

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

77. JAHRGANG

NR. 12 · SEITE 517–556

21. JUNI 1965

## Gleichgewichts- und Transporteigenschaften konzentrierter Elektrolytlösungen

von PROF. DR. R. HAASE

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE AACHEN

Nach einem historischen Rückblick werden folgende Probleme bei konzentrierten Lösungen von Elektrolyten mit zwei ionischen Bestandteilen behandelt: die allgemeine thermodynamische Charakterisierung, das Dissoziationsgleichgewicht, die Entmischung, die analytische Darstellung der thermodynamischen Funktionen im gesamten Konzentrationsbereich sowie generelle Gesetzmäßigkeiten der Elektrizitätsleitung, Diffusion und Sedimentation. Es werden Formeln aufgestellt, die für beliebige Konzentrationen gelten; bekannte Beziehungen für verdünnte Elektrolytlösungen ergeben sich daraus als Spezialfälle. – Numerische Beispiele, meist mit neuesten Meßdaten, erläutern die Ausführungen über konzentrierte Elektrolytlösungen.

### I. Einleitung

Die Anfänge der physikalischen Chemie sind eng verknüpft mit der experimentellen und theoretischen Untersuchung der Gleichgewichts- und Transporteigenschaften von Elektrolytlösungen, wozu auch das Studium der galvanischen Ketten gehört. Man denke etwa an die Beiträge von Arrhenius, Gibbs, Helmholtz, Hittorf, Kohlrausch, Nernst, Ostwald, Planck und van't Hoff in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts.

Die genannten Eigenschaften wurden bei diesen frühen Untersuchungen nach der Theorie der ideal verdünnten Lösungen beschrieben. In dieser einfachsten Näherung werden die Elektrolytlösungen also verdünnt angesehen, daß die Wechselwirkungen zwischen den Ionen vernachlässigbar sind. Damit unterscheiden sich Elektrolytlösungen thermodynamisch von ideal verdünnten Nichtelektrolytlösungen nur hinsichtlich der durch die Dissoziation vermehrten Teilchenzahl. Für das Dissoziationsgleichgewicht selbst gilt das klassische Massenwirkungsgesetz. Bei der Elektrizitätsleitung wirkt sich die Näherung so aus, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit allein auf der des Dissoziationsgrads des Elektrolyten beruht, während die Ionenbeweglichkeiten konzentrationsunabhängig sind. Diese Aussage gibt in Verbindung mit dem klassischen Massenwirkungsgesetz das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, das in der Tat im Rahmen der damaligen Meßgenauigkeit für verdünnte wässrige Lösungen schwacher Elek-

tolyte – etwa wässrige Essigsäure – experimentell bestätigt wurde (Ostwald 1888). Auch der Diffusionskoeffizient einer ideal verdünnten Elektrolytlösung läßt sich einfach auf die Ionenbeweglichkeiten zurückführen (Nernst 1888).

Doch bald zeigte sich, daß bereits bei hochverdünnten Lösungen starker Elektrolyte – etwa bei sehr verdünnter wässriger Salz- oder Schwefelsäure oder bei sehr verdünnten wässrigen Salzlösungen – so starke Abweichungen von den bis dahin bekannten Gesetzmäßigkeiten auftraten, daß an eine Gültigkeit der Formeln für ideal verdünnte Lösungen nicht mehr zu denken war. Diese Abweichungen waren schon für Konzentrationen feststellbar, bei denen man innerhalb der damaligen experimentellen Fehlergrenzen Nichtelektrolytlösungen, z.B. verdünnte wässrige Zuckerlösungen, noch als ideal verdünnt ansehen durfte. Unzweifelhaft hingen also diese „Anomalien der starken Elektrolyte“ mit den relativ hohen Ionenkonzentrationen und mit den dadurch bedingten elektrostatischen Wechselwirkungen zusammen. Auch dies wurde bald quantitativ untersucht. Aber erst Debye und Hückel gelang 1923 eine prinzipiell befriedigende molekular-statistische Theorie, die dann hinsichtlich der Elektrizitätsleitung von Onsager (1926–1927) präzisiert und erweitert wurde. Die mathematische Form dieser Gesetzmäßigkeiten war empirisch im Fall der Elektrizitätsleitung schon von Kohlrausch (1869–1880),

im Fall der thermodynamischen Funktionen von *Bjerrum* (1916), *Brönsted* (1922), *Lewis* (1921–1923) und anderen vorweggenommen worden.

Heute weiß man, daß die Formeln von *Debye*, *Hückel* und *Onsager* ihrerseits Grenzgesetze sind: Sie entsprechen der ersten Näherung, die über die universellen Gesetze der ideal verdünnten Lösungen hinausgeht. Molekulartheoretisch liegt folgende Vorstellung zugrunde: Die Elektrolytlösung besteht aus einem System geladener Teilchen, das in ein nichtleitendes Medium mit der Dichte, der Dielektrizitätskonstanten und der Viskosität des reinen Lösungsmittels eingebettet ist, wobei die Ionenkonzentrationen so klein sind, daß bei Wegfall der Ladungen eine ideal verdünnte Lösung vorliegen würde. Im Fall der Gleichgewichtseigenschaften sind die Bewegungen der Ionen regellos (Brownsche Molekularbewegung), im Fall der Transportvorgänge aber gerichtet; speziell bei der Elektrizitätsleitung wandern Kationen und Anionen in entgegengesetzten Richtungen, wodurch der Relaxationseffekt und der elektrophoretische Effekt zustandekommen, deren Durchrechnung recht kompliziert ist.

Noch heute knüpft die Molekulartheorie der Gleichgewichts- und Transporteigenschaften von Elektrolytlösungen an die Grenzgesetze von *Debye*, *Hückel* und *Onsager* an. Der Gültigkeitsbereich ist durch Berücksichtigung etwa der unvollständigen Dissoziation sowie der Ionenassoziation oder der Solvatation zu immer höheren Elektrolytkonzentrationen vorgeschieben worden. Aber die Grundkonzeption der Theorie – Ionen und Ionenggregate als atomistische Gebilde und Lösungsmittel als strukturloses Kontinuum – macht eine Anwendung der Gleichungen auf Elektrolytlösungen beliebiger Konzentration von vornherein unmöglich.

Will man den gesamten Konzentrationsbereich vom reinen Lösungsmittel bis zum reinen flüssigen Elektrolyten, wie er etwa bei den Systemen Wasser/Essigsäure, Wasser/Salzsäure oder Wasser/Schwefelsäure realisierbar ist, erfassen, so kann man nicht an die bisherigen theoretischen oder halbempirischen Formeln anknüpfen. Man benötigt eine völlig neue Darstellung, die – wenigstens für die Gleichgewichtseigenschaften – den Nichteletrolyten und den Elektrolyten nicht mehr als „Lösungsmittel“ und „gelösten Stoff“, sondern als gleichberechtigte Mischungspartner ansieht. In dieser neuen, vorerst im wesentlichen empirischen Darstellung, die für die thermodynamischen Funktionen im folgenden entwickelt wird, behält das Grenzgesetz von *Debye* und *Hückel* seine Gültigkeit, und zwar als Grenztangenten-Gleichung. Man kann sogar sagen, daß dieses Gesetz, neben dem von *Onsager* für die Elektrizitätsleitung, zu den wenigen sicheren und von allen Forschern akzeptierten Resultaten der Molekulartheorie von Elektrolytlösungen gehört.

Unsere Behandlung der Gleichgewichts- und Transporteigenschaften konzentrierter Elektrolytlösungen beschränkt sich auf Lösungen eines einzigen Elektrolyten mit zwei ionischen Bestandteilen [\*], z. B.  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

[\*] Ein Elektrolyt hat  $n$  „ionische Bestandteile“, wenn er bei vollständiger Dissoziation  $n$  Ionenarten liefert. So hat Schwefelsäure zwei ionische Bestandteile, obwohl bei beliebigen Konzentrationen drei Ionenarten, nämlich  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ , vorhanden sind.

oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , in einem neutralen Lösungsmittel, z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Wir schließen also – der Einfachheit halber – Elektrolyte mit drei oder mehr ionischen Bestandteilen (z. B.  $\text{KHSO}_4$ ), Lösungen mehrerer Elektrolyte sowie Salzschmelzen von der Betrachtung aus. Wir können weiterhin nicht auf Verdampfungs- und Schmelzgleichgewichte sowie osmotische Erscheinungen eingehen. Diese Phänomene sind zwar auch bei Elektrolytlösungen für die experimentelle Ermittlung thermodynamischer Funktionen wichtig, sind aber für Elektrolyte nicht charakteristisch. Ferner müssen wir bei den Transportvorgängen auf eine Behandlung der inneren Reibung und nicht-isothermer Prozesse (Wärmeleitung, Thermo-diffusion usw.) sowie auf eine Besprechung der galvanischen Ketten verzichten.

## II. Gleichgewichtseigenschaften

### 1. Allgemeines

Wir betrachten eine binäre flüssige Mischung, bei der die Komponente 1 ein Nichteletrolyt („Lösungsmittel“) und die Komponente 2 ein Elektrolyt mit zwei ionischen Bestandteilen ist. Es sind also bei höheren Elektrolytkonzentrationen wenigstens vier Teilchenarten vorhanden: Nichteletrolytmoleküle, undissozierte Elektrolytmoleküle sowie mindestens je eine Kationen- und Anionensorte.

In der Flüssigkeit sollen vorerst keine Gradienten des elektrischen Potentials, der Konzentration usw. auftreten, da wir uns zunächst nur für Gleichgewichtseigenschaften interessieren.

Als unabhängige Variable zur Beschreibung des makroskopischen Zustands der flüssigen Mischphase wählen wir die absolute Temperatur  $T$ , den Druck  $P$  und eine einzige Konzentrationsvariable, die entweder der stöchiometrische Molenbruch  $x$  des Elektrolyten oder die Molalität  $m$  [mol/kg] des Elektrolyten sein soll. Es gilt Gleichung (1).  $M_1[\text{kg/mol}]$  ist die Molmasse des Nichteletrolyten.

$$m = \frac{x}{M_1 \cdot (1-x)} \quad \text{oder} \quad x = \frac{M_1 \cdot m}{1 + M_1 \cdot m} \quad (1)$$

Das reine Lösungsmittel wird nach Gl. (1) durch die Bedingungen  $x = 0$ ,  $m = 0$ , der reine flüssige Elektrolyt durch  $x = 1$ ,  $m \rightarrow \infty$  beschrieben. Der reine flüssige Elektrolyt entspricht nur bei Systemen wie  $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  einem realen Zustand, bei Systemen mit Sättigungsgrenze (z. B.  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ ) jedoch einem fiktiven Zustand (z. B. „geschmolzenem Natriumchlorid bei 25 °C und 1 atm“). Wir behandeln indessen grundsätzlich beide Komponenten als gleichberechtigte Partner.

Alle Gleichgewichtseigenschaften der Elektrolytlösung – ausgenommen die Dissoziationskonstante – lassen sich berechnen, wenn die chemischen Potentiale  $\mu_1$  und  $\mu_2$  der beiden Komponenten oder die molare Freie Enthalpie  $\bar{G} = (1 - x)\mu_1 + x\mu_2$  der flüssigen Mischung in Abhängigkeit von  $T$ ,  $P$  und  $x$  bekannt sind. Es kommt uns dabei nicht auf die Absolutwerte von  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  und  $\bar{G}$  an, sondern nur auf die Unterschiede zwischen diesen Größen und ihren Werten für die reinen flüssigen Stoffe. Wir bezeichnen mit  $\mu_{oi}$  das chemische Potential der reinen flüssigen Komponente  $i$  bei vorgegebenem  $T$  und  $P$  sowie mit  $R$  die Gaskonstante. Wir benutzen die dimen-

sionslosen Größen nach Gleichung (2) und (3) und betrachten sie in Abhängigkeit von T, P und x.

$$\psi_1 \equiv \frac{\mu_1 - \mu_{01}}{RT}; \quad \psi_2 \equiv \frac{\mu_2 - \mu_{02}}{RT} \quad (2)$$

$$\Gamma \equiv (1-x) \cdot \psi_1 + x \cdot \psi_2 = \frac{(1-x)(\mu_1 - \mu_{01}) + x(\mu_2 - \mu_{02})}{RT} = \frac{\bar{G} - (1-x)\mu_{01} - x\mu_{02}}{RT} \quad (3)$$

Die Funktion  $\psi_1$  ist mit der „Aktivität“  $a_1$  der Komponente 1 – die wir aber im folgenden nicht verwenden – durch die einfache Beziehung  $\psi_1 = \ln a_1$  verknüpft.

