



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Theorie der elektrolytischen Dissoziation

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Feste Salze und reines Wasser leiten den elektrischen Strom nicht, im Gegensatz zu den wässerigen Lösungen der Salze, die in der Regel recht gute Leiter des Stromes darstellen. Dasselbe Verhalten findet man bei den starken Säuren und Basen. Erst durch die Auflösung in Wasser werden sie zu guten Leitern der Elektrizität.

Arrhenius¹⁾ hat zur Erklärung dieser Erscheinung angenommen, daß die gelösten Stoffe durch das Lösungsmittel in ihre elektrisch geladenen Bestandteile, die sogen. Ionen (= Wanderer), gespalten werden. Als Kationen bezeichnet man nach Faraday die nach dem negativen Pole wandernden, positiv geladenen Metallionen und als Anionen die nach dem positiven Pole wandernden Säurereste. Mit Hilfe der Röntgenspektrographie konnte nachgewiesen werden, daß sehr viele Salzkristalle aus freien Ionen aufgebaut sind. Der Umstand, daß die Ionen im Kristallgitter durch sehr große Kräfte in einer bestimmten Gleichgewichtslage gehalten werden, macht den Kristall zum Nichtleiter. Die Leitfähigkeit kommt aber sofort zum Vorschein, wie man die Ionen des Kristalls durch Schmelzen oder Lösen unabhängig voneinander frei beweglich macht.

Von den Ionen einer Lösung mußte, wegen ihrer freien Beweglichkeit, angenommen werden, daß sie in derselben Weise wie gelöste Neutralmoleküle den Siede- und Gefrierpunkt der Lösung beeinflussen. Die Erhöhung des Siedepunktes und die Erniedrigung des Gefrierpunktes werden nun bei den Elektrolyten größer gefunden, als sie nach der Zahl der gelösten Neutralmoleküle zu erwarten ist. Aus diesem Effekt konnte der Grad der elektrolytischen Dissoziation berechnet werden. Weniger zuverlässige Werte wurden aus der Leitfähigkeit der Lösungen abgeleitet, indem man diese als ein der Ionenkonzentration proportionales Maß ansah. Die beiden Methoden zeigten Arrhenius, daß in wässerigen Lösungen zwischen minimaler elektrolytischer Dissoziation und praktisch vollständiger Spaltung in diesem Sinne alle möglichen Übergänge bestehen. Die partielle Dissoziation, welche besonders bei den Säuren und Basen beobachtet wird, erwies sich vor allem auf Grund des umfangreichen Materials, das von W. Ostwald und seiner Schule gesammelt wurde, als ein charakteristisches Merkmal dieser Stoffe.

Von großer Bedeutung für die Chemie der verdünnten wässerigen Lösungen erwies sich die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die elektrolytischen Dissoziationsvorgänge.

1. Das Verhalten der schwachen Elektrolyte konnte auf diese Weise in genauer Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet werden. Die Dissoziation eines schwachen Elektrolyten und

¹⁾ Z. ph. Ch. 1, 631 (1887).

seine Beeinflussung durch gleichionige Zusätze läßt sich aus der Gleichgewichtskonstanten leicht berechnen, wie am Beispiel des Ammoniumhydroxyds im folgenden gezeigt werden soll.

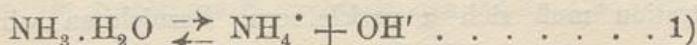
Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß der scheinbare Dissoziationsgrad der starken Elektrolyte nicht vom chemischen Massenwirkungsgesetz beherrscht wird, weil der Dissoziationsvorgang hier nicht als chemischer Vorgang gedeutet werden kann. Die notwendige Voraussetzung, nämlich das Vorhandensein von chemischen Individuen bestimmter Konzentration, die miteinander stöchiometrisch reagieren, ist bei den starken Elektrolyten nicht vorhanden.

Das Massenwirkungsgesetz beherrscht lediglich die Dissoziation der schwachen Elektrolyte. Das sind im wesentlichen die schwachen Basen und Säuren. Dagegen verhalten sich die Salze der schwachen Basen mit starken Säuren und die Salze der schwachen Säuren mit starken Basen wie starke Elektrolyte. Gegenwärtig läßt sich wohl noch keine scharfe Grenze zwischen den starken und schwachen Elektrolyten ziehen.

