

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

80. JAHRGANG

NR. 7 · SEITE 253–296

7. APRIL 1968

## Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen

Von J. BARTHEL<sup>1\*</sup>

In der vorliegenden Arbeit werden Methoden und Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchungen mit besonderer Berücksichtigung nichtwässriger Lösungsmittel diskutiert, z.B. Äthanol, Dioxan, Dimethylformamid, Acetonitril, Nitromethan und Aceton, zum Teil in Mischungen mit Wasser, sowie NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, J<sub>2</sub> u.a. Anhand eines Modells, das Ionen als ladungstragende Kugeln und das Lösungsmittel als homogenes isotropes Medium darstellt, vermag die Leitfähigkeitstheorie – zumindest für niedrige Elektrolytkonzentrationen – eine geschlossene Darstellung des Problems zu geben. Eine neue statistische Behandlung des Transportproblems bestätigt wesentliche Ergebnisse dieser Darstellung. Eine abschließende Übersicht über die neueren Veröffentlichungen soll den derzeitigen Stand der Untersuchungen umgrenzen.

### 1. Einführung

Leitfähigkeitsmessungen gehören zu den genauesten elektrochemischen Messungen. Die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit liefert den Grenzwert der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, die Ionenbeweglichkeiten, die Dissoziationskonstanten potentieller Elektrolyte, die Assoziationskonstanten echter Elektrolyte, Ionenradien und in vielen Fällen Aussagen über die Struktur der Elektrolytlösungen in der Umgebung der Ionen. In Untersuchungen dieser Art wird über Temperatur, Druck, Feldstärke und Frequenz des äußeren elektrischen Feldes sowie über Ionen- und Lösungsmittelleigenschaften als Parameter verfügt. In der theoretischen Behandlung besteht zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln kein prinzipieller Unterschied.

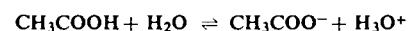
Zur Klasse der echten Elektrolyte<sup>[1]</sup> (Ionophore<sup>[2]</sup>) gehören Substanzen, die bereits als reine Phasen ihre Ionen in Ionengitterkristallen enthalten, z.B. die Alkalihalogenide. Eine zweite Klasse von Substanzen, die potentiellen Elektrolyte<sup>[1]</sup> (Ionogene<sup>[2]</sup>), z.B. Es-

sigsäure, erzeugt ihre Ionen erst in einer chemischen Reaktion mit Molekülen der Lösung.

Echte Elektrolyte dissoziieren in Lösung vollständig, bilden aber in Lösungsmitteln mit hinreichend niedriger Dielektrizitätskonstante (DK) aufgrund Coulombischer Kräfte zwischen gegensinnig geladenen Ionen Assoziate, die bei symmetrischen Elektrolyten (Kation und Anion mit gleichem Ladungsbetrag) für den Ladungstransport ausfallen, z.B.



Die ionenerzeugende Reaktion der potentiellen Elektrolyte mit dem Lösungsmittel verläuft unvollständig.



Beide Prozesse werden durch thermodynamische Gleichgewichtskonstanten K<sub>A</sub> (Assoziationskonstante) oder K<sub>D</sub> (Dissoziationskonstante) beschrieben<sup>[\*\*]</sup>.

[\*\*] In der folgenden Liste sind die verwendeten Zeichen in der ungefährigen Reihenfolge ihres Auftretens zusammengestellt.

K <sub>A</sub>	= Assoziationskonstante [l/mol]
K <sub>D</sub>	= Dissoziationskonstante [mol/l]
Λ	= molare Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ]
Λ <sub>c</sub>	= Äquivalentleitfähigkeit [ $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{val}^{-1}$ ]
Λ <sub>0</sub>	= Grenzwert der Leitfähigkeit für $c \rightarrow 0$
σ, σ <sub>c</sub>	= spezifische Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]
σ <sub>L</sub>	= spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels
n <sub>e</sub>	= elektrochemische Wertigkeit des Elektrolyten $[K_{v+}^{z+} A_v^{z-}]$ ; $n_e = v_+ z_+ = v_- z_-$

(Fortsetzung der Fußnote siehe S. 254.)

[\*] Prof. Dr. J. Barthel  
Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes  
66 Saarbrücken 15

[1] G. Kortüm: Lehrbuch der Elektrochemie. 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1966.

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

Die Elektrolyttheorie beschäftigt sich zunächst mit vollständig dissozierten echten Elektrolyten. Die Ergebnisse dieser Betrachtung werden dann auf die freien Ionen assoziierender echter Elektrolyte oder potentieller Elektrolyte übertragen.

## 2. Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Elektrolytleitfähigkeit

Zur Ermittlung der Elektrolyteigenschaften aus der Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit sind sehr genaue Meßdaten erforderlich. Die Extrapolation auf den Grenzwert der Leitfähigkeit  $\Lambda_0$

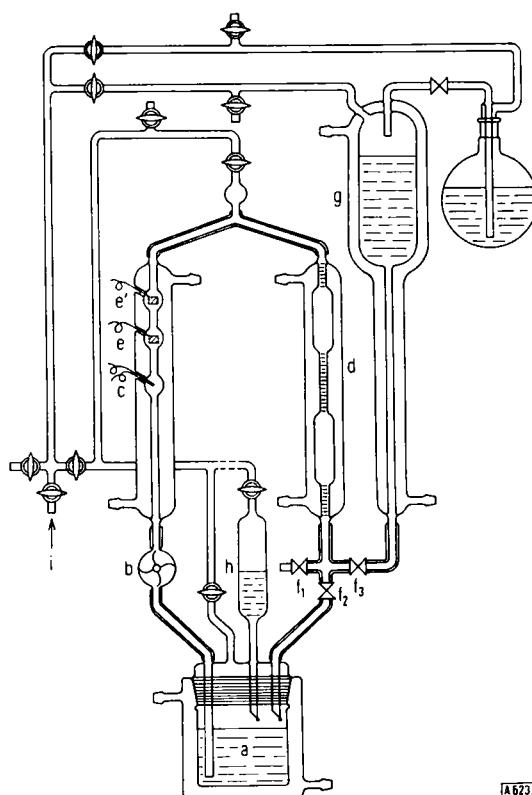
$R, R_L$	= Widerstandswerte [ $\Omega$ ] auch: hydrodynamischer Ionenradius $R, R_\infty, R^+, R^-$ [cm]
$A$	= Zellenkonstante [ $\text{cm}^{-1}$ ] auch: Koeffizient der Fuoss-Onsager-Theorie
$P(r)$	= Festlegung eines Punktes P durch den Vektor $r$
$n_i, n_v, n_t, \text{ usw.}$	= analytische Konzentration [Ionen/ml] an i-Ionen, v-Ionen, Kationen usw.
$n_{ij}(r_1, r_{21})$	= Dichte der j-Ionen im Abstand $r_{21}$ von einem i-Ion in $P(r_1)$
$n_{ij}^0(r)$	= Dichte der j-Ionen im Abstand $r$ von einem i-Ion bei kugelsymmetrischer ungestörter Gleichgewichtsverteilung
$z_i, z_v, z_+, \text{ usw.}$	= Valenz des i-Ions, v-Ions, Kations usw.
$f_{ij}(r_1, r_{21}), f_{ij}^0(r)$	= Verteilungsfunktionen, Definition siehe Gl. (2) bzw. Gl. (3)
$\epsilon$	= relative Dielektrizitätskonstante
$\eta$	= Viskosität [Poise]
$\psi_i(r_1, r_{21}), \psi'_i(r_1, r_{21}), \psi_i^0(r)$	= elektrostatische Potentiale
$\rho, \rho_i$	= Ladungsdichte
$e_0$	= Elementarladung = $4,80223 \cdot 10^{-10}$ el. st. Einh.
$k$	= Boltzmannkonstante = $1,38026 \cdot 10^{-16}$ erg·Grad $^{-1}$ Molek $^{-1}$
$Nv$	= Besetzungszahl der Wicke-Eigen- und Falkenhagen-Kelbg-Theorie
$\mu, \mu_i, \mu_0$	= chemische Potentiale
$f_i, \gamma_i, Y_i$	= Aktivitätskoeffizienten
$f_{\pm}, \gamma_{\pm}, Y_{\pm}$	= mittlere Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten
$x$	= Molenbruch
$m$	= Molalität [mol/1000 g Lösungsmittel]
$c$	= Molarität [mol/l]
$\tau$	= Definition vgl. Gl. (10)
$\alpha$	= Parameter der Debye-Hückel-Theorie, Definition Gl. (11)
$b$	= Parameter der Bjerrum-Theorie, Definition Gl. (10)
$a, a_i, a_j, a_K \text{ usw.}$	= Ionenradien (Abstandsparameter)
$\Lambda_I$	= Relaxationsterm
$\Lambda_{II}$	= elektrophoretischer Term
$S, E', J_1, J_2, L, A, F$	= Koeffizienten der Fuoss-Onsager-Theorie
$\delta$	= Faraday-Konstante = $96493$ abs. Coul/val.
$C$	= Lichtgeschwindigkeit = $2,997902 \cdot 10^{10}$ cm sec $^{-1}$
$v_{ij}(r_1, r_{21})$	= Geschwindigkeit der j-Ionen im Abstand $r_{21}$ von einem i-Ion in $P(r_1)$
$\alpha$	= Dissoziationsgrad
$(1 - \alpha)$	= Assoziationsgrad
$w_{ij}$	= Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines j-Ions im Abstand zwischen $r$ und $r + \Delta r$ von einem i-Ion
$l_0, l_{0i}, l_{0+}$	= Ionenbeweglichkeiten [ $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{val}^{-1}$ ]
$\varrho$	= Matrix der $A_{ik}$ , vgl. Abb. 7
$X$	= Vektor ( $X_1, X_2, X_3$ ), vgl. Abb. 7
$B$	= Vektor ( $B_1, B_2, B_3$ ), vgl. Abb. 7
$N$	= in Abb. 7 Anzahl der Wertepaare ( $c_i, \Lambda_i$ ), sonst Loschmidttsche Zahl = $6,0238 \cdot 10^{23}$ Moleküle/mol $^{-1}$

mit einer Genauigkeit von 0,01 % macht die Messung der einzelnen  $\Lambda$ -Werte und der zugehörigen Konzentrationen in verdünnten Lösungen ( $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  mol/l) mit gleicher Genauigkeit notwendig. Mit dieser Meßgenauigkeit sind Assoziationskonstanten  $K_A \geq 10$  erfaßbar; wesentlich kleineren Assoziationskonstanten kommt wegen der Genauigkeitsgrenze, die für  $K_A$  resultiert, keine Realität mehr zu.

Die Meßgenauigkeit von 0,01 % für den Einzelwert ist auch in nichtwässrigen Lösungsmitteln zu erreichen. Dazu sollten vor allem so saubere Lösungsmittel verwendet werden, daß keine Korrektur der Elektrolytleitfähigkeit um die am reinen Lösungsmittel gemessene Leitfähigkeit nötig ist. Dies ist oft nur möglich, wenn alle Vorarbeiten (chemische Reinigung, Destillation) am Lösungsmittel und am Elektrolyten sowie die Messungen selbst unter sorgfältig gereinigtem Schutzgas ausgeführt werden.

Die Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit kann nach drei Methoden bestimmt werden:

1. Ansetzen jeder einzelnen Lösung außerhalb der Meßanordnung und Einschleusen in diese,
2. schrittweises Verdünnen einer konzentrierten Elektrolytlösung in der Meßanordnung (Abb. 1),



A673.1

Abb. 1. Umlaufapparatur zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Elektrolytleitfähigkeit unter Schutzgas nach der Methode der schrittweisen Verdünnung [71].

a Elektrolytvorrat, b Umläufigpumpe, c Thermistor, e,e' großflächige, zylinderförmige Elektroden der Meßstrecke, d Bürette (durch das Ventil  $f_1$  wird bei geschlossenem  $f_2$  eine bekannte Menge der Elektrolytlösung ausgeschleust und aus dem Lösungsmittelvorrat  $g$  durch das Ventil  $f_3$  durch reines Lösungsmittel ersetzt), h konzentrierte Stammlösung, i Schutzgaseingang. Alle Leitungswege sind thermostatisiert oder isoliert.

3. schrittweises Konzentrieren, ausgehend vom reinen Lösungsmittel, durch Zugabe des reinen Elektrolyten oder einer konzentrierten Stammlösung in die Meßanordnung (Abb. 2).

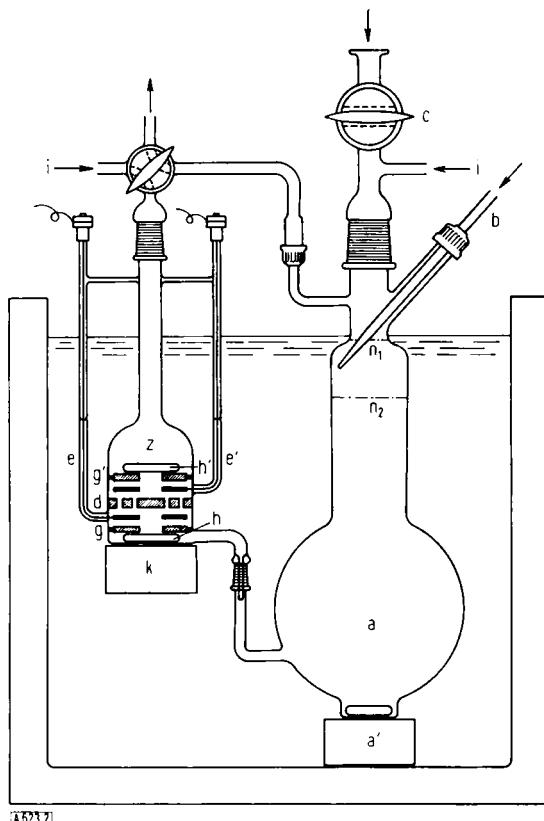


Abb. 2. Meßanordnung zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Elektrolytleitfähigkeit unter Schutzgas nach der Methode der schrittweisen Konzentrationserhöhung [4].

a Elektrolytvorrat und Mischgefäß mit Rührer, a' Rührmotor, z Meßzelle mit großflächigen ringförmigen Elektroden e,e' gegenüber engen Leitungswegen (Kapillarenkranz d), g,g' Glasringe zum Schutz der Elektroden, h,h' Rührer, k Rührmotor. Das Mischgefäß enthält bis zur Höhe  $n_1$  die Lösung, die Meßzelle wird durch Schutzgasüberdruck gefüllt (neues Niveau  $n_2$  in a) und geleert. Entweder wird eine Stammlösung aus einer Wägebürette (Spitze der Bürette eingezzeichnet) in b zugegeben, oder der Elektrolyt wird über die Schleuse c eingebracht. i Schutzgaseingang.

Das Verfahren der schrittweisen Konzentrationserhöhung (Abb. 2) hat nach unseren Erfahrungen gegenüber der Verdünnungsmethode Vorteile. Die Leitfähigkeit des Lösungsmittels wird an der Probe gemessen, aus der alle Lösungen hergestellt werden, die Lösungsmittelmenge ist bei beliebig vielen Konzentrationsschritten gering und die Fehlergrenze, die bei der Konzentrationsangabe der verdünntesten Lösung zu setzen ist, lässt sich leichter einhalten als in einem Verdünnungsverfahren, dessen Fehler von der konzentrierten bis zur verdünntesten Lösung steigen. (Weitere Meßanordnungen dieser Art s. [5, 6].)

Die Fehlergrenze von 0,01 % bedingt eine Temperaturkonstanz von etwa 0,001 °C in der Meßzelle. Die Widerstandsmessung erfolgt in einer Brückenanordnung (Diskussion des Zusammenspiels von Meßzelle, Meßbrücke und Anzeige bei Präzisionsmessungen vgl. [3, 7, 8], Phasensprungmethode vgl. [6, 9]). Für den elektrolytischen Leiter gilt das Ohmsche Gesetz.

[3] Vgl. z.B. R. A. Robinson u. R. H. Stokes: Electrolyte Solutions. 2. Aufl. Butterworths, London 1959.

[4] J. Barthel, M. Knerr, G. Schwitzgebel u. R. Wachter, unveröffentlicht.

[5] J. L. Hawes u. R. L. Kay, J. physic. Chem. 69, 2420 (1959).

[6] J. Barthel u. G. Schwitzgebel, Z. physik. Chem. N.F. 54, 173 (1967).

[7] H. Gerischer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 9 (1954).

[8] K. Cruse, Z. Chem. 5, 1 (1965).

Die für jede Meßzelle charakteristische Zellenkonstante  $A[\text{cm}^{-1}] = 1/q$  ist der Quotient aus Länge (l) und Querschnitt (q) des elektrolytischen Leiters. Sie wird in der Regel aus der Widerstandsmessung ( $R$ ) an einem Elektrolyten bekannter spezifischer Leitfähigkeit  $\sigma_c = \Lambda_c \cdot c \cdot n_e \cdot 10^{-3}$  gemäß  $A = R \cdot \sigma_c$  gewonnen und dient dann zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma_c$  oder der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_c$  von beliebigen Elektrolytlösungen aus Widerstandsmessungen. In unvollständig gereinigten Lösungsmitteln muß der an der Lösung gemessene Widerstand  $R_{\text{gem}}$  um den am eingesetzten Lösungsmittel gemessenen Widerstand  $R_L$  korrigiert werden,  $1/R = 1/R_{\text{gem}} - 1/R_L$ . Diese Korrektur sieht nur Additivität der Leitwerte vor und ist daher oft problematisch (vgl. 7.4.).

Da die Leitfähigkeitsmessungen an Elektrolytlösungen sich im allgemeinen auf KCl-Standardlösungen beziehen, muß für diese eine mit der angestrebten Genauigkeit in  $\Lambda_c$  verträgliche Fehlergrenze bezüglich der Zellenkonstante gesichert sein. Wenn die üblichen Standardlösungen<sup>[1]</sup> (1 N, 0,1 N, 0,01 N KCl) wegen zu hoher Elektrolytkonzentration nicht eingesetzt werden können, greift man vorteilhaft auf wässrige KCl-Lösungen  $c < 0,01 \text{ mol/l}$  zurück, die mit einer Genauigkeit von 0,01 % die Gleichung

$$\Lambda_c = 149,93 - 94,65c^{1/2} + 58,74c \log c + 198,46c \quad (1)$$

erfüllen<sup>[10]</sup>. Die Zellenkonstante soll im Meßbereich konzentrationsunabhängig sein.

