

Allgemeine Aussagen über Aktivitätskoeffizienten bei Elektrolytschmelzen

R. HAASE

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II

der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 26 a, 783—785 [1971]; eingegangen am 26. Februar 1971)

Wir betrachten eine flüssige Mischung, die aus zwei Elektrolyten mit je zwei Ionenarten besteht. Dabei soll eine Ionenart den beiden Elektrolyten gemeinsam sein. Beispiele stellen die Salzschnmelzen $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ und $\text{PbCl}_2 + \text{PbBr}_2$ dar. An Hand dieses relativ einfachen Typs von binären Elektrolytschnmelzen, der schon vor kurzem¹ hinsichtlich der Transporteigenschaften untersucht worden ist, sollen einige thermodynamische Gesetzmäßigkeiten abgeleitet und diskutiert werden. Diese betreffen die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der Zusammensetzung sowie die Beziehungen zwischen den Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Teilchenarten und denen der Komponenten. Obwohl man heute, auch bei der Thermodynamik der Elektrolytschnmelzen, in zunehmendem Maße zur Beschreibung durch „Zusatzfunktionen“ übergeht², ist das hier zu besprechende Problem in Zusammenhang mit einer allgemeinen Formulierung der Grenzesetze für unendliche Verdünnung wichtig. Molekularstatistisch sind ja die primären Einheiten nicht die Komponenten oder ionischen Bestandteile, sondern die wirklich vorhandenen Teilchenarten.

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

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

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

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

Wir definieren weiterhin:

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

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

Die chemischen Potentiale μ_1 und μ_2 der Komponenten 1 und 2 sind mit den chemischen Potentialen μ_a , μ_b , μ_c der Ionenarten a, b, c durch folgende generelle Beziehungen verknüpft:

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

Mit den Definitionen

$$\mu_i^1 \equiv \lim_{x \rightarrow 0} \mu_i, \quad \mu_i^2 \equiv \lim_{x \rightarrow 1} \mu_i, \quad (3)$$

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

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

$$RT \psi_1 \equiv \mu_1 - \mu_i^1, \quad RT \psi_2 \equiv \mu_2 - \mu_i^2, \quad (5)$$

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

$$RT \psi_c \equiv \mu_c - \mu_c^0, \quad RT \psi_c' \equiv \mu_c - \mu_c^{0'}, \quad (7)$$

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

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

Die mit ψ bezeichneten dimensionslosen Größen, die Funktionen von T , P und x sind, entsprechen den natürlichen Logarithmen der „Aktivitäten“ der Komponenten bzw. Teilchenarten. Meßbar sind nur ψ_1 und ψ_2 .

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

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

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

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

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

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

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

Aus Gl. (8) – (11) erhält man:

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

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

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

² J. RICHTER, Z. Naturforsch. 24 a, 835 [1969].

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

Aus der Gibbs-Duhemschen Beziehung leitet man ab³:

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

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

Setzt man $\ln f_2$ als Potenzreihe in x mit nicht-negativen Exponenten ein, so kann man schreiben³:

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

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

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

mit

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

Darin ist n eine positive Zahl (die auch gebrochen sein kann), während B_0 , B_1 und B_2 Funktionen von T und P sind. Aus Gl. (15) und (16) lassen sich alle Grenzesetze für unendliche Verdünnung ableiten³. Sowohl diese Grenzesetze als auch der zugrundeliegende Ansatz (15) dürfen als empirisch gesichert angesehen werden. Das bisherige Tatsachenmaterial deutet außerdem darauf hin, daß — wie bei binären Nichteletkrolytlösungen — stets $n=1$ ist².

Wir wollen nun untersuchen, welche Beziehungen zwischen den Reihenentwicklungen (15), (16) und dem früher⁵⁻⁷ aufgestellten generellen Satz über die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten einzelner Teilchenarten bestehen.