Als wichtiges Beispiel für das Verhalten eines schwachen Elektrolyten betrachten wir nun die

Beeinflussung der Dissoziation des Ammoniaks durch Ammonsalze.

Eine wässrige Ammoniaklösung dissoziiert in sehr geringem Grade nach dem Schema:



in NH_4^+ -Ionen und OH^- -Ionen. Bezeichnet man die molare Konzentration des gesamten vorhandenen Ammoniaks mit C und den Bruchteil, der pro Mol in Ionen gespalten ist mit α , dann beträgt die Konzentration der nach Gl. 1 gebildeten NH_4^+ -Ionen und OH^- -Ionen je $C \cdot \alpha$. Die Konzentration des undissozierten Ammoniakhydrats ist infolgedessen reduziert auf $C(1 - \alpha)$. Nach dem Massenwirkungsgesetz muß nun das Produkt der Ionenkonzentrationen dem undissozierten Anteil des Ammoniaks proportional sein. Indem wir die Ionenkonzentrationen in den Zähler setzen, erhalten wir

$$K = \frac{(C \cdot \alpha)(C \cdot \alpha)}{C(1 - \alpha)} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \dots \dots \dots 2)$$

Den Faktor K nennt man die Gleichgewichtskonstante des Ammoniaks. Von der Verdünnung ist die Konstante unabhängig und ändert sich nur wenig mit der Temperatur. Durch die Definition, welche wir der Konstanten mit Gl. 2 geben, wird ausgedrückt, daß ein kleiner Wert der Konstanten eine geringe Dissoziationsausdrückt und umgekehrt.

Aus Gl. 2 folgt allgemein

$$\alpha = \frac{-\frac{K}{C} \pm \sqrt{\left(\frac{K}{C}\right)^2 + \frac{4K}{C}}}{2} \quad \dots \dots \dots 3)$$

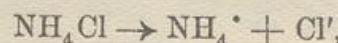
Solange man α gegen 1 in Gl. 2 vernachlässigen darf, erhält man als Näherung den einfachen Ausdruck:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \text{ oder } \alpha = \sqrt{K \cdot V} \quad \dots \dots \dots 4)$$

und $(OH') = C \cdot \alpha = \sqrt{K \cdot C} = \sqrt{\frac{K}{V}} \quad \dots \dots \dots 4a)$

wenn V das Volumen der Lösung darstellt, in welchem 1 Mol des Elektrolyten gelöst ist.

Setzten wir nun der Ammoniaklösung ein Ammonsalz zu, das vollständig in seine Ionen gespalten ist, etwa Ammonchlorid nach



dann erfahren die spärlichen, nach Gl. 1 vom Ammoniak gebildeten NH_4^+ -Ionen eine bedeutende Vermehrung. Die Folge davon muß nach Gl. 2 ein beträchtlicher Rückgang in der Dissoziation des Ammoniaks sein. Entsprechend der Vergrößerung der NH_4^+ -Konzentration muß sich α verkleinern. Bezeichnen wir die Konzentration der zugefügten NH_4^+ -Ionen mit C_0 , dann ist jetzt ihre gesamte Konzentration:

$$(NH_4^+) = C_0 + C \cdot \alpha; \text{ ferner } (OH') = C \cdot \alpha \text{ und } (NH_3 \cdot H_2O) = C(1 - \alpha)$$

Das Massenwirkungsgesetz verlangt:

$$K = \frac{(C_0 + C \cdot \alpha)(C \cdot \alpha)}{C(1 - \alpha)} = \frac{(C_0 + C \cdot \alpha) \cdot \alpha}{1 - \alpha}$$

woraus

$$\alpha = \frac{-C_0 + \frac{K}{C} \pm \sqrt{\left(C_0 + \frac{K}{C}\right)^2 + \frac{4K}{C}}}{2} \quad \dots \dots \dots 5)$$

Noch eher als im reinen Ammoniak dürfen wir in der ammoniakhaltigen Lösung α gegen 1 vernachlässigen. Wenn außerdem die vom Ammoniak herrührenden NH_4^+ -Ionen gegenüber dem zugesetzten Ammonchlorid, also $C \cdot \alpha$ gegen C_0 vernachlässigt werden

kann, ein Fall, den wir häufig im Gange der Analyse antreffen, dann erhalten wir als Näherung den sehr einfachen Ausdruck

Die OH⁻-Konzentration der Ammoniaklösung ist dann:

$$(\text{OH}') = C \cdot \alpha = K \frac{C}{C_0} = K \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^+)} \quad \dots \quad 7)$$

In einer gegebenen verdünnten Ammoniaklösung wird die Alkalität, das ist die Konzentration der OH-Ionen, proportional dem Zusatz von Ammonsalzen verkleinert.