### 3. Verteilungsfunktionen

Ausgangspunkt der Elektrolytheorie sind die Ionenverteilungsfunktionen. In Lösung liefern Elektrolyte Ionen der Art 1, 2, ..., i, j, ..., m in einer Zahl  $n_1, n_2, \dots, n_i, n_j, \dots, n_m$  Ionen/ml. Für die Verteilung der Ionen in der Lösung sind die zwischen allen Teilchen, Ionen und Lösungsmittelmolekülen wirkenden Kräfte verantwortlich. Zu diesen kommen bei der Beschreibung von Transporteigenschaften äußere Kräfte. Die Ionenverteilung wird durch Verteilungsfunktionen<sup>[11]</sup>

$$f_{ij}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) = n_j(\vec{r}_1)n_{ij}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) = n_j(\vec{r}_2)n_{ji}(\vec{r}_2, \vec{r}_{12}) = f_{ji}(\vec{r}_2, \vec{r}_{12}) \quad (2)$$

(vgl. auch [2, 17, 18]) beschrieben. Hier bedeutet  $n_{ij}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21})$  die Dichte an j-Ionen [Ionen/ml] im Abstand  $\vec{r}_{21}$  von einem i-Ion in  $P_i(\vec{r}_1)$  (vgl. Legende zu Abb. 3).

Eine kleine Gruppe echter Elektrolyte liegt, wie z.B. die Eigenschaften von KCl in wässriger Lösung niedriger Konzentration bestätigen, in Lösung praktisch nur als freie Kationen und Anionen vor und kann damit direkt zur experimentellen Prüfung der Eigenschaften eines theoretisch geforderten vollständig dissozierten Elektrolyten dienen.

[9] W. Walisch u. J. Barthel, Z. physik. Chem. N.F. 34, 38 (1962).

[10] J. E. Lind, J. J. Zwolenik u. R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 81, 1557 (1959).

[11] L. Onsager, Physik. Z. 28, 277 (1927).

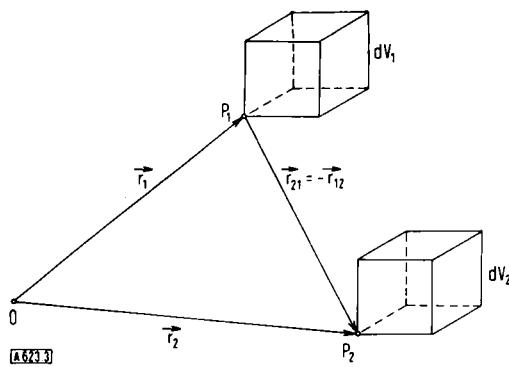


Abb. 3. Zur Ableitung der Verteilungsfunktion Gl. (2).

Zur Erfassung der Ionenverteilung möge ein Beobachter von einem Punkt 0 aus die Bevölkerung an  $i$ -Ionen in einem Elementarvolumen  $dV_1$  und die an  $j$ -Ionen in einem Elementarvolumen  $dV_2$  über ein Zeitintervall  $\Delta t$  registrieren. Die beiden Volumina mit ihren für Lösungsmittel und für Ionen permeablen Wänden liegen in Bezug auf den Beobachter unverrückbar fest an den Orten  $P_1(r_1)$  und  $P_2(r_2)$  in der Lösung. Der Beobachter vermerkt eine Zeit  $\Delta t_{ij}$  für den Aufenthalt eines  $i$ -Ions in  $dV_1$ . Diese ist proportional der Teilchendichte  $n_i$ , der Größe des beobachteten Volumens  $dV_1$  und der Beobachtungszeit  $\Delta t$ , d.h.,  $\Delta t_{ij} = \alpha n_i dV_1 \Delta t$  ( $\alpha$  ist Proportionalitätsfaktor). Desgleichen registriert er eine Zeit  $\Delta t_{ji} = \alpha n_j dV_2 \Delta t$ , in der ein  $j$ -Ion in  $dV_2$  anzutreffen ist. Weiterhin bestimmt er eine Zeit  $\Delta t_{ijj} = \alpha n_j dV_2 \Delta t_{ij}$  für die Anwesenheit eines  $j$ -Ions in  $dV_2$  unter der Voraussetzung, daß sich gleichzeitig ein  $i$ -Ion in  $dV_1$  befindet, sowie schließlich eine Zeit  $\Delta t_{jii} = \alpha n_j dV_1 \Delta t_{ij}$ . Wegen  $\Delta t_{ijj} = \Delta t_{jii}$  folgt Gleichung (2) (vgl. auch [2]).

Beim Fehlen äußerer Kräfte nehmen die Ionen eine kugelsymmetrische Gleichgewichtsverteilung ein, in der  $n_i$  unabhängig vom Ort  $P_1$  und  $r_{12} = r$  wird, die durch die Funktion

$$f_{ij}^0(r) = n_i n_{ij}^0(r) = n_j n_{ji}^0(r) = f_{ji}^0(r) \quad (3)$$

beschrieben wird.

Die Ionen üben aufeinander weitreichende Coulombische Kräfte aus, welche die wechselseitigen Induktions- und Dispersionskräfte zwischen allen Teilchen der Lösung übersteigen. Eine Theorie, die allen zwischenmolekularen Kräften Rechnung trägt, existiert noch nicht.

Das klassische Modell einer Elektrolytlösung stellt die Ionen (Valenzen  $z_1, \dots, z_m$ ) als Ladungen im homogenen und isotropen Lösungsmittel (Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ , Viskosität  $\eta$ ) dar. Ist  $\psi_i^0(r)$  das elektrische Potential beim Fehlen äußerer Kräfte im Abstand  $r$  von einem Ion  $i$ , so erhält man unter Annahme ausschließlich Coulombscher Kräfte zwischen den Ionen die ortsabhängige Konzentration an  $j$ -Ionen in der Umgebung des  $i$ -Ions als Ergebnis einer Boltzmann-Verteilung und

$$f_{ij}^0 = n_i n_j \exp \left[ -\frac{e_0 z_j \psi_i^0(r)}{kT} \right] = n_i n_j \sum_{v=0}^{\infty} \frac{1}{v!} \left[ -\frac{e_0 z_j \psi_i^0(r)}{kT} \right]^v \quad (4)$$

Die Debye-Hückel-Theorie<sup>[12]</sup> begnügt sich mit dem Abbruch der Reihenentwicklung nach dem linearen Glied

$$f_{ij}^0 = n_i n_j \left[ 1 - \frac{e_0 z_j \psi_i^0(r)}{kT} \right] \quad (5)$$

[12] P. Debye u. E. Hückel, Physik. Z. 24, 185 (1923).

Für symmetrische Elektrolyte führt die erweiterte Verteilungsfunktion

$$f_{ij}^0 = n_i n_j \left[ 1 - \frac{e_0 z_j \psi_i^0(r)}{kT} + \frac{1}{2} \left( \frac{e_0 z_j \psi_i^0(r)}{kT} \right)^2 \right] \quad (6)$$

zur gleichen Poisson-Gleichung (8) wie der Ansatz (5), da die Ladungsdichte

$$\rho_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^m f_{ij}^0 e_0 z_j$$

für solche Elektrolyte keine Potenzen mit geradzahligen Exponenten enthält.

Die Berücksichtigung höherer Potenzen in der Entwicklung (4) erfolgte bei Beschränkung auf einen binären Elektrolyten in Lösung in den Arbeiten von Gronwall, Sandved und La Mer<sup>[13]</sup> für den symmetrischen Elektrolyten bis  $v = 5$  und von La Mer, Gronwall und Greiff<sup>[14]</sup> für den unsymmetrischen Elektrolyten bis  $v = 3$ .

Abweichend von der Boltzmann-Verteilung sollte nach Wicke und Eigen<sup>[15]</sup> der Raumbedarf der Ionen die in einem Volumen von  $1 \text{ cm}^3$  für die  $v$ -Ionen zur Verfügung stehenden Plätze auf eine Zahl  $N_v$  beschränken.

$$f_{ij}^0 = n_i n_j \frac{\exp \left[ -\frac{e_0 z_j \psi_i^0(r)}{kT} \right]}{1 + \sum_{v=1}^m \frac{n_v}{N_v} \left[ \exp \left( -\frac{e_0 z_v \psi_i^0(r)}{kT} \right) - 1 \right]} \quad (7)$$

Falkenhagen und Kelbg<sup>[16]</sup> geben hierfür eine Verteilungsfunktion an, die für  $m = 2$  und gleiche Besetzungszahlen für Kation und Anion in die vorher von Eigen und Wicke angegebene Form und mit unendlich großen Besetzungszahlen in die Gleichung (4) übergeht.

Jedes der elektrostatischen Potentiale  $\psi_i^0(r)$  der Gleichungen (4) bis (7) genügt einer Poissongleichung

$$\Delta \psi_i^0(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \cdot \rho_i = -\frac{4\pi}{\epsilon n_i} \sum_{j=1}^m f_{ij}^0 e_0 z_j \quad (8)$$

und kann aus dieser und den Randbedingungen des Problems bestimmt werden.

Durch eine hypothetische Aufladung der Ionen in der Lösung vom Ladungsbetrag Null bis zu ihrer vollen Ladung können aus  $\psi_i^0(r)$  die Aktivitätskoeffizienten  $f_i$ ,  $\gamma_i$  oder  $y_i$  der Species  $i$  (Lösungsmittelindex  $i = 0$ ) berechnet werden, die vermöge

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^{0(x)} + RT \ln x_i f_i = \mu_i^{0(m)} + RT \ln m_i \gamma_i = \mu_i^{0(c)} + RT \ln y_i c_i \\ \mu_i^{0(x)} &= \lim_{x_0 \rightarrow 1} [\mu_i - RT \ln x_i]; \lim_{x_0 \rightarrow 1} f_i = 1 \end{aligned} \quad (9)$$

[13] T. H. Gronwall, V. K. La Mer u. K. Sandved, Physik. Z. 29, 358 (1928).

[14] V. K. La Mer, T. H. Gronwall u. L. J. Greiff, J. physic. Chem. 35, 2245 (1931).

[15] E. Wicke u. M. Eigen, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 551 (1952); 57, 319 (1953); Z. Naturforsch. 8a, 161 (1953); M. Eigen u. E. Wicke, J. physic. Chem. 58, 702 (1954).

[16] H. Falkenhagen u. G. Kelbg, Ann. Physik (6) 11, 60 (1952); 14, 393 (1954).

im Gültigkeitsbereich der jeweiligen Verteilungsfunktion die thermodynamischen Eigenschaften der Elektrolytlösung erklären (vgl. z. B. [1, 17, 18]).

Der in der Leitfähigkeitsgleichung assoziierender echter und potentieller Elektrolyte auftretende mittlere Aktivitätskoeffizient  $y_{\pm}$  wird im Zusammenhang mit dieser Gleichung diskutiert. Der meist auftretende Aktivitätskoeffizient eines binären Elektrolyten in verdünnter Lösung folgt aus der Verteilung (5) für punktförmige Ionen als

$$-\ln y_{\pm} = \tau = \frac{1}{2} ba \times, \quad b = \frac{z_+ z_- e_0^2}{a \epsilon kT}, \quad (10)$$

$$\times^2 = \frac{4\pi e_0^2 Nc}{1000 \epsilon kT} (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) \quad (11)$$

Hier werden nur die Grundlagen dargestellt, die im Rahmen der klassischen Elektrolyttheorie zu Leitfähigkeitsgleichungen führen. Für die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften von Elektrolytlösungen mit statistisch-mechanischen Methoden sei auf neuere zusammenfassende Darstellungen [20, 21] hingewiesen.

#### 4. Die Leitfähigkeit vollständig dissoziierter Elektrolyte

Mit Ausnahme eines Grenzgesetzes sind Leitfähigkeitsgleichungen nur für Lösungen, die einen einzelnen binären Elektrolyten enthalten, hergeleitet worden. In diesen Gleichungen wird die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  [ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ], häufiger die molare Leitfähigkeit  $\Lambda = 1000 \sigma/c$  [ $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ] oder die Äquivalentfähigkeit  $\Lambda_c = \Lambda/n_e$  [ $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{val}^{-1}$ ] als Funktion der Elektrolytkonzentration  $c$  ausgedrückt

$$\Lambda_c = f [c; \Lambda_0, a, \epsilon, \eta, T]$$

Diese Funktion enthält neben  $c$  den Grenzwert ( $c \rightarrow 0$ ) der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_0$ , einen als Ionenradius verstandenen Parameter  $a$  sowie Viskosität  $\eta$ , Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  und Temperatur  $T$  der Lösung. Der Einfluß der Frequenz des angelegten Feldes und seiner Feldstärke sind in dieser Gleichung nicht erfaßt. Die Abhängigkeit von  $c$  wird häufig als Abhängigkeit vom Parameter  $\times$  der Debye-Hückel-Theorie geschrieben.

Eine Gleichung  $\Lambda = \Lambda_0$ , wie sie dem Ostwaldschen Gesetz für potentielle Elektrolyte zugrunde liegt, ist experimentell nicht zu bestätigen. Ein Relaxationsterm  $\Lambda_I$  als Folge der durch das äußere Feld bewirkten unsymmetrischen Ladungsverteilung um ein wanderndes Ion und ein elektrophoretischer Term  $\Lambda_{II}$ ,

[17] H. Falkenhagen: Elektrolyte. 2. Aufl., S. Hirzel Verlag, Leipzig 1953.

[18] H. S. Harned u. B. B. Owen: The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. 3. Aufl. Reinhold Publ. Corp., New York 1958.

[19] B. E. Conway u. R. G. Barradas: Chemical Physics of Ionic Solutions. Wiley, New York 1966.

[20] J. C. Poirier in [19], S. 9.

[21] G. Kelbg in [19], S. 29.

der aus der Wanderung dieses Ions relativ zu dem von der Ionenwolke im Gegenstrom bewegten Lösungsmittel herrührt, enthalten die wesentlichen hemmenden Effekte.

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - \Lambda_I (c; \Lambda_0, a, \epsilon, T) - \Lambda_{II} (c; a, \epsilon, \eta, T) \quad (12)$$

In der Form

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - Sc^{1/2} + E'c \ln c + J_1 c - J_2 c^{3/2}, \quad (13)$$

die erstmals in der Fuoss-Onsagerschen Theorie [23, 24] begründet worden ist, enthalten alle Koeffizienten  $S$ ,  $E'$ ,  $J_1$  und  $J_2$  Anteile aus den beiden Effekten.

Die durch das äußere Feld gestörte Ionenverteilung wird durch die unsymmetrische Verteilungsfunktion

$$f_{ij}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) = f_{ij}^0(r) + f'_{ij}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) \quad (14)$$

beschrieben, der bei rein Coulombscher Wechselwirkung zwischen den Ionen vermöge (8) und

$$\Delta \psi'_i = - \frac{4\pi}{\epsilon n_i} \sum_{j=1}^m f'_{ij} e_0 z_j \quad (15)$$

ein Potential

$$\psi_i = \psi_i^0(r) + \psi'_i(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) \quad (16)$$

zugeordnet ist. Über die Kontinuitätsgleichung für den stationären Fall

$$\operatorname{div}_2(f_{ij}\vec{v}_{ij}) + \operatorname{div}_1(f_{ji}\vec{v}_{ji}) = 0 \quad (17)$$

worin die Geschwindigkeiten  $\vec{v}_{ij}(r_1, r_{21})$  und  $\vec{v}_{ji}(r_2, r_{12})$  ( $v_{ij}$  Geschwindigkeit eines  $j$ -Ions aus der Umgebung des  $i$ -Ions) in bekannter Weise (vgl. z.B. [18]) mit den für die unsymmetrische Verteilung verantwortlichen Kräften und über diese mit dem Potential  $\psi'_i(r_1, r_{21})$  verknüpft sind, lassen sich unter Einbeziehen der Navier-Stokes-Gleichung für die Bewegung der kugelförmigen Ionen die Anteile [25, 27]  $\Lambda_I$  und  $\Lambda_{II}$  oder die Koeffizienten [23, 2, 33]  $S$ ,  $E'$ ,  $J_1$  und  $J_2$  berechnen.

Die Aussagemöglichkeit einer Leitfähigkeitsgleichung hängt damit ab

1. von der Form der ihr zugrunde liegenden Ionenverteilung  $f_{ij}^0$ ,
2. von der Form der Randbedingungen des Problems,
3. von den in der Berechnung von  $\psi'_i$  ausgeführten Näherungen,
4. von der Natur der zusätzlich einbezogenen auf die Ionenbeweglichkeit wirksamen Effekte.

[22] L. Onsager, Physik. Z. 27, 388 (1926).

[23] R. M. Fuoss u. L. Onsager, J. physic. Chem. 61, 668 (1957).

[24] R. M. Fuoss u. L. Onsager, Proc. nat. Acad. Sci. USA 41, 274, 1010 (1955).

[25] H. Falkenhagen u. G. Kelbg in J. O'M. Bockris: Modern Aspect of Electrochemistry. No. 2, Butterworths, London 1959, S. 1.

[26] P. Debye u. H. Falkenhagen, Physik. Z. 29, 401 (1928).

[27] H. Falkenhagen u. G. Kelbg in [28], S. 109.

Tabelle 1. Koeffizienten [\*] der Leitfähigkeitsgleichung

$$\Lambda = \Lambda_0 - S \cdot c^{\frac{1}{2}} + E' \cdot c \cdot \ln c + J_1 \cdot c - J_2 \cdot c^{\frac{3}{2}}$$

für 1,1-Elektrolyte (Gl. (13)). Bedeutung der Symbole  $b$  und  $x$  siehe Gl. (10) und (11).

Gleichung von Fuoss und Onsager: Koeffizienten  $S_1, S_2, E', J_1$  nach [2],  $J_2$  nach [33].

Gleichung von Pitts: Koeffizienten nach [38].

