chem. Soc. 75, 1556 [1953].

<sup>19</sup> P. A. LYONS u. J. F. RILEY, J. Am. Chem. Soc. 76, 5216 [1954].

$c$ mol l <sup>-1</sup>	$\alpha$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\vartheta_+$	$D \cdot 10^5$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\Gamma$	$L_{++}$ (Einheit: $10^{-21} \text{mol}^2 \text{g}^{-1} \text{cm}^{-3} \text{s}$ )	$L_{--}$	$L_{+-}$
0,000	0,0000	0,438	1,335	0,000	0,00	0,00	0,000
0,001	$0,2575 \cdot 10^{-3}$	0,433	1,263	- 0,060	0,31	1,61	0,022
0,002	$0,5040 \cdot 10^{-3}$	0,430	1,240	- 0,075	0,61	3,20	0,058
0,005	$0,1206 \cdot 10^{-2}$	0,427	1,213	- 0,104	1,50	7,89	0,24
0,01	$0,2315 \cdot 10^{-2}$	0,420	1,188	- 0,129	2,93	15,69	0,64
0,02	$0,4393 \cdot 10^{-2}$	0,415	1,166	- 0,150	5,72	30,89	1,65
0,03	$0,6398 \cdot 10^{-2}$	0,412	1,153	- 0,159	8,44	45,86	2,74
0,04	$0,8330 \cdot 10^{-2}$	0,406	1,146	- 0,158	11,00	60,82	3,86
0,05	$0,1021 \cdot 10^{-1}$	0,403	1,140	- 0,157	13,54	75,42	5,00
0,06	$0,1206 \cdot 10^{-1}$	0,400	1,135	- 0,156	16,02	89,99	6,16
0,07	$0,1338 \cdot 10^{-1}$	0,397	1,131	- 0,152	18,21	103,01	7,91
0,08	$0,1567 \cdot 10^{-1}$	0,396	1,128	- 0,150	20,87	118,45	8,43
0,09	$0,1747 \cdot 10^{-1}$	0,394	1,125	- 0,148	23,25	132,76	9,56
0,1	$0,1921 \cdot 10^{-1}$	0,391	1,123	- 0,146	25,56	147,18	10,80
0,2	$0,3576 \cdot 10^{-1}$	0,378	1,122	- 0,114	47,76	284,69	22,97
0,3	$0,5038 \cdot 10^{-1}$	0,367	1,131	- 0,076	67,57	414,13	35,91
0,4	$0,6453 \cdot 10^{-1}$	0,360	1,144	- 0,035	86,19	538,68	47,70
0,5	$0,7781 \cdot 10^{-1}$	0,354	1,156	+ 0,010	103,09	656,25	58,36
0,6	$0,9022 \cdot 10^{-1}$	0,347	1,169	+ 0,062	117,93	768,06	67,85
0,7	0,1018	0,342	1,181	+ 0,123	130,91	868,93	74,97
0,8	0,1125	0,337	1,194	+ 0,180	143,10	966,06	82,73
0,9	0,1227	0,333	1,207	+ 0,248	153,52	1053,96	87,76
1,0	0,1324	0,329	1,220	+ 0,323	162,42	1135,69	91,06
1,2	0,1486	0,322	1,246	+ 0,475	177,61	1278,27	98,42
1,4	0,1636	0,316	1,268	+ 0,684	185,54	1388,39	93,64
1,6	0,1757	0,313	1,286	+ 0,803	191,23	1488,75	89,95
1,8	0,1858	0,304	1,300	+ 1,134	193,48	1555,69	83,82
2,0	0,1933	0,299	1,309	+ 1,380	194,24	1608,96	78,30
2,5	0,2035	0,288	1,312	+ 1,930	195,78	1694,52	77,02
3,0	0,2007	0,276	1,283	+ 2,460	190,56	1727,36	83,84
3,5	0,1890	0,269	1,208	+ 2,710	183,12	1696,82	99,99
4,0	0,1709	0,251	1,073	+ 3,043	171,60	1599,91	112,98
4,5	0,1467	0,236	0,914	+ 3,092	157,04	1459,57	128,28
5,0	0,1216	0,218	0,720	+ 3,003	136,40	1281,74	130,53
5,5	$0,9738 \cdot 10^{-1}$	0,196	0,528	+ 2,840	111,70	1103,15	120,96
6,0	$0,7593 \cdot 10^{-1}$	0,170	0,392	+ 2,628	93,04	910,05	116,80
6,5	$0,5720 \cdot 10^{-1}$	0,139	0,297	+ 2,387	79,59	761,62	116,50
7,0	$0,4191 \cdot 10^{-1}$	0,095	0,231	+ 2,106	71,00	648,37	120,63
7,265	$0,3488 \cdot 10^{-1}$	0,068	0,208	+ 1,953	69,22	600,36	125,71