Die Dissoziationskonstante K des Ammoniaks ist bei Zimmertemperatur $1 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$. Damit berechnet sich der Dissoziationsgrad einer 0,1 Ammoniaklösung nach Gl. 4 zu $1 \cdot 3 \cdot 10^{-2}$ und die OH-Konzentration nach Gl. 4a zu $0 \cdot 42 \cdot 10^{-3}$.

Macht man die 0.1 n Ammoniaklösung gleichzeitig auch 0.1 n in bezug auf Ammonchlorid, so wird jetzt $(OH^-) = K = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

Nach ganz analogen Gleichungen berechnet sich auch der Dissoziationsgrad α und die Azidität (H^+) der schwachen Säuren. Der Gl. 7 ganz entsprechend wird z. B. die Azidität eines Essigsäure-Alkaliazetatgemisches ausgedrückt durch

$$(H^{\bullet}) = K \frac{(CH_3CO_2H)}{(CH_3CO_2^{\bullet})}$$

wobei zufälligerweise die Konstante K ebenfalls den Wert $1 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$ besitzt.

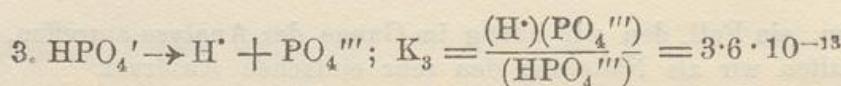
Bei mehrwertigen schwachen Basen und Säuren tritt stufenweise Dissoziation ein. Bei der Kohlensäure z. B.

- $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-; K_1 = \frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 3 \cdot 10^{-7}$
- $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}; K_2 = \frac{(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{HCO}_3^-)} = 1 \cdot 3 \cdot 10^{-11}$

wobei jeder Dissoziationsvorgang dem Massenwirkungsgesetz folgt und durch eine unabhängige Dissoziationskonstante charakterisiert ist.

Bei der Phosphorsäure lassen sich drei derartige Stufen unterscheiden:

1. $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4'$; $K_1 = \frac{(\text{H}^*)(\text{H}_2\text{PO}_4')}{(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 1 \cdot 1 \cdot 10^{-2}$
2. $\text{H}_2\text{PO}_4' \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4''$; $K_2 = \frac{(\text{H}^*)(\text{HPO}_4'')}{(\text{H}_2\text{PO}_4')} = 1 \cdot 95 \cdot 10^{-7}$



In der folgenden Tabelle sind die Dissoziationskonstanten von einigen schwachen Säuren und Basen zusammengestellt.