	<i>Onsager</i>	<i>Fuoss-Onsager</i>	<i>Pitts</i>	<i>Falkenhagen-Kremp</i>
$S$		$S = S_1 \Lambda_0 + S_2; \quad S_1 = \frac{e_0^2 x}{3 \varepsilon k T (2 + \sqrt{2}) c^{1/2}}; \quad S_2 = \frac{6 e_0 \cdot 10^8}{3 \pi \eta C c} \approx \frac{e_0^2 N x \cdot 10^{-11}}{27 \pi \eta c^{1/2}}$		
$E'$	0	$E' = E'_1 \Lambda_0 - E'_2; \quad E'_1 = \frac{(xab)^2}{24c}; \quad E'_2 = S_2 \cdot \frac{xab}{16c^{1/2}}$	$E' = E'_1 \Lambda_0$	
$J_1$	0		$J_1 = \sigma_1 \Lambda_0 + \sigma_2$	
		$\sigma_1 = \frac{(xab)^2}{12c} \left[ -\frac{1}{b^3} + \frac{2}{b^2} + \frac{2}{b} + 0,9074 + \ln \frac{xa}{c^{1/2}} \right]$ $\sigma_2 = S_2 \left[ S_1 + \frac{11xa}{12c^{1/2}} - \frac{xab}{8c^{1/2}} (1,0170 + \ln \frac{xa}{c^{1/2}}) \right]$	$\sigma_1 = \frac{(xab)^2}{12c} \left[ \frac{2}{b} + 1,7718 + \ln \frac{xa}{c^{1/2}} \right]$ $\sigma_2 = S_2 \cdot \frac{xa}{c^{1/2}} \left[ 1 + \frac{b}{8} (0,01387 - \ln \frac{xa}{c^{1/2}}) \right]$	$\sigma_1 = \frac{(xab)^2}{12c} \left[ -\frac{1}{b^3} + \frac{1}{b^2} + \frac{9}{4b} + 0,96 + \ln \frac{xa}{c^{1/2}} \right]$ $\sigma_2 = S_2 \cdot \frac{xa}{c^{1/2}}$
$J_2$	0		$J_2 = \sigma_3 \Lambda_0 + \sigma_4$	0
		$\sigma_3 = \frac{\sqrt{2}}{24} \frac{(xab)^3}{c^{3/2}} \left[ \frac{1}{b^3} + \frac{2}{b^2} - \frac{1,0776}{b} \right]$ $\sigma_4 = S_2 \frac{(xa)^2}{c}$	$\sigma_3 = \frac{(xab)^3}{6c^{3/2}} \left[ \frac{1,2929}{b^2} + \frac{1,5732}{b} \right]$ $\sigma_4 = S_2 \frac{(xa)^2}{c} (1 + 0,07828 \cdot b)$	

[\*] In die Bestimmungsgleichungen der Koeffizienten dieser Tabelle sind übereinstimmend mit den Arbeiten von Fuoss und Onsager der Wert der Faradaykonstante  $\tilde{F}$  in absoluten Coulomb/mol und der der Elementarladung  $e_0$  in elektrostatischen Einheiten einzusetzen. Die Gleichungen können durch Berücksichtigung des Ladungsbetrages in den Koeffizienten auch auf symmetrische Elektrolyte mit Ionen höherer Wertigkeit angewendet werden.

Die Grenzgleichung (Onsager<sup>[11, 22]</sup>, Debye und Falkenhagen<sup>[26]</sup>) mit

$$\Lambda_I = \frac{|z_+ z_-| e_0^2}{3 \varepsilon k T} \frac{q}{1 + \sqrt{q}} \Lambda_0 \quad (18)$$

$$\Lambda_{II} = (z_+ + z_-) \frac{6 e_0 \cdot 10^8}{6 \pi \eta C} x \quad (19)$$

$$q = \frac{|z_+ z_-|}{|z_+| + |z_-|} \frac{l_{0+} + l_{0-}}{|z_+| l_{0-} + |z_-| l_{0+}} \quad (20)$$

ist die einfachste mit der Verteilung (5) erhaltene Lösung des Leitfähigkeitsproblems für punktförmige Ionen (Ionenradius  $a = 0$ ).

Unter Berücksichtigung von (11) folgt unmittelbar eine Form

$$\Lambda = \Lambda_0 - S(\Lambda) c^{1/2} \quad (21)$$

deren Koeffizient  $S(\Lambda)$  für 1,1-Elektrolyte wegen  $q = 1/2$  den in Tabelle 1 angegebenen Wert  $S$  hat.

Onsager und Fuoss<sup>[29]</sup> bestimmten mit  $a \neq 0$  einen elektrophoretischen Term  $\Lambda_{II}$ , der für symmetrische Elektrolyte gegenüber Gleichung (19) den Faktor  $(1 + xa)^{-1}$  enthält. Kaneko<sup>[30]</sup> gibt mit  $a \neq 0$  einen Relaxationsterm  $\Lambda_I$  an, der gegenüber (18) ebenfalls den Faktor  $(1 + xa)^{-1}$  aufweist,

[28] B. Pesce: Electrolytes. Pergamon Press, Oxford 1962.

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

[30] S. Kaneko, J. chem. Soc. Japan 56, 793, 1320 (1935).

wenn die im Kanekoschen Ausdruck auftretende Exponentialfunktion  $\exp[(1 - \sqrt{q})xa]$  linear genähert wird. Dieses Ergebnis erklärt eine Gleichung von Robinson und Stokes<sup>[3, 31]</sup>.

$$\Lambda = \Lambda_0 - S(\Lambda) (1 + xa)^{-1} c^{1/2} \quad (22)$$

Der Anwendungsbereich des Grenzgesetzes ist für nichtwäßrige Lösungen oft auf so geringe Ionenkonzentrationen beschränkt, daß er bei hoher Meßgenauigkeit nicht erreicht wird. Gleichung (22) erlaubt die Wiedergabe der Meßdaten über einen weiteren Bereich.

Leitfähigkeitsgleichungen der vollständigen Form (13) oder solche adäquaten Inhalts in der Form (12) sind nach Revision der Näherungen für den Relaxationsterm und den elektrophoretischen Term unter Berücksichtigung erweiterter Verteilungsfunktionen und der Formulierung problemgerechter Randbedingungen erhalten worden [\*].

Die erste Gleichung (13) von Fuoss und Onsager<sup>[23]</sup> baut auf der Verteilung (6) auf; die Randbedingungen sind als

$$\left( \frac{\delta \psi_i'}{\delta r} \right)_\infty = 0; \quad \psi_i'(a - 0) = \psi_i'(a + 0); \quad \left( \frac{\delta \psi_i'}{\delta r} \right)_{a=0} = \left( \frac{\delta \psi_i'}{\delta r} \right)_{a=0}; \quad (23a)$$

$$[\vec{f}_{ij} v_{ij} - \vec{f}_{ji} v_{ji}]_{r=a} = 0 \quad (23b)$$

angesetzt. Die Bedingungen (23a) beschreiben das Verhalten des Störpotentials an den Feldgrenzen, (23b) sagt aus, daß

[31] R. A. Robinson u. R. H. Stokes, J. Amer. chem. Soc. 76, 1991 (1954).

[\*] Die Gleichungen dieses Abschnitts sind in der für 1,1-Elektrolyte gültigen Form geschrieben.

sich die Ionen als starre Kugeln bei Begegnung nur noch mit tangentialer Geschwindigkeitskomponente bewegen. Die Terme  $S$ ,  $E'$ ,  $J_1$  und  $J_2$  enthalten zunächst Anteile aus einer Näherung, die zur Auswertung des Relaxationsterms das Geschwindigkeitsfeld vollständig erfaßt – im Grenzgesetz ist nur die Komponente in Feldrichtung berücksichtigt – sowie die Beiträge des elektrophoretischen Effektes. Sodann berücksichtigt diese Gleichung [21], ohne damit alle wirksamen, in der Konzentrationsabhängigkeit linearen Glieder zu erfassen [23, 25], einen leitfähigkeitserhöhenden kinetischen Effekt, der aus der Anhäufung von Ionen hinter dem wandernen Ion resultiert. Einem Viskositätsanteil, der die Viskositätsänderung der Lösung durch Einbringen des Elektrolyten berücksichtigt, kann durch die Einstein-Relation [32] Rechnung getragen werden. In Gleichung (13) erscheint dann entweder an Stelle von  $\Lambda$  die Größe  $\Lambda_\eta = \Lambda(1 + Fc)$  mit  $F = 6,308 \cdot 10^{21} R^3$  ( $R$  = hydrodynamischer Radius des Ions) oder Gleichung (13) erhält die Form [48]

$$\Lambda = \Lambda_0 - Sc^{1/2} + E'c \ln c + J_1 c - Fc\Lambda_0 + O(c^{3/2}) \quad (24)$$

Ein Term  $J_2$  zur Fuoss-Onsager-Theorie ist bei *Fuoss* und *Berns* [33] und in revidierter Form bei *Justice* [33a] zu finden. Er wird jedoch von *Fuoss* et al. nur in seltenen Fällen bei der Auswertung von Meßdaten herangezogen und in der Leitfähigkeitstheorie im Hinblick auf die Unvollständigkeit von  $J_1$  nur mehr im Restglied  $O(c^{3/2})$  von (13) bzw. (24) diskutiert [34]. Eine neue Gleichung von *Fuoss*, *Onsager* und *Skinner* [35], die aus abermaliger Revision [36] der Grundlagen resultiert, wird in Abschnitt 5 besprochen.

Auf der erweiterten Verteilungsfunktion (4) für symmetrische Elektrolyte [13] basiert die Leitfähigkeitsgleichung von *Pitts* [37]. Die Randwerte sind abweichend von der oben gegebenen Form postuliert, zusätzliche Effekte sind nicht einbezogen. Die Gleichung mit einem angegebenen Gültigkeitsbereich bis 0,1 N für 1,1-Elektrolyte in wäßriger Lösung ist als komplexer Ausdruck unter Verwendung tabellierter Funktionen hergeleitet, wurde aber von *Fernández-Prini* und *Prue* [38] in die Form (13) gebracht.

*Falkenhagen*, *Leist* und *Kelbg* [39] geben eine Leitfähigkeitsgleichung auf der Basis von *Eigens* und *Wickes* [15] Verteilungsfunktion unter Berücksichtigung eines a-Parameters in den Randbedingungen an. *Leist* [40] griff das Problem unter Verwendung der von *Falkenhagen* und *Kelbg* verallgemeinerten Verteilung (7) und mit einer Viskositätskorrektur für 1,1-Elektrolyte nochmals auf. *Kelbg* [41] führte bei der Herleitung einer weiteren Leitfähigkeitsgleichung die Randbedingung (23) ein (s. auch [25, 27]). Die Gleichungen werden in der Form (12) erhalten. Die Kelbgsche Gleichung für symmetrische Elektrolyte enthält dann [25]

$$\Lambda_I = \frac{e_0^2}{6 \epsilon kT} \cdot \frac{(2 - \sqrt{2}) \Lambda_0 x}{(1 + xa)(1 + \frac{1}{2} \sqrt{2}xa + \frac{1}{8}x^2a^2)} \quad (25)$$

$$\Lambda_{II} = \frac{e_0^2 N \cdot 10^{-11}}{27 \pi \eta} \cdot \frac{x}{1 + xa}$$

(Vergleich mit der Gleichung von *Fuoss* und *Onsager* s. [25].)

- [32] A. Einstein, Ann. Physik 19, 289 (1906); 34, 591 (1911).
- [33] D. S. Berns u. R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 82, 5585 (1960).
- [33a] J. C. Justice, Thèse 1967, N° d'enregistrement au C.N.R.S. A.O. 1558.
- [34] R. M. Fuoss in [19], S. 463.
- [35] R. M. Fuoss, L. Onsager u. J. F. Skinner, J. physic. Chem. 69, 2581 (1965).
- [36] R. M. Fuoss u. L. Onsager, J. physic. Chem. 66, 1722 (1962); 67, 621, 628 (1963); 68, 1 (1964).
- [37] E. Pitts, Proc. Roy. Soc. (London) 217 A, 43 (1953).
- [38] R. Fernández-Prini u. J. E. Prue, Z. physik. Chem. 228, 373 (1965).
- [39] H. Falkenhagen, M. Leist u. G. Kelbg, Ann. Physik (6) 11, 51 (1952).

Den Erweiterungen des Onsagerschen Grenzgesetzes ist gemeinsam, daß den kurzreichenden Kräften in der Umgebung eines Ions durch den a-Parameter Rechnung getragen ist. Die Forderung einer starren Kugel durch die Randbedingungen entspricht der einfachsten Form eines Abstoßungspotentials [34]. Die Bedeutung der Verteilungsfunktion  $f_i^0$  wird in der neuen Leitfähigkeitsgleichung von *Fuoss*, *Onsager* und *Skinner* deutlich (vgl. Abschnitt 5).

Nur wenige experimentelle Daten sind nach mehreren Gleichungen ausgewertet worden. In diesen Fällen gelingt mit den Gleichungen von *Fuoss-Onsager*, *Pitts*, *Leist* und *Kelbg* in wäßrigen Lösungen,  $c < 0,02 \text{ mol/l}$ , die Wiedergabe der Meßwerte, allerdings mit verschiedenen a-Werten, gleichermaßen gut [25, 42]. Die Viskositätskorrektur der Gleichung von *Leist* läßt eine Beschreibung der experimentellen Daten bis in den Sättigungsbereich der 1,1-Elektrolyte zu [40]. Die weitesten aus meisten Meßergebnissen sind mit der Gleichung von *Fuoss* und *Onsager* ausgewertet worden. Diese wurde auch in nichtwässrigen Lösungen vielfach experimentell bestätigt.

Eine neue Behandlung des Leitfähigkeitsproblems, unabhängig von den Grundlagen der vorangehenden Darstellung, aus der statistisch-mechanischen Theorie irreversibler Prozesse stützt wesentliche Ergebnisse der klassischen Elektrolytentheorie. In den Theorien von *Friedmann* [43], *Falkenhagen* und *Ebeling* [44] sowie *Résibois* et al. [45] wird das Grenzgesetz bestätigt. *Falkenhagen* und *Kremp* [46] geben eine neue Leitfähigkeitsformel der Gestalt (13) an. Die Koeffizienten dieser Gleichung sind in Tabelle 1 aufgenommen; dabei wurde der elektrophoretische Term  $S_2$  in einer von der Originalarbeit abweichenden Form des klassischen Grenzgesetzes geschrieben.

Die Übertragung der Leitfähigkeitsgleichungen auf Lösungen, die mehr als zwei Ionenarten enthalten, ist nicht leicht möglich [17, 29, 47]. Im Grenzgesetz für Elektrolytgemische ist zwar der elektrophoretische Term  $\Lambda_{II}$  für jedes Einzelion von der Art der übrigen unabhängig, der Relaxationsterm  $\Lambda_I$  hingegen hängt in komplexer Weise von Art und Konzentration aller Ionen der Lösung ab.

## 5. Die Leitfähigkeit potentieller und assoziierender Elektrolyte

Die von symmetrischen echten Elektrolyten gebildeten Ionenpaare

$$K^+ + A^- \rightleftharpoons [K^+ A^-]^0 \quad K_A = \frac{[K^+ A^-]^0}{[K^+] [A^-]} \quad (26)$$

verhalten sich hinsichtlich des Ladungstransportes wie die undissozierten Moleküle potentieller Elektrolyte.

- [40] M. Leist, Z. physik. Chem. 205, 16 (1955).
- [41] G. Kelbg, Dissertation, Universität Rostock 1954, zitiert nach [25].
- [42] J. E. Prue: Ionic Equilibria. Pergamon Press, Oxford 1966.
- [43] H. L. Friedmann, Physica 30, 509, 537 (1964); J. chem. Physics 42, 450, 462 (1965); in [22], S. 487.
- [44] H. Falkenhagen u. W. Ebeling, Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin 5, 615 (1963).
- [45] P. Résibois u. N. Hasselle-Schuermanns, J. chem. Physics 43, 1016 (1965); H. T. Davies u. P. Résibois, ibid. 40, 3276 (1964).
- [46] H. Falkenhagen u. D. Kremp, Z. physik. Chem. 230, 85 (1965); Ann. Physik (7) 14, 322 (1964).
- [47] H. L. Friedmann, J. chem. Physics 42, 462 (1965).

$$KA \rightleftharpoons K^+ + A^- \quad K_D = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} \quad (27)$$

Die Assoziationskonstante  $K_A$  des echten Elektrolyten, ebenso wie die Dissoziationskonstante  $K_D$  des potentiellen Elektrolyten, lassen sich als

$$K_A = K_D^{-1} = \frac{(1-\alpha)y_0}{\alpha^2 c y_{\pm}^2} \quad (28)$$

mit dem Dissoziationsgrad  $\alpha$  [(1 -  $\alpha$ ) ist dann der Assoziationsgrad] verbinden.  $y_{\pm}$  ist der mittlere Aktivitätskoeffizient des dissozierten Elektrolyten, derjenige des Assoziats bzw. undissozierten Moleküls  $y_0$  kann im allgemeinen als  $y_0 = 1$  gesetzt werden.

Zur Leitfähigkeit der potentiellen und assoziierten Elektrolyte tragen nur deren freie Ionen bei, die mit der Konzentration  $c' = \alpha c$  in der Lösung vorliegen. Damit ergibt sich die Leitfähigkeitsgleichung dieser Elektrolytklasse als

$$\Lambda = \alpha [\Lambda_0 - \Lambda_I(c') - \Lambda_{II}(c')] \quad (29)$$

bzw.

$$\Lambda = \alpha [\Lambda_0 - S(c'^{1/2} + E'c' \ln c' + J_1 c' - J_2 c'^{3/2})] \quad (30)$$

fußend auf den Gl. (12) und (13) des vorangehenden Abschnitts. Gl. (30) lässt sich mit dem Massenwirkungsgesetz (28) verbinden und liefert dann die von Fuoss [2, 48-50] angegebene Leitfähigkeitsgleichung assozierender Elektrolyte ( $J_1 = J$ ,  $J_2$  ist vernachlässigt).

$$\Lambda = \Lambda_0 - S(\alpha c)^{1/2} + E' \alpha c \ln(\alpha c) + J \alpha c - K_A y_{\pm}^2 \Lambda \alpha c + O(c'^{3/2}) \quad (31)$$

Der Ansatz für den Aktivitätskoeffizienten  $y_{\pm}$  richtet sich nach dem Konzentrationsbereich. Dabei darf nicht übersehen werden, daß Assoziationskonstante und Aktivitätskoeffizient konkurrieren, d.h. die Assoziationskonstante hängt in gewissem Maße vom vorgegebenen Aktivitätskoeffizienten ab (Tabelle 2).

Tabelle 2. Abhängigkeit der Assoziationskonstanten vom vorgegebenen Aktivitätskoeffizienten [51]. Alkaliäthylate in Äthanol (25 °C),  $10^{-4} < c < 10^{-3}$  mol/l, Wassergehalt des Äthanols etwa 0,001 %.

