

515 57 (1963) 1000.

## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

### Konzentrationsabhängigkeit der Solvatationsenergie und die elektrostatische Elektrolytheorie\*

Eine Zerlegung der Energie der Ionen nach BATES und SCHWARZENBACH<sup>1</sup> in Ionenwechselwirkung (Salzeffekt) und Solvation (Mediumeffekt) erlaubt äußerst interessante Rückschlüsse. Der totale Aktivitätskoeffizient  $f_X^t$  des Ions X ist das Produkt aus Medium- ( $f_X^m$ ) und Salzeffekt ( $f_X^s$ ).

Es gilt also:

$$\log f_X^t = \log f_X^s + \log f_X^m. \quad (1)$$

Der Salzeffekt kann berechnet werden aus der freien Energie der Ionenwolke  $G_{DH}$ :

$$RT \ln f_X^s = RT \ln f_{DH} = -G_{DH}, \quad (2)$$

wobei  $f_{DH}$  der Aktivitätskoeffizient nach DEBYE und HÜCKEL<sup>2</sup> ist. Die elektrostatische Theorie von DEBYE und HÜCKEL umfaßt aber nur den Salzeffekt, denn der

Aktivitätskoeffizient nähert sich bei unendlicher Verdünnung, unabhängig vom Lösungsmittel, immer Eins:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \log f_{DH} = \left( \frac{z^2 e^2}{DkT} \right)^{3/2} \sqrt{c} \rightarrow 0. \quad (3)$$

Der Unterschied der Aktivitätskoeffizienten in verschiedenen Lösungsmitteln ist bei idealer Verdünnung definitionsgemäß gleich dem Mediumeffekt. Der Mediumeffekt im Lösungsmittel s ist:

$$RT \ln f_X^m = G_h^X - G_s^X, \quad (4)$$

wenn unendlich verdünnte wäßrige Lösung als Bezugszustand dient,  $G_s^X$  die freie Solvatationsenergie im Lösungsmittel s und  $G_h^X$  die freie Hydratationsenergie ist.

Die Solvatationsenergie ist jedoch auch konzentrationsabhängig. Diese Konzentrationsabhängigkeit ist von vielen Autoren in den verschiedensten Formen anerkannt worden. Einige nehmen an, daß sich Ionenpaare bei höherer Konzentration an der Solvathülle betei-

\* Eingegangen am 11. Januar 1963.

<sup>1</sup> R. C. BATES und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 699.

<sup>2</sup> P. DEBYE und E. HÜCKEL, *Physik. Z.* 24 (1923) 185.

gen<sup>3-5</sup>, andere, daß die Koordinationszahl der Hydrathülle kleiner wird<sup>6-7</sup>. Es ist daher erstaunlich, daß quantitative Berechnungen nur im Sinne einer Erweiterung der elektrostatischen Theorie von DEBYE und HÜCKEL gemacht wurden<sup>7-8</sup> und nicht von ihr getrennt werden können. Die Bornsche Gleichung<sup>9</sup> bietet eine einfache Möglichkeit zur Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit. Es ist bemerkenswert, daß BORN das elektrostatische Potential von der Elektronenschale des Ions bis ins Unendliche integrierte. Bei realen Konzentrationen steht jedem Ion nur ein beschränktes Volumen zur Verfügung. Eine Durchdringung der physikalischen Hydratschalen<sup>10</sup> ist nicht denkbar, denn die Potentiale gleich geladener Ionen heben sich ja in deren Mitte auf\*. Eine Durchdringung der Schalen verschieden geladener Ionen ist eher denkbar. Die beiden Gegenionen konkurrieren sich jedoch. Da die Ion-Dipol-Wechselwirkung stark richtungsabhängig ist, ist eine Durchdringung nur auf der direkten Verbindungslinie zwischen den beiden Ionen möglich.

Wird nun das mittlere, jedem Ion zur Verfügung stehende Volumen nach der Gleichung

$$V(c) = 1000/2 Nc \quad (5)$$

berechnet, so ist der Fehler sicher kleiner als 50%, während der zur Diskussion stehende Fehler ein Mehrfaches beträgt.  $N$  ist in Gl. (5) die Loschmidtsche Zahl,  $c$  die Konzentration in Mol pro Liter. Der äußere Radius der Solvathülle ist also bei der Konzentration  $c$  im Durchschnitt:

$$r_c = \sqrt[3]{3 \cdot 1000 / 2 \cdot 4 \cdot \pi \cdot N \cdot c} \quad (6)$$

Die freie Energie der Solvatation wird nun:

$$G_s^X(c) = \frac{N \cdot e^2}{2} \left( \frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_c} \right) \left( 1 - \frac{1}{D} \right)^{**} \quad (7)$$

Die Abnahme der freien Energie der Hydratation mit der Konzentration

$$\Delta G_s^X(c) = \frac{N \cdot e^2}{2 r_c} \left( 1 - \frac{1}{D} \right) \quad (8)$$

\* Im Gegenteil, das Potential fällt stärker ab, als die vereinfachte Gleichung (7) angibt. Dieser Fehler wird aber durch die teilweise Durchdringung der Hydratschalen von Gegenionen wieder aufgehoben.

\*\*  $r_i$  ist der korrigierte Ionenradius. Am Rande sei vermerkt, daß die elektrostatische Elektrolyththeorie andere Korrekturradien erfordert als die Bornsche Gleichung<sup>11</sup>. Diese Tatsache allein macht beide Theorien suspekt.

<sup>3</sup> T. F. YOUNG und G. E. WALRAFEN, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 34.

<sup>4</sup> P. A. GIGUÈRE und R. SAVOIE, *Can. J. Chem.* 38 (1960) 2467.