Säure	Ionen	Dissoziationskonstante	
schweflige Säure:			
1. Stufe	$\text{H}^{\cdot} + \text{HSO}_3'$	$1 \cdot 7 \cdot 10^{-2}$	25°
2. Stufe	$\text{H}^{\cdot} + \text{SO}_3''$	$5 \cdot 10^{-6}$	25°
Borsäure	$\text{H}^{\cdot} + \text{H}_2\text{BO}_3'$	$6 \cdot 6 \cdot 10^{-10}$	25°
phosphorige Säure:			
1. Stufe	$\text{H}^{\cdot} + \text{H}_2\text{PO}_3$	$5 \cdot 10^{-2}$	25°
2. Stufe	$\text{H}^{\cdot} + \text{HPO}_3''$	$2 \cdot 10^{-5}$	25°
salpetrige Säure	$\text{H}^{\cdot} + \text{NO}_2'$	$4 \cdot 10^{-4}$	18°
unterchlorige Säure	$\text{H}^{\cdot} + \text{OCl}'$	$3 \cdot 7 \cdot 10^{-8}$	17°
Schwefelwasserstoff:			
1. Stufe	$\text{H}^{\cdot} + \text{HS}'$	$9 \cdot 1 \cdot 10^{-8}$	18°
Stickstoffwasserstoffsäure	$\text{H}^{\cdot} + \text{N}_3'$	10^{-5}	0°
Cyanwasserstoff	$\text{H}^{\cdot} + \text{CN}'$	$4 \cdot 7 \cdot 10^{-10}$	18°
Ameisensäure	$\text{H}^{\cdot} + \text{HCO}_2'$	$2 \cdot 1 \cdot 10^{-4}$	25°
Essigsäure	$\text{H}^{\cdot} + \text{CH}_3\text{CO}_2'$	$1 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$	25°
Oxalsäure:			
1. Stufe	$\text{H}^{\cdot} + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}'$	$6 \cdot 10^{-2}$	18°
2. Stufe	$\text{H}^{\cdot} + \text{C}_2\text{O}_4''$	$7 \cdot 10^{-5}$	18°
Bernsteinsäure:			
1. Stufe	$\text{H}^{\cdot} + \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	$6 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$	25°
2. Stufe	$\text{H}^{\cdot} + \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2''$	$2 \cdot 8 \cdot 10^{-6}$	25°
Weinsäure:			
1. Stufe	$\text{H}^{\cdot} + \text{CO}_2(\text{CHOH})_2\text{CO}_2\text{H}'$	$9 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$	25°
2. Stufe	$\text{H}^{\cdot} + \text{CO}_2(\text{CHOH})\text{CO}_2''$	$2 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$	25°
Basen:			
Ammoniak	$\text{OH}' + \text{NH}_4^{\cdot}$	$1 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$	25°
Monomethylamin	$\text{OH}' + \text{NCH}_3\text{H}_2^{\cdot}$	$5 \cdot 10^{-4}$	25°
Dimethylamin	$\text{OH}' + \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2^{\cdot}$	$7 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$	25°
Trimethylamin	$\text{OH}' + \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}^{\cdot}$	$7 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$	25°
Pyridin	$\text{OH}' + \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}^{\cdot}$	$2 \cdot 3 \cdot 10^{-9}$	25°
Pyridin	$\text{OH}' + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH} \cdot \text{H}^{\cdot}$	$1 \cdot 6 \cdot 10^{-3}$	25°
Anilin	$\text{OH}' + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{H}^{\cdot}$	$4 \cdot 6 \cdot 10^{-10}$	25°
Alkaloide		von ca. 10^{-3} bis 10^{-4}	

2. Das Verhalten der starken Elektrolyte. Bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die praktisch vollständig dissoziierenden starken Elektrolyten zeigten sich jedoch gerade bei den verdünntesten Lösungen prinzipielle Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung, welche alle darauf hinwiesen, daß die klassische Theorie hier versagt. Deshalb nämlich, weil sie nur mit der Konzentration der Ionen rechnet und den Einfluß, welchen die enormen elektrischen Ladungen der Ionen haben müssen, ganz außer acht läßt.

Die Hypothese von der totalen Dissoziation der starken Elektrolyte wurde wohl zuerst von Sutherland im Jahre 1907 ausgesprochen. Von Bjerrum wurde die Zweckmäßigkeit der Annahme an praktischen Beispielen gezeigt.¹⁾

In der Theorie der totalen Dissoziation soll die teilweise Spaltung in Ionen, welche die klassische Theorie annimmt, dadurch vorgetäuscht werden, daß die freien Ionen mit ihren elektrischen Ladungen sich gegenseitig anziehen und in ihrer freien Beweglichkeit hemmen, ohne daß es dabei zur Bildung von Neutralmolekülen kommt. Eine verdünnte Ionenlösung wird infolgedessen einen kleineren osmotischen Druck aufweisen als eine Lösung, welche an Stelle der Ionen die gleiche Zahl von Neutralmolekülen enthält. Diese gegenseitige Beeinflussung der Ionen wollen wir nun empirisch berücksichtigen durch eine rechnerische Korrektur an den analytisch gemessenen Ionenkonzentrationen. Zu dem Zwecke multiplizieren wir die Konzentration C jeder Ionensorte mit je einem Faktor f , welcher so beschaffen sein soll, daß die korrigierte Konzentration $C \cdot f$ die osmotisch äquivalente Konzentration an Neutralmolekülen der jeweils betrachteten Ionensorte darstellt.