Tab. 5.  $\text{CaCl}_2$ : Spezifische Leitfähigkeit  $\alpha$ , Brutto-Überführungszahl  $\vartheta_+$  des kationischen Bestandteils, Diffusionskoeffizient  $D$ , die Größe  $\Gamma$  und die phänomenologischen Koeffizienten  $L_{++}$ ,  $L_{--}$ ,  $L_{+-}$  in Abhängigkeit von der Molkonzentration  $c$  des Elektrolyten.

In Tab. 1 bis Tab. 6 sind die Diffusionskoeffizienten aufgeführt. Die Grenzwerte ( $D^0$ ) für unendliche Verdünnung ( $c \rightarrow 0$ ) sind nach der NERNST–NOYES–schen Formel (43) berechnet.

### Aktivitätskoeffizient

Sowohl zur Berechnung der phänomenologischen Koeffizienten nach Gl. (36), (39) und (40) als auch zur Auswertung der EMK-Messungen gemäß Gl. (41) ist die Kenntnis des Konzentrationsverlaufs des konventionellen Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  für die wäßrige

Elektrolytlösungen bei 25 °C erforderlich. Die teils aus der Literatur<sup>9, 20</sup>, teils aus früheren eigenen Messungen<sup>21</sup> stammenden Werte für  $\gamma$  werden entweder auf graphischem<sup>15</sup> oder auf analytischem<sup>22</sup> Wege nach der Molalität  $m$  differenziert. Auf diese Weise gelangt man zur Funktion  $\Gamma$ , definiert durch Gl. (36). Die Werte für  $\Gamma$  finden sich wieder in Tab. 1 bis Tab. 6. Die Größe  $\Gamma$ , die für  $m \rightarrow 0$  ( $c \rightarrow 0$ ) verschwindet, hat bei hohen Elektrolytkonzentrationen beträchtliche Werte. So findet man z. B. nach Tab. 1 für  $\text{HCl}$   $\Gamma = 2,97$  bei  $c = 10 \text{ mol l}^{-1}$ .

<sup>20</sup> R. H. STOKES, Trans. Faraday Soc. **44**, 295 [1948].

<sup>21</sup> R. HAASE, K.-H. DÜCKER u. H. A. KÜPPERS, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **69**, 97 [1965].

<sup>22</sup> R. HAASE, Z. Phys. Chem. Frankfurt **39**, 360 [1963].