Die Formeln (4) und (5) folgen aus der Gibbs-Duhem-schen Beziehung. Auch sonst haben – beispielsweise

$$(1-x) \left( \frac{\partial \psi_1}{\partial x} \right)_{T,P} + x \left( \frac{\partial \psi_2}{\partial x} \right)_{T,P} = 0 \quad (4)$$

$$\psi_1 = \Gamma - x \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial x} \right)_{T,P}; \quad \psi_2 = \Gamma + (1-x) \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial x} \right)_{T,P} \quad (5)$$

hinsichtlich der Stabilitäts- und Koexistenzbedingungen – die dimensionslosen Größen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  oder  $\Gamma$  analoge Eigenschaften wie die chemischen Potentiale  $\mu_1$  und  $\mu_2$  oder die molare Freie Enthalpie  $\bar{G}$ .

In der Literatur über Elektrolytlösungen werden nun nicht  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  und  $\Gamma$  benutzt, sondern meist zwei andere Größen: der osmotische Koeffizient  $\varphi$  und der konventionelle Aktivitätskoeffizient  $\gamma$ , die als Funktionen von T, P und m betrachtet werden.

Es sei  $v_+$  die Zahl der Kationen und  $v_-$  die der Anionen, in die ein Elektrolytmolekül bei der Dissoziation in der letzten Stufe zerfällt ( $H_2SO_4$ :  $v_+ = 2$ ,  $v_- = 1$ ;  $H_3PO_4$ :  $v_+ = 3$ ,  $v_- = 1$ ). Ferner sei  $\mu_2^\ominus$  ein Standardwert des chemischen Potentials des Elektrolyten, der, wie  $\mu_{01}$  und  $\mu_{02}$ , nur von T und P abhängt. Dann lassen sich die Funktionen  $\varphi$  und  $\gamma$  wie folgt definieren:

$$\varphi \equiv - \frac{\psi_1}{v \cdot M_1 \cdot m} \quad (6)$$

$$v \cdot \ln(v_\pm \cdot m \cdot \gamma) \equiv \psi_2 + C_2 \quad (7)$$

mit

$$v \equiv v_+ + v_-; \quad v_\pm \equiv v_+ \cdot v_- \quad (8)$$

und

$$C_2 \equiv \frac{\mu_{02} - \mu_2^\ominus}{RT} \quad (9)$$

Für Elektrolyte wie HCl oder  $Na_2SO_4$ , die bei der Dissoziation für beliebige Konzentrationen nur zwei Ionenarten liefern, kann man den Dissoziationsgrad  $\alpha$  des Elektrolyten und den mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten  $\gamma_\pm$  (in der Molalitäts(m)-Skala) gemäß Gleichung (10) einführen. Die direkt meßbare Größe ist  $\gamma$ , nicht  $\gamma_\pm$ .

$$\gamma = \alpha \cdot \gamma_\pm \quad (10)$$

Während  $\varphi$ ,  $C_2$  und  $\alpha$  dimensionslos sind, haben  $\gamma$  und  $\gamma_\pm$  nach Gl. (7) und (10) die zu m reziproke Dimension, werden also – wie  $M_1$  – in [kg/mol] gemessen. Wir benutzen in diesem Zusammenhang die Abkürzungen

$$m^+ \equiv 1 \text{ [mol/kg]}; \quad \gamma^+ \equiv M^+ \equiv 1 \text{ [kg/mol]}$$

Eine ideal verdünnte Elektrolytlösung wird durch die Bedingung  $\gamma_\pm = \gamma^+$  charakterisiert. Ist der Elektrolyt in einer solchen Lösung außerdem vollständig dissoziiert, so gilt:  $\varphi = 1$ ;  $\alpha = 1$ ;  $\gamma_\pm = \gamma = \gamma^+$ .

Aus den Gleichungen (1), (4), (6) und (7) leitet man für konstante Temperatur und konstanten Druck durch Integration von  $m = 0$  ( $\varphi = 1$ ;  $\gamma = \gamma^+$ ) bis  $m = m$  ( $\varphi = \varphi$ ;  $\gamma = \gamma$ ) die für die Auswertung von Messungen wichtigen Beziehungen (11) und (12) ab.

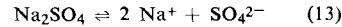
$$\varphi = 1 + \frac{1}{m} \cdot \int_0^m m \cdot dm \cdot \ln \frac{\gamma}{\gamma^+} \quad (11)$$

$$\ln \frac{\gamma}{\gamma^+} = \varphi - 1 + \int_0^m \frac{\varphi - 1}{m} \cdot dm \quad (12)$$

Sind beide Komponenten flüchtig, so gelangt man durch Partialdampfdruckbestimmungen primär zu den Größen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  und damit gemäß Gl. (6) und (12) auch zu den Funktionen  $\varphi$  und  $\gamma$ . Ist allein das Lösungsmittel flüchtig, so liefern Dampfdruckmessungen – meist indirekt als „isopiastische“ Messungen –  $\psi_1$  und hiermit  $\varphi$  und  $\gamma$ , nicht aber  $\psi_2$ . Wenn nur der Elektrolyt flüchtig ist, erhält man aus dem Dampfdruck lediglich  $\psi_2$ . Aus Gefrierpunktsbestimmungen findet man  $\varphi$  und daraus  $\psi_1$  und  $\gamma$ . Schließlich führen EMK-Messungen auf die Größe  $\gamma$ , aus der nach Gl. (11)  $\varphi$  und sodann mit Gl. (6)  $\psi_1$  ermittelbar ist. Die Konstante  $C_2$  kann bei flüchtigen Elektrolyten gemäß Gl. (7) aus  $\gamma$  und  $\psi_2$  gewonnen werden.

## 2. Dissoziationsgleichgewicht

Ein gelöster Elektrolyt wie HCl oder  $Na_2SO_4$  liefert bei beliebigen Konzentrationen stets nur zwei Ionenarten, z.B.:



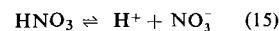
Demgegenüber dissoziieren  $H_2SO_4$  oder  $H_3PO_4$  in zwei bzw. drei Stufen. Von diesen komplizierteren Fällen sehen wir hier ab.

Für eine einstufige Dissoziation vom Typ (13) findet man die allgemeine Gleichgewichtsbedingung (14) [1].

$$\frac{v_\pm^y \cdot m^{y-1} \cdot \gamma^y}{(1-\alpha) \cdot \gamma_u} = K_m \quad (14)$$

Hierin bedeutet  $\gamma_u$  den Aktivitätskoeffizienten des undissoziierten Elektrolytanteils und  $K_m$  die Dissoziationskonstante des Elektrolyten (beide Größen in der m-Skala!).  $K_m$  hängt nur von T und P ab. Die Dimension von  $\gamma_u$  ist die von  $\gamma$  und  $\gamma_\pm$ , also bei den hier benutzten Einheiten [kg/mol]. Die Dissoziationskonstante  $K_m$  ist dimensionslos.

Für unser Beispiel (13) gilt:  $y = 3$ ;  $v_\pm = \sqrt[3]{4}$ . Die im folgenden interessierenden Dissoziationsgleichgewichte sind aber vom einfachsten Typ (15).



Hier haben wir  $v = 2$ ;  $v_\pm = 1$ . Damit vereinfacht sich Gl. (14) zu Gl. (16).

$$\frac{m \cdot \gamma^2}{(1-\alpha) \cdot \gamma_u} = K_m \quad (16)$$

Mit der Aussage (17)

$$\lim_{m \rightarrow 0} \gamma_u = \gamma^+ \quad (17)$$

[1] R. Haase, Z. physik. Chem. N.F. 39, 360 (1963).

folgt aus Gl. (16) die Beziehung (18) [2, 3].

$$\lim_{m \rightarrow 0} \left[ \ln \frac{m \cdot \gamma^2}{(1-\alpha) \gamma^+} \right] = \ln K_m \quad (18)$$

Damit können wir bei gegebenem Druck für jede Temperatur die Dissoziationskonstante  $K_m$  ermitteln, falls die Funktionen  $\gamma(m)$  und  $\alpha(m)$  aus Meßdaten bekannt sind. Aus  $K_m$  leiten sich die Standardwerte  $A^\ominus$ ,  $h_{TP}^\ominus$  und  $s_{TP}^\ominus$  der Affinität, der Dissoziationsenthalpie und der Dissoziationsentropie (in der „m-Skala“) gemäß Gl. (19), (20) und (21) ab.

$$A^\ominus = RT \ln K_m \quad (19)$$

$$h_{TP}^\ominus = RT^2 \left( \frac{\partial \ln K_m}{\partial T} \right)_P = -R \left( \frac{\partial \ln K_m}{\partial (1/T)} \right)_P \quad (20)$$

$$T \cdot s_{TP}^\ominus = h_{TP}^\ominus + A^\ominus \quad (21)$$

Es gilt der weitere Zusammenhang nach Gl. (22).

$$T \left( \frac{\partial s_{TP}^\ominus}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial h_{TP}^\ominus}{\partial T} \right)_P \quad (22)$$

Während der konventionelle Aktivitätskoeffizient  $\gamma$  stets nach irgendeiner Methode meßbar ist, stellt die experimentelle Bestimmung des Dissoziationsgrads  $\alpha$  ein gewisses Problem dar. Die üblichen Verfahren sind – insbesondere bei starken Elektrolyten – mit Hypothesen belastet, z.B. mit der Annahme einer bestimmten Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit. Es war daher ein großer Fortschritt, als mehrere Autoren, insbesondere Redlich, die Aufmerksamkeit auf die verhältnismäßig direkte Ermittlung von Ionenkonzentrationen durch spektroskopische Untersuchungen lenkten. So existieren heute Werte für die Funktion  $\alpha(m)$  bei mehreren Temperaturen für wässrige Salpetersäure und Überchlorsäure, die aus Ramanspektren [3] und Kernresonanzspektren [4] stammen. Wir legen die Ergebnisse von Hood und Reilly [4] unseren Auswertungen zugrunde, weil diese alle früheren Daten an Genauigkeit übertreffen.

Wir haben für die Systeme  $H_2O/HNO_3$  und  $H_2O/HClO_4$  in möglichst dem Konzentrations- und Temperaturbereich, für den die Dissoziationsgrade bekannt sind, die konventionellen Aktivitätskoeffizienten durch Partialdampfdruckmessungen und isopiastische Messungen bestimmt und hieraus gemäß Gl. (18) bis (21)  $K_m$ ,  $A^\ominus$ ,  $h_{TP}^\ominus$  und  $s_{TP}^\ominus$  ermittelt [2]. Die Ergebnisse (gültig für Atmosphärendruck) finden sich in Tabelle 1. Salpetersäure und Überchlorsäure sind starke Säuren vergleichbarer Stärke. Die Größe  $h_{TP}^\ominus$  und damit nach Gl. (22) auch  $s_{TP}^\ominus$  erweisen sich im untersuchten Temperaturintervall als praktisch temperaturunabhängig.

Wir haben nun weiterhin die Daten für  $\alpha(m)$ ,  $\gamma(m)$  und  $K_m$  bei beiden Säuren dazu benutzt, um nach Gl. (10)

[2] R. Haase, K.-H. Dücker u. H. A. Küppers, Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

[3] O. Redlich u. J. Bigeleisen, J. Amer. chem. Soc. 65, 1883 (1943); O. Redlich, E. K. Holt u. J. Bigeleisen, J. Amer. chem. Soc. 66, 13 (1944); O. Redlich, Chem. Reviews 39, 333 (1946); Mh. Chem. 86, 329 (1955).

