

## Allgemeine Aussagen über Aktivitätskoeffizienten bei Elektrolytschmelzen

R. HAASE

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
(Z. Naturforsch. 26 a, 783—785 [1971]; eingegangen am 26. Februar 1971)

Wir betrachten eine flüssige Mischung, die aus zwei Elektrolyten mit je zwei Ionenarten besteht. Dabei soll eine Ionenart den beiden Elektrolyten gemeinsam sein. Beispiele stellen die Salzschnmelzen  $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$  und  $\text{PbCl}_2 + \text{PbBr}_2$  dar. An Hand dieses relativ einfachen Typs von binären Elektrolytschmelzen, der schon vor kurzem<sup>1</sup> hinsichtlich der Transporteigenschaften untersucht worden ist, sollen einige thermodynamische Gesetzmäßigkeiten abgeleitet und diskutiert werden. Diese betreffen die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der Zusammensetzung sowie die Beziehungen zwischen den Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Teilchenarten und denen der Komponenten. Obwohl man heute, auch bei der Thermodynamik der Elektrolytschmelzen, in zunehmendem Maße zur Beschreibung durch „Zusatzfunktionen“ übergeht<sup>2</sup>, ist das hier zu besprechende Problem in Zusammenhang mit einer allgemeinen Formulierung der Grenzesetze für unendliche Verdünnung wichtig. Molekularstatistisch sind ja die primären Einheiten nicht die Komponenten oder ionischen Bestandteile, sondern die wirklich vorhandenen Teilchenarten.

Die beiden Elektrolyte der binären Schmelze werden als Komponente 1 und Komponente 2 bezeichnet. Diejenige Ionenart, die nur in der Komponente 1 bzw. 2 vorkommt, wird Teilchenart a bzw. b genannt. Die den beiden Komponenten gemeinsame Ionsorte heißt Teilchenart c. Die Zahl der Ionen der Sorte a bzw. b, die aus einem Molekül der Komponente 1 bzw. 2 bei der Dissoziation hervorgehen, wird mit  $\nu_a$  bzw.  $\nu_b$  bezeichnet, während das Symbol  $\nu_c$  bzw.  $\nu_c'$  die Zahl der Ionen der Sorte c bedeutet, die aus einem Molekül der Komponente 1 bzw. 2 stammen. So gilt etwa für die Salzschnmelze  $\text{NaCl}(1) + \text{MgCl}_2(2)$ :

$$\begin{aligned} \nu_a &= \nu_{\text{Na}^+} = 1, & \nu_b &= \nu_{\text{Mg}^{2+}} = 1, \\ \nu_c &= \nu_{\text{Cl}^-} = 1, & \nu_c' &= \nu_{\text{Cl}^-} = 2. \end{aligned}$$

Der makroskopische Zustand der Schmelze läßt sich, wie bei jeder binären Phase, durch die thermodynamische Temperatur  $T$ , den Druck  $P$  und den stöchiometrischen Molenbruch  $x$  der Komponente 2 beschreiben.

Die wahren Molenbrüche  $x_a$ ,  $x_b$  und  $x_c$  der Ionenarten a, b und c sind prinzipiell immer auf den unabhängigen Molenbruch  $x$  zurückführbar. Aber die Zusammenhänge sind nur dann einfach, wenn man vollständige Dissoziation und Fehlen von Ionenkomplexen annimmt. Zur Vereinfachung der Rechnungen führen wir ab Gl. (9) diese Voraussetzung ein.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. HAASE, Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen, D-5100 Aachen, Templergraben 59.

Wir definieren weiterhin:

$$\begin{aligned} x_a^0 &\equiv \lim_{x \rightarrow 0} x_a, & x_b^0 &\equiv \lim_{x \rightarrow 1} x_b, \\ x_c^0 &\equiv \lim_{x \rightarrow 0} x_c, & x_c^{0'} &\equiv \lim_{x \rightarrow 1} x_c. \end{aligned} \quad (1)$$

Dabei bedeutet der Grenzübergang  $x \rightarrow 0$  bzw.  $x \rightarrow 1$  den Übergang zur reinen flüssigen Komponente 1 bzw. 2.