$c$ mol l <sup>-1</sup>	$\kappa$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\vartheta_+$	$D \cdot 10^5$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\Gamma$	$L_{++}$ (Einheit: $10^{-21} \text{mol}^2 \text{g}^{-1} \text{cm}^{-3} \text{s}$ )	$L_{--}$	$L_{+-}$
0,000	0,0000	0,477	1,293	0,000	0,00	0,00	0,000
0,001	$0,3935 \cdot 10^{-3}$	0,475	1,175	- 0,119	0,24	2,37	0,052
0,002	$0,7415 \cdot 10^{-3}$	0,473	1,145	- 0,135	0,47	4,61	0,140
0,005	$0,1772 \cdot 10^{-2}$	0,468	1,105	- 0,164	1,17	11,38	0,42
0,01	$0,3338 \cdot 10^{-2}$	0,459	1,059	- 0,198	2,17	22,47	1,02
0,02	$0,6091 \cdot 10^{-2}$	0,447	1,030	- 0,228	3,53	44,20	2,68
0,03	$0,8800 \cdot 10^{-2}$	0,439	1,019	- 0,246	6,11	66,52	4,51
0,04	$0,1150 \cdot 10^{-1}$	0,432	1,015	- 0,260	8,09	89,60	6,49
0,05	$0,1424 \cdot 10^{-1}$	0,427	1,013	- 0,271	10,10	113,22	8,54
0,06	$0,1670 \cdot 10^{-1}$	0,423	1,012	- 0,278	12,04	135,99	10,86
0,07	$0,1920 \cdot 10^{-1}$	0,419	1,011	- 0,284	13,99	159,25	13,18
0,08	$0,2167 \cdot 10^{-1}$	0,416	1,010	- 0,286	15,68	178,49	16,23
0,09	$0,2407 \cdot 10^{-1}$	0,413	1,009	- 0,284	17,69	204,10	17,48
0,1	$0,2637 \cdot 10^{-1}$	0,410	1,008	- 0,278	19,37	225,21	19,41
0,2	$0,4843 \cdot 10^{-1}$	0,388	1,004	- 0,181	33,42	417,17	33,01
0,3	$0,6741 \cdot 10^{-1}$	0,371	1,005	- 0,089	44,44	586,57	43,82
0,4	$0,8450 \cdot 10^{-1}$	0,357	1,011	+ 0,004	53,45	740,48	52,43
0,5	0,1000	0,345	1,020	+ 0,106	60,69	878,91	58,62
0,6	0,1140	0,335	1,029	+ 0,211	66,66	1003,72	63,33
0,7	0,1264	0,325	1,039	+ 0,316	71,64	1119,63	67,95
0,8	0,1367	0,316	1,049	+ 0,425	75,65	1220,84	72,40
0,9	0,1456	0,308	1,059	+ 0,538	78,95	1310,68	76,40
1,0	0,1535	0,301	1,068	+ 0,657	81,57	1389,87	79,40

Tab. 6.  $\text{LaCl}_3$ : Spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$ , Brutto-Überführungszahl  $\vartheta_+$  des kationischen Bestandteils, Diffusionskoeffizient  $D$ , die Größe  $\Gamma$  und die phänomenologischen Koeffizienten  $L_{++}$ ,  $L_{--}$ ,  $L_{+-}$  in Abhängigkeit von der Molkonzentration  $c$  des Elektrolyten.

### Phänomenologische Koeffizienten

Die letzten Spalten in Tab. 1 bis Tab. 6 zeigen die für die wässrigen Elektrolytlösungen bei  $25^\circ\text{C}$  gültigen phänomenologischen Koeffizienten  $L_{++}$ ,  $L_{--}$  und  $L_{+-}$ , die nach Gl. (39) und (40) aus den Meßgrößen  $\kappa$ ,  $\vartheta_+$  ( $\vartheta_-$ ),  $D$  und  $\Gamma$  berechnet worden sind. In Abb. 1 und Abb. 2 sind die Funktionen  $L_{ik}(c)$  für zwei Beispiele ( $\text{HClO}_4$  und  $\text{CaCl}_2$ ) dargestellt. Die Literaturwerte<sup>3, 4</sup>, die für kleinere Elektrolytkonzentrationen gelten, fügen sich glatt in unsere Kurven ein.