[4] G. C. Hood, O. Redlich u. C. A. Reilly, J. chem. Physics 22, 2067 (1954); G. C. Hood u. C. A. Reilly, ibid. 32, 127 (1960).

Tabelle 1. Dissoziationskonstante  $K_m$  sowie Standardwerte  $A^\ominus$ ,  $h_{TP}^\ominus$  und  $s_{TP}^\ominus$  der Affinität, der Dissoziationsenthalpie und der Dissoziationsentropie für wässrige Salpetersäure und wässrige Perchlorsäure [2].

Temp. [°C]	$K_m$		$A^\ominus$ [kcal/mol]		$h_{TP}^\ominus$ [kcal/mol]		$s_{TP}^\ominus$ [cal $grd^{-1} mol^{-1}$ ]	
	HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>
10	41,1		2,09		-1,99		0,36	
25	33,5	34,5	2,08	2,10	-3,51	-1,99	-4,81	0,36
40		29,3		2,10		-1,99		0,36
50	20,3		1,94		-3,51		-4,81	
75	14,5		1,85		-3,51		-4,81	

und Gl. (16) den mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten  $\gamma_\pm(m)$  sowie den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_u(m)$  des undissozierten Säureanteils bei den betreffenden Temperaturen zu gewinnen [2]. Als Beispiel sind in Abbildung 1 die drei Funktionen  $\gamma(m)$ ,  $\gamma_\pm(m)$  und  $\gamma_u(m)$  für wässrige Überchlorsäure bei 25 °C gezeigt.

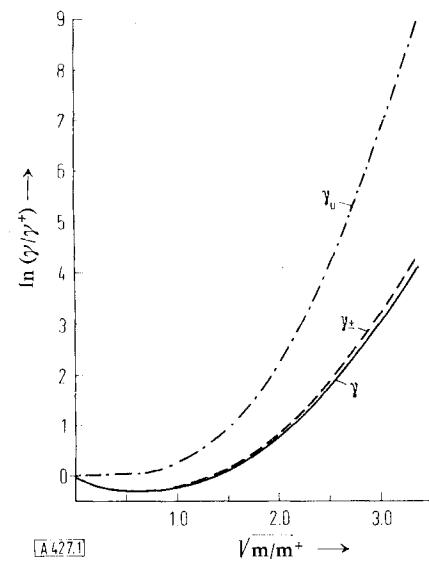


Abb. 1. System  $H_2O/HClO_4$  bei 25 °C: Logarithmen des konventionellen Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$ , des mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten  $\gamma_\pm$  und des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_u$  des undissozierten Elektrolytanteils in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Molalität  $m$  nach Haase, Dücker und Küppers [2]. ( $\gamma^+ = 1 \text{ kg/mol}$ ;  $m^+ = 1 \text{ mol/kg}$ ).

Bemerkenswert sind die enorm hohen Werte von  $\gamma_u$  bei konzentrierten Säuren; sie stehen im Gegensatz zu den Werten bei niedrigen Säurekonzentrationen, die in der Nähe von  $\gamma^+ = 1 \text{ [kg/mol]}$  liegen. Man erhält beispielsweise für wässrige Perchlorsäure bei 25 °C für  $m = 16 \text{ [mol/kg]}$ :  $\gamma_u \approx 5 \cdot 10^5 \text{ [kg/mol]}$  (!). Demgegenüber beträgt der höchste bisher ermittelte konventionelle Aktivitätskoeffizient, nämlich der für wässrige Bromwasserstoffsäure bei 25 °C für  $m = 35 \text{ [mol/kg]}$ :  $\gamma \approx 4800 \text{ [kg/mol]}$ , wie aus Dampfdruckmessungen [5] hervorgeht.

### 3. Entmischung

Die Entmischung ist – bei Flüssigkeiten mit zwei Komponenten – der Zerfall einer binären flüssigen Mischphase in zwei koexistente binäre flüssige Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung. Es handelt sich also um das Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen. Diese Erscheinung kommt bei Elektrolytlösungen

[5] R. Haase, H. Naas u. H. Thumm, Z. physik. Chem. N.F. 37, 210 (1963).

relativ selten vor und wird selbst in modernen Monographien über Elektrolyte nicht erwähnt.

Bereits *Bakhuis Roozeboom* [6] hat bei den Systemen H<sub>2</sub>O/HCl und H<sub>2</sub>O/HBr im Bereich hoher Säurekonzentrationen Entmischung festgestellt. Für das erste System liegt sogar eine quantitative Untersuchung [7] über die gesamte Mischungslücke mit den bei tiefen Temperaturen anschließenden Schmelzgleichgewichten vor. Wir haben durch Dampfdruckmessungen [5] diese alten Ergebnisse bestätigt, bei H<sub>2</sub>O/HBr in quantitativer Hinricht ergänzt und schließlich den Nachweis der Entmischung auch für das System H<sub>2</sub>O/HJ erbracht.

Alle drei Systeme zeigen Mischungslücken ohne kritische Entmischungspunkte. Bei hohen Temperaturen wird nämlich das Zustandsgebiet der koexistenten Flüssigkeiten durch den kritischen Verdampfungspunkt (der praktisch mit dem kritischen Punkt des reinen Halogenwasserstoffs zusammenfällt) und bei tiefen Temperaturen durch das Gleichgewicht mit einem festen Hydrat abgeschlossen. In allen Fällen sind die Entmischungskurven extrem unsymmetrisch, d.h. sie liegen ausgeprägt zur Seite der reinen Säuren hin.

In Tabelle 2 geben wir eine Übersicht über die experimentell ermittelten Mischungslücken bei den drei Systemen. Wie man erkennt, besteht eine der beiden flüssigen Phasen aus fast reiner Säure. Die Meßdaten beziehen sich auf die jeweiligen Drucke, unter denen drei Phasen koexistieren (Dampfdrucke über den beiden flüssigen Phasen), dürfen aber praktisch mit den Werten für Atmosphärendruck identifiziert werden. Wir können mithin aus den Daten der Tabelle 2 isobare Entmischungsdiagramme (x'' und x''' [\*]) in Abhängigkeit von T für P = const.) konstruieren.

Tabelle 2. Zur Entmischung bei wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren. Stöchiometrischer Molenbruch x'' und x''' der Säure in der wasser- bzw. särereichen flüssigen Mischphase in Abhängigkeit von der Temperatur.

System	Temp. [°C]	x''		x'''	
		nach [7]	nach [5]	nach [7]	nach [5]
H <sub>2</sub> O/HCl	5	0,485	0,478	0,9990	
	10	0,480	0,473	0,9985	
	15	0,475	0,468	0,9982	
	20	0,470	0,464	0,9980	
	25	0,465	0,459	0,9977	
	30	0,460	0,454	0,9975	
	35	0,455	0,450	0,9972	
H <sub>2</sub> O/HBr	15		0,423		0,999
	20		0,418		0,999
	25		0,411		0,998
	30		0,403		0,996
	35		0,400		0,994
H <sub>2</sub> O/HJ	25		0,346		0,995

Thermodynamisch läßt sich eine Mischungslücke bei einem beliebigen binären System an der Gestalt der Funktion  $\Gamma(x)$  für gegebene Werte von T und P erkennen. Ist die Kurve für  $\Gamma(x)$  überall konkav gegen die x-Achse, so liegt vollständige Mischbarkeit vor. Tritt Entmischung ein, so zeigt die  $\Gamma(x)$ -Kurve zwei Wendepunkte und eine Einbuchtung, die eine Doppeltangentialkonstruktion ermöglicht. Der Konzentra-

[6] *H. W. Bakhuis Roozeboom*, Z. physik. Chem. 2, 449 (1888).

[7] *F. F. Rupert*, J. Amer. chem. Soc. 31, 851 (1909).

[\*] Das Symbol x' ist für die Dampfzusammensetzung [5] reserviert.

tionsbereich, in dem  $\Gamma$  gegenüber der x-Achse konkav ist, entspricht labilen (absolut instabilen) Zuständen. Die Wendepunkte geben die Stabilitätsgrenzen an. Das Gebiet zwischen den Wendepunkten und den Berührungs punkten der Doppeltangente veranschaulicht metastabile Zustände. Der restliche Konzentrationsbereich entspricht stabilen Mischphasen. Die Berührungs punkte der Doppeltangente kennzeichnen die Zusammensetzungen (x'' und x''' in Tabelle 2) der beiden koexistenten flüssigen Phasen. Durch Übertragung dieser Berührungs punkte aus den  $\Gamma(x)$ -Kurven für verschiedene Temperaturen bei vorgegebenem Druck in ein T(x)-Diagramm erhält man das isobare Entmischungsdiagramm für das betreffende binäre Zweikomponentensystem.

Wir werden Beispiele für den Verlauf von  $\Gamma(x)$ -Kurven geben, die aus experimentellen Daten an wäßrigen Elektrolytlösungen bei 25 °C und 1 atm gewonnen worden sind.

#### 4. Analytische Darstellung der Gleichgewichtseigenschaften

Bei der analytischen Darstellung der Gleichgewichtseigenschaften einer Elektrolytlösung beliebiger Konzentration geht man am besten aus von der Funktion  $\Gamma(T, P, x)$ . Alle übrigen thermodynamischen Größen lassen sich hieraus durch Differentiationen ableiten.

Wir machen für die Funktion  $\Gamma$  folgenden Ansatz (23) [1, 8], der für die Lösung eines Elektrolyten mit zwei ionischen Bestandteilen im gesamten Konzentrationsbereich von x = 0 bis x = 1 gültig ist:

$$\begin{aligned} \Gamma = & (1-x) \cdot \ln(1-x) + v \cdot x \cdot \ln x - (C + v-1) \cdot x - \frac{2}{3} B_0 \cdot x^{3/2} \\ & + \frac{1}{2} B_1 \cdot x^2 + \frac{2}{5} B_2 \cdot x^{5/2} + \frac{1}{3} B_3 \cdot x^3 + \frac{2}{7} B_4 \cdot x^{7/2} + \frac{1}{4} B_5 \cdot x^4 + \dots \end{aligned} \quad (23)$$

Hierin bedeuten C, B<sub>0</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> ... dimensionslose Parameter, die nur von T und P abhängen und durch die Beziehung (24) verknüpft sind. Durch Differenzieren von

$$\frac{1}{2} B_1 + \frac{2}{5} B_2 + \frac{1}{3} B_3 + \frac{2}{7} B_4 + \frac{1}{4} B_5 + \dots = v-1 + C + \frac{2}{3} B_0 \quad (24)$$

Gl. (23) nach T oder P erhält man die entsprechenden Ausdrücke für die Konzentrationsabhängigkeit der Mischungsentropie und Mischungswärme oder der Volumeneffekte.

Die ersten drei Terme der rechten Seite von Gl. (23) hängen mit den universellen Grenzgesetzen für unendliche Verdünnung ( $x \rightarrow 0$ ) zusammen. Setzt man B<sub>0</sub> = B<sub>1</sub> = B<sub>2</sub> = ... = 0, so findet man die Formeln für ideal verdünnte Lösungen vollständig dissoziierter Elektrolyte. Es gilt

$$C = C_2 - v \cdot \ln v_{\pm} + v \cdot \ln \frac{M_1}{M^+} \quad (25)$$

allgemein für die im dritten Term auftretende Konstante C Gleichung (25). C<sub>2</sub> ist dieselbe Größe wie in Gl. (7) und (9). Bei flüchtigen Elektrolyten ist C<sub>2</sub> unmittelbar aus Meßdaten ableitbar (vgl. Abschn. II. 1), so daß hier C von vornherein bekannt ist.