Die chemischen Potentiale  $\mu_1$  und  $\mu_2$  der Komponenten 1 und 2 sind mit den chemischen Potentialen  $\mu_a$ ,  $\mu_b$ ,  $\mu_c$  der Ionenarten a, b, c durch folgende generelle Beziehungen verknüpft:

$$\mu_1 = \nu_a \mu_a + \nu_c \mu_c, \quad \mu_2 = \nu_b \mu_b + \nu_c' \mu_c. \quad (2)$$

Mit den Definitionen

$$\mu_1^i \equiv \lim_{x \rightarrow 0} \mu_1, \quad \mu_2^i \equiv \lim_{x \rightarrow 1} \mu_2, \quad (3)$$

$$\mu_a^0 \equiv \lim_{x \rightarrow 0} \mu_a, \quad \mu_b^0 \equiv \lim_{x \rightarrow 1} \mu_b,$$

$$\mu_c^0 \equiv \lim_{x \rightarrow 0} \mu_c, \quad \mu_c^{0'} \equiv \lim_{x \rightarrow 1} \mu_c, \quad (4)$$

$$R T \psi_1 \equiv \mu_1 - \mu_1^i, \quad R T \psi_2 \equiv \mu_2 - \mu_2^i, \quad (5)$$

$$R T \psi_a \equiv \mu_a - \mu_a^0, \quad R T \psi_b \equiv \mu_b - \mu_b^0, \quad (6)$$

$$R T \psi_c \equiv \mu_c - \mu_c^0, \quad R T \psi_c' \equiv \mu_c - \mu_c^{0'}, \quad (7)$$

worin  $R$  die Gaskonstante bedeutet, ergibt sich aus Gl. (2):

$$\psi_1 = \nu_a \psi_a + \nu_c \psi_c, \quad \psi_2 = \nu_b \psi_b + \nu_c' \psi_c'. \quad (8)$$

Die mit  $\psi$  bezeichneten dimensionslosen Größen, die Funktionen von  $T$ ,  $P$  und  $x$  sind, entsprechen den natürlichen Logarithmen der „Aktivitäten“ der Komponenten bzw. Teilchenarten. Meßbar sind nur  $\psi_1$  und  $\psi_2$ .

Wir führen jetzt die Aktivitätskoeffizienten ein. Diese dimensionslosen Größen, die von  $T$ ,  $P$  und  $x$  abhängen, werden mit  $f_a$ ,  $f_b$ ,  $f_c$ ,  $f_c'$  bzw. mit  $f_1$ ,  $f_2$  bezeichnet, wenn sie sich auf die Ionenarten bzw. auf die Komponenten beziehen. Die Definitionen lauten:

$$\ln f_a \equiv \psi_a - \ln(x_a/x_a^0), \quad \ln f_b \equiv \psi_b - \ln(x_b/x_b^0), \quad (9)$$

$$\ln f_c \equiv \psi_c - \ln(x_c/x_c^0), \quad \ln f_c' \equiv \psi_c' - \ln(x_c/x_c^{0'}), \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \ln f_1 &\equiv \nu_a \ln f_a + \nu_c \ln f_c, \\ \ln f_2 &\equiv \nu_b \ln f_b + \nu_c' \ln f_c'. \end{aligned} \quad (11)$$

Dabei sind die Ausdrücke  $x_a/x_a^0$ ,  $x_b/x_b^0$ , ... unter der Voraussetzung vollständiger Dissoziation und fehlender Ionenkomplexe zu berechnen.