	$\Lambda_0$	$J^{(1)}$	$K_A^{(1)}$	$K_A^{(2)}$	$K_A^{(3)}$
LiOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	39,99	1853	176	181	197
NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	43,35	1397	49	52	58
KOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46,62	1359	36	38	42
RbOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	47,73	1315	39	43	46
CsOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	49,47	1241	65	68	74

Die Konstanten  $K_A^{(1)}$ ,  $K_A^{(2)}$  und  $K_A^{(3)}$  resultieren aus der Vorgabe von:

$$-\ln y_{\pm}^{(1)} = \tau = 4,202 \cdot 10^6 \cdot (\epsilon T)^{-3/2} (\alpha c)^{1/2} \quad (\text{vgl. (10)}) \quad (32)$$

$$-\ln y_{\pm}^{(2)} = \tau(1 + \chi a)^{-1} \quad (33)$$

$$-\ln y_{\pm}^{(3)} = \tau(1 + \tau)^{-1} \quad (34) \quad [52, 53]$$

[48] R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 81, 2659 (1959).

[49] R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 79, 3301 (1957).

[50] R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 80, 3163 (1958).

[51] J. Barthel, G. Schwitzgebel u. R. Wachter, Z. physik. Chem. N.F. 55, 33 (1967).

Die Gleichungen (30) und (31) sind von jeder Leitfähigkeitsgleichung der Form (13) abzuleiten. Sie wurden für die Gleichung von Pitts von Fernández-Prini und Prue aufgestellt und diskutiert [54]. Eine Gleichung der Form (29) wurde von M. Leist [40] aus ihrer Gleichung für vollständig dissozierte Elektrolyte abgeleitet und mit dem Massenwirkungsgesetz unter Verwendung eines Aktivitätskoeffizienten, der dem Raumbedarf der Ionen Rechnung trägt, verknüpft.

Der Aufwand bei der Anwendung der vollständigen Gleichung (31) kann für stark assoziierte echte Elektrolyte und fast immer für potentielle Elektrolyte vermieden werden, da in diesem Fall eine so geringe Konzentration an freien Ionen in der Lösung vorliegt, daß der Anwendungsbereich des Onsagerschen Grenzgesetzes erreicht wird. Für assozierte echte und potentielle Elektrolyte ist dieses in der Form

$$\Lambda = \alpha [\Lambda_0 - S(\alpha c)^{1/2}] \quad (35)$$

oder

$$\Lambda = \Lambda_0 - S(\alpha c)^{1/2} - K_A y_{\pm}^2 \Lambda \alpha c; \quad -\ln y_{\pm} = \tau \quad (36)$$

gemäß (32) zu schreiben.

Als Richtzahl für die Anwendung dieser Gleichungen kann eine Assoziationskonstante  $K_A = 10^4$  ( $K_D = 10^{-4}$ ) in wäßriger Lösung gelten.

Unter den Erweiterungen des Onsagerschen Grenzgesetzes sei die Gleichung von Marshall und Grunwald [55]

$$\Lambda = \Lambda_0 - \frac{S(\alpha c)^{1/2}}{1 + \tau} - K_A y_{\pm}^2 \Lambda \alpha c; \quad -\ln y_{\pm} = \frac{\tau}{(1 + \tau)^{3/2}} \quad (37)$$

genannt.

Tabelle 3. Vergleich von Leitfähigkeitsdaten aus verschiedenen Leitfähigkeitsgleichungen (Meßdaten nach [51] und [4]).

	Glei-chung	$CsOC_2H_5/C_2H_5OH$	$\Lambda_0$	$K_A$	$CsOC_2H_5/C_2H_5OH$	$\Lambda_0$	$K_A$
Grenzgesetz	(36)	49,47	100		20,54	1238	
Marshall u. Grunwald	(37)	49,51	130		20,53	1275	
Fuoss u. Onsager	(31)	49,47	65		20,39	1090	

### Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz

$$\Lambda = \Lambda_0 - K_A \Lambda \alpha c; \quad \alpha = \Lambda / \Lambda_0$$

ist eine fast immer unzureichende Näherung [55a].

Unter Bedingungen, die eine Anwendung des Grenzgesetzes nicht erlauben, sind die meisten Experimente nach der Fuoss'schen Gleichung ausgewertet worden.

Mit der Gleichung von Leist z. B. wurde nach Vorgabe von  $a = 1,8 \text{ \AA}$  im Konzentrationsbereich  $c < 0,6 \text{ mol/l}$  für AgNO<sub>3</sub> in Äthanol  $K_A$  zu 220 und  $\Lambda_0$  zu 44,8 bestimmt [40]. Parfitt

[52] R. M. Fuoss u. L. Onsager, Proc. nat. Acad. Sci. USA 47, 818 (1961).

[53] J. F. Skinner u. R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 86, 3423 (1964).

[54] R. Fernández-Prini u. J. E. Prue, Trans. Faraday Soc. 62, 1257 (1966).

[55] H. P. Marshall u. E. Grunwald, J. chem. Physics 21, 2143 (1953).

[55a] C. A. Kraus u. W. C. Bray, J. Amer. chem. Soc. 35, 1315 (1913).

und Smith<sup>[56]</sup> geben die nach der Fuoss-Onsagerschen Methode erhaltenen Werte ( $c < 0,02 \text{ mol/l}$ ) mit  $K_A = 210$ ,  $A_0 = 44,88 \text{ \AA}$  und  $a_j = 3,85 \text{ \AA}$  an.

Wenn die Dissoziationskonstante  $K_D$  des potentiellen Elektrolyten und die Assoziationskonstante  $K_A$  des echten Elektrolyten in gleicher Weise über das postulierte Massenwirkungsgesetz in die Leitfähigkeitsgleichungen eingeführt werden, bleibt der wesentliche Unterschied dieser beiden Größen unberücksichtigt. Die Dissoziation potentieller Elektrolyte resultiert aus der Lösung einer unpolaren Bindung. Dagegen ist die Assoziation echter (und mitunter auch potentieller) Elektrolyte eine Folge der Ionenverteilung in einem gegebenen Lösungsmittel. Im Assoziat behalten die Ionen ihre Identität. Die Assoziationskonstante lässt sich aus den die Ionenverteilung bestimmenden Kräften berechnen. Für Ionen mit gegensinnigen Ladungen zeigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines  $j$ -Ions in einem Abstand zwischen  $r$  und  $r + \Delta r$  von einem  $i$ -Ion

$$w_{ij} = 4\pi r^2 \Delta r n_j \exp\left(-\frac{z_i z_j e_0^2}{\epsilon k T r}\right) \quad (38)$$

ein Minimum für

$$r = q = \frac{z_i z_j e_0^2}{2 \epsilon k T} \quad (39)$$

das mit fallender DK des Lösungsmittels zu größeren Abständen  $r$  wandert (Abb. 4). Als assoziiert gelten nach Bjerrum<sup>[57]</sup> Ionen mit Abstand  $r < q$ , so daß für

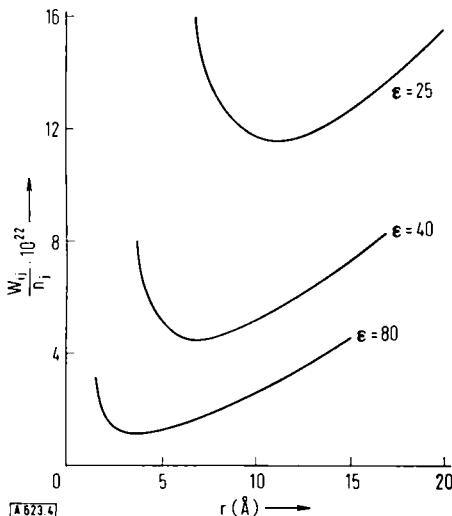


Abb. 4. Anzahl der negativen Ionen in einer Kugelschale ( $\Delta r = 0,1 \text{ \AA}$ ) im Abstand  $r$  von einem positiven Zentralion in Lösungsmitteln verschiedener Dielektrizitätskonstanten.

den Assoziationsgrad ( $1 - \alpha$ ) eines binären Elektrolyten (Definition von b Gl. (10))

$$(1 - \alpha) = \frac{4\pi N c}{1000} \int_a^q r^2 \exp(-ba/r) dr = \frac{4\pi N c a^3 b^3}{1000} Q(b) \quad (40)$$

$$Q(b) = \int_2^b x^{-4} e^{bx} dx$$

[56] G. D. Parfitt u. A. L. Smith, Trans. Faraday Soc. 59, 257 (1963).

[57] N. J. Bjerrum, Kgl. danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 7, Nr. 9 (1926).

folgt. Die Funktion  $Q(b)$  ist tabelliert<sup>[1, 18]</sup>. In verdünnten Lösungen ( $\alpha^2 \approx 1$ ,  $y_{\pm} \approx 1$ ) ergibt sich

$$K_A = \frac{1 - \alpha}{c} = \frac{4\pi N a^3 b^3}{1000} Q(b) \quad (41)$$

Die Bjerrumsche Assoziationstheorie gibt die Änderung von  $K_A$  mit der DK und der Temperatur des Lösungsmittels grundsätzlich richtig wieder<sup>[1, 18, 58, 59]</sup>, wenn nicht spezifische Wechselwirkungen zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen auftreten, bedingt jedoch mitunter Anomalien bezüglich des  $a$ -Parameters. Fernández-Prini und Prue<sup>[54]</sup> berücksichtigen in Gleichung (40) die dielektrische Sättigung im Feld der Ionen durch Einbeziehen einer ortsabhängigen DK im Boltzmannfaktor. Die Übereinstimmung der  $a$ -Parameter mit den kristallographischen Radien der Ionen wird dadurch für die von den Autoren untersuchten Fälle entscheidend verbessert. Weiterhin stellt Prue<sup>[60]</sup> die Frage, ob der Bjerrumsche Abstand  $q$ , für den die potentielle Energie des Ionenpaars  $2 kT$  wird, wirklich die Ionen erfaßt, die für den Ladungstransport ausfallen, und ersetzt aus dieser Überlegung heraus die obere Integralgrenze in Gl. (40) durch einen beliebigen Abstand  $d$ , der aus den experimentellen Daten als weiterer Parameter diskutiert wird.

Fuoss<sup>[61]</sup> deutet die Assoziationskonstante aus der Abzählung der Kontaktspaare (nach Prue<sup>[60]</sup>  $d = 4a/3$ ):

$$K_A = \frac{4\pi N a^3}{3000} e^b \quad (42)$$

Aus thermodynamischen Überlegungen hatten Denison und Ramsay<sup>[62]</sup>  $K_A = e^b$  gefunden, Gilkerson<sup>[63]</sup> vervollständigte diese Beziehung unter Einbeziehen des Entropieanteils aus den Zustandssummen der freien und assoziierten Ionen. In dieser Gleichung ist einer spezifischen Solvatation im Assoziationsprozeß Rechnung getragen.

Mit der molaren freien Energie  $E_s$  der Solvatation (freie Ionen  $\rightarrow$  Ionenpaar) ergibt sich<sup>[61, 63, 64]</sup>

$$K_A = K_0 e^b e^{E_s/RT}, \text{ nach Fuoss mit } K_0 = \frac{4\pi N a^3}{3000} \quad (43)$$

Die Notwendigkeit der ad-hoc-Hypothese für die Existenz einer Massenwirkungskonstante der Ionenpaarbildung ist in einer neuen Leitfähigkeitsgleichung symmetrischer echter Elektrolyte von Fuoss, Onsager und Skinner<sup>[35]</sup> nicht mehr gegeben. Die Beibehaltung des vollständigen Boltzmannfaktors in der Verteilungsfunktion (4) liefert einen Ausdruck  $A(a)$  für die Verminderung der Leitfähigkeit durch Ionenkontaktpaare, der sich mit sinkender DK des Lösungsmittels asymptotisch dem Wert für  $K_A$  nach (42) nähert.

$$\Lambda = \Lambda_0 - Sc^{1/2} + E'c \ln \tau^2 + L(a)c - A(a)\Lambda_0 c e^{-2\tau} \quad (44)$$

$\tau$  ist im Sinne von Gleichung (10) verstanden. Gleichung (44) enthält als Grenzform die Fuoss-Gleichung

[58] R. M. Fuoss, Chem. Rev. 17, 27 (1935).

[59] R. M. Fuoss u. C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 55, 1019 (1933).

[60] J. E. Prue in [19], S. 163.

[61] R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 80, 5059 (1958).

[62] J. T. Denison u. J. B. Ramsay, J. Amer. chem. Soc. 77, 2615 (1955).

[63] W. R. Gilkerson, J. chem. Physics 25, 1199 (1956).

[64] H. R. Sadek u. R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 81, 4507 (1959).

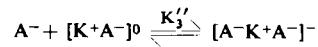
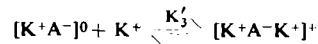
(31)<sup>[48]</sup> von 1959. Sie läßt sich für kleine Konzentrationen wegen  $\tau^2 = 6 E_1' c$  mit  $L + E' \ln 6 E_1' \approx J$  im Bereich niedriger DK in diese überführen. Andererseits ist in verdünnten Lösungen hoher DK  $e^{-2\tau} \approx 1$ , und mit entsprechender Zusammenfassung der linearen Glieder als  $J = L(a) - \Lambda_0 A(a) + E' \ln 6 E_1'$  folgt die Fuoss-Onsagersche Gleichung<sup>[23]</sup> (13) von 1957 für nicht assoziierte Elektrolyte<sup>[34]</sup>. Gleichung (44) als einzige Leitfähigkeitsgleichung echter Elektrolyte ist die Lösung eines alten Problems der Theorie. *Ebeling, Kraeft und Kremp*<sup>[65]</sup> finden im Rahmen der neuen statistischen Behandlung des Problems ebenfalls ohne Postulat des Massenwirkungsgesetzes mit

$$K_A = \frac{4\pi Na^3 eb}{1000 b} \quad (45)$$

eine Form, die mit asymptotischer Entwicklung der Funktion  $Q(b)$  in (41) erhalten wird.

Aus den Leitfähigkeitsdaten der assoziierenden Elektrolyte kann der Abstandsparameter  $a$  auf dreierlei Weise bestimmt werden: einmal aus dem  $J$ - oder  $L$ -Term gemäß Tabelle 1 als  $a_J(a_L)$ , sodann aus  $K_A$  als  $a_K$  und schließlich in Verbindung mit dem Stokeschen Gesetz als  $a_\Lambda$  aus  $\Lambda_0$ . Die Beziehung  $a_K = a_J = a_\Lambda$  ist jedoch im allgemeinen nicht erfüllt<sup>[\*]</sup>. Die beobachteten Abweichungen sind der Ausgangspunkt der Diskussion über die Struktur der unmittelbaren Nachbarschaft der Ionen.

In Lösungsmitteln niedriger DK ( $\varepsilon < 12$ ) kann sich ein weiteres Ion im Feld des Ionenpaardipols 1,1-wertiger Elektrolyte unter Bildung eines Ionentripels ordnen<sup>[66]</sup> (vgl. auch<sup>[1, 18, 67]</sup>).



Unter der Annahme kugelförmiger Ionen mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung ist  $K_3' = K_3'' = K_3$ . Die Ionentripel sind am Ladungstransport beteiligt und haben eine Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_0^{(3)}$ , die allerdings nicht direkt experimentell bestimmt werden kann. Eine vollständige theoretische Behandlung des Leitfähigkeitsproblems unter Einschluß der Ionentripel oder noch höherer Assoziate ist bisher nicht durchgeführt worden. Die Gleichung<sup>[66]</sup>

$$\Lambda = \Lambda_0 K_A^{1/2} c^{-1/2} + \Lambda_0^{(3)} K_3 K_A^{-1/2} c^{1/2}$$

gibt als Funktionstyp die gemessene Konzentrationsabhängigkeit richtig wieder. Sie beschreibt das beobachtete Minimum von  $\Lambda$  und dessen Verlagerung mit der DK des Lösungsmittels. Aus der Lage des Minimums und einer Hypothese<sup>[18]</sup> bezüglich  $\Lambda_0^{(3)}$  – z.B.  $\Lambda_0 : \Lambda_0^{(3)} = 1:3$  – lassen sich  $K_A$  und  $K_3$  bestimmen.

[65] W. Ebeling, W. D. Kraeft u. D. Kremp, J. physic. Chem. 70, 3338 (1966).

[\*] Mit dem von Justice revidierten  $J_2$ -Term wird  $a_{J_1} = a_{J_2}$  gefunden [33a].

[66] R. M. Fuoss u. C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 55, 2387 (1933).

[67] A. Gemant: Ions in Hydrocarbons. Interscience, New York 1962.

## 6. Auswertung der Meßdaten

### 6.1. Graphische Verfahren

Für vollständig dissozierte Elektrolyte werden aus der Darstellung

$$\Lambda = \Lambda_0 - Sc^{1/2} + Ec \log c + J_1 c ; \quad E = 0,4343 E' \quad (46)$$

die Werte  $\Lambda_0$  und  $J_1$  gewonnen. Hierzu errechnet man mit Hilfe von  $S$  und  $E'$  aus Tabelle 1 nach Vorgabe eines Näherungswertes  $\Lambda_0$ , der einer Freihandextrapolation im  $\Lambda \cdot c^{1/2}$ -Diagramm entstammen kann oder gemäß Gl. (51) bestimmt worden ist, eine Funktion

$$\Lambda_1 = \Lambda + Sc^{1/2} - Ec \log c \quad (47)$$

$$S = 0,8204 \cdot 10^6 \Lambda_0 / (\varepsilon T)^{3/2} + 82,501 / \eta (\varepsilon T)^{1/2} \quad (48)$$

$$E = 6,7747 \cdot 10^{12} \Lambda_0 / (\varepsilon T)^3 - 0,9977 \cdot 10^8 / \eta (\varepsilon T)^2 \quad (49)$$

Die Darstellung  $\Lambda_1 = \Lambda_0 + J_1 c$  liefert einen verbesserten Extrapolationswert  $\Lambda_0$ , mit dem das rasch konvergierende Verfahren wiederholt wird<sup>[2]</sup>.  $J_1$  wird aus dem Anstieg der linearen Funktion gewonnen (Abb. 5). Zur Bestimmung von

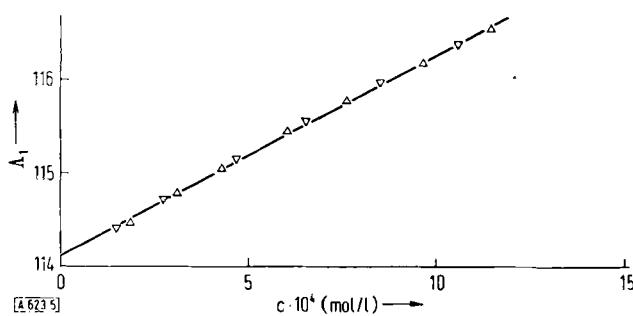


Abb. 5. Bestimmung von  $\Lambda_0$  und  $J_1$  nach Gl. (46). CsOCH<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>OH (25 °C) [69]; Δ und ▽ Meßpunkte aus verschiedenen Versuchsreihen;  $\Lambda_0 = 114,11$ ,  $J_1 = 2120$ .