Das vierte Glied, mit B<sub>0</sub>, in Gl. (23) entspricht dem Debye-Hückelschen Grenzgesetz. Demgemäß läßt sich

[8] *R. Haase, H. Naas u. K.-H. Dücker*, Z. physik. Chem. N.F. 39, 383 (1963).

$B_0$  nach Gl. (26) auf die Debye-Hückelsche Konstante  $a$  zurückführen.  $B_0$  ist also stets eine bekannte Größe.

$$B_0 = - \frac{a}{\sqrt{M_1}} \cdot z_+ \cdot z_- \cdot v \cdot \sqrt{\frac{1}{2} (z_+^2 \cdot v_+ + z_-^2 \cdot v_-)} \quad (26)$$

Darin bedeuten  $z_+$  und  $z_-$  die elektrochemische Valenz der Kationen bzw. Anionen, die bei der Dissoziation in der letzten Stufe aus dem Elektrolyten entstehen ( $\text{CaCl}_2: z_+ = 2; z_- = -1; \text{H}_2\text{SO}_4: z_+ = 1; z_- = -2$ ).

Für Wasser als Komponente 1 gilt bei  $25^\circ\text{C}$  und 1 atm:

$$M_1 = 18,016 \cdot 10^{-3} [\text{kg/mol}]; a = 1,176 [\text{kg}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}] \quad (27)$$

Mit Gl. (27) ergeben sich aus Gl. (25) und (26) für wäßrige Elektrolytlösungen bei  $25^\circ\text{C}$  und 1 atm die Gleichungen (28) und (29). Numerische Werte von  $C$  und  $B_0$  finden sich in Tabelle 3.

$$C = C_2 \cdot v \cdot \ln v_{\pm} + v \cdot \ln (18,016 \cdot 10^{-3}) \quad (28)$$

$$B_0 = - \frac{17,53}{2} z_+ \cdot z_- \cdot v \cdot \sqrt{\frac{1}{2} (z_+^2 \cdot v_+ + z_-^2 \cdot v_-)}. \quad (29)$$

Die Terme mit  $B_1, B_2, \dots$  usw. in Gl. (23) sind empirische Zusatzglieder, die einer Fortführung der Reihenentwicklung in  $\Gamma(x)$  nach gebrochenen Potenzen von  $x$  entsprechen. Ist der Elektrolyt nicht flüchtig, so gibt es  $n$  freie Parameter ( $B_1, B_2, \dots, B_n$ ). Die Größe  $C$  wird hier aus Gl. (24) bestimmt. Bei flüchtigen Elektrolyten (z. B. HCl, HBr, HJ, HNO<sub>3</sub>) läßt sich die Konstante  $C$  aus experimentellen Daten ermitteln, so daß die Beziehung (24) eine Verknüpfung zwischen  $B_1, B_2, \dots, B_n$  ergibt. Dann haben wir es mit  $(n-1)$  freien Parametern zu tun. Gleichung (23) reduziert sich für  $v = 1, B_0 = 0, B_2 = 0, B_4 = 0 \dots$  usw. auf die übliche Potenzreihenentwicklung bei binären Nichtelektrytlösungen.

Mit den Gleichungen (1), (5), (6) und (7) lassen sich aus Gleichung (23) die Ausdrücke für  $\psi_1, \psi_2, \varphi$  und  $\gamma$  ableiten [1, 8]. Wir beschränken uns hier auf die Mitteilung der Formel (30) für den konventionellen Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$ , die aus den Beziehungen (1), (5), (7), (23) und (25) folgt.

$$\begin{aligned} v \cdot \ln \frac{\gamma}{\gamma^+} &= v \cdot \ln (1-x) - B_0 \cdot x^{1/2} + (B_1 - v + 1) \cdot x \\ &+ \left( \frac{1}{3} B_0 + B_2 \right) \cdot x^{3/2} + \left( B_3 - \frac{1}{2} B_1 \right) \cdot x^2 + \left( B_4 - \frac{3}{5} B_2 \right) \cdot x^{5/2} \\ &+ \left( B_5 - \frac{2}{3} B_3 \right) \cdot x^3 - \frac{5}{7} B_4 \cdot x^{7/2} - \frac{3}{4} B_5 \cdot x^4 \dots \end{aligned} \quad (30)$$

Wie aus Gleichung (30), in der die Größe  $C$  nicht vorkommt, ersichtlich ist, beträgt die Neigung der Kurve für  $\ln(\gamma/\gamma^+)$  als Funktion von  $\sqrt{x}$  an der Stelle  $x = 0: -B_0/v$ ; dies entspricht dem Debye-Hückelschen Grenzgesetz (vgl. Einleitung).

Tabelle 3 bringt die von uns [2, 8] aus experimentellen Daten gewonnenen Werte der freien Parameter  $B_1, B_2, \dots$  usw. für wäßrige Lösungen von 17 Elektrolyten bei  $25^\circ\text{C}$  und 1 atm. Das sind praktisch alle Elektrolytlösungen, für die zuverlässige Meßdaten über einen größeren Konzentrationsbereich vorliegen. Auch die Kon-

stanten  $C$  und  $B_0$  sind in Tabelle 3 aufgeführt. Bei den Halogenwasserstoffsäuren und der Salpetersäure sind die  $C$ -Werte aus Meßdaten für  $C_2$  nach Gleichung (28), bei Perchlorsäure (Wert in Klammern) aus  $B_0, B_1, B_2, \dots$  usw. nachträglich gemäß Gleichung (24) bestimmt worden. Wie man erkennt, benötigen wir drei, vier oder fünf freie Parameter.

Tabelle 3. Werte der Konstanten in Gleichung (23) und (30) für konzentrierte wäßrige Elektrolytlösungen bei  $25^\circ\text{C}$  und 1 atm [2, 8].

Elektrolyt	C	$B_0$	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_4$	$B_5$
HCl	10,33	17,53	191,5	-923,8	2908	-3898	1765
HBr	16,17	17,53	206,8	-1044	3515	-4786	2156
HJ	13,99	17,53	238,6	-1335	4712	-6784	3325
HNO <sub>3</sub>	4,15	17,53	151,8	-487,3	768,5	-417,5	
HClO <sub>4</sub>	(128,3)	17,53	161,7	-449,4	719,7		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	91,08	476,9	-798,2	490,4			
NaOH	17,53	117,8	-236,9	250,4			
KOH	17,53	163,8	-738,6	2406	-3660	2170	
LiCl	17,53	142,2	-316,9	380,2			
CsCl	17,53	134,7	-957,5	4483	-10320	8996	
CaCl <sub>2</sub>	91,08	1473	-13020	63720	-14430	12090	
LiBr	17,53	149,0	-345,2	484,1			
LiNO <sub>3</sub>	17,53	189,2	-1115	4449	-8906	6842	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	17,53	108,5	-563,3	1662	-2505	1502	
AgNO <sub>3</sub>	17,53	96,91	-761,2	3171	-6439	5063	
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	91,08	721,6	-2121	2165			
Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	91,08	1469	-12640	60500	-13630	11480	

Nur in wenigen Fällen (z. B. Schwefelsäure) sind Messungen bis zum reinen flüssigen Elektrolyten ( $x = 1$ ) möglich. Meist verhindern prinzipielle oder praktische Schwierigkeiten die Ausdehnung der experimentellen Untersuchungen bis zu  $x = 1$ , so etwa eine Mischungslücke bei den Halogenwasserstoffsäuren, eine Sättigungsgrenze bei den Basen und Salzen oder eine Zersetzung der Elektrolyte bei Salpetersäure und Perchlorsäure.

Als Beispiel zeigen wir in Abbildung 2 die Größe  $\ln(\gamma/\gamma^+)$  in Abhängigkeit von  $\sqrt{x}$  für Salzsäure. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten ist recht gut. Die der experimentellen Kurve in Abbildung 2 zugrundeliegenden Messungen [5] erstrecken sich bis zur Entmischungsgrenze (vgl. Tab. 2).

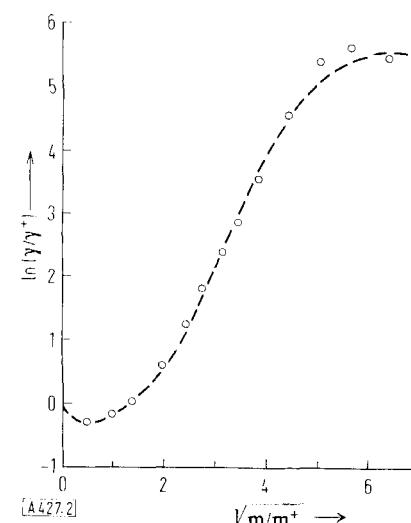


Abb. 2. System  $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$  bei  $25^\circ\text{C}$ : Logarithmus des konventionellen Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Molalität  $m$  nach Haase, Naas und Dücker [8]. Gemessen: (o o); berechnet nach Gl. (1) und (30) mit den Konstanten in Gl. (27) und Tabelle 3: (— —).

Selbstverständlich haben wir uns davon überzeugt, daß die Konstanten in Tabelle 3 bei den Halogenwasserstoff-säuren auf eine Mischungslücke, bei den übrigen Systemen aber auf vollständige Mischbarkeit führen. Im Beispiel der Abbildung 3 (Perchlorsäure) hat die Funktion

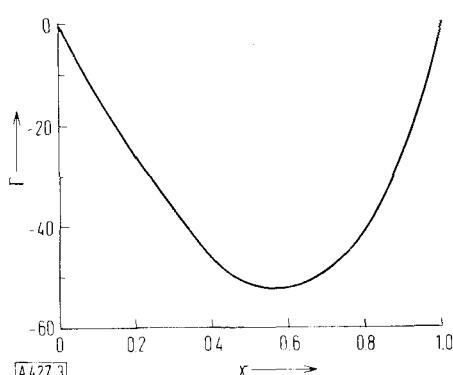


Abb. 3. System  $\text{H}_2\text{O}/\text{HClO}_4$  bei  $25^\circ\text{C}$ : Die Funktion  $\Gamma(x)$  in Abhängigkeit vom stöchiometrischen Molenbruch  $x$  des Elektrolyten, berechnet nach Gleichung (23) mit den Konstanten in Tabelle 3.

$\Gamma(x)$  den für vollständige Mischbarkeit charakteristischen Verlauf. Abbildung 4 gibt ein Gegenbeispiel (Salzsäure), bei dem die für Entmischung typische Form der  $\Gamma(x)$ -Kurve zu sehen ist. Die hier aus den Berührungs-punkten der Doppeltangente abgelesenen Zusammensetzungen der beiden koexistenten flüssigen Phasen ( $x'' = 0,35$  und  $x''' = 0,84$ ) weichen von den direkt gemessenen Werten (Tabelle 2:  $x'' = 0,46$  und  $x''' = 0,998$ ) nicht allzu sehr ab. Ähnliches findet man für Bromwas-serstoffsäure und Jodwasserstoffsäure [8].

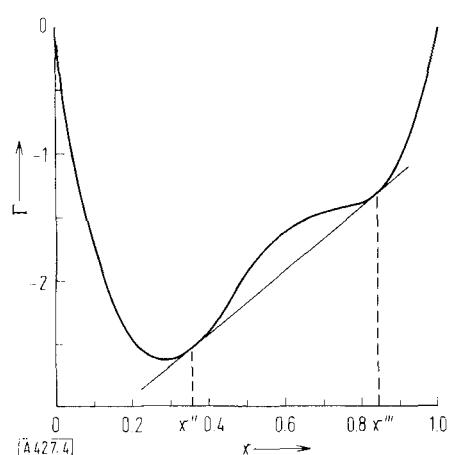


Abb. 4. System  $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$  bei  $25^\circ\text{C}$ : Die Funktion  $\Gamma(x)$  in Abhängigkeit vom stöchiometrischen Molenbruch  $x$  des Elektrolyten nach Haase, Naas und Dücker [8], berechnet gemäß Gleichung (23) mit den Konstanten in Tabelle 3. ( $x'', x'''$ : Werte von  $x$  für die beiden koexistenten flüssigen Mischphasen).