Aus Gl. (1), (4), (6), (7), (9), (10) und (11) gewinnt man die Aussagen:

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} f_a &= \lim_{x \rightarrow 0} f_c = \lim_{x \rightarrow 0} f_1 = 1, \\ \lim_{x \rightarrow 1} f_b &= \lim_{x \rightarrow 1} f_c' = \lim_{x \rightarrow 1} f_2 = 1. \end{aligned} \quad (12)$$

Aus Gl. (8) – (11) erhält man:

$$\begin{aligned} \ln f_1 &= \psi_1 - \nu_a \ln(x_a/x_a^0) - \nu_c \ln(x_c/x_c^0), \\ \ln f_2 &= \psi_2 - \nu_b \ln(x_b/x_b^0) - \nu_c' \ln(x_c/x_c^{0'}). \end{aligned} \quad (13)$$

<sup>1</sup> R. HAASE u. J. RICHTER, Z. Naturforsch. 24 a, 418 [1969].

<sup>2</sup> J. RICHTER, Z. Naturforsch. 24 a, 835 [1969].



Hieraus ist ersichtlich, daß  $f_1$  und  $f_2$  — im Gegensatz zu  $f_a$ ,  $f_b$ ,  $f_c$  und  $f_c'$  — meßbare Größen darstellen, die mit den bereits früher<sup>3, 4</sup> definierten und diskutierten Aktivitätskoeffizienten identisch sind.

Aus der Gibbs-Duhemschen Beziehung leitet man ab<sup>3</sup>:

$$(1-x) \left( \frac{\partial \ln f_1}{\partial x} \right)_{T,P} + x \left( \frac{\partial \ln f_2}{\partial x} \right)_{T,P} = 0. \quad (14)$$

Diese Formel ist mit dem analogen Zusammenhang bei binären Nichtelektrolytlösungen identisch.

Setzt man  $\ln f_2$  als Potenzreihe in  $x$  mit nicht-negativen Exponenten ein, so kann man schreiben<sup>3</sup>:

$$\ln f_2 = B_0 + B_1 x^n + B_2 x^{n+1} + \text{höhere Terme}. \quad (15)$$

Hieraus folgt mit Gl. (12) und (14):

$$\ln f_1 = B x^{n+1} + \text{höhere Terme} \quad (16)$$

mit

$$B \equiv -n/(n+1) B_1. \quad (17)$$

Darin ist  $n$  eine positive Zahl (die auch gebrochen sein kann), während  $B_0$ ,  $B_1$  und  $B_2$  Funktionen von  $T$  und  $P$  sind. Aus Gl. (15) und (16) lassen sich alle Grenzesetze für unendliche Verdünnung ableiten<sup>3</sup>. Sowohl diese Grenzesetze als auch der zugrundeliegende Ansatz (15) dürfen als empirisch gesichert angesehen werden. Das bisherige Tatsachenmaterial deutet außerdem darauf hin, daß — wie bei binären Nichtelektrolytlösungen — stets  $n=1$  ist<sup>2</sup>.

Wir wollen nun untersuchen, welche Beziehungen zwischen den Reihenentwicklungen (15), (16) und dem früher<sup>5-7</sup> aufgestellten generellen Satz über die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten einzelner Teilchenarten bestehen.

Aus Gl. (11) und (14) ergibt sich zunächst:

$$(1-x) \left[ \nu_a \left( \frac{\partial \ln f_a}{\partial x} \right)_{T,P} + \nu_c \left( \frac{\partial \ln f_c}{\partial x} \right)_{T,P} \right] + x \left[ \nu_b \left( \frac{\partial \ln f_b}{\partial x} \right)_{T,P} + \nu_c' \left( \frac{\partial \ln f_c'}{\partial x} \right)_{T,P} \right] = 0. \quad (18)$$

Dabei gilt infolge der Definitionen (7) und (10):

$$\left( \frac{\partial \ln f_c}{\partial x} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial \ln f_c'}{\partial x} \right)_{T,P}. \quad (19)$$

Die Größen  $\ln f_c$  und  $\ln f_c'$  unterscheiden sich also bei fester Temperatur und festem Druck voneinander nur durch einen konstanten Term.