Bei allen Vorgängen, wo die osmotische Wirksamkeit einer Ionensorte in Betracht kommt, ist dann jeweils an Stelle der analytischen Ionenkonzentration C der etwas kleinere Wert $C \cdot f$ zu setzen. Werte für den Faktor f hat man zunächst experimentell aus genauen Gefrierpunktsdaten und damit äquivalenten Messungen erhalten.²⁾ Dann ist es auch der Theorie gelungen, die Abhängigkeit des Faktors f von der Gesamtkonzentration der Lösung anzugeben.

Im folgenden wollen wir nur kurz den Zusammenhang des Faktors f mit dem osmotischen Druck der Ionenlösung wiedergeben.³⁾ Zunächst wird es sich darum handeln, die Bedeutung des Faktors f thermodynamisch genau zu fixieren. Zu dem Zwecke betrachten wir

¹⁾ Zeitschr. Elektrochemie, 24, 321 (1918).

²⁾ Vgl. Lewis and Randall, Journ. Am. Soc. 43, 1147 (1921).

³⁾ Vom Anfänger können die folgenden Ausführungen bis zum Löslichkeitsprodukt übergegangen werden.

die verdünnte Lösung eines vollständig dissozierten Elektrolyten, etwa KCl.

Ein Mol desselben von der analytischen Konzentration C werde bis auf die äußerst geringe Konzentration C_0 verdünnt, bei welcher schließlich die gegenseitige Beeinflussung der Ionen verschwindet. Die Arbeit, die hiezu gegen die Anziehungskräfte der Ionen aufzuwenden ist, definieren wir in Anlehnung an die klassische Rechnungsweise wie folgt:

$$A = 2 \cdot RT \ln \frac{C \cdot f}{C_0} \quad \dots \dots \dots \quad 1)$$

Für jede Ionensorte kommt ein solcher Aktivitätskoeffizient in Betracht. Das Produkt $C \cdot f$ bezeichnet man als die Aktivität der betreffenden Ionensorte; es stellt eine durch Gl. 1 definierte fiktive Konzentration der betrachteten Ionensorte dar.

Ein erster erfolgreicher Versuch zur Berechnung der gegenseitigen Anziehung der Ionen einer Lösung stammt von Milner¹⁾. Eleganter und für die praktische Verwendung direkt brauchbar hat dann Debye das Problem gelöst und mit seinen Schülern, vor allem mit Hückel, systematisch ausgebaut.²⁾

Die Berücksichtigung der gegenseitigen Anziehung der Ionen führt nach Debyes Theorie zu

$$p = 2 RT \cdot C - \frac{2 ACv^2 \sqrt{2} Cv^2}{3 \cdot D^{3/2} \cdot T^{1/2}} \quad \dots \dots \dots \quad 2)$$

für den osmotischen Druck p einer verdünnten Lösung eines binären Elektrolyten. In $A = e^3 \cdot n \sqrt{\pi/R} = 7 \cdot 77 \cdot 10^{15}$ c. g. s. Einheiten sind die Konstanten der Formel zusammengefaßt. Die Buchstaben darin haben folgende Bedeutung: $\pi = 3 \cdot 142$; $R = 8 \cdot 315 \cdot 10^7$ = Gaskonstante im absoluten Maß; $n = 6 \cdot 06 \cdot 10^{23}$ = Zahl der Moleküle im Mol; $e = 4 \cdot 774 \cdot 10^{-10}$ = elektrostatische Ladung eines einwertigen Ions; T = absolute Temperatur; D = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels; v = Valenz der Ionen.

In welcher Weise ist nun der osmotische Druck nach Gl. 2 mit dem Aktivitätskoeffizienten von Gl. 1 verknüpft? Zur Beantwortung dieser Frage bestimmt man mit Gl. 2 die Verdünnungsarbeit von C bis C_0 , welche auch der Definition des Aktivitätskoeffizienten in Gl. 1 zu Grunde liegt. Wir haben also

$$A = \int_{C_0}^C v dp = \int_{C_0}^C \frac{dp}{C}$$

¹⁾ Phil. Mag. (6) 23, 551 (1912); (6) 25, 743 (1913).

²⁾ Physikal. Zeitschr. 24, 185, 305 (1923). Weitere Literatur bei E