### III. Elektrizitätsleitung

#### 1. Allgemeines

Betrachten wir eine beliebige Elektrolytlösung, die sich in einem äußeren elektrischen Feld befindet, aber sonst homogen ist, d. h. außer dem Potentialgefälle keine Gradienten aufweist. Es findet dann eine mit Ionenwande-

lung verknüpfte Elektrizitätsleitung statt. Sieht man von extrem hohen Feldstärken ab, so gilt für jedes Volumenelement das Ohmsche Gesetz in der Form (31).

$$\vec{I} = \kappa \vec{\mathcal{E}} = -\kappa \operatorname{grad} \varphi \quad (31)$$

In Gleichung (31) bezeichnen die Vektoren  $\vec{I}$  [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ] und  $\vec{\mathcal{E}}$  [ $\text{V}/\text{cm}$ ] die elektrische Stromdichte bzw. Feldstärke,  $\varphi$  [ $\text{V}$ ] das elektrische Potential und  $\kappa$  [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ] die spezifische elektrische Leitfähigkeit.

Das Gegeneinanderspiel von elektrostatischer Kraft und Widerstand im Medium (Reibungswiderstand und elektrostatische Wechselwirkung mit anderen Ionen) hat zur Folge, daß sich jedes Ion nach einem kurzen Anlaufvorgang mit konstanter Geschwindigkeit (relativ zum Lösungsmittel) bewegt. Dividiert man den Betrag dieser konstanten Wanderungsgeschwindigkeit durch den Betrag der elektrischen Feldstärke, so erhält man eine positive Größe  $u_i$ , die Beweglichkeit der Ionenart  $i$ . Diese Größe ist im Gültigkeitsbereich des Ohmschen Gesetzes unabhängig von der Feldstärke, kann aber noch eine Funktion der intensiven (lokalen) Zustandsvariablen (Temperatur, Druck, Konzentrationen) sein. Es ist bequem, an Stelle von  $u_i$  die Ionenleitfähigkeit  $\lambda_i$  der Ionenart  $i$  zu betrachten, wobei  $F$  in Gleichung (32)

$$\lambda_i \equiv F \cdot u_i \quad (32)$$

die Faradaysche Konstante ist. Vom molekulophysikalischen Standpunkt ist  $u_i$  (oder  $\lambda_i$ ) die primäre Größe.

Wie sich zeigen läßt [9], muß, soweit das Ohmsche Gesetz gilt, die Beziehung (33) generell erfüllt sein. Darin

$$\kappa = F \cdot \sum_i |z_i| c_i \cdot u_i = \sum_i |z_i| c_i \cdot \lambda_i \quad (33)$$

bedeutet  $|z_i|$  den Betrag der elektrochemischen Valenz und  $c_i$  die Molkonzentration der Ionenart  $i$ . Zu summieren ist über alle in der Elektrolytlösung vorkommenden Ionenarten.

Bei mehr als zwei Ionenarten ist die Diskussion von Gl. (33) ziemlich kompliziert. Wir wollen uns daher im nächsten Abschnitt auf Lösungen von Elektrolyten mit zwei Ionenarten (z. B.  $\text{HCl}$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) beschränken und der Einfachheit halber weiterhin voraussetzen, daß vom Lösungsmittel (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ) keine Ionen gebildet werden. Wir werden später – nach Besprechung der Überführungszahlen – für diesen Fall auch die Frage untersuchen, inwieweit die Ionenbeweglichkeiten und Ionenleitfähigkeiten aus Meßdaten ableitbar sind.

#### 2. Äquivalentleitfähigkeit

Wir behandeln nun speziell die Lösung eines Elektrolyten mit zwei Ionenarten und benutzen als makroskopische Konzentrationsvariable entweder die Molkonzentration  $c$  oder die Äquivalentkonzentration  $c^*$  des Elektrolyten. Es gelten dann zunächst die Beziehungen (34) [vgl. Gl. (1)].

$$c = \frac{\rho \cdot m}{1 + M_2 \cdot m}; c^* = |z_+| v_+ c = |z_-| v_- c \quad (34)$$

Es bedeuten  $\rho$  [ $\text{kg/l} \approx \text{g/cm}^3$ ] die Dichte der Elektrolytlösung und  $M_2$  [ $\text{kg/mol}$ ] die Molmasse des Elektrolyten. Damit

[9] R. Haase: Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Stein-kopff, Darmstadt 1963, S. 281 ff.

resultieren  $c$  und  $c^*$  in [mol/l]. Die Einheit „val“ sollte man vermeiden, da sonst die Größen  $z_+ \cdot v_+$  und  $z_- \cdot v_-$  nicht mehr dimensionslos sind.

Weiterhin haben wir Beziehung (35)

$$c_+ = v_+ \cdot \alpha \cdot c; \quad c_- = v_- \cdot \alpha \cdot c, \quad (35)$$

woraus mit Gleichung (34) die Gleichung (36) folgt.

$$|z_+|c_+ = |z_-|c_- = \alpha \cdot c^* \quad (36)$$

Mit Gleichung (37) definieren wir die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$ , die eine messbare Größe ist. Damit ergibt

$$\Lambda \equiv \alpha / c^* \quad (37)$$

sich aus den Beziehungen (33) und (36) eine der Grundgleichungen (38) für die Elektrizitätsleitung in Elektrolytlösungen mit zwei Ionenarten.

$$\Lambda = F \cdot \alpha \cdot (u_+ + u_-) = \alpha \cdot (\lambda_+ + \lambda_-) \quad (38)$$

Messen wir  $\alpha$  in [ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ] und  $c$  oder  $c^*$  in [mol/cm<sup>3</sup>], so haben  $\Lambda$ ,  $\lambda_+$  und  $\lambda_-$  die Einheit [ $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ]. Geben wir  $F$  in [C mol<sup>-1</sup> = A·sec/mol] an, so resultiert für  $u_+$  und  $u_-$  die Einheit [V<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup>].

Beim Übergang zu unendlicher Verdünnung ( $c \rightarrow 0$ ;  $\alpha \rightarrow 1$ ) wird Gleichung (38) zu Gleichung (39), worin der

$$\lim_{c \rightarrow 0} \Lambda = \Lambda^0 = F \cdot (u_+^0 + u_-^0) = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (39)$$

Index „<sup>0</sup>“ den Grenzwert der jeweiligen Größe für  $c \rightarrow 0$  anzeigt. Nach dem von *Kohlrausch* 1893 aufgestellten und seitdem immer wieder bestätigten „Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung“ ist  $u_i^0$  (oder  $\lambda_i^0$ ) eine für die Ionenart  $i$  charakteristische Größe, also vom Gegenion unabhängig, falls man dasselbe Lösungsmittel bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck betrachtet. Demgemäß ist  $\Lambda^0$  additiv aus Anteilen der einzelnen Ionen zusammengesetzt.

Für hochverdünnte Lösungen schwacher Elektrolyte können wir in Gleichung (38)  $\lambda_i = \lambda_i^0$  ( $i = +, -$ ) setzen. Damit erhalten wir aus Gleichung (38) und (39):  $\Lambda / \Lambda^0 = \alpha$ . Diese Beziehung führt auf das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz (siehe Einleitung), wenn man das klassische Massenwirkungsgesetz für Dissoziationsgewichte des Typs (15), also Gleichung (10) und (16) mit  $\gamma_{\pm} = \gamma_u = \gamma^+$ , hinzuzieht.

Bei hochverdünnten Lösungen starker Elektrolyte gilt hingegen:  $\alpha = 1$ , während  $\lambda_+$ ,  $\lambda_-$  und  $\Lambda$  konzentrationsabhängige Terme enthalten, die nach *Kohlrausch* proportional zu  $\sqrt{c}$  sind, wobei man die Proportionalitätsfaktoren aus den Ionenwertigkeiten und Lösungsmittelleigenschaften nach dem Onsagerschen Grenzgesetz (siehe Einleitung) berechnen kann. Eine über das Quadratwurzelgesetz hinausgehende theoretische Behandlung der Elektrizitätsleitung in verdünnten Lösungen starker Elektrolyte ist in neuerer Zeit von *Onsager* und *Fuoss* entwickelt worden [10]. Auch hier bleiben der Relaxationseffekt und der elektrophoretische Effekt die für die Konzentrationsabhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten maßgebenden Faktoren.

[10] R. M. Fuoss u. F. Accascina: Electrolytic Conductance. Interscience, New York-London 1959.

Konzentrierte Elektrolytlösungen zeigen eine komplizierte, vorerst nicht berechenbare Konzentrationsabhängigkeit der Größen  $\alpha$ ,  $\lambda_+$ ,  $\lambda_-$  und  $\Lambda$ . Wir haben bei den Systemen H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O/HClO<sub>4</sub>, für die  $\alpha$ -Werte aus spektroskopischen Daten vorliegen, über einen großen Konzentrationsbereich  $\Lambda$  experimentell ermittelt [11].

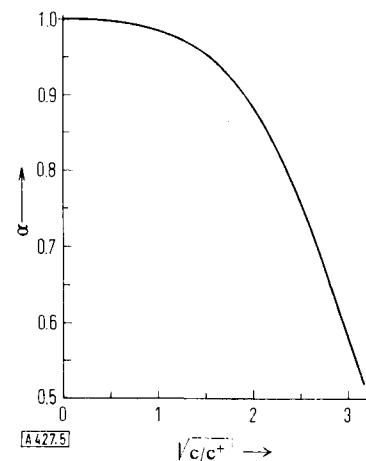


Abb. 5. System H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> bei 25 °C: Dissoziationsgrad  $\alpha$  des Elektrolyten in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Molkonzentration  $c$  nach *Hood* und *Reilly* [4]. ( $c^+ \equiv 1 \text{ mol/l}$ ).

Abbildung 5 zeigt den Dissoziationsgrad  $\alpha$  des Elektrolyten, Abbildung 6 die experimentell ermittelte Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  und die daraus mit Gleichung (38) berechnete Größe  $(\lambda_+ + \lambda_-)$  in Abhängigkeit von  $\sqrt{c}$  für wässrige Salpetersäure (bei 25 °C und 1 atm). Ein ähnliches Bild ergibt sich für wässrige Perchlorsäure [11]. Es ist deutlich der Einfluß der unvollständigen Dissoziation bei hohen Elektrolytkonzentration zu erkennen.

Wollte man den gesamten Konzentrationsbereich von  $x = 0$  bis  $x = 1$  -- für den im Falle der wässrigen Salpetersäure und Schwefelsäure tatsächlich Meßwerte von  $\Lambda$

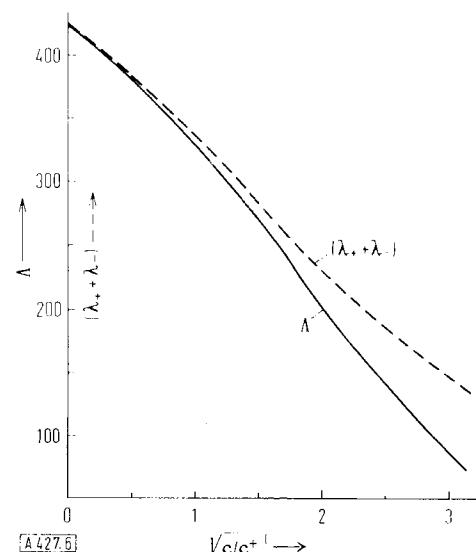


Abb. 6. System H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> bei 25 °C: Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  sowie Summe  $(\lambda_+ + \lambda_-)$  der Ionenleitfähigkeiten (Einheit:  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Molkonzentration  $c$  nach *Haase*, *Sauermann* und *Dücker* [11]. ( $c^+ \equiv 1 \text{ mol/l}$ ).