Der erwähnte allgemeine Satz<sup>5-7</sup> besagt für den hier diskutierten Fall, daß bei gegebenen Werten von  $T$  und  $P$  die nicht meßbaren Größen  $\ln f_a$ ,  $\ln f_b$ ,  $\ln f_c$  und  $\ln f_c'$  Potenzreihen in  $x$  mit nicht-negativen Exponenten sind. Wir setzen demgemäß bei Berücksichtigung von Gl. (12) und (19) an:

$$\begin{aligned} \nu_a \ln f_a &= a_1 x^n + a_2 x^{n+1} + \dots, \\ \nu_b \ln f_b &= b_0 + b_1 x^n + b_2 x^{n+1} + \dots, \\ \nu_c \ln f_c &= c_1 x^n + c_2 x^{n+1} + \dots, \\ \nu_c' \ln f_c' &= c_0 + c_1' x^n + c_2' x^{n+1} + \dots \end{aligned} \quad (20)$$

$$\text{mit } c_1' \equiv (\nu_c'/\nu_c) c_1, \quad c_2' \equiv (\nu_c'/\nu_c) c_2.$$

Hierin hängen die Größen  $a_1$ ,  $a_2$ , ... nur von  $T$  und  $P$  ab. Die Zahl  $n$  ist wiederum positiv.

Durch Einsetzen der Beziehungen (20) in Gl. (18) erhalten wir folgende Bedingungsgleichungen, wenn wir der Einfachheit halber die Reihenentwicklungen nach den ausgeschriebenen Termen abbrechen:

$$\begin{aligned} a_1 &= -c_1, \\ a_2 + c_2 &= b_2 + c_2' = -n/(n+1) (b_1 + c_1') \equiv B. \end{aligned} \quad (21)$$

Damit finden wir aus Gl. (11):

$$\ln f_1 = B x^{n+1}, \quad (22)$$

$$\ln f_2 = B_0 + B_1 x^n + B x^{n+1} \quad (23)$$

mit

$$B_0 \equiv b_0 + c_0, \quad B_1 \equiv -(n+1)/n B. \quad (24)$$

Die Beziehungen (22) und (23) stimmen mit Gl. (15) und (16) und daher mit der Erfahrung überein. Soweit es sich um meßbare Größen handelt, ist also die Konsistenz unserer verschiedenen Ansätze erwiesen.

Die Gl. (22) und (23) gelten entweder für hinreichend kleine Werte von  $x$  bei beliebigen Mischungen oder für besonders einfache Typen von Mischphasen im gesamten Bereich zwischen  $x=0$  und  $x=1$ . Im letzten Falle folgt aus Gl. (12) und (23):

$$B_0 + B_1 + B = 0.$$

Hieraus ergibt sich mit Gl. (22), (23) und (24), wenn man außerdem noch  $n=1$  (siehe oben) setzt:

$$\ln f_1 = B x^2, \quad \ln f_2 = B(1-x)^2,$$

ein sowohl bei einfachen Nichtelektrolytlösungen als auch bei einfachen Salzschnmelzen gültiger Ansatz.

Wie aus Gl. (16) bzw. (22) hervorgeht, hat in der Reihenentwicklung von  $\ln f_1$  nach Potenzen von  $x$  die niedrigste Potenz die Form  $x^m$  mit  $m > 1$  ( $m=2$  für  $n=1$ ). Entsprechendes läßt sich für die Entwicklung von  $\ln f_2$  nach Potenzen von  $(1-x)$  zeigen.

Es fragt sich nun, ob die Behauptung<sup>5-7</sup> zutrifft, daß auch in den Reihenentwicklungen für  $\ln f_a$  und  $\ln f_c$  (allgemein: für die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten der Teilchenarten des „Lösungsmittels“) die niedrigste Potenz in  $x$  von der Gestalt  $x^m$  mit  $m > 1$  ist. Formal braucht dies nach Gl. (20) und (21) nicht der Fall zu sein; denn die Bedingung  $a_1 = -c_1$  hat nicht zwingend die Aussage  $a_1 = c_1 = 0$  zur Folge.