$a_J$  aus  $J_1(\text{exp})$  ist ein Schachtelverfahren geeignet. Zwei Werte,  $a'$  und  $a''$ , werden so vorgegeben, daß  $J_1(a') < J_1(\text{exp}) < J_1(a'')$  ist. Das Intervall  $a' \dots a''$  wird in folgenden Schritten eingeengt. Die vollständige Gleichung (13) mit  $J_2$  wird am besten numerisch ausgewertet.

Eine Auswertung nach dem Grenzgesetz würde  $\Lambda_0$  liefern. *Shedlovsky*<sup>[68]</sup> hat gezeigt, daß die aus (21) errechnete Funktion

$$\Lambda_0^c = \frac{\Lambda + S_2 c^{1/2}}{1 - S_1 c^{1/2}} \quad (50)$$

selbst in sehr verdünnten Lösungen keine konstanten  $\Lambda_0$ -Werte ergibt; erst die Auftragung der erhaltenen  $\Lambda_0^c$ -Werte als

$$\Lambda_0^c = \Lambda_0 + Bc \quad (51)$$

liefert in linearer Extrapolation den  $\Lambda_0$ -Wert dieser Näherung. Zur Extrapolation aus höheren Konzentrationsbereichen eignet sich ebenso die Gleichung (22) von *Robinson* und *Stokes*<sup>[31]</sup>.

Die Leitfähigkeitsgleichung für nicht vollständig dissozierte Elektrolyte

$$\Lambda = \Lambda_0 - S(c)c^{1/2} + Ec \log(c) + J_1 c - K_A y_{\pm}^2 \Lambda c \quad (52)$$

[68] Th. Shedlovsky, J. Amer. chem. Soc. 54, 1405 (1932).

[69] J. Barthel u. G. Schwitzgebel, Z. physik. Chem. N.F. 54, 181 (1967).

ist graphisch auswertbar<sup>[2, 49, 70]</sup>, wenn nach Vorgabe eines geschätzten oder extrapolierten  $\Lambda_0$ -Wertes aus der Größe

$$\Delta = \Lambda - S(\alpha c)^{1/2} - E\alpha c \cdot \log(\alpha c) \quad (53)$$

eine Funktion  $y = (\Lambda' - \Lambda_0)(\alpha c)^{-1}$  gebildet wird, die, zur Bestimmung von  $\Lambda_0$  in einem graphischen Schachtelverfahren gegen  $x = y/\Lambda$  aufgetragen, eine zur Iteration geeignete Gleichung

$$y = J_1 - K_A x \quad (54)$$

liefert (Abb. 6). Da abgesehen vom ersten Iterationsschritt, in dem  $\alpha = \Lambda_0/\Lambda$  gesetzt wird, in jedem weiteren der Schritte zur Bestimmung von  $\Lambda_0$ ,  $J_1$  und  $K_A$  für jeden Meßwert auch

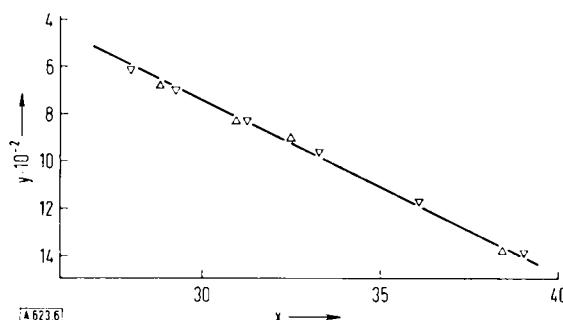


Abb. 6. Bestimmung von Leitfähigkeitsdaten nach der x-y-Methode.  $CsOC_2H_5$  in  $C_2H_5OH$  ( $25^\circ C$ ) [71];  $\Delta$  und  $\nabla$  Meßpunkte aus verschiedenen Versuchsreihen;  $\Lambda_0 = 49,49$ ,  $J = 1460$ ,  $K_A = 73$ .

$\alpha$  iterativ nach Gleichung (30) (mit  $J_2 = 0$ ) zu berechnen ist, wird das Verfahren sehr aufwendig.

Für Auswertungen nach dem Grenzgesetz

$$\Lambda = \alpha[\Lambda_0 - S(\alpha c)^{1/2}] \quad (55)$$

eignet sich ein Verfahren von *Fuoss* und *Kraus*<sup>[72]</sup>. Mit einer Hilfsvariablen  $z = \alpha \Lambda_0^{-3/2} (\Lambda c)^{1/2} S$  und einer zugehörigen tabellierten Funktion<sup>[73]</sup>

$F(z) = 1 - z[1 - z[1 - \dots]]^{-1/2}^{-1/2}$  lässt sich (55) in Verbindung mit dem Massenwirkungsgesetz als

$$\frac{F(z)}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{K_A}{\Lambda_0^2} \frac{c \Lambda y_{\pm}^2}{F(z)} \quad (56)$$

schreiben. Die Darstellung  $F(z)\Lambda^{-1} = f(c \Lambda y_{\pm}^2 [F(z)]^{-1})$  liefert in einem schnell konvergierenden Iterationsverfahren  $\Lambda_0$  und  $K_A$ . Ein Verfahren von *Shedlovsky*<sup>[74]</sup> mit ebenfalls tabellierter Hilfsfunktion<sup>[75]</sup> basiert auf einer empirischen Erweiterung des Grenzgesetzes. Einen Vergleich der beiden Verfahren findet man bei *Fuoss* und *Shedlovsky*<sup>[76]</sup>. Die Empfindlichkeit dieser Verfahren gegen Schwankungen der Meßwerte und Solvenskorrekturen zeigten *Kortüm* et al.<sup>[77, 230]</sup>.

[70] R. M. Fuoss u. F. Accascina, Proc. nat. Acad. Sci. USA 45, 1383 (1959).

[71] G. Schwitzgebel, Dissertation, Universität Saarbrücken 1965.

[72] R. M. Fuoss u. C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 55, 476 (1933).

[73] R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 57, 488 (1935).

[74] Th. Shedlovsky, J. Franklin Inst. 225, 739 (1938).

[75] H. M. Daggett, J. Amer. chem. Soc. 73, 4977 (1951).

[76] R. M. Fuoss u. Th. Shedlovsky, J. Amer. chem. Soc. 71, 1496 (1949).

[77] G. Kortüm u. H. Wenck, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 435 (1966).

Die Extrapolation auf  $\Lambda_0$  wird bei schwach dissozierten Elektrolyten mitunter ungenau; es ist in solchen Fällen vorteilhaft,  $\Lambda_0$  aus der Additivität der Ionenbeweglichkeiten zu gewinnen<sup>[78, 79]</sup>.

## 6.2. Numerische Methoden

Die Grundlagen für die Aufstellung eines numerischen Ausgleichsverfahrens hat *Kay*<sup>[80, 81]</sup> abgeleitet. Danach wird die Leitfähigkeitsgleichung in der Form (13) oder einer ähnlichen nach Vorgabe der Näherungswerte  $\Lambda_0$ ,  $J_1$  usw. gemäß

$$\Lambda_0(\Lambda_0 + \Delta\Lambda, J_1 + \Delta J_1, \dots) = (\Lambda_0, J_1, \dots) + \frac{\delta\Lambda}{\delta\Lambda_0} \Delta\Lambda_0 + \frac{\delta\Lambda}{\delta J_1} \Delta J_1 + \dots \quad (57)$$

entwickelt. Nach einem Ausgleichsprogramm werden iterativ Verbesserungen  $\Delta\Lambda_0, \Delta J_1, \dots$  berechnet, bis eine vorgegebene Schranke unterschritten wird. Abbildung 7 zeigt das Flußdiagramm eines von uns benutzten allgemeinen Verfahrens auf dieser Basis für die Auswertung von Meßdaten am Beispiel einer Form der Gleichung (44). Die vorgegebene Schranke ist hier  $\Delta L < 1$ . Wir ziehen, abweichend vom Kay'schen Vorschlag, die Berechnung der Koeffizienten  $J_1, J_2$  usw. aus den Leitfähigkeitsdaten einer direkten Berechnung von a vor, da diese Koeffizienten für alle Gleichungen dieselben sind (vgl. Tabelle 1). Von diesen Größen ausgehend werden die a-Parameter mit besonderen Programmen bestimmt. Rechenprogramme zur Behandlung von Leitfähigkeitsgleichungen liegen auch in der Programmbibliothek von *de Maine* und *Seawright*<sup>[82]</sup> vor.

## 7. Ergebnisse der neueren Leitfähigkeitsuntersuchungen

In den vorangehenden Abschnitten wurde ein Überblick über die Leitfähigkeitstheorie und ihr Modell des hydrodynamischen und elektrostatischen Kontinuums gegeben. Dieses Modell und die daraus abgeleiteten Leitfähigkeitsgleichungen liegen mit Ausnahme weniger aus dem Text ersichtlicher Fälle den folgenden Arbeiten zugrunde. Natürlich besteht – wie bei jedem Modell – die Schwierigkeit, die Parameter der Gleichungen den molekularen Dimensionen des Systems Lösungsmittel-Elektrolyt zuzuordnen, jedoch lassen sich durch gezielt angelegte Versuchsreihen funktionale Abhängigkeiten zeigen, die, gegebenenfalls im Zusammenspiel mit Ergebnissen aus anderen Methoden, richtige Schlüsse auf die wahren molekularen Daten und die Struktur der Elektrolytlösungen sowie Reaktionen in Lösungen zulassen.

Bei der Diskussion der Ergebnisse wurde Wasser als Lösungsmittel keine besondere Rolle zugesprochen, konzen-

[78] D. A. Mc Innes u. Th. Shedlovsky, J. Amer. chem. Soc. 54, 1429 (1932).

[79] Th. Shedlovsky in W. J. Hamer: The Structure of Electrolytic Solutions. Wiley, New York 1959, S. 268.

[80] R. L. Kay, J. Amer. chem. Soc. 82, 2099 (1960).

[81] R. L. Kay in [26], S. 119.

[82] P. A. D. de Maine u. R. D. Seawright: Digital Computer Programs for Physical Chemistry. Bd. I u. II, MacMillan, London 1963 u. 1965.

trierte wäßrige Lösungen wurden ganz außer acht gelassen (vgl. dazu [89]).

Zum behandelten Problemkreis sind ebenfalls Veröffentlichungen in russischer Sprache, die auszuwerten mir nicht möglich war, erschienen.

Berichte von Fischer, Winkler und Jander (1958)<sup>[83]</sup>, Prue (1960)<sup>[84]</sup>, Evers und Kay (1960)<sup>[85]</sup>, Covington und Prue (1963)<sup>[86]</sup>, Scatchard (1963)<sup>[87]</sup> sowie Agar (1964)<sup>[88]</sup> fassen die Arbeiten über elektrolytische Leitfähigkeit bis 1964 zusammen. Im folgenden wird daher nur auf die neuere Literatur eingegangen.

### 7.1. Leitfähigkeit und Assoziation von 1,1-Elektrolyten

Echte 1,1-Elektrolyte liegen – übereinstimmend mit dem Ergebnis der Bjerrumschen Assoziationstheorie – im allgemeinen in wäßriger Lösung niedriger Konzentration nur in Form ihrer freien Ionen vor; Assoziationsbildung wird in der Regel in Lösungsmitteln mit einer DK um 50 beobachtet.

Hawes und Kay<sup>[5]</sup> bestimmten aus sehr genauen Messungen in Äthanol–Wasser-Gemischen  $K_A = 3 \pm 0,4$  für CsCl bei  $\epsilon = 54,9$  und für KCl bei  $\epsilon = 43,3$ . In reinem Äthanol ( $\epsilon = 24,3$ ,  $\sigma_L \approx 10^{-8}$ ) liegen die entsprechenden Werte bei  $K_A$  (CsCl) =  $158,1 \pm 0,6$  und  $K_A$  (KCl) =  $95 \pm 3$ . Fuoss et al.<sup>[90]</sup> stellten in einer umfangreichen Untersuchung an Alkalihalogeniden in Dioxan–Wasser-Mischungen oberhalb  $\epsilon = 50$  keine meßbare Assoziation mehr fest. In Dimethylformamid ( $\epsilon = 36,7$ ) liegen LiCl und AgNO<sub>3</sub> assoziiert vor, KJ und Perchlorate jedoch nicht<sup>[91]</sup>. Bury und Justice<sup>[92]</sup> geben für KClO<sub>4</sub> in Dioxan–Wasser-Gemischen oberhalb  $\epsilon = 25,3$  keine Assoziationskonstanten an; bei  $\epsilon = 25,3$  beträgt  $K_A$  15,3. Accascina und D'Aprano<sup>[93]</sup> finden im gleichen Lösungsmittelgemisch ähnliches Verhalten für KClO<sub>3</sub> ( $K_A = 18$  bei  $\epsilon = 28,5$ ). In Formamid ( $\epsilon = 109,5$ ) sind 1,1-Elektrolyte nicht assoziiert<sup>[94]</sup>. In N-Methylpropionsäureamid ( $\epsilon = 176$ ) findet Hoover<sup>[95]</sup> für KCl abnormal kleine a-Werte und betrachtet diesen spezifischen Lösungsmitteleinfluß als Hinweis auf eine geringe Assoziation.

Accascina et al. fanden eine Anomalie bei niedrigen DK-Werten: LiClO<sub>4</sub> zeigt in Dioxan–Wasser-Mischungen<sup>[96]</sup> bis herab zu einer DK = 10, in denen

[83] L. Fischer, G. Winkler u. G. Jander, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 1 (1958).

[84] J. E. Prue, Annu. Rep. Progr. Chem. 57, 79 (1960).

[85] E. C. Evers u. R. L. Kay, Annu. Rev. physic. Chem. 11, 21 (1960).

[86] A. K. Covington u. J. E. Prue, Annu. Rep. Progr. Chem. 60, 8 (1963).

[87] G. Scatchard, Annu. Rev. physic. Chem. 14, 161 (1963).

[88] J. N. Agar, Annu. Rev. physic. Chem. 15, 469 (1964).

[89] R. Haase, Angew. Chemie 77, 517 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 485 (1965).

[90] J. E. Lind u. R. M. Fuoss, J. physic. Chem. 65, 999, 1414 (1961); 66, 1727 (1962); R. W. Kunze u. R. M. Fuoss, ibid. 67, 911, 914 (1963); J. C. Justice u. R. M. Fuoss, ibid. 67, 1707 (1963); Th. L. Fabry u. R. M. Fuoss, ibid. 68, 971, 974 (1964).

[91] J. E. Prue u. P. J. Sherrington, Trans. Faraday Soc. 57, 1795 (1961).

[92] R. Bury u. J. C. Justice, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 260, 6089 (1965).

[93] F. Accascina u. A. D'Aprano, Gazz. chim. ital. 95, 1420 (1965).

[94] P. H. Tewari u. G. P. Johari, J. physic. Chem. 67, 512 (1963).

[95] T. B. Hoover, J. physic. Chem. 68, 876 (1964).

[96] F. Accascina, G. Pistoia u. S. Schiavo, Ric. sci. 34 (II A), 141 (1964).

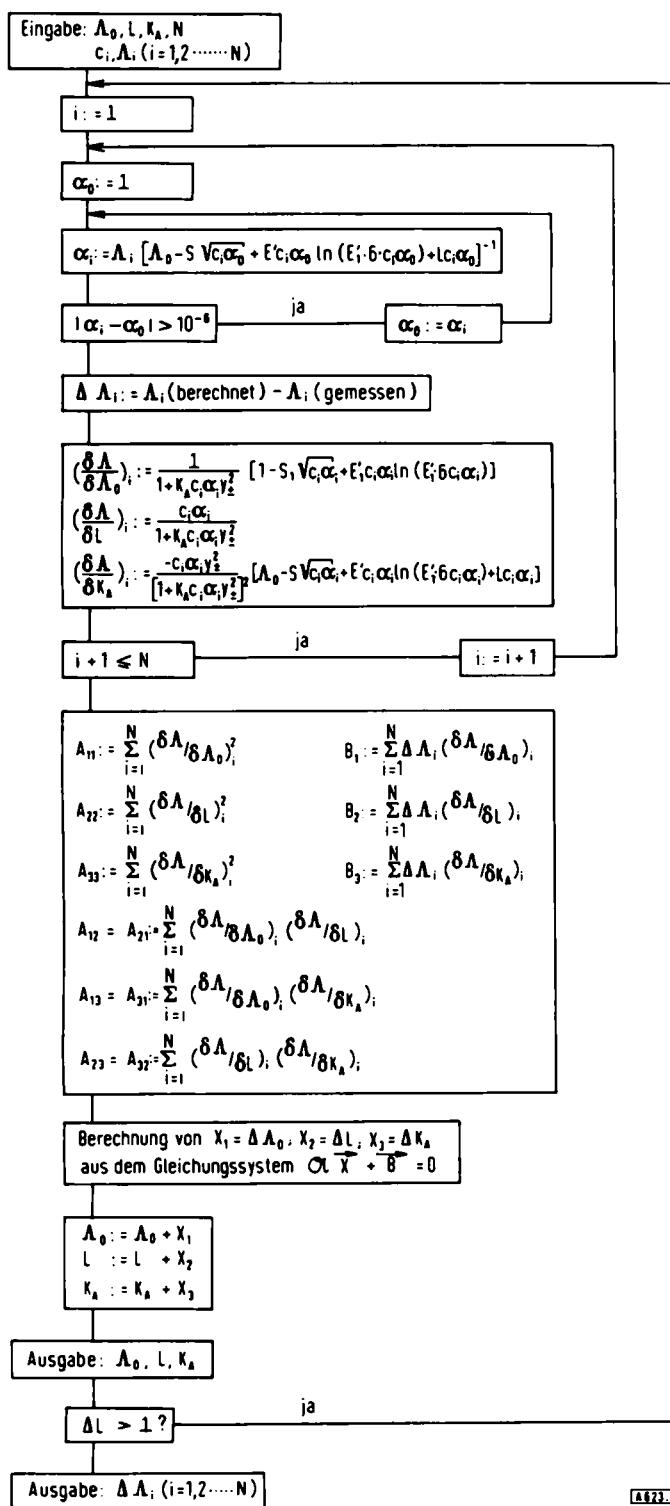


Abb. 7. Flußdiagramm zur Auswertung von Meßdaten nach Gl. (44) in der Form  $\Lambda = \Lambda_0 - S(\alpha c)^{1/2} + E' c \ln(6 E' c) + L c - K_A \alpha c c^2$  für assoziierte Elektrolyte. N = Anzahl der Wertepaare  $c_i, \Lambda_i$ . Für höhere Assoziationskonstanten ( $K_A > 500$ ) beginnt man zweckmäßigerverweise mit  $\alpha_0 := \Lambda_0/\Lambda_0$ . Die Gleichung  $\alpha L \xrightarrow{\rightarrow} X + B = 0$  wird nach Gauß-Banachiewicz gelöst [\*].