[11] R. Haase, P.-F. Sauermann u. K.-H. Dücker, Z. physik. Chem. N. F. 43, 218 (1964).

vorliegen [11] – analytisch darstellen, so müßte man, analog unserem Verfahren bei den Gleichgewichtseigenschaften (Abschn. II.4), für  $\Lambda(x)$  oder  $\lambda_+(x)$  und  $\lambda_-(x)$  empirische Ansätze machen, die sich bei hoher Verdünnung auf die Formeln von *Onsager* und *Fuoss* [10] reduzieren. Ein solcher Versuch ist bisher noch nicht unternommen worden. Das liegt sowohl an den schon sehr komplizierten Gleichungen von *Onsager* und *Fuoss* als auch an den Schwierigkeiten bei der experimentellen Ermittlung der theoretisch grundlegenden Einzelgrößen  $\lambda_+$  und  $\lambda_-$  für konzentrierte Lösungen (vgl. Abschn. III.4).

### 3. Überführungszahlen

Entgegen verbreiteten Ansichten ist bei Elektrolytlösungen beliebiger Konzentration weder die Hittorf'sche Überführungszahl noch die wahre Überführungszahl einer Ionenart experimentell ermittelbar [9]. Gemessen wird stets die Brutto-Überführungszahl eines ionischen Bestandteils, die nur bei hinreichend hoher Verdünnung mit der Hittorf'schen Überführungszahl zusammenfällt [9]. Man kann dies für jede der experimentellen Methoden zur Bestimmung von Überführungszahlen zeigen, so für das Hittorf'sche Verfahren [12], für die Methode der wandernden Grenzfläche [13] sowie für die EMK-Messungen an Konzentrationsketten [9, 12] und an Gravitations- oder Zentrifugalketten [9].

Wir betrachten einfacheitshalber wieder Lösungen eines einzigen Elektrolyten mit zwei Ionenarten. Dann gibt es eine Brutto-Überführungszahl  $\vartheta_+$  und  $\vartheta_- = (1 - \vartheta_+)$  des kationischen bzw. anionischen Bestandteils des Elektrolyten.  $\vartheta_+$  und  $\vartheta_-$  sind gleich dem Betrag der Äquivalentmenge des kationischen bzw. anionischen Bestandteils, die beim Durchgang der Ladung 1 Faraday ( $\approx 96\,500$  Coulomb) durch die Lösung eine Bezugsfläche passiert, die relativ zum gesamten Lösungsmittel ruht. Als „ionische Bestandteile“ eines Elektrolyten bezeichnet man dabei die ionenbildenden Teile (Atome oder Radikale) des Elektrolytmoleküls ohne Rücksicht darauf, in welchem Ausmaß diese Molekülbestandteile tatsächlich als Ionen vorliegen.

So entspricht in einer wässrigen Lösung von Natriumsulfat das Atom bzw. Radikal Na bzw. SO<sub>4</sub> dem kationischen bzw. anionischen Bestandteil: Na tritt in den Teilchenarten Na<sup>+</sup> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf, während SO<sub>4</sub> in den Partikeln SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorkommt.

Bei unvollständiger Dissoziation eines Elektrolyten ist auch mit einem Transport der undissozierten Elektrolytmoleküle im elektrischen Feld, gemessen relativ zum Lösungsmittel, zu rechnen. Diese Relativbewegung des undissozierten Elektrolytanteils kann sowohl direkt (Mitschleppen der undissozierten Elektrolytmoleküle durch Ionen) als auch indirekt (Solvatation von Ionen und daraus resultierende Bewegung der neutralen Elektrolytmoleküle relativ zur Gesamtheit der Lösungsmittel-

[12] M. Spiro, J. chem. Educat. 33, 464 (1956); Trans. Faraday Soc. 55, 1207 (1959); A. Weissberger: Physical Methods of Organic Chemistry, Part IV. Interscience, New York 1960, S. 3049.  
[13] R. Haase, Z. physik. Chem. N.F. 39, 27 (1963).

telmoleküle) zustande kommen. Wir führen daher, analog zur Ionenbeweglichkeit  $u_i$  und Ionenleitfähigkeit  $\lambda_i$ , die Beweglichkeit  $u_u$  des undissozierten Elektrolytanteils und die Größe  $\lambda_u \equiv F \cdot u_u$  ein.

Für die dimensionslosen Ausdrücke  $\vartheta_+$  und  $\vartheta_-$  lassen sich die allgemeinen Beziehungen (40) und (41) ableiten [13]. Das obere (untere) Vorzeichen gilt, wenn die undissozierten Elektrolytmoleküle in derselben Richtung

$$\vartheta_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \pm \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{u_u}{u_+ + u_-} = \frac{1}{\lambda_+ + \lambda_-} (\lambda_+ \pm \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \lambda_u) \quad (40)$$

$$\vartheta_- = 1 - \vartheta_+ = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \mp \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{u_u}{u_+ + u_-} = \frac{1}{\lambda_+ + \lambda_-} \left( \lambda_- \mp \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \lambda_u \right) \quad (41)$$

wie die Kationen (Anionen) wandern. Wie man erkennt, reduzieren sich  $\vartheta_+$  und  $\vartheta_-$  bei vollständiger Dissoziation ( $\alpha = 1$ ) oder Vernachlässigung der Transportrate des undissozierten Elektrolytanteils ( $u_u = 0; \lambda_u = 0$ ) auf die Hittorf'schen Überführungszahlen  $t_+$  und  $t_- = (1 - t_+)$  der Kationen bzw. Anionen. Für den Übergang zu unendlicher Verdünnung ( $c \rightarrow 0; \alpha \rightarrow 1$ ) ergeben sich die Formeln (42) und (43). Hierin bedeuten  $\vartheta_i^0$  und  $t_i^0$  die Grenzwerte der betreffenden Überführungszahlen bei unendlicher Verdünnung.

$$\vartheta_+^0 = t_+^0 = \frac{u_+^0}{u_+^0 + u_-^0} = \frac{\lambda_+^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (42)$$

$$\vartheta_-^0 = t_-^0 = \frac{u_-^0}{u_+^0 + u_-^0} = \frac{\lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (43)$$

Wir haben Überführungszahlen für konzentrierte wässrige Lösungen von HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> und AgNO<sub>3</sub> bei 25 °C nach der Methode der wandernden Grenzfläche gemessen [14]. In Abbildung 7 findet sich die Kurve für  $\vartheta_+$  gegen  $\sqrt{c/c^+}$  bei wässriger Salpetersäure. Bezeichnend ist das Maximum, das auch bei wässriger Perchlorsäure auftritt.

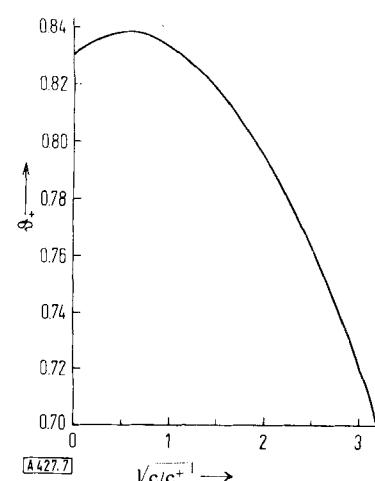


Abb. 7. System H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> bei 25 °C: Brutto-Überführungszahl  $\vartheta_+$  des kationischen Elektrolytbestandteils in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Molkonzentration  $c$  nach Haase, Lehnert und Jansen [14]. ( $c^+ \equiv 1 \text{ mol/l}$ ).

[14] R. Haase, G. Lehnert u. H.-J. Jansen, Z. physik. Chem. N.F. 42, 32 (1964).

#### 4. Ionenleitfähigkeiten

Wie wir gesehen haben, sind bei Lösungen eines einzigen Elektrolyten mit zwei Ionenarten folgende Größen meßbar: die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$ , die Brutto-Überführungszahl  $\vartheta_+$  oder  $\vartheta_- = (1 - \vartheta_+)$  und gelegentlich der Dissoziationsgrad  $\alpha$ . Aus experimentellen Daten bestimmbar sind ebenfalls die Grenzwerte für unendliche Verdünnung:  $\Lambda^0$ ,  $t_+^0$  und  $t_-^0 = 1 - t_+^0$ .

Man kann also zunächst die Grenzwerte  $\lambda_+^0$  und  $\lambda_-^0$  der Ionenleitfähigkeiten nach den aus Gleichung (39), (42) und (43) folgenden Beziehungen (44)

$$\lambda_+^0 = t_+^0 \cdot \Lambda^0; \quad \lambda_-^0 = t_-^0 \cdot \Lambda^0 \quad (44)$$

ermitteln. Diese Größen, über die wir schon früher sprachen, sind in modernen Monographien und Nachschlagewerken für viele Ionenarten für verschiedene Temperaturen tabelliert.

Weiterhin lassen sich die Ausdrücke (45) und (46) für beliebige Konzentrationen aus Meßdaten für  $\vartheta_+$  und  $\Lambda$  bzw. für  $\vartheta_+$ ,  $\Lambda$  und  $\alpha$  gewinnen.

$$\lambda_+^* \equiv \vartheta_+ \cdot \Lambda; \quad \lambda_-^* \equiv \vartheta_- \cdot \Lambda \quad (45)$$

$$\lambda'_+ \equiv \frac{\vartheta_+ \cdot \Lambda}{\alpha}; \quad \lambda'_- \equiv \frac{\vartheta_- \cdot \Lambda}{\alpha} \quad (46)$$

Aus den Gleichungen (38), (40), (41), (45) und (46) finden wir [11]:

$$\lambda_+^* = \alpha \cdot \lambda_+ \pm (1-\alpha) \cdot \lambda_u \quad (47)$$

$$\lambda_-^* = \alpha \cdot \lambda_- + (1-\alpha) \cdot \lambda_u \quad (48)$$

$$\lambda'_+ = \lambda_+ \pm \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \lambda_u \quad (49)$$

$$\lambda'_- = \lambda_- + \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \lambda_u \quad (50)$$

Daraus ergeben sich die Identitäten:

$$\lambda_+^* + \lambda_-^* = \Lambda \quad (51)$$

$$\lambda'_+ + \lambda'_- = \lambda_+ + \lambda_- \quad (52)$$

Man kann  $\lambda_+^*$  und  $\lambda_-^*$  nach Gleichung (51) als Äquivalentleitfähigkeit des kationischen bzw. anionischen Elektrolytbestandteils bezeichnen.

Nach den Gleichungen (49) und (50) darf man  $\lambda'_+$  und  $\lambda'_-$  nur dann mit den Ionenleitfähigkeiten  $\lambda_+$  und  $\lambda_-$  identifizieren, wenn entweder vollständige Dissoziation ( $\alpha = 1$ ) vorliegt oder die Wanderung des undissoziierten Elektrolytanteils im elektrischen Felde vernachlässigbar ist ( $\lambda_u = 0$ ). Bei hohen Elektrolytkonzentrationen sind demnach  $\lambda_+$  und  $\lambda_-$  keine einzeln bestimmbar. Allenfalls meßbar ist – wenn experimentelle Daten für  $\alpha$  existieren – nach Gleichung (38) oder (52) die Summe ( $\lambda_+ + \lambda_-$ ) (vgl. Abb. 6).

In Abbildung 8 zeigen wir die aus den Daten in den Abbildungen 5, 6 und 7 nach Gleichung (45) und (46) in einem größeren Konzentrationsbereich ermittelten Werte von  $\lambda_+^*$ ,  $\lambda'_+$ ,  $\lambda_-^*$  und  $\lambda'_-$  für wäßrige Salpetersäure bei 25 °C. Ein ähnliches Bild ergibt sich für wäßrige Per-

chlorsäure [11]. Auffällig ist die starke Konzentrationsabhängigkeit der Größen  $\lambda_+^*$  und  $\lambda'_+$  (für  $H^+$ ) im Vergleich zu der von  $\lambda_-^*$  und  $\lambda'_-$  ( $NO_3^-$  und  $ClO_4^-$ ). Dies hängt zweifellos mit dem Protonensprungmechanismus bei der Wanderung der  $H^+$ -Ionen zusammen, der um so mehr bemerkbar ist, je verdünnter die Elektrolytlösung ist.