<sup>5</sup> R. M. FUOSS und C. A. KRAUS, *J. Amer. Chem. Soc.* 55 (1933) 2387.

<sup>6</sup> G. DARMOIS, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 244 (1957) 601.

<sup>7</sup> E. HÖGFELDT, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 1597.

<sup>8</sup> E. WICKE und M. EIGEN, *Z. Elektrochem.* 56 (1952) 551.

<sup>9</sup> M. BORN, *Z. Physik* 1 (1920) 45.

<sup>10</sup> G. KORTÜM, *Elektrolytlösungen*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1941.

<sup>11</sup> K. H. STERN und E. S. AMIS, *Chem. Rev.* 59 (1959) 1.

ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Um Fehler zu vermeiden, die sich aus der dielektrischen Sättigung ergeben könnten, soll die Berechnung von  $G_s^X(c)$  auf experimentellen Werten beruhen:

$$G_s^X(c) = G_s^X(0)_{\text{exp}} - \Delta G_s^X(c) \quad (9)$$

Der Mediumeffekt wird nun bei der Konzentration  $c$

$$RT \ln f_X^m = -\Delta G_s^X(c), \quad (10)$$

wenn ideal verdünnte Lösung als Bezugspunkt gewählt wird. Bei höheren Konzentrationen wächst also nicht nur der Salzeffekt, sondern auch, mit umgekehrten Vorzeichen, der Mediumeffekt. Dies erklärt in einfachster Weise die bekannte Zunahme der Aktivitätskoeffizienten in konzentrierten Lösungen<sup>12</sup>.

Tabelle 1: Abnahme der freien Hydratationsenergie mit der Konzentration

Ionen-Konzentration Mol/Liter	$r_c$ Å	$\Delta G_s^X(c)$ kcal/Mol
0	$\infty$	0,00
$10^{-6}$	585	0,28100
$10^{-5}$	272	0,60541
$10^{-4}$	126	1,3043
$10^{-3}$	58,5	2,8100
$10^{-2}$	27,2	6,0541
$10^{-1}$	12,6	13,043
1	5,85	28,100

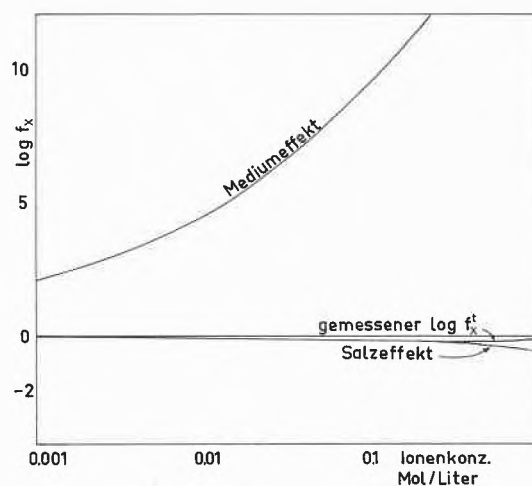


Abb. 1. Der Mediumeffekt ist wesentlich größer als der Salzeffekt nach DEBYE und HÜCKEL. Berücksichtigen wir jedoch noch die Möglichkeit einer Assoziation und die Solvatation, so wird vorzügliche Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt<sup>13</sup>

Abb. 1 zeigt nun aber, daß der Mediumeffekt wesentlich größer ist als der Salzeffekt nach DEBYE und HÜCKEL. Der gemessene Aktivitätskoeffizient müßte daher auch

<sup>12</sup> DINGGEMANS, *Chem. Weekbl.* 56 (1960) 445.

<sup>13</sup> R. HÜMBELIN, *Chimia* 16 (1962) 341.

bei niederen Konzentrationen, entgegen dem experimentellen Befund, mit der Konzentration zunehmen. Die hervorragende Übereinstimmung des Debye-und-Hückelschen Grenzgesetzes mit dem Experiment beruht daher zweifellos auf einem Zufall<sup>13</sup>. Sollte der Mediumeffekt auch kleiner eingeschätzt werden, ganz vernachlässigt werden darf er auf keinen Fall. Aus diesen Betrachtungen können jedoch viel weitreichendere Schlüsse gezogen werden.

Die Gültigkeit des Grenzgesetzes ist an folgende Bedingungen geknüpft:

1. Die elektrostatische Energie muß wesentlich kleiner sein als die kinetische.
2. Das Lösungsmittel muß bis zur innersten Hydrat-schale ein homogenes Dielektrikum sein.
3. Starke Elektrolyte müssen vollkommen dissoziiert sein.
4. Es darf keine Gleichgewichtskonstante für starke Elektrolyte existieren<sup>13</sup>.

Die vorliegende Berechnung des Mediumeffektes enthält nur die eine Annahme: Das Lösungsmittel wird als homogenes Dielektrikum betrachtet. Diese Annäherung wirkt sich hier aber weniger aus als bei der Ionenwolke, da  $\Delta G_s^X(c)$  nur die vom Ion weiter entfernten Schichten betrifft. Es wurden ja Vorkehrungen getroffen, um einen Fehler von der dielektrischen Sättigung auszuschließen. Sollte daher das Grenzgesetz als gültig anerkannt werden, so muß der Mediumeffekt nach Gleichungen (8) und (10) ebenfalls als richtig anerkannt werden. Der resultierende totale Aktivitätskoeffizient steht jedoch in eindeutigen Widerspruch zu den experimentellen Resultaten. Dieser Widerspruch rührt davon her, daß eine oder mehrere der aufgeführten Bedingungen nicht erfüllt sind. Gl. (8) mag zwar mit Mängeln behaftet sein, aber die elektrostatische Theorie kann sicher nicht zutreffen<sup>13</sup>.

R. HÜMBELIN

University College, London,  
jetzt: Sandoz AG, Basel