Es gibt indessen zwei wichtige Gründe, die es vernünftig erscheinen lassen, von vornherein die Bedingung

$$a_1 = c_1 = 0 \quad (25)$$

und damit auch  $c_1' = 0$  zu fordern:

1. Nur  $f_1$  stellt eine meßbare Größe dar, so daß vom empirischen Standpunkt die Aufspaltung von  $\ln f_1$  in  $\ln f_a$  und  $\ln f_c$  gemäß Gl. (11) willkürlich ist. Von diesem Gesichtspunkt aus ist Gl. (25) eine Konvention, die niemals zu einem Widerspruch mit der Erfahrung führen kann.

<sup>3</sup> R. HAASE, Z. Phys. Chem. Frankfurt **63**, 95 [1969].

<sup>4</sup> R. HAASE, J. Phys. Chem. **73**, 1160, 4023 [1969].

<sup>5</sup> R. HAASE, C. R. 2<sup>e</sup> Réunion Chimie Physique, Paris 1952, S. 131.

<sup>6</sup> R. HAASE, Z. Naturforsch. **8a**, 380 [1953].

<sup>7</sup> R. HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verlag, Berlin 1956.

2. Gilt Gl. (25) nicht, so bedeutet dies nach Gl. (20) und (22), daß hinsichtlich der Variablen  $x$  in  $\ln f_a$  und  $\ln f_c$  niedrigere Potenzen als in  $\ln f_1$  auftreten. Dies ist nicht nur von vornherein unwahrscheinlich, sondern auch in den molekularstatistisch durchrechenbaren Fällen (etwa beim analogen Problem der Aktivitätskoeffizienten von Ionen bei normalen Elektrolytlösungen) eindeutig widerlegt<sup>8</sup>.

Übrigens ist Gl. (25) identisch mit der — schon in der älteren Literatur aufgestellten — Forderung, daß für jede Teilchenart  $i$  das chemische Potential  $\mu_i$  der asymptotischen Gesetzmäßigkeit

$$\mu_i \rightarrow \text{const} + R T \ln x_i \quad \text{für } x \rightarrow 0 \quad (26)$$

gehören soll, wobei  $x_i$  den wahren Molenbruch der Partikelsorte  $i$  bedeutet.

Zum Beweis der letzten Aussage berücksichtigen wir die Beziehung<sup>3</sup>:

$$\frac{x_a}{x_a^0} = \frac{1-x}{1+\beta x} \quad \text{mit } \beta \equiv \nu - 1 \quad \text{und } \nu \equiv \frac{\nu_b + \nu_c'}{\nu_a + \nu_c} \quad (27)$$

Hieraus erhält man durch Entwicklung der Logarithmen:

$$\begin{aligned} \ln(x_a/x_a^0) &= \ln(1-x) - \ln(1+\beta x) \\ &= -\nu x + (\tfrac{1}{2}\nu^2 - \nu)x^2 \dots \end{aligned} \quad (28)$$

Aus Gl. (6) und (9) findet man:

$$\mu_a = \mu_a^0 + R T \ln[(x_a/x_a^0) f_a] \quad (29)$$

Setzt man die Reihenentwicklung für  $\ln f_a$  gemäß (20) und die Beziehung (28) in Gl. (29) ein, so leitet man ab:

$$\begin{aligned} \mu_a &= \mu_a^0 + R T * \\ &\cdot \left[ -\nu x + (\tfrac{1}{2}\nu^2 - \nu)x^2 + \frac{a_1}{\nu_a} x^n + \frac{a_2}{\nu_a} x^{n+1} \dots \right] \\ &\quad (1 \geq n > 0). \quad (30) \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck kann nach Gl. (28) nur unter der Bedingung  $a_1=0$  ( $c_1=0$ ,  $c_1'=0$ ) das asymptotische Verhalten (26) zeigen. Damit ist die obige Aussage bewiesen.

Obwohl unsere Überlegungen hinsichtlich des Typs der Elektrolytschmelzen einen Spezialfall betreffen, lassen sich die Schlußfolgerungen leicht verallgemeinern<sup>9</sup>.