Der einzige Fall negativer Werte für  $L_{+-}$  findet sich bei  $\text{HClO}_4$  (Tab. 2 und Abb. 1). Im übrigen bietet sich ein Bild großer Mannigfaltigkeit: Bei den Säuren ist  $L_{++}$  am größten und zeigt etwa für  $c = 5 \text{ mol l}^{-1}$  ein Maximum, während  $L_{--}$  monoton mit  $c$  zunimmt und  $L_{+-}$  sich unregelmäßig verhält; bei den Salzen ist  $L_{--}$  am größten; bei  $\text{NaCl}$  und  $\text{LaCl}_3$  haben alle Kurven monotonen Anstieg, während bei  $\text{CaCl}_2$  (Abb. 2) – für das allerdings der untersuchte Konzentrationsbereich größer als bei den anderen Salzen ist – Extrema auftreten. Die Kurven für alle Meßgrößen und damit auch für die phänomenologischen Koeffizienten setzen sich bei den Cal-

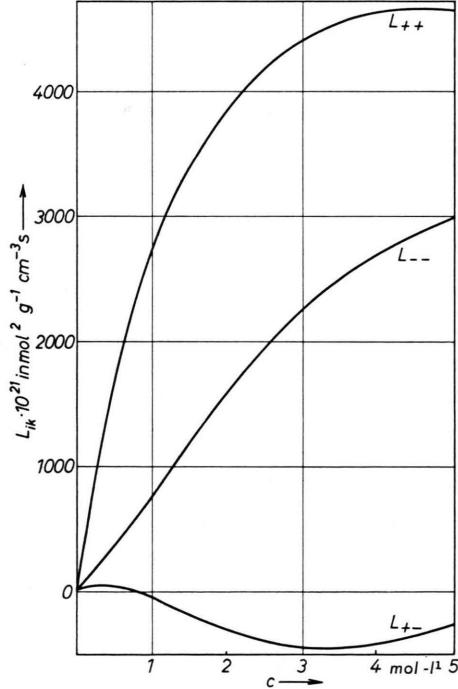


Abb. 1. Phänomenologische Koeffizienten  $L_{++}$ ,  $L_{--}$  und  $L_{+-}$  in Abhängigkeit von der Molkonzentration  $c$  des Elektrolyten für wässrige Überchlorsäure bei  $25^\circ\text{C}$ .

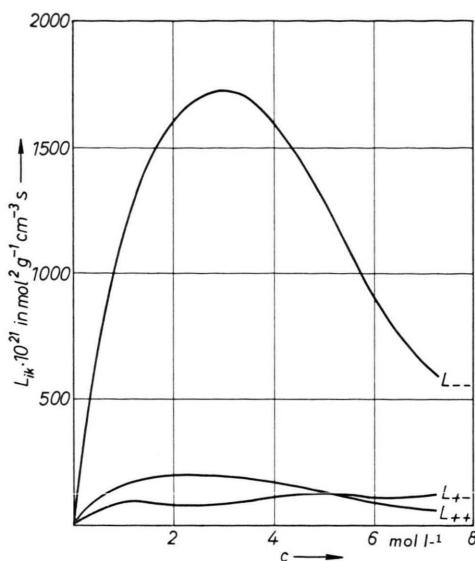


Abb. 2. Phänomenologische Koeffizienten  $L_{++}$ ,  $L_{--}$  und  $L_{+-}$  in Abhängigkeit von der Molkonzentration  $c$  des Elektrolyten für wässrige Calciumchloridlösungen bei 25 °C.

iumchloridlösungen stetig und ohne Knicke in das metastabile Gebiet (d. h. in den Bereich der übersättigten Lösungen) fort.

Wie aus Gl. (39) und (40) hervorgeht, verschwinden alle  $L_{ik}$  bei  $c=0$ . Betrachtet man die Größe  $L_{ik}/c$ , so ergibt sich ein anderes Bild: Die Funktionen  $L_{++}/c$  und  $L_{--}/c$  haben individuelle (von der Natur des Gegenions unabhängige) Grenzwerte bei  $c=0$ , während  $L_{+-}/c$  bei  $c=0$  verschwindet. Zum Beweis führt man die für unendliche Verdünnung geltenden Grenzwerte  $\Lambda^0$ ,  $\vartheta_+^0$ ,  $\vartheta_-^0$ ,  $\lambda_+^0$ ,  $\lambda_-^0$ ,  $D^0$  der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$ , der Überführungszahlen  $\vartheta_+$  und  $\vartheta_-$ , der Ionenleitfähigkeiten  $\lambda_+$  und  $\lambda_-$  sowie des Diffusionskoeffizienten  $D$  ein, beachtet die Zusammenhänge<sup>5</sup>