[\*] Rechenprogramm s. D. Müller: Programmierung elektronischer Rechenanlagen. Bibliographisches Institut, Mannheim 1964, S. 175.

$\text{LiCl}$ <sup>[100]</sup> oder  $\text{LiClO}_3$ <sup>[97]</sup> z.B. stark assoziiert sind ( $K_A \approx 1000$ ), und in Methanol-Butanol-Mischungen<sup>[98]</sup> bis zu einer  $\text{DK} = 18$  keine Assoziation, wohl aber in Aceton ( $K_A \approx 5000$ )<sup>[99]</sup>. An diesem nichtassoziiierenden echten Elektrolyten konnte in Lösungsmitteln niedriger DK der zweite Schnittpunkt ( $c_1 = 0$ ,  $c_2 = 10^{-J/E}$ ) der Grenzgeraden  $\Lambda = \Lambda_0 - Sc^{1/2}$  mit der vollständigen Funktion  $\Lambda = \Lambda_0 - Sc^{1/2} + Ec \log c + Jc$ , der bei Lösungsmitteln hoher DK zu nahe bei  $c_1$  liegt, in Übereinstimmung mit der Theorie festgestellt werden<sup>[100]</sup>. Vergleichsweise ist für  $\text{KClO}_4$  in Dioxan-Wasser  $K_A = 268$  bei  $\epsilon = 15,7$ <sup>[92]</sup>; in Methanol<sup>[101]</sup>, Dimethylformamid<sup>[91]</sup> und Dimethylacetamid<sup>[102]</sup> liegen  $\text{KClO}_4$  und  $\text{NaClO}_4$  vollständig dissoziiert vor.

Regeln über den Zusammenhang zwischen Elektrolyt- und Lösungsmitteldaten und Größe der Assoziationskonstante sind nur beschränkt gültig. Fuoss et al.<sup>[90]</sup> haben in ihrer Untersuchung der Leitfähigkeit von Alkalihalogeniden in Dioxan-Wasser-Gemischen gefunden, daß die Assoziationskonstante bei gegebenem Anion mit steigendem Atomgewicht des Kations – als Folge der abnehmenden Solvatation – wächst, und bei gegebenem Kation mit steigendem Atomgewicht des Anions – mit dem Raumbedarf – fällt. Kay<sup>[80]</sup> fand bei der Neuauswertung älterer Daten für Alkalosalze in weiteren Lösungsmitteln nach den Leitfähigkeitsgleichungen (13) und (31) eine teilweise Übereinstimmung mit obiger Regel. In Methanol ( $\epsilon = 32,6$ ) ist nur  $\text{CsCl}$  ( $K_A = 15$ , später neu bestimmt<sup>[103]</sup> zu  $K_A = 8,9$ ) schwach assoziiert, jedoch liegen alle untersuchten Nitrato assoziiert ( $10 < K_A < 40$ ) vor. Auch die Alkalipikrate<sup>[104]</sup> weichen von der Fuoss'schen Regel ab. Für die nahezu isodielektrischen Lösungsmittel ( $\epsilon = 36$ ) Acetonitril, Nitromethan, Nitrobenzol und für Aceton ( $\epsilon = 20,5$ ) berichten Evans, Zawoyski und Kay<sup>[105]</sup>, daß die Assoziationskonstante der Ionenpaarbildung mit abnehmendem kristallographischem Radius der Ionen steigt. In Sulfolan<sup>[54]</sup> ( $\epsilon = 43,3$  bei  $30^\circ\text{C}$ ) sind  $\text{LiCl}$  ( $K_A = 1,4 \cdot 10^4$ ) und  $\text{LiBr}$  ( $K_A = 278$ ) stark assoziiert, während Alkalijodide und weitere Alkalosalze nur geringe Assoziation zeigen.  $\text{LiCl}$ <sup>[106]</sup> und  $\text{NaCl}$ <sup>[107]</sup> sind in Wasser-Glycerin-Mischungen nicht assoziiert.

- [97] F. Accascina, A. D'Aprano u. R. Triolo, J. physic. Chem. 71, 3469 (1967).
- [98] F. Accascina, M. Battistini u. S. Petrucci, Sci. e Tecn., nuova serie 5, 107 (1961).
- [99] F. Accascina u. S. Schiavo, Ann. Chimica 43, 695 (1953).
- [100] F. Accascina u. S. Schiavo in [19], S. 515.
- [101] F. Accascina u. G. Graia, Sci. e Tecn., nuova serie 3, 2 (1959).
- [102] G. R. Lester, T. A. Gover u. P. G. Sears, J. physic. Chem. 60, 1076 (1956).
- [103] R. L. Kay u. J. L. Hawes, J. physic. Chem. 69, 2787 (1965).
- [104] M. A. Coplan u. R. M. Fuoss, J. physic. Chem. 68, 1177 (1964).
- [105] D. F. Evans, C. Zawoyski u. R. L. Kay, J. physic. Chem. 69, 3878 (1965).
- [106] F. Accascina, L. Cardona, A. D'Aprano u. M. Goffredi, Ric. sci. 34 (II A), 63 (1964).
- [107] F. Accascina, A. D'Aprano u. M. Goffredi, Ric. sci. 34 (II A), 443 (1964).

$\text{NaCl}$  ist in Wasser-Äthylenglykol-Mischungen ebenfalls nicht assoziiert<sup>[108]</sup>.

Weitere Daten für Alkali- und Silberhalogenide, -nitrate, -chlorate und -pikrate in mehreren Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen siehe<sup>[56, 109-120]</sup>.

Janz, Marcinkowsky und Ahmad<sup>[121]</sup> untersuchten elektrische Leitfähigkeit und Viskosität von  $\text{AgNO}_3$  in Acetonitril und Benzonitril bis zu einer Konzentration von 6 mol/l und stellten Ionenpaarbildung und bei höheren Salzkonzentrationen Ionentripelbildung fest. Die Auswertung gelang nach der halbempirischen Leitfähigkeitsgleichung von Wishaw und Stokes<sup>[122]</sup>, die dank einer Viskositätskorrektur im Bereich hoher Salzkonzentrationen anwendbar ist<sup>[25]</sup>.

Große Ionen mit zentraler Ladung wie Tetraalkylammonium- oder Tetraphenylborationen zeichnen sich in vielen Reihenuntersuchungen durch Konstanz der a-Parameter aus.

Unter den Tetraalkylhalogeniden  $R_4NX$  ( $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) liegt  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NJ}$  in Wasser assoziiert ( $K_A \approx 3$ ) vor. Dieses Verhalten ist eher aus der Struktur der Umgebung der großen hydrophoben Ionen als aus direkter elektrostatischer Wechselwirkung der Ladungsträger zu erklären<sup>[123]</sup>. Kleine Assoziationskonstanten für Tetraalkylammoniumsalze sind ebenfalls von Quintin, Justice und Justice bestimmt worden<sup>[124]</sup>. Davies und Taylor<sup>[125]</sup> stellten für  $R_4NX$ ,  $R_3(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})NX$ ,  $R_2(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25})_2NX$  und  $R_2(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25})(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})NX$  ( $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9; X = \text{Cl}, \text{J}, \text{NO}_3, \text{Pi}$  (Pikrat)) in Blausäure (18 und  $25^\circ\text{C}$ ) normales Verhalten, d.h. die Wieder-

[108] F. Accascina, A. D'Aprano u. M. Goffredi, Ric. sci. 34 (II A), 151 (1964).

[109] L. G. Pedersen u. E. S. Amis, Z. physik. Chem. N.F. 36, 199 (1963).

[110] J. S. Dunnett u. R. P. H. Gasser, Trans. Faraday Soc. 61, 922 (1965).

[111] M. D. Archer u. R. P. H. Gasser, Trans. Faraday Soc. 62, 3451 (1966).

[112] G. W. A. Fowles u. W. R. McGregor, J. physic. Chem. 68, 1342 (1964).

[113] R. E. Busby u. V. S. Griffiths, J. chem. Soc. (London) 1963, 902; J. chem. Engng. Data 10, 29 (1965).

[114] M. Quintin u. J. C. Justice, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 260, 5255 (1965).

[115] G. J. Janz, A. E. Marcinkowsky u. I. Ahmad, Electrochim. Acta 9, 1687 (1964).

[116] R. Bury, J. Chim. physique 64, 1223 (1967).

[117] A. D'Aprano u. R. Triolo, J. physic. Chem. 71, 3474 (1967).

[118] H. O. Spivey u. Th. Shedlovsky, J. physic. Chem. 71, 2165 (1967).

[119] M. Goffredi u. Th. Shedlovsky, J. physic. Chem. 71, 2176 (1967).

[120] J. F. J. Dippy u. S. R. C. Hughes, J. chem. Soc. (London) 1954, 953; S. R. C. Hughes, ibid. 1956, 998; 1957, 634; S. R. C. Hughes u. S. H. White, ibid. 1966, 1216; S. R. C. Hughes u. D. H. Price, ibid. 1967, 1093.

[121] G. J. Janz, A. E. Marcinkowsky u. I. Ahmad, J. Electrochem. Soc. 112, 104 (1965).

[122] B. F. Wishaw u. R. H. Stokes, J. Amer. chem. Soc. 76, 2065 (1954).

[123] D. F. Evans u. R. L. Kay, J. physic. Chem. 70, 366 (1966).

[124] M. Quintin u. M. C. Justice, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 261, 1287 (1965); M. C. Justice u. J. C. Justice, ibid. 262, 608 (1966).

[125] R. H. Davies u. E. G. Taylor, J. physic. Chem. 68, 3901 (1964).

gabe der Meßwerte durch die Gleichung (13) für nicht-assoziierte Elektrolyte fest.

Über den Grenzbereich der Assoziation (Methanol bei 25 und 10 °C) gibt eine umfangreiche Arbeit von *Kay, Zawoyski* und *Evans*<sup>[126]</sup> mit Ergebnissen von Messungen an 23 Tetraalkylammoniumsalzen vom Typ R<sub>4</sub>NX und (iso-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>RNX (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, iso-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; X = Cl, Br, J, Pi, B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) Auskunft. (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> ist mit K<sub>A</sub> = 37 das am stärksten assoziierte Salz; bei einigen Salzen dieser Reihe ist die Assoziation nicht sicher. In Acetonitril<sup>[105, 127]</sup> liegen die Verhältnisse ähnlich, in Nitrobenzol ist eine Assoziation nicht immer sicher festzustellen, in Aceton ist sie ausgeprägt ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NF mit K<sub>A</sub> = 1140). (Weitere Daten für Tetraalkylammoniumsalze und Borate, Alkylsulfonate, Phosphoniumsalze und weitere Salze siehe<sup>[120, 128–148, 191–193]</sup>.)

(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> eignet sich wegen nahezu gleicher Größe von Kation und Anion zur Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten gemäß

$$l_{0+} = l_{0-} = 1/2 \Lambda_0 \quad (58)$$

mit einer Genauigkeit von etwa 1 % als Bezugs-elektrolyt<sup>[128]</sup>.

- [126] R. L. *Kay, C. Zawoyski u. D. F. Evans*, J. physic. Chem. 69, 4208 (1965).
- [127] A. C. *Harkness u. H. M. Dagett jr.*, Canad. J. Chem. 43, 1215 (1965).
- [128] R. M. *Fuoss u. E. Hirsch*, J. Amer. chem. Soc. 82, 1013 (1960); A. M. *Brown u. R. M. Fuoss*, J. physic. Chem. 64, 1341 (1960).
- [129] J. F. *Coetzee u. G. P. Cunningham*, J. Amer. chem. Soc. 87, 2529 (1965).
- [130] M. A. *Coplan u. R. M. Fuoss*, J. physic. Chem. 68, 1177 (1964).
- [131] C. *Treiner u. R. M. Fuoss*, Z. physik. Chem. 228, 343 (1965).
- [132] A. K. R. *Unni, L. Elias u. H. J. Schiff*, J. physic. Chem. 67, 1216 (1963).
- [133] H. V. *Venkatasetty u. G. H. Brown*, J. physic. Chem. 67, 954 (1963).
- [134] L. G. *Savedoff*, J. Amer. chem. Soc. 88, 664 (1966).
- [135] R. W. *Kunze u. R. M. Fuoss*, J. physic. Chem. 67, 385 (1963).
- [136] R. L. *Kay u. D. F. Evans*, J. Amer. chem. Soc. 86, 2748 (1964).
- [137] C. *Treiner, C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 262, 1405 (1966).
- [138] C. *Treiner, C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 262, 612 (1966).
- [139] F. R. *Longo, J. D. Kerstetter, Th. F. Kumosinski u. E. Ch. Evers*, J. physic. Chem. 70, 431 (1966).
- [140] P. G. *Sears, J. A. Caruso u. A. I. Popov*, J. physic. Chem. 71, 905 (1967).
- [141] J. *Eliassaf, R. M. Fuoss u. J. E. Lind jr.*, J. physic. Chem. 67, 1941 (1963).
- [142] J. S. *Clunie, J. F. Goodman u. P. C. Symons*, Trans. Faraday Soc. 63, 754 (1967).
- [143] P. G. *Sears, J. A. Caruso u. A. I. Popov*, J. physic. Chem. 71, 905 (1967).
- [144] C. *Treiner u. J. C. Justice*, J. Chim. physique 64, 1516 (1967).
- [145] R. *Bury u. J. C. Justice*, J. Chim. physique 64, 1491 (1967).
- [146] I. Y. *Ahmed u. C. D. Schmulbach*, J. physic. Chem. 71, 2358 (1967).
- [147] H. O. *Spivey u. F. M. Snell*, J. physic. Chem. 68, 2126 (1964).
- [148] A. *Höniger u. H. Schindlbauer*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 138 (1965).

(iso-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)NB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> ist gleichermaßen gut geeignet<sup>[130]</sup>, (iso-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>NB(iso-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub> liefert sogar eine Genauigkeit von 0,1 %<sup>[129]</sup>. (Weitere Messungen der Ionenbeweglichkeit, auch nach anderen Methoden, siehe<sup>[120, 125, 149–159]</sup>.)

Untersuchungen in D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel wurden von *Kay* und *Evans*<sup>[160]</sup> an Tetraalkylammoniumhalogeniden, von *Horne* und *Johnson*<sup>[161]</sup> an KCl im Bereich von –2 bis +12 °C und für weitere Salze von *Swain* und *Evans*<sup>[162]</sup> ausgeführt.

*Barthel* und Mitarbeiter<sup>[4, 51, 69]</sup> haben genaue Messungen an alkoholischen Lösungen, die Basen (MOR) in niedriger Konzentration enthielten, nach den neuen Leitfähigkeitsgleichungen (13), (31) und (44) ausgewertet. Der bisher an Salzen nicht beobachtete Verlauf der Assoziationskonstante (von LiOR zu KOR fallend und von KOR zu CsOR wieder ansteigend (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)) kann dadurch erklärt werden, daß sich hier die Ionenpaare nach zwei Mechanismen bilden: 1. gemäß der für Salze normalerweise angenommenen teilweisen oder vollständigen Durchdringung der Solvathüllen durch die Ionen und 2. als Folge der Protolyse einer Solvatmolekel:



wobei der zweite Mechanismus bei kleinen Kationen an Bedeutung gewinnt. Alkalimethanolate liegen in Methanol vollständig dissoziiert vor.

## 7.2. Leitfähigkeit und Assoziation mehrwertiger Elektrolyte

Für Elektrolyte, an deren Aufbau Ionen höherer Valenz beteiligt sind, liegt das Grenzgebiet der Assoziation für symmetrische Elektrolyte im Normalfall bei höheren DK-Werten. Mg-, Ni- und Cu(en)<sub>2</sub>-Sulfat zeigen in Formamid ( $\epsilon = 110$ ) noch keine As-

- [149] S. *Blum u. H. I. Schiff*, J. physic. Chem. 67, 1220 (1963).
- [150] G. P. *Johari u. P. H. Tewart*, J. physic. Chem. 70, 197 (1966).
- [151] R. *Gopal u. O. N. Bhatnagar*, J. physic. Chem. 68, 3892 (1964).
- [152] R. *Gopal u. O. N. Bhatnagar*, J. physic. Chem. 69, 2382 (1965).
- [153] F. *Accascina, M. Goffredi u. S. Schiavo*, Ric. sci. 34 (II A) 157 (1964).
- [154] K. *Banerjee u. R. D. Srivastava*, Z. physik. Chem. N.F. 38, 234 (1963).
- [155] C. *Treiner, J. C. Justice u. R. M. Fuoss*, J. physic. Chem. 68, 3886 (1964).
- [156] J. E. *Smith u. E. B. Dismukes*, J. physic. Chem. 68, 1603 (1964).
- [157] M. *Selvaratnam u. M. Spiro*, Trans. Faraday Soc. 61, 360 (1965).
- [158] J. F. *Skinner u. R. M. Fuoss*, J. physic. Chem. 68, 1882 (1964).
- [159] K. N. *Marsh, M. Spiro u. M. Selvaratnam*, J. physic. Chem. 67, 699 (1963).
- [160] R. L. *Kay u. D. F. Evans*, J. physic. Chem. 69, 4216 (1965).
- [161] R. A. *Horne u. D. S. Johnson*, J. physic. Chem. 71, 1936 (1967).
- [162] C. G. *Swain u. D. F. Evans*, J. Amer. chem. Soc. 88, 383 (1966).

soziation<sup>[163]</sup>,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCrO}_4$ <sup>[164]</sup> sowie viele andere 2,2-Elektrolyte liegen in Wasser assoziiert vor,  $\text{MgSO}_4$  selbst noch in Formamid-Dioxan-Mischungen mit einer DK ( $\varepsilon = 81$ ,  $K_A = 88$ ) oberhalb der des Wassers<sup>[165]</sup>. Die Ca-Salze von Disulfonsäuren jedoch bilden in Wasser keine Assoziate<sup>[166]</sup>. Mit der Reihe der Benzolsulfonate (B $S^-$ ), *p*-Benzoldisulfonate (BDS $^{2-}$ ), 4,4'-Biphenyldisulfonate (BPDS $^{2-}$ ), 4,4''-Terphenyldisulfonate (TPDS $^{2-}$ ) untersuchten Staples und Atkinson<sup>[167]</sup> die Assoziation polyvalenter Elektrolyte mit weit getrennten Ladungszentren (bolaform electrolytes) in Dioxan-Wasser-Mischungen. Der 1,1-Elektrolyt KBS sowie die 1,2-Elektrolyte  $\text{K}_2\text{BDS}$  und  $\text{K}_2\text{BPDS}$  assoziieren erst in Mischungen mit 50 % Dioxan,  $\text{K}_2\text{TPDS}$  liegt in Wasser schwach assoziiert vor.