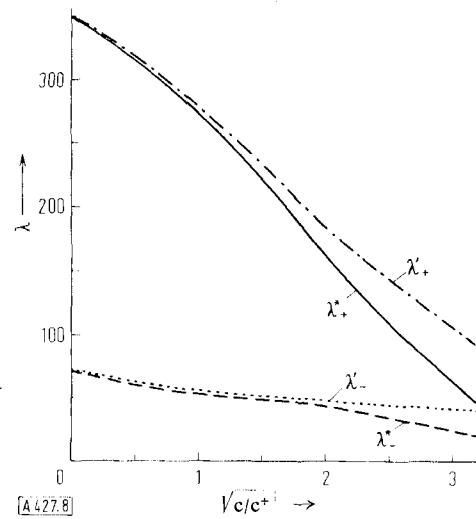


Abb. 8. System  $H_2O/HNO_3$  bei 25 °C. Die Größen  $\lambda_+^*$ ,  $\lambda'_+$ ,  $\lambda_-^*$  und  $\lambda'_-$  (Einheit:  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Molkonzentration  $c$  nach Haase, Sauermann und Dücker [11].

Es gibt nur wenige weitere Elektrolytlösungen – etwa Salzsäure [11] oder wäßrige Lösungen von Silbernitrat [14, 15] und Silberperchlorat [15] –, bei denen über einen größeren Konzentrationsbereich Meßdaten von  $\vartheta_+$  und  $\Lambda$  oder gar  $\alpha$  vorliegen. Man kennt also selten auch nur den empirischen Verlauf von  $\lambda_+^*$  und  $\lambda_-^*$ , geschweige denn von  $\lambda'_+$  und  $\lambda'_-$ .

#### IV. Diffusion

Unter Diffusion versteht man jeglichen Stofftransport in einer Mischung, der durch Konzentrationsgradienten hervorgerufen wird. Wir betrachten hier wieder eine Lösung eines einzigen Elektrolyten mit zwei ionischen Bestandteilen. Dann haben die Elektroneutralität und das lokale Dissoziationsgleichgewicht – Bedingungen, die normalerweise für jedes Volumenelement auch in einem Medium mit Transportvorgängen erfüllt sind – zur Folge, daß sich alle Teilchenarten des Elektrolyten mit derselben mittleren Geschwindigkeit bewegen. Es gibt also neben der (mittleren) Geschwindigkeit der Lösungsmittelmoleküle (Vektor  $\vec{v}_1$ ) nur eine einzige weitere unabhängige Geschwindigkeit, nämlich die gemeinsame (mittlere) Geschwindigkeit der Ionen und der undissoziierten Elektrolytmoleküle (z.B. der Partikelsorten  $H^+$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$  und  $H_2SO_4$  für wäßrige Schwefelsäure), die wir durch den Vektor  $\vec{v}_2$  beschreiben. Wir haben ebenfalls nur eine einzige unabhängige Konzentrationsvariable, als die wir zunächst – wie bei der Elektrizitätsleitung – die Molkonzentration  $c$  des Elektrolyten wählen.

[15] A. N. Campbell u. K. P. Singh, Canad. J. Chem. 37, 1959 (1959).

Den Stofftransport in der Lösung charakterisiert man durch einen Vektor ( $\vec{v}_2 - \vec{v}_1$ ) oder  $c(\vec{v}_2 - \vec{v}_1)$ . Die letzte Größe ist die Diffusionsstromdichte des Elektrolyten im „Hittorfischen Bezugssystem“; wir bezeichnen sie mit  $\vec{J}_2$ . Es gilt also Gleichung (53).

$$\vec{J}_2 \equiv c \cdot (\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \quad (53)$$

Im Hittorfischen Bezugssystem stellt die mittlere Geschwindigkeit der Lösungsmittelmoleküle ( $\vec{v}_1$ ) die Bezugsgeschwindigkeit dar. Es gibt aber noch andere Bezugssysteme, so etwa das „Ficksche Bezugssystem“, bei dem die mittlere Volumengeschwindigkeit  $\vec{w}$  als Bezugsgeschwindigkeit dient. Der zugehörige Vektor der Diffusionsstromdichte ist nach Gleichung (54):

$$\vec{w} \vec{J}_2 \equiv c \cdot (\vec{v}_2 - \vec{w}) \quad (54)$$

Es lässt sich der Zusammenhang (55) ableiten [9],

$$\vec{w} \vec{J}_2 = (1-c \cdot V_2) \cdot \vec{J}_2 = \frac{(1-x) \cdot V_1}{\bar{V}} \cdot \vec{J}_2, \quad (55)$$

wobei  $\bar{V}$  das Molvolumen der Mischung,  $V_1$  und  $V_2$  das partielle Molvolumen des Lösungsmittels bzw. Elektrolyten und  $x$  den stöchiometrischen Molenbruch des Elektrolyten bedeuten.

Alle bisherigen Ausführungen gelten nicht nur für die Diffusion, sondern auch für andere stromlose Transportprozesse, z.B. die Sedimentation (vgl. Abschn. V) und Thermodiffusion. Wir wollen aber die Diskussion zunächst auf reine Diffusion beschränken, d.h. sowohl von äußeren Kraftfeldern als auch von Druck- und Temperaturgradienten absehen. Erst im Abschnitt V werden wir neben Konzentrationsgefällen noch Druckgradienten zulassen.

Für die reine Diffusion in einer Lösung eines einzigen Elektrolyten mit zwei ionischen Bestandteilen gilt für jedes Volumenelement das Ficksche Gesetz in der Form (56), worin  $D$  den Diffusionskoeffizienten bezeichnet. Gleichung (56) ist dem Ohmschen Gesetz (31) ana-

$$\vec{w} \vec{J}_2 = - D \operatorname{grad} c \quad (56)$$

log und stets gültig, falls man extrem hohe Konzentrationsgradienten ausschließt. Wie die elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  in Gleichung (31), so ist der Diffusionskoeffizient  $D$  in Gleichung (56) eine positive Größe (in nicht labilen Mischungen und bei Ausschluß kritischer Zustände), die von den intensiven (lokalen) Zustandsvariablen (Temperatur, Druck, Konzentration) abhängt und experimentell ermittelt werden kann.

Es ist nun für viele Zwecke vorteilhaft, vom Fickschen zum Hittorfischen Bezugssystem und von der Variablen  $c$  zur Variablen  $m$  (der Molalität des Elektrolyten) überzugehen. Aus Gl. (34) kann man die Beziehung (57) [9] gewinnen.

$$\operatorname{grad} c = \frac{c(1-c \cdot V_2)}{m} \cdot \operatorname{grad} m \quad (57)$$

Wir erhalten mit Gleichung (57) aus Gleichung (55) und (56) die Beziehung (58), das Ficksche Gesetz im Hittorfischen Bezugssystem.

$$\vec{J}_2 = - D \cdot \frac{c}{m} \cdot \operatorname{grad} m \quad (58)$$

Jetzt beschränken wir die Diskussion auf vollständig dissozierte Elektrolyte mit zwei Ionenarten. Wir schließen also Verbindungen wie  $H_2SO_4$  oder  $H_3PO_4$  aus und setzen  $\alpha = 1$ . Dann liegen in der Lösung nur noch drei Teilchenarten vor: Nichtelektrolytmoleküle, Kationen und Anionen. Die Voraussetzung  $\alpha = 1$  bedingt automatisch verdünnte Lösungen starker Elektrolyte. Es lässt sich für diesen Fall aus der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse die generelle Formel (59) für den Diffusionskoeffizienten  $D$  ableiten [9, 16, 17].

$$D = b \cdot q^2 \cdot \frac{v \cdot RT}{c} \left[ 1 + m \left( \frac{\partial \ln \gamma^+}{\partial m} \right)_{T, P} \right] \quad (59)$$

$$q \equiv \frac{z_+ - z_-}{v} = \frac{z_+}{v_+} - \frac{z_-}{v_-} \quad (60)$$

$$b \equiv \frac{a_{11} \cdot a_{22} - a_{12}^2}{z_+^2 \cdot a_{11} + 2 z_+ \cdot z_- \cdot a_{12} + z_-^2 \cdot a_{22}} \quad (61)$$

Darin bedeuten  $a_{11}$ ,  $a_{22}$  und  $a_{12}$  phänomenologische Koeffizienten, die mit den Ionenleitfähigkeiten  $\lambda_+$  und  $\lambda_-$  der Kationen und Anionen durch die Beziehungen (62)

$$\lambda_+ = \frac{F^2}{v_+ \cdot c} \cdot z_+ \cdot a_{11} + z_- \cdot a_{12}, \quad (62)$$

$$\lambda_- = \frac{F^2}{v_- \cdot c} \cdot z_+ \cdot a_{12} + z_- \cdot a_{22}, \quad (63)$$

und (63) verknüpft sind. Im hier betrachteten Fall  $\alpha = 1$  sind  $\lambda_+$  und  $\lambda_-$  meßbare Größen, nicht aber  $a_{11}$ ,  $a_{12}$  und  $a_{22}$ .

Molekularkinetisch gesehen ist hier die Diffusion ein Transportphänomen, bei dem sich Kationen und Anionen auf Grund eines Gefälles des chemischen Potentials des Elektrolyten in entgegengesetzter Richtung wie dieses Gefälle mit gleicher Geschwindigkeit relativ zum Lösungsmittel bewegen. Dabei ist – zum Unterschied von der Elektrizitätsleitung – nur der elektrophoretische Effekt, nicht aber der Relaxationseffekt wirksam. Demgemäß müssen die Koeffizienten  $a_{11}$ ,  $a_{22}$  und  $a_{12}$  in der Kombination (61) zu einer Elimination des in Gleichung (62) und (63) noch enthaltenen Relaxationseffekts führen. Hat man also eine kinetische Theorie der Elektrizitätsleitung mit expliziten Ausdrücken für  $\lambda_+$  und  $\lambda_-$ , so gibt die letzte Bedingung – Nichtauftreten des Relaxationseffekts in Gleichung (61) – zusammen mit Gleichung (62) und (63) die notwendigen drei Gleichungen zur Berechnung von  $a_{11}$ ,  $a_{22}$  und  $a_{12}$  aus molekulophysikalischen Daten. Jede kinetische Behandlung der Elektrizitätsleitung in verdünnten Lösungen starker Elektrolyte führt demnach mit Gleichung (59) automatisch auf einen expliziten Ausdruck für  $D$ . Onsager und Fuoss [18] haben zuerst einen solchen Ausdruck angegeben. Bei höheren Konzentrationen stößt die molekularkinetische Theorie der Diffusion, wie die der Elektrizitätsleitung, auf zurzeit unüberwindliche Schwierigkeiten.

[16] R. Haase, Trans. Faraday Soc. 49, 724 (1953), dort Fußnote S. 728.

[17] R. Haase: Thermodynamik der Mischphasen. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, S. 579.

[18] L. Onsager u. R. M. Fuoss, J. physic. Chem. 36, 2689 (1932).

Für sehr verdünnte, aber nicht notwendig ideal verdünnte Lösungen (im thermodynamischen Sinne) kann man, wie die kinetische Theorie zeigt [18], den elektrophoretischen Effekt vernachlässigen und damit die Näherungen

$$a_{12} = 0; \lambda_+ = \lambda_+^0; \lambda_- = \lambda_-^0 \quad (64)$$

benutzen. Aus Gleichung (64) folgt mit den Gleichungen (59) bis (63) Formel (65).

$$D = \frac{RT}{F^2} \cdot \left( \frac{1}{z_+} - \frac{1}{z_-} \right) \cdot \frac{\lambda_+^0 \cdot \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \left[ 1 + m \left( \frac{\partial \ln \gamma^+}{\partial m} \right)_{T,P} \right] \quad (65)$$

Die Formel (65) [18, 19], die für hochverdünnte Lösungen starker Elektrolyte gilt, verknüpft den Diffusionskoeffizienten D mit den Grenzwerten  $\lambda_+^0$  und  $\lambda_-^0$  der Ionenleitfähigkeiten und mit thermodynamischen Eigenschaften ( $\gamma$ ) der Elektrolytlösung.