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad \lambda_+^0 = \vartheta_+^0 \Lambda^0, \quad \lambda_-^0 = \vartheta_-^0 \Lambda^0, \quad (42)$$

$$D^0 = \frac{R T}{\mathfrak{F}^2} \frac{z_- z_+ \lambda_+^0 \lambda_-^0}{z_+ z_- \lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (43)$$

und berücksichtigt Gl. (32) und (34) sowie die Aussage  $\Gamma \rightarrow 0$  für  $c \rightarrow 0$ . Man leitet dann aus Gl.

(39) und (40) ab:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{L_{++}}{c} = \frac{\vartheta_+ \lambda_+^0}{z_+ \mathfrak{F}^2}, \quad \lim_{c \rightarrow 0} \frac{L_{--}}{c} = -\frac{\vartheta_- \lambda_-^0}{z_- \mathfrak{F}^2}, \quad (44)$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{L_{+-}}{c} = 0. \quad (45)$$

Diese Beziehungen werden durch unsere Versuche bestätigt<sup>15</sup>.

In der nächsten Näherung müssen sich die  $L_{ik}$  aus dem ONSAGERSchen Grenzgesetz ableiten lassen. Man setzt entweder die Werte für  $z$ ,  $\vartheta_+$  und  $\vartheta_-$  bzw.  $D$  aus den Formeln von ONSAGER bzw. ONSAGER und Fuoss direkt in Gl. (40) ein, oder man berechnet die  $L_{ik}$  aus den ONSAGERSchen Ausdrücken für die Ionenleitfähigkeiten<sup>23</sup>  $\lambda_+$  und  $\lambda_-$  mit Hilfe der weiteren Bedingung, daß in der Kombination, in der die  $L_{ik}$  in  $D$  auftreten, nur noch der elektrophoretische Effekt, nicht aber der Relaxationseffekt vorkommen darf. Bei der zweiten Methode ergibt sich die Gleichung von ONSAGER und Fuoss für  $D$  automatisch aus den ONSAGERSchen Formeln für  $\lambda_+$  und  $\lambda_-$ . Dieses Ergebnis<sup>15</sup> erläutert die aus der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie folgende Aussage<sup>5</sup>, wonach eine molekularkinetische Theorie der Elektrizitätsleitung unmittelbar auf den entsprechenden Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten führen muß. Das NERNST–NOYESSche Grenzgesetz (43) folgt übrigens sofort aus der Formel von ONSAGER und Fuoss. Die expliziten Ausdrücke<sup>15</sup> für die phänomenologischen Koeffizienten im Gültigkeitsbereich des ONSAGERSchen Grenzgesetzes zeigen, daß die Terme mit den niedrigsten Potenzen in  $L_{++}(c)$  und  $L_{--}(c)$  proportional  $c$ , diejenigen in  $L_{+-}(c)$  proportional  $c^{3/2}$  sind, in Übereinstimmung mit den Aussagen (44) und (45).

Obwohl wir den Konzentrationsverlauf der phänomenologischen Koeffizienten bei hohen Elektrolytkonzentrationen zur Zeit nicht deuten können, ist doch mit der Ermittlung dieser Koeffizienten aus experimentellen Daten ein erster Schritt in Richtung auf eine zukünftige rationelle molekulophysikalische Interpretation getan.

<sup>23</sup> Die Größen  $\lambda_+$  und  $\lambda_-$  werden bei den hier betrachteten hochverdünnten Lösungen starker Elektrolyte mit den früher erwähnten Größen  $\lambda_+^*$  ( $= \vartheta_+ \Lambda$ ) und  $\lambda_-^*$  ( $= \vartheta_- \Lambda$ ) identisch.