Bei der Behandlung unsymmetrischer Elektrolyte muß leitenden Ionenpaaren vom Typ  $[\text{K}^+\text{A}^{2-}]^-$  neben  $[\text{K}^+\text{A}^{2-}\text{K}^+]^0$  Rechnung getragen werden. Eine Leitfähigkeitsgleichung für den Fall der „bolaform electrolytes“ findet man bei Fuoss und Edelson<sup>[182]</sup>.

Dawson, Vaughn, Lester, Pruitt und Sears<sup>[183]</sup> stellten für mehrwertige Elektrolyte und Komplexsalze der Übergangselemente in *N*-Methylacetamid vollständige Dissoziation fest. Für 3,3-Elektrolyte,  $\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  u.a., verschiebt sich die Assoziationsgrenze abermals.  $\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  ist in Formamid assoziiert ( $K_A = 243$ ), hingegen lassen sich die Leitfähigkeitsdaten unsymmetrischer Elektrolyte wie  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  durch Gl. (13) wiedergeben<sup>[184]</sup>. Weitere Untersuchungen über polyvalente Elektrolyte siehe<sup>[168-181]</sup>.

- [163] G. P. Johari u. P. H. Tewari, J. physic. Chem. 69, 696 (1965).
- [164] Unveröffentlichtes Ergebnis.
- [165] P. H. Tewari u. G. P. Johari, J. physic. Chem. 69, 2857 (1965).
- [166] R. P. Bell u. M. Robson, Trans. Faraday Soc. 61, 928 (1965).
- [167] B. R. Staples u. G. Atkinson, J. physic. Chem. 71, 667 (1967).
- [168] G. Atkinson u. S. Petrucci, J. physic. Chem. 67, 337 (1963).
- [169] H. Tsubota u. G. Atkinson, J. Amer. chem. Soc. 87, 164 (1965).
- [170] G. Atkinson u. S. Petrucci, J. Amer. chem. Soc. 86, 7 (1964).
- [171] Th. B. Hoover, J. physic. Chem. 68, 3003 (1964).
- [172] G. Atkinson u. S. Petrucci, J. physic. Chem. 67, 1880 (1963).
- [173] H. S. Dunsmore, T. R. Kelly u. G. H. Nancollas, Trans. Faraday Soc. 59, 2606 (1963).
- [174] G. D. Parfitt u. A. L. Smith, Trans. Faraday Soc. 61, 2737 (1965).
- [175] H. Tsubota u. G. Atkinson, J. physic. Chem. 71, 1131 (1967).
- [176] W. R. Carper u. P. A. D. de Maine, J. chem. Engng. Data 9, 316 (1964).
- [177] S. Devi u. P. B. Das, J. Indian chem. Soc. 42, 500 (1965).
- [178] R. A. Horne u. D. S. Johnson, J. chem. Physics 44, 2946 (1966).
- [179] R. L. Kay, G. A. Vidulich u. Th. Vituccio, J. physic. Chem. 69, 4033 (1965).
- [180] H. Tsubota u. G. Atkinson, J. physic. Chem. 71, 1131 (1967).
- [181] S. Petrucci, P. Hemmes u. M. Battistini, J. Amer. chem. Soc. 89, 5552 (1967).
- [182] R. M. Fuoss u. D. Edelson, J. Amer. chem. Soc. 73, 269 (1951).
- [183] R. L. Dawson, J. W. Vaughn, G. R. Lester, M. E. Pruitt u. P. G. Sears, J. physic. Chem. 67, 278 (1963).
- [184] G. P. Johari u. P. H. Tewari, J. physic. Chem. 69, 2862 (1965).

### 7.3. Höhere Assoziate

Aus der Nichtlinearität der Shedlovsky-Auftragung schlossen Little und Singleterry<sup>[185]</sup> auf die Bildung höherer Assoziate des Cs-Dinonylnaphthalinsulfonats (CsDNNS) in Nitromethan, Nitropropan, Äthan, n-Butanol und Methyl-isobutylketon und für LiDNNS in Nitroäthan, Nitropropan, Aceton und Methyl-isobutylketon. LiDNNS bildet in Methanol, Äthanol sowie Butanol und CsDNNS in Aceton nur Ionenpaare. Beard und Plesch<sup>[186]</sup> beobachteten bei der Untersuchung von  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bis zu tiefen Temperaturen (bis  $-55^\circ\text{C}$ ) Minima in der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit und geben unter der Hypothese  $\Lambda_0^{(3)} = \Lambda_0/3$  Konstanten der Tripelionenbildung an. Strohmeyer, Seifert und Landsfeld<sup>[187]</sup> untersuchten den Einfluß der Liganden R auf die elektrolytische Leitfähigkeit metallorganischer Verbindungen vom Typ  $\text{MR}_2\text{MgR}_2$  bilden in Diäthyläther und Tetrahydrofuran Tripelionen, Zinkdialkyle dagegen nicht, wohl aber die Cyclopentadienlderivate. Natriumtetracarbonylkobaltat assoziert in Tetrahydrofuran zu Ionenpaaren und höheren Assoziaten<sup>[188]</sup>. Vreugdenhil und Blomberg<sup>[189]</sup> untersuchten die Leitfähigkeit von Grignardverbindungen in Diäthyläther.

Nach einer Untersuchung von Bearcroft und Nachtrieb<sup>[190]</sup> sind im System  $\text{J}_2(\text{fl.})/\text{KJ}$  gemäß

$$n \text{ J}_2 \rightleftharpoons \text{J}^+ + \text{J}_{2n-1}, \quad \text{K}^+\text{J}^- \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{J}^- \text{ und } \text{K}^+\text{J}^- + \text{K}^+ \rightleftharpoons \text{K}_2\text{J}^+$$

mehrere Assoziate am Ladungstransport beteiligt.

### 7.4. Wechselwirkung von Elektrolyt und Lösungsmittel

Die erste Übersicht zu diesem Problemkreis verdanken wir Walden, der seine Erfahrungen in der Regel

$$\Lambda_0 \cdot \eta = \text{const.} = \frac{e_0^2 \cdot N \cdot 10^{-11}}{54\pi} \left( \frac{1}{R^+} + \frac{1}{R^-} \right) \quad (59)$$

niedergelegt hat. Gleichung (59) ist die für 1,1-Elektrolyte gültige Form ( $R^+$ ,  $R^-$  = hydrodynamische Radien der Ionen). Sie läßt sich aus dem Stokesschen Gesetz und der Definition der Ionenbeweglichkeit herleiten und ist in der Regel um so eher erfüllt, je größer die Ionen sind und je weniger das Lösungs-

- [185] R. C. Little u. C. R. Singleterry, J. physic. Chem. 68, 2709 (1964).
- [186] J. H. Beard u. P. H. Plesch, J. chem. Soc. (London) 1964, 4075.
- [187] W. Strohmeyer, F. Seifert u. H. Landsfeld, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 312 (1962).
- [188] W. F. Edgell, M. T. Yang u. N. Koizumi, J. Amer. chem. Soc. 87, 2563 (1965).
- [189] A. D. Vreugdenhil u. C. Blomberg, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 83, 1096 (1964).
- [190] D. J. Bearcroft u. N. A. Nachtrieb, J. physic. Chem. 71, 316 (1967).

mittel zur Assoziation neigt. Neben Gleichung (59) gilt unter gleichen Bedingungen

$$I_{0j} \eta = \text{const.} = \frac{|z_j| e_0^2 N \cdot 10^{-11}}{54\pi} \cdot \frac{1}{R_j} \quad (60)$$

Die Waldensche Regel kann zur Abschätzung eines ersten  $\Lambda_0$ -Wertes, wie er in den Iterationsverfahren benötigt wird, benutzt werden. Sie gibt über die Bewegung kugelförmiger Ionen in einem hydrodynamischen Kontinuum Auskunft und ist in vielen der vorangehend zitierten Arbeiten zur Beurteilung der Wechselwirkung des Ions mit seiner Umgebung herangezogen worden. Als Beispiele mögen die Arbeiten von Fuoss et al. [90, 208, 209, 211, 212] sowie Arbeiten von Kay et al. [160, 191–193] angeführt sein.

Der Näherungscharakter der Waldenregel wird verbessert, wenn nach Fuoss [194] der Ionenradius  $R$  abhängig von der DK des Lösungsmittels geschrieben wird ( $s = \text{empirische Konstante}$ )

$$R = R_\infty \left( 1 + \frac{s}{\epsilon} \right) \quad (61)$$

wodurch der Ausrichtung der Lösungsmitteldipole durch das wandernde Ion Rechnung getragen ist. Boyd [195] und Zwanzig [196] geben eine theoretische Begründung der halb-empirischen Gleichung (61). (Zur Diskussion der Grenzleitfähigkeit aus kinetischen Überlegungen vgl. 7.6.)

Eine zweite Gruppe von Untersuchungen bezieht sich auf die Diskussion der Assoziationskonstanten als  $\ln K_A = f(1/\epsilon)$  gemäß  $K_A = K_0 e^b$  (vgl. Gl. (43)). Häufig wird durch diese Beziehung eine zufriedenstellende Wiedergabe der Ergebnisse in Lösungsmittelreihen gefunden. Abweichungen von der Linearität im  $\ln K_A - 1/\epsilon$ -Diagramm können durch  $E_s \neq 0$  (vgl. Gl. (43)) gedeutet werden und sind bisher in einzelnen Fällen auch quantitativ erklärt worden (vgl. z. B. [163]). Zum vollen Verständnis muß im Kontinuum der Ionenumgebung eine variable DK eingeführt [54, 197] oder die molekulare Struktur des Lösungsmittels beachtet werden [60].

In einer anderen Gruppe von Untersuchungen wird dem System Lösungsmittel-Elektrolyt eine weitere polare Komponente zugesetzt, die mit einem der Ionen ein Ion-Dipolassoziat bildet, dessen Bildungskonstante mit  $K_A$  konkurriert. Tetrabutylammonium-pikrat zeigt in Dioxan-*p*-Nitranilin-Mischungen eine erheblich kleinere Assoziation als in isodielektrischen Mischungen ( $\epsilon = 13,2$ ) aus Dioxan mit Wasser, Methanol und Acetonitril [198]. Das Pikratanon bildet mit *p*-Nitranilin ein Assoziat [199]. Treiner, Quintin und Fuoss [200] folgerten aus Leitfähigkeitsmessungen, daß die Phenolkomponente der binären Mischungen aus Acetonitril mit Pikrinsäure, *p*-, *m*-, *o*-Nitrophenol

- [191] R. L. Kay u. D. F. Evans, J. physic. Chem. 70, 2325 (1966).
- [192] R. L. Kay, T. Vittuccio, C. Zawoyski u. D. F. Evans, J. physic. Chem. 70, 2336 (1966).
- [193] B. P. Cunningham, D. F. Evans u. R. L. Kay, J. physic. Chem. 70, 3998 (1966).
- [194] R. M. Fuoss, Proc. nat. Acad. Sci. USA 45, 807 (1959).
- [195] R. H. Boyd, J. chem. Physics 35, 1281 (1961).
- [196] R. Zwanzig, J. chem. Physics 38, 1603 (1963).
- [197] E. Glueckauf in [19], S. 67.
- [198] A. D'Aprano u. R. M. Fuoss, J. physic. Chem. 67, 1704 (1963).
- [199] A. D'Aprano u. R. M. Fuoss, J. physic. Chem. 67, 1871 (1963).
- [200] C. Treiner, M. Quintin u. R. M. Fuoss, J. Chim. physique 63, 320 (1966).

und *p*-Methoxyphenol sich an quartäre Ammoniumionen unter Freisetzen eines Protons als Phenolat anlagert und daß kleine Ionen wie  $\text{Br}^-$  in den Mischungen vorzugsweise Phenole zur Solvatation auswählen.

Voranstehende Untersuchungen beziehen sich auf Komplexbildung zwischen dem Anion des Elektrolyten und einem elektrophilen Partner. Die Wechselwirkung zwischen Kation und nucleophilem Partner wurde von Gilkerson et al. [201–203] in einer Serie von Arbeiten beschrieben. Das Kation tertärer Ammoniumsalze – hier  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{HN}^+$  – bildet in Chlorbenzol und *o*-Dichlorbenzol mit zugesetzten Aminen 1:1-Komplexe, deren Stabilität in der Reihenfolge 4-Cyanopyridin < Acetonitril < Tri-n-butylamin < Pyridin < 4-Methylpyridin steigt. Das Methyltri-n-butylammoniumkation – vorgelegt als Perchlorat oder Jodid – assoziiert mit Triphenylphosphinoxid in *o*-Dichlorbenzol und Äthylenchlorid. Pikrinsäurezusatz zu Tri-N-n-butyl-hydroxylammonium-pikrat in *o*-Dichlorbenzol bewirkt ein beträchtliches Absinken der Leitfähigkeit, Pyridinzusatz eine Steigerung.

Spezifische Ion-Lösungsmittel-Wechselwirkungen wurden weiterhin von Day, Barnes und Cox [204] bei Leitfähigkeitsmessungen an  $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$  und  $\text{Na}[\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_4]$  in Diäthyläther und Toluol gefunden.

In Acetonitril (L) wird die Leitfähigkeit von  $\text{AlCl}_3$  durch die Ionen  $[\text{AlCl}_2\text{L}_4]^+$  und  $[\text{AlCl}_4]^-$  getragen, die durch eine Komplex-Disproportionierung gemäß



entstehen [205].  $\text{CoCl}_2$  bildet im gleichen Lösungsmittel die Ionen  $[\text{CoL}_6]^{2+}$  und  $[\text{CoCl}_3\text{L}]^-$  [206], nach anderen Untersuchungen  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  [207]. (Weitere Untersuchungen, auch anderer Art siehe [208–212].)

Ebeling, Falkenhagen und Kraeft [213] deuten den Abfall der Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration einer neutralen Komponente (wie Zucker, Glycerin, Mannit) zum Lösungsmittel im Rahmen einer molekularen Theorie, in der der Hauptbeitrag zur

- [201] E. K. Ralph III u. W. R. Gilkerson, J. Amer. chem. Soc. 86, 4783 (1964).
- [202] W. R. Gilkerson u. J. B. Ezell, J. Amer. chem. Soc. 87, 3812 (1965).
- [203] W. R. Gilkerson u. E. K. Ralph III, J. Amer. chem. Soc. 87, 175 (1965).
- [204] M. C. Day, H. M. Barnes u. A. J. Cox, J. physic. Chem. 68, 2595 (1964).
- [205] W. Libuš u. D. Puchalska, J. physic. Chem. 71, 3549 (1967).
- [206] W. Libuš, Roczniki Chem. 36, 399 (1962).
- [207] G. J. Janz, A. E. Marcinkowski u. H. V. Venkatasetty, Electrochim. Acta 8, 867 (1963).
- [208] C. Treiner u. R. M. Fuoss, J. physic. Chem. 69, 2576 (1965).
- [209] J. C. Justice u. R. M. Fuoss, J. Chim. physique 62, 1366 (1965).
- [210] R. L. Kay, S. C. Blum u. H. J. Schiff, J. physic. Chem. 67, 1223 (1963).
- [211] T. L. Fabry u. R. M. Fuoss, J. physic. Chem. 68, 907 (1964).
- [212] M. A. Coplan u. R. M. Fuoss, J. physic. Chem. 68, 1181 (1964).
- [213] W. Ebeling, H. Falkenhagen u. W. D. Kraeft, Ann. Physik (7), 18, 15 (1966).

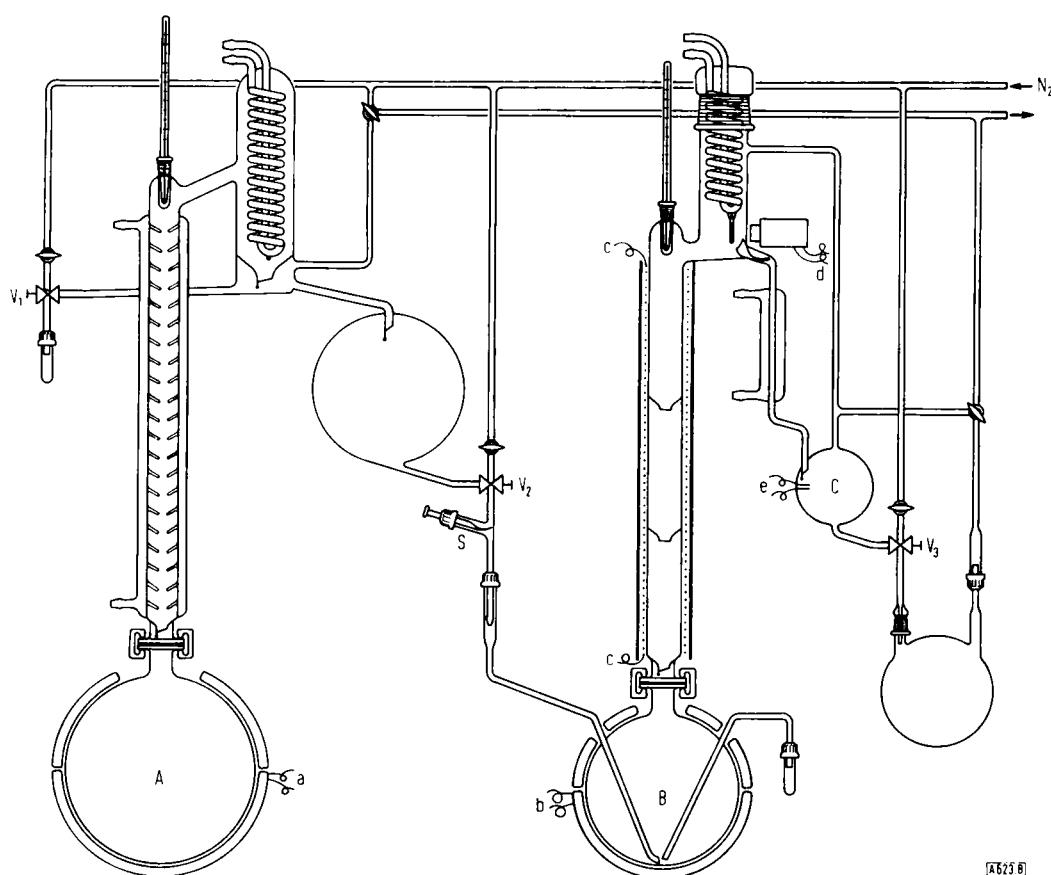


Abb. 8. Anlage zur Reinigung von Lösungsmitteln [216]. Entwässerung des eingesetzten Produktes (hier Isopropanol) in A (ca. 5 l), Überdestillieren nach B, Zusatz weiterer Reagentien (hier Sulfanilsäure) zur Reinigung (hier Eliminieren basischer Bestandteile) durch die Schleuse S, Feindestillation aus B (Füllkörperkolonne, etwa 20 theoretische Böden), C Fraktionsammler, a,b,c gesteuerte Heizungen, d elektromagnetisch gesteuerte Abnahme (einstellbares Rücklaufverhältnis [217]), e Leitfähigkeitsmeßzelle ( $A = 0,02 \text{ cm}^{-1}$ ) zur Destillatüberwachung.  
V<sub>1</sub>,V<sub>2</sub>,V<sub>3</sub> stickstoffgespülte, fettfreie Durchflußventile im Destillatweg (Beschreibung [218]). Die gesamte Anlage arbeitet unter sorgfältig gereinigtem Schutzgas.