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

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

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

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

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

Der erwähnte allgemeine Satz⁵⁻⁷ besagt für den hier diskutierten Fall, daß bei gegebenen Werten von T und P die nicht meßbaren Größen $\ln f_a$, $\ln f_b$, $\ln f_c$ und $\ln f_c'$ Potenzreihen in x mit nicht-negativen Exponenten sind. Wir setzen demgemäß bei Berücksichtigung von Gl. (12) und (19) an:

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

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

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

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

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

Damit finden wir aus Gl. (11):

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

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

mit

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

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

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

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

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

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

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

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

Es fragt sich nun, ob die Behauptung⁵⁻⁷ zutrifft, daß auch in den Reihenentwicklungen für $\ln f_a$ und $\ln f_c$ (allgemein: für die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten der Teilchenarten des „Lösungsmittels“) die niedrigste Potenz in x von der Gestalt x^m mit $m > 1$ ist. Formal braucht dies nach Gl. (20) und (21) nicht der Fall zu sein; denn die Bedingung $a_1 = -c_1$ hat nicht zwingend die Aussage $a_1 = c_1 = 0$ zur Folge.

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

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

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

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

³ R. HAASE, Z. Phys. Chem. Frankfurt **63**, 95 [1969].

⁴ R. HAASE, J. Phys. Chem. **73**, 1160, 4023 [1969].

⁵ R. HAASE, C. R. 2^e Réunion Chimie Physique, Paris 1952, S. 131.

⁶ R. HAASE, Z. Naturforsch. **8a**, 380 [1953].

⁷ R. HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verlag, Berlin 1956.

2. Gilt Gl. (25) nicht, so bedeutet dies nach Gl. (20) und (22), daß hinsichtlich der Variablen x in $\ln f_a$ und $\ln f_c$ niedrigere Potenzen als in $\ln f_1$ auftreten. Dies ist nicht nur von vornherein unwahrscheinlich, sondern auch in den molekularstatistisch durchrechenbaren Fällen (etwa beim analogen Problem der Aktivitätskoeffizienten von Ionen bei normalen Elektrolytlösungen) eindeutig widerlegt⁸.

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

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

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

Zum Beweis der letzten Aussage berücksichtigen wir die Beziehung³:

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

Hieraus erhält man durch Entwicklung der Logarithmen:

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

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

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

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

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

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

Obwohl unsere Überlegungen hinsichtlich des Typs der Elektrolytschmelzen einen Spezialfall betreffen, lassen sich die Schlußfolgerungen leicht verallgemeinern⁹.

⁸ Demgemäß ist der auf S. 356 der zitierten Monographie⁷ hinter der fünften Formel stehende Satz wie folgt zu ergänzen (hinzugefügter Text *kursiv*): „Damit diese Bedingung allgemein erfüllbar ist und die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten der Teilchenarten des Lösungsmittels nicht niedrigere Potenzen enthalten als der Logarithmus des (meßbaren) mittleren Aktivitätskoeffizienten (S. 316) des Lösungsmittels, müssen die Differentialquotienten ... einzeln verschwinden.“

⁹ Vgl. J. RICHTER, Z. Naturforsch. **24a**, 447 [1969].

Anisotropie der ¹⁹⁵Pt-KMR-Verschiebungen kristalliner Platin(II)-Verbindungen

H. J. KELLER und H. H. RUPP

Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Universität München

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

Wie wir bereits kürzlich am Beispiel des kristallinen K_2PtCl_4 zeigen konnten¹, tritt bei quadratisch koordinierten Platinkomplexen eine Anisotropie der chemischen Verschiebung des ¹⁹⁵Pt-KMR-Signals in der Größenordnung von 1% auf. Um den Einfluß von im Sinne der „spektroskopischen Reihe“ verschieden starken Liganden auf die magnetische Anisotropie zu überprüfen, haben wir nun zusätzlich Kristalle der Verbindungen (2) — (4) der Tab. 1 untersucht.

Tab. 1.

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

Alle Verschiebungsangaben sind auf die ¹⁹⁵Pt-Resonanz einer wäßrigen 1-molaren Lösung von H_2PtCl_6 bezogen.

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

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

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

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

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

³ E. G. COX u. G. H. PRESTON, J. Chem. Soc. **1933**, 1089.