Setzt man in Gl. (65) RT in [Joule/mol], F in [Coulomb/mol] sowie  $\lambda_+^0$  und  $\lambda_-^0$  in [ $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ] ein, so resultiert D in [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ], wie auch aus Gl. (56) bei Verwendung von CGS-Einheiten ersichtlich ist.

Geht man zu unendlicher Verdünnung ( $m \rightarrow 0$ ) über, so ergibt sich mit Gleichung (66) aus Gleichung (65) das

$$\lim_{m \rightarrow 0} D \equiv D^0; \lim_{m \rightarrow 0} \left[ m \cdot \left( \frac{\partial \ln \gamma^+}{\partial m} \right)_{T,P} \right] = 0 \quad (66)$$

$$D^0 = \frac{RT}{F^2} \cdot \left( \frac{1}{z_+} - \frac{1}{z_-} \right) \cdot \frac{\lambda_+^0 \cdot \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (67)$$

Grenzgesetz (67) von Noyes (1908), das sich für 1:1-wertige Elektrolyte ( $z_+ = -z_- = 1$ ) auf die Formel (68) von Nernst (1888) reduziert (vgl. Einleitung).

$$D^0 = \frac{2RT}{F^2} \cdot \frac{\lambda_+^0 \cdot \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (68)$$

## V. Sedimentation

Unter Sedimentation versteht man jeden Materietransport in einer Mischung, der durch das Schwerefeld oder ein Zentrifugalfeld verursacht wird. Wenn wir die Diskussion auf Lösungen eines einzigen Elektrolyten mit zwei ionischen Bestandteilen beschränken, gelten die bereits bei der Diffusion angestellten allgemeinen Überlegungen hinsichtlich der Konzentrationsvariablen, Geschwindigkeiten und Diffusionsstromdichten.

Wir behandeln zunächst eine Elektrolytlösung, in der neben dem äußeren Kraftfeld (Schwere- oder Zentrifugalbeschleunigung  $\vec{g}$ ) keine anderen Felder und außer dem Druckgradienten (grad P) keine weiteren Gradienten wirksam sind. Wir können lokales mechanisches Gleichgewicht voraussetzen. Wir haben demnach die Gleichung (69) ( $\rho$  = Dichte).

$$\rho \vec{g} = \text{grad } P \quad (69)$$

[19] G. S. Hartley, Philos. Mag. J. Sci. 12, 473 (1931).

Für jedes Volumenelement gilt weiterhin, wenn man von extrem großen Kraftfeldern absieht:

$$\vec{v}_2 - \vec{w} = \vec{s} \cdot \vec{g} \quad (70)$$

oder mit Gleichung (54) und (69):

$$\vec{w} \cdot \vec{J}_2 = \vec{c} \cdot \vec{s} \cdot \vec{g} = \vec{s} \cdot \frac{\vec{c}}{\rho} \cdot \text{grad } P, \quad (71)$$

oder mit Gleichung (1), (34) und (55):

$$\vec{J}_2 = \vec{s} \cdot \frac{\vec{M}_1 \cdot \vec{m}}{V_1} \cdot \vec{g} = \vec{s} \cdot \frac{\vec{M}_1 \cdot \vec{m}}{V_1 \cdot \rho} \cdot \text{grad } P. \quad (72)$$

Gleichung (71) und (72) entsprechen den Beziehungen (56) und (58), also dem Fickschen Gesetz im Fickschen bzw. Hittorfsschen Bezugssystem. Die meßbare Größe s [sec] ist der Sedimentationskoeffizient. Er kann positiv oder negativ sein und hängt – wie der Diffusionskoeffizient D – von den intensiven Zustandsvariablen des Volumenelements ab.

Durch die Sedimentation wird in einem zu Beginn bezüglich der Konzentration homogenen Gemisch alsbald ein Konzentrationsgefälle hervorgerufen, das seinerseits wieder Diffusion bedingt. Wir haben also im allgemeinen gleichzeitig mit Druck- und Konzentrationsgradienten und daher mit einer Überlagerung der beiden Transportvorgänge (Diffusion und Sedimentation) zu rechnen. Diese Überlagerung ist erfahrungsgemäß linear. Wir dürfen demnach, wenn wir von den Beziehungen (58) und (72) ausgehen, ansetzen:

$$\vec{J}_2 = -D \cdot \frac{\vec{c}}{m} \cdot \text{grad } m + \vec{s} \cdot \frac{\vec{M}_1 \cdot \vec{m}}{V_1} \cdot \vec{g} \quad (73)$$

Diese Gleichung (73) beschreibt den gleichzeitigen Ablauf von Diffusion und Sedimentation im Hittorfsschen Bezugssystem.

Nach hinreichend langer Zeit stellt sich durch das Gegeneinander von Sedimentation („Entmischung“) und Diffusion („Vermischung“) ein stationärer Zustand ein, der durch die Bedingung  $\vec{J}_2 = 0$  gekennzeichnet ist und in unserem Falle – wir setzen gleichförmige Temperatur voraus – einem Gleichgewichtszustand entspricht. Für dieses „Sedimentationsgleichgewicht“ gilt nach der klassischen Thermodynamik [9] Formel (74).

$$(M_2 - V_2 \cdot \rho) \cdot \vec{g} = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial m} \right)_{T,P} \cdot \text{grad } m \quad (74)$$

Andererseits folgt mit  $\vec{J}_2 = 0$  aus Gleichung (73) die Formel (75).

$$\vec{s} \cdot \frac{\vec{M}_1 \cdot \vec{m}}{V_1} \cdot \vec{g} = D \cdot \frac{\vec{c}}{m} \cdot \text{grad } m \quad (75)$$

Aus den Gleichgewichtsbedingungen (74) und (75) ergibt sich sofort Gleichung (76).

$$\frac{D}{s} = \frac{M_1 \cdot m^2 \cdot (\partial \mu_2 / \partial m)_{T,P}}{c \cdot V_1 \cdot (M_2 - V_2 \cdot \rho)} \quad (76)$$

Mit den Gleichungen (1), (2), (7) und (9) finden wir die Beziehungen

$$\frac{M_1 \cdot m^2}{c} = m \cdot (1 + M_1 \cdot m) \cdot \bar{V} \quad (77)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_2}{\partial m} \right)_{T,P} = \frac{v \cdot RT}{m} \cdot \left[ 1 + m \cdot \left( \frac{\partial \ln \gamma^+}{\partial m} \right)_{T,P} \right] \quad (78)$$

Damit geht Gleichung (76) in Gleichung (79) über.

$$\frac{D}{s} = \frac{(1 + M_1 \cdot m) \cdot V}{V_1 \cdot (M_2 - V_2 \cdot \rho)} \cdot v \cdot RT \cdot \left[ 1 + m \cdot \left( \frac{\partial \ln \gamma^+}{\partial m} \right)_{T,P} \right] \quad (79)$$

Gleichung (79) gilt für beliebige Konzentrationen; sie verknüpft die Transportkoeffizienten D und s. Die Größen auf der rechten Seite lassen sich allein aus Gleichgewichtsdaten, nämlich aus experimentellen Werten für  $\rho(m)$  oder  $\bar{V}(m)$  sowie  $\gamma(m)$ , ermitteln.

Äquivalente Ausdrücke sind schon früher nach verschiedenen Methoden abgeleitet worden [9, 20]. Unsere Herleitung [21] hat den Vorteil größter Allgemeinheit und Einfachheit. Bei Elektrolytlösungen ist die obige Gestalt der Formel (79) besonders angebracht. Für andere Zwecke, besonders bei hochmolekularen Nichtelektrolytlösungen, sind andere, aus Gleichung (76) ableitbare Formen dieser Beziehung vorteilhafter [9, 20].

*Creeth* [22] hat in jüngster Zeit eine der Gleichung (79) entsprechende Formel – in der die „c-Skala“ benutzt wird und  $\bar{V}$  sowie  $V_1$  nicht vorkommen – für wässrige Lösungen von  $Tl_2SO_4$  bei 25 °C bei Elektrolyt-Konzentrationen von 8 bis 50 g/l mit Erfolg geprüft. Dabei sind die Funktionen  $V_2(m)$  und  $\rho(m)$  aus Dichtemessungen, die Größe  $\gamma(m)$  aus EMK-Messungen, die Funktionen  $D(m)$  und  $s(m)$  aus Diffusionsversuchen und Experimenten mit der Ultrazentrifuge bestimmt worden. Die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten D beträgt beim genannten System  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  und die des Sedimentationskoeffizienten s  $10^{-13} \text{ sec}$ .

[20] Eine Zusammenfassung mit historischen Daten findet sich bei R. Haase in J. W. Williams: Ultracentrifugal Analysis in Theory and Experiment. Academic Press, New York-London 1963, S. 13.

[21] R. Haase, Z. physik. Chem. N.F. 25, 26 (1960); R. Haase u. H. Schönerl, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 1155 (1960).

[22] J. M. Creeth, J. physic. Chem. 66, 1228 (1962); J. M. Creeth u. B. E. Peter, J. physic. Chem. 64, 1502 (1960).

Für sehr verdünnte Lösungen starker Elektrolyte mit zwei Ionenarten gilt Gleichung (65). Außerdem dürfen wir hier die Näherungen (80) verwenden. Damit erhalten wir aus Gleichung (65) und (79) Beziehung (81),

$$M_1 \cdot m \ll 1 ; V \approx V_1 \quad (80)$$

$$s = \frac{M_2^* \cdot (1 - \tilde{V}_2 \cdot \rho)}{F^2} \cdot \frac{\lambda_+^0 \cdot \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (81)$$

wobei wir die Äquivalentmasse  $M_2^*$  des Elektrolyten gemäß Gleichung (82) eingeführt und Gleichung (60) sowie den Zusammenhang (83) benutzt haben. ( $\tilde{V}_2$  ist das partielle spezifische Volumen des Elektrolyten.)

$$M_2^* \equiv \frac{M_2}{z_+ v_+} = - \frac{M_2}{z_- v_-} \quad (82)$$

$$V_2 = M_2 \cdot \tilde{V}_2 \quad (83)$$

Beim Grenzübergang  $m \rightarrow 0$  finden wir aus Gleichung (81) bzw. (79) mit den Gleichungen (66), (80) und (83):

$$\lim_{m \rightarrow 0} s = \frac{M_2^* \cdot (1 - \tilde{V}_2^0 \cdot \rho_{01})}{F^2} \cdot \frac{\lambda_+^0 \cdot \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (84)$$

$$\lim_{m \rightarrow 0} \frac{D}{s} = \frac{v \cdot RT}{M_2 \cdot (1 - \tilde{V}_2^0 \cdot \rho_{01})} \quad (85)$$

Hierin bedeutet  $\tilde{V}_2^0$  den Grenzwert des partiellen spezifischen Volumens des Elektrolyten für unendliche Verdünnung und  $\rho_{01}$  die Dichte des reinen Lösungsmittels. Das Grenzgesetz (85) ist – insbesondere unter der für Nichtelektrolytlösungen geltenden Bedingung  $v = 1$  – als Svedbergsche Formel bekannt (Svedberg 1925). Man kann diese Beziehung zur Ermittlung der Größe  $M_2/v$  verwenden. Gleichung (85) folgt auch aus Gleichung (67) und (84) mit Gleichung (60) und (82).

Da die Molekulartheorie der Sedimentation prinzipiell einfacher als die der Diffusion ist, leistet Gleichung (79) wertvolle Dienste bei der Berechnung von D aus s. Umgekehrt ist D leichter zu messen als s; in diesem Fall wird man Gleichung (79) zur Ermittlung von s aus D benutzen.

Eingegangen am 21. Oktober 1964 [A 427]