Leitfähigkeitserniedrigung durch den Raumbedarf der Ionen und der neutralen Moleküle bedingt ist.

In diesem Abschnitt sei auf eine im allgemeinen unbeabsichtigte Wechselwirkung hingewiesen, die aus ungenügender Reinigung der Lösungsmittel herröhrt. Aus den vorangehend diskutierten Ergebnissen ist ersichtlich, daß Effekte, die durch Verunreinigungen bedingt sind, oft nicht durch Korrekturen der Leitwerte eliminiert werden können.

Abbildung 8 zeigt eine von uns benutzte Reinigungsanlage. Von der chemischen Reinigung über die Destillation bis zum Einschleusen in die Meßzelle kommt das Lösungsmittel nur mehr mit Schutzgas in Kontakt. Ein Beispiel: iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH wird in A nach Walden, Ulich und Laun [214] über Al-Grieß gereinigt. Nach dem Überdestillieren in die Blase B wird durch die Schleuse S Sulfanilsäure zugesetzt. Die Destillation liefert ein Produkt mit 5 ppm H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> nicht nachweisbar,  $\sigma_L = 10^{-9} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Abbildung 9 zeigt  $\Delta - \sqrt{c}$ -Kurven, die für KOCH<sub>3</sub> in Methanol erhalten werden, wenn einmal (A) hochgereinigtes Methanol, zum anderen (B) an der Luft destilliertes Methanol eingesetzt wird. Die störende Verunreinigung ist CO<sub>2</sub>, das mit

[214] P. Walden, H. Ulich u. F. Laun, Z. physik. Chem. 114, 275 (1925).

[215] J. P. Buttler, H. J. Schiff u. A. R. Gordon, J. chem. Physics 19, 752 (1951).

[216] G. Bäder, Dissertation, Universität Saarbrücken 1966; M. Knerr, Dissertation, Universität Saarbrücken, voraussichtlich 1968.

[217] J. Barthel u. J. E. Dubois, Z. physik. Chem. N.F. 23, 37 (1960).

[218] J. Barthel u. G. Schwitzgebel, Z. analyt. Chem. 220, 188 (1966).

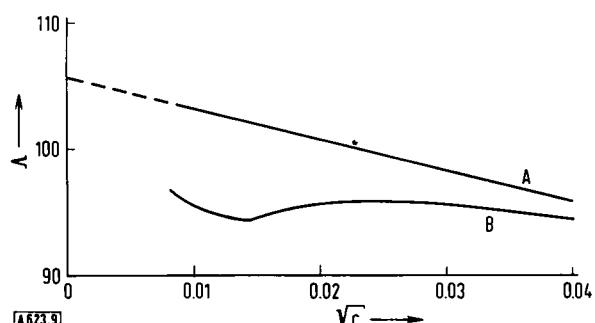


Abb. 9. Einfluß des CO<sub>2</sub>-Gehaltes in Methanol auf die Leitfähigkeit von KOCH<sub>3</sub> in diesem Lösungsmittel (25 °C) [71]. A: hochgereinigtes, B: an der Luft destilliertes Methanol.

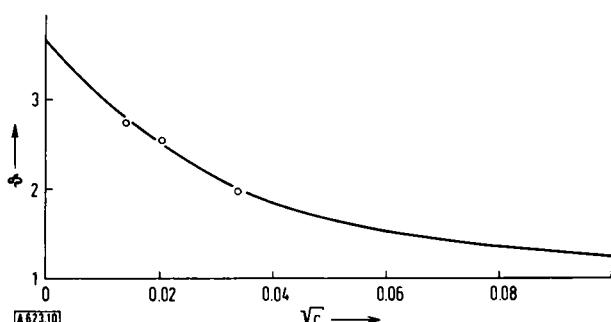


Abb. 10. Einfluß des Wassergehaltes in Methanol auf die Elektrolyt-leitfähigkeit [69]. — : NaCl in Methanol, o: NaOCH<sub>3</sub> in Methanol (25 °C).  $\delta = \Delta\Lambda/\text{Gew.-\% H}_2\text{O}$ .

dem Elektrolyten zu Kaliummethylcarbonat reagiert. Spezielle Untersuchungen zur Reinheit des Lösungsmittels sind in vielen Fällen notwendig (vgl. z. B. [215, 120]). Den Einfluß des Wassergehaltes auf die Leitfähigkeit zeigt Abbildung 10. Aufgetragen ist  $\Theta = \Delta\Lambda/\text{Gew.-\% H}_2\text{O}$  gegen die Wurzel der Elektrolytkonzentration für NaCl [215] (Linie) und für NaOCH<sub>3</sub> (Kreise) in Methanol (25 °C).

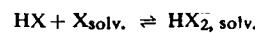
## 7.5. Potentielle Elektrolyte

Da potentielle Elektrolyte ihre Ionen in chemischer Reaktion mit dem Lösungsmittel erzeugen, zeigen solche Lösungen von vornherein eine spezifische Wechselwirkung Lösungsmittel-Elektrolyt. Eine Abgrenzung gegen die im vorangehenden Abschnitt diskutierten Eigenschaften der Elektrolyte kann nicht vorgenommen werden, wie das Beispiel AlCl<sub>3</sub>/Acetonitril zeigt.

Für HCl in Wasser-Äthanol-Mischungen (0 bis 100 %) [219], sowie in Wasser-n-Propanol-Mischungen (0–100 %) [220] lassen sich die Leitfähigkeitsdaten über den ganzen Mischungsbereich durch Gl. (44) beschreiben, in wasserreichen Lösungen (bis 80 % Äthanol und bis 60 % Propanol, K<sub>A</sub> < 10) liegt HCl praktisch vollständig dissoziiert vor. In reinem Äthanol ( $\epsilon = 24,3$ ) ist K<sub>A</sub> = 48, in reinem Propanol ( $\epsilon = 20,40$ ) ist K<sub>A</sub> = 171. Frühere Ergebnisse von Stokes [221] aus sehr genauen Messungen an HCl in Wasser stehen hierzu nicht im Widerspruch, da dort über einen weiteren Konzentrationsbereich gemessen worden ist. Janz et al. [222–224] untersuchten Halogenwasserstoffe (HX) vornehmlich in Acetonitril und Benzonitril und erklärten die Leitfähigkeitsdaten und ihre Zeitabhängigkeit durch Mehrstufenreaktionen, die zur Gesamtreaktion



führen und denen eine einseitige Tripelbildung



folgen kann (L = Lösungsmittel).

Die Leitfähigkeit von Essigsäure in Methanol-Wasser- [79] und Äthanol-Wasser-Mischungen [225] wurde unter Berücksichtigung zweier Kationen, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> und ROH<sub>2</sub><sup>+</sup>, diskutiert. In flüssigen Halogenwasserstoffen liefern (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N Tripelionen [226]. (Weitere Untersuchungen in diesem Medium bzw. in ClF<sub>3</sub> und BrF<sub>3</sub> siehe [226–228] bzw. [229].)

[219] H. O. Spivey u. Th. Shedlovsky, J. physic. Chem. 71, 2165 (1967).

[220] M. Goffredi u. Th. Shedlovsky, J. physic. Chem. 71, 2182 (1967).

[221] R. H. Stokes, J. physic. Chem. 65, 1242 (1961).

[222] G. J. Janz u. S. S. Danyluk in [28], S. 255.

[223] G. J. Janz u. I. Ahmad, Electrochim. Acta 9, 1539 (1964).

[224] G. J. Janz u. S. S. Danyluk, Chem. Rev. 60, 209 (1960).

[225] H. O. Spivey u. Th. Shedlovsky, J. physic. Chem. 71, 2171 (1967).

[226] M. E. Peach u. T. C. Waddington, J. chem. Soc. (London) 1963, 69.

[227] M. L. Kilpatrick, M. Kilpatrick u. E. G. Jones, J. Amer. chem. Soc. 87, 2806 (1965).

[228] T. C. Waddington u. J. A. White, J. chem. Soc. (London) 1963, 2701.

[229] M. S. Toy u. W. A. Cannon, J. physic. Chem. 70, 2241 (1966).

Die aus Leitfähigkeitsdaten von 2,6-Dinitrophenol in Wasser-Methanol-Mischungen ermittelten Dissoziationskonstanten stimmen, wie Kortüm und Koch [230] zeigten, auf der methanolreichen Seite nicht mit den aus optischen Messungen gewonnenen Konstanten überein. Im Spektrum unterscheiden sich Ionen, die im Assoziat für den Ladungstransport ausfallen, aber ihre Identität als Ionen beibehalten, nicht von freien Ionen.

## 7.6. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Druck, Temperatur und Frequenz

Temperatur- und Druckabhängigkeit (25 bis 65 °C, 1 bis 1900 atm) der Grenzleitfähigkeit von Tetraalkylammoniumsalzen, Kaliumsalzen und Pikrinsäure in Dimethylformamid wurden von Brummer [231], auf einem kinetischen Modell aufbauend [232], diskutiert. Ergebnisse dieser Diskussion sind  $\Delta H$ - und  $\Delta V$ -Werte für den Transportmechanismus. Die Darlegung der theoretischen Grundlagen einer kinetischen Untersuchung findet man bei Hills [233].

Horne, Myers und Frysinger [234] verglichen die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit wäßriger Lösungen (5 bis 45 °C, 1 bis 7000 atm). Während die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit einer KCl-Lösung sich mit steigendem Druck parallel der Viskosität des Mediums ändert, wird für HCl ein anderes Verhalten beobachtet. Wie Horne auch in anderem Zusammenhang dargelegt hat [235], enthält die Protonenleitfähigkeit in wäßriger Lösung Anteile eines Grotthus-Mechanismus. Bei Drucken unterhalb 1380 bar soll die Rotation der Wassermoleküle, oberhalb der Protonensprung geschwindigkeitsbestimmend sein. (Untersuchung an Lösungen mehrerer Elektrolyte vgl. [236].)

Bei Tetraisopentylammoniumpikrat in Diäthyläther und Benzol wird die Leitfähigkeit bei steigendem Druck (bis 5000 atm) infolge erhöhter Viskosität des Lösungsmittels und einer durch DK-Erhöhung bedingten Verschiebung der Gleichgewichtskonstanten für die Ionenpaar- und Ionentripelbildung vermindert [237].

Als Beispiel für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in nichtwässrigen Lösungen seien die Untersuchungen von Carvajal, Tölle, Smid und Szwarc [238] an verschiedenen Tetraphenylboraten in Dimethoxyäthan (DMA) und Tetrahydrofuran (THF) genannt (−70 bis +25 °C). (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup> bildet in beiden

[230] G. Kortüm u. K. W. Koch, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 677 (1965).

[231] S. B. Brummer, J. chem. Physics 42, 1636 (1965).

[232] S. B. Brummer u. G. J. Hills, Trans. Faraday Soc. 57, 1816, 1823 (1961).

[233] G. J. Hills in [19], S. 521.

[234] R. A. Horne, B. R. Myers u. G. R. Frysinger, J. chem. Physics 39, 2666 (1963).

[235] R. A. Horne, J. chem. Physics 40, 2064 (1964).

[236] R. A. Horne u. R. A. Courant, J. chem. Soc. (London) 1964, 3548.

[237] J. F. Skinner u. R. M. Fuoss, J. physic. Chem. 69, 1437 (1965).

[238] C. Carvajal, K. J. Tölle, J. Smid u. M. Szwarc, J. Amer. chem. Soc. 87, 5548 (1965).

Lösungsmitteln mit  $(C_6H_5)_4B^-$  Kontaktpaare, die in nichtsolvatisierte Ionen dissoziieren ( $\Delta H_{Diss.} = -1,3$  kcal/mol in THF und  $-2,3$  kcal/mol in DMÄ).  $Na^+$  hingegen bildet mit  $(C_6H_5)_4B^-$  Ionenpaare unter Einschluß von Lösungsmittelmolekülen, die in ein solvatisiertes  $Na^+$  und ein nichtsolvatisiertes  $(C_6H_5)_4B^-$  dissoziieren ( $\Delta H_{Diss.} = -1,3$  kcal/mol in THF und  $-1,8$  kcal/mol in DMÄ).

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit für Kupferperchloratdihydrat als Funktion der Salzkonzentration ist in mehreren Lösungsmitteln negativ [239].

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit sowie der Dissoziationskonstante potentieller Elektrolyte und der Assoziationskonstante echter Elektrolyte ist Thema folgender weiterer Untersuchungen [157, 186, 240–245].

Die Leitfähigkeitserniedrigung bei Drucksteigerung wird in der theoretischen Untersuchung von *Ebeling, Falkenhagen und Kraeft* [213] aus der bei Drucksteigerung je Volumeneinheit zusätzlich auftretenden Zahl

[239] P. T. Armitage u. C. M. French, J. chem. Soc. (London) 1963, 743.

[240] A. S. Quist, E. U. Franck, H. R. Jolley u. W. L. Marshall, J. physic. Chem. 67, 2453 (1963).

[241] A. S. Quist, W. L. Marshall u. H. R. Jolley, J. physic. Chem. 69, 2726 (1965).

[242] F. H. Fischer u. D. H. Davies, J. physic. Chem. 69, 2595 (1965).

[243] S. D. Hamann, P. J. Pearce u. W. Strauss, J. physic. Chem. 68, 375 (1964).

[244] J. M. Beard u. P. H. Plesch, J. chem. Soc. (London) 1964, 4879.

[245] E. J. Del Rosario u. J. E. Lind jr., J. physic. Chem. 70, 2876 (1966).

von Lösungsmittelmolekülen, die als neutrale Komponente behandelt werden, erklärt. Die Ergebnisse der Untersuchungen von *Hensel* und *Franck* [246] über die Druckabhängigkeit wäßriger Salzlösungen werden auf diese Weise gut beschrieben.

Die Dispersion der Leitfähigkeit (1–100 kHz) von Tetrabutylammoniumpikrat in Dichlorbenzol-Benzol-Mischungen untersuchten *Nanney* und *Gilkerson* [247]. Bei kleinen Salzkonzentrationen folgt die Erklärung aus der Debye-Falkenhagen-Theorie, während bei höheren Salzkonzentrationen die Relaxation des Ionenpaargleichgewichtes zur Deutung der Leitfähigkeitsänderung herangezogen wird.

Der Wieneffekt für wäßrige Lösungen von Uranyl-salzen (5 bis 65 °C) wurde von *Spinnler* und *Patterson* untersucht [248].

*Die numerischen Rechnungen zu dieser Arbeit konnten mit freundlicher Genehmigung von Herrn Professor Dr. J. Dörr im Rechenzentrum der Universität des Saarlandes ausgeführt werden, wofür ich an dieser Stelle danken möchte. Herrn Dr. G. Schwitzgebel danke ich für die Durchführung der Rechnungen und die Ausarbeitung der dazu notwendigen Programme. Frl. K. Lenz und Herrn Dipl.-Chem. G. Schmeer danke ich für ihre Hilfe bei der Anfertigung des Manuskriptes und der Zeichnungen.*

Eingegangen am 3. Januar 1967, ergänzt am 5. Januar 1968 [A 623]

[246] F. Hensel u. E. U. Franck, Z. Naturforsch. 19a, 127 (1964).

[247] T. R. Nanney u. W. R. Gilkerson, J. physic. Chem. 69, 1338 (1965).

[248] J. F. Spinnler u. A. Patterson, J. physic. Chem. 69, 500, 508, 513 (1965).

## Die Reduktion organischer Verbindungen mit Chrom(II)-Salzen

VON J. R. HANSON<sup>[\*]</sup> UND E. PREMUZIC<sup>[\*\*]</sup>

*Chrom(II)-Salze lassen sich in der organischen Chemie für vielerlei Reduktionen verwenden; beispielsweise werden Alkylhalogenide in Alkane, günstig substituierte Olefine ebenfalls in Alkane und Alkine in trans-Olefine übergeführt. Einige Epoxyketone werden zu α,β-ungesättigten Ketonen oder β-Hydroxyketonen reduziert, und ein Nitrosteroïd gab eine Hydroxy-hydroxyiminoverbindung. Die Reduktion von Alkylhalogeniden soll über freie Radikale verlaufen; das abgespaltene Halogenatom wird als Brücke zwischen zwei Chromatomen eingebaut.*

### 1. Einleitung

*Traube* und *Passarge* berichteten 1916, daß eine saure wäßrige Chrom(II)-chlorid-Lösung in einer inerten Atmosphäre Malein- und Fumarsäure zu Bernsteinäure reduzierte [1]. Eine Suspension von Chrom(II)-

hydroxid, die aus Chrom(II)-chlorid und Natronlauge erhalten wurde, reduzierte Zimtsäure zu β-Phenyl-propionsäure. Stickoxid wurde in sauren und alkalischen Lösungen durch Chrom(II)-Salze quantitativ zu Ammoniak reduziert, Nitrite dagegen nicht. Auch ein Oxim konnte reduziert werden: Benzaldoxim gab in alkalischer Lösung bei 100 °C Benzylamin.

[\*] J. R. Hanson  
The Chemical Laboratory, University of Sussex  
Brighton (England)  
[1] W. Traube u. W. Passarge, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1692 (1916).

[\*\*] E. Premuzic  
New England Institute for Medical Research  
P.O. Box 308  
Ridgefield, Conn. 06877 (USA)