<sup>8</sup> Demgemäß ist der auf S. 356 der zitierten Monographie<sup>7</sup> hinter der fünften Formel stehende Satz wie folgt zu ergänzen (hinzugefügter Text *kursiv*): „Damit diese Bedingung allgemein erfüllbar ist und die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten der Teilchenarten des Lösungsmittels nicht niedrigere Potenzen enthalten als der Logarithmus des (meßbaren) mittleren Aktivitätskoeffizienten (S. 316) des Lösungsmittels, müssen die Differentialquotienten ... einzeln verschwinden.“

<sup>9</sup> Vgl. J. RICHTER, Z. Naturforsch. **24a**, 447 [1969].

## Anisotropie der <sup>195</sup>Pt-KMR-Verschiebungen kristalliner Platin(II)-Verbindungen

H. J. KELLER und H. H. RUPP

Anorganisch-Chemisches Laboratorium  
der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **26a**, 785—786 [1971]; eingegangen am 23. Februar 1971)

Wie wir bereits kürzlich am Beispiel des kristallinen  $K_2PtCl_4$  zeigen konnten<sup>1</sup>, tritt bei quadratisch koordinierten Platinkomplexen eine Anisotropie der chemischen Verschiebung des <sup>195</sup>Pt-KMR-Signals in der Größenordnung von 1% auf. Um den Einfluß von im Sinne der „spektroskopischen Reihe“ verschieden starken Liganden auf die magnetische Anisotropie zu überprüfen, haben wir nun zusätzlich Kristalle der Verbindungen (2) — (4) der Tab. 1 untersucht.

Tab. 1.

	$\sigma_{  }$ [%o]	$\sigma_{\perp}$ [%o]	$\sigma_{\text{aniso}}$ [%o]	Pt-Pt Å
(1) $K_2[PtCl_4]$	-5,6	4,9	10,5	4,13 <sup>2</sup>
(2) $K_2[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 2 H_2O$	-4,6	4,0	8,6	—
(3) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$	-3,0	4,6	7,6	4,21 <sup>3</sup>
(4) $Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4 H_2O$	3,3	5,8	2,5	3,32 <sup>4</sup>

Alle Verschiebungsangaben sind auf die <sup>195</sup>Pt-Resonanz einer wäßrigen 1-molaren Lösung von  $H_2PtCl_6$  bezogen.

Die Komponente des Verschiebungstensors bei paralleler Ausrichtung der z-Achse des planaren Komplexions ( $\sigma_{||}$ ) zum Magnetfeld reagiert sehr empfindlich auf eine Änderung der äquatorialen Liganden: Mit zunehmender Ligandenstärke ( $Cl^- < C_2O_4^{2-} < NH_3 \ll CN^-$ ) tritt  $\sigma_{||}$  bei deutlich höherem Magnetfeld auf (Tab. 1, Spalte 2). Die  $\sigma_{\perp}$ -Komponente ändert ihren Wert in der beobachteten Reihe bedeutend weniger. Die Anisotropie der Zentralmetallresonanz nimmt also bei quadratischen Platinkomplexen mit steigender Ligandenstärke ab (Tab. 1, Spalte 4).

Die Verbindungen (1), (3) und (4) kristallisieren in einer sogenannten Kolumnarstruktur, d.h. die planaren Komplexionen sind geldrollenartig angeordnet, so daß entlang der z-Richtung eine lineare Anordnung von Platinionen entsteht. Die Platinionen ober- und unterhalb einer Komplexebene kann man daher als axiale Liganden betrachten. In Spalte (5) von Tab. 1 sind die Abstände zwischen den Platinatomen angegeben. Mit

Sonderdruckanforderungen an Wiss. Rat Dr. H. J. KELLER, Anorg.-Chem. Laboratorium der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstraße 21.

<sup>1</sup> H. J. KELLER u. H. H. RUPP, Z. Naturforsch. **25a**, 312 [1970].

<sup>2</sup> R. G. DICKINSON, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2404 [1922].

<sup>3</sup> E. G. COX u. G. H. PRESTON, J. Chem. Soc. **1933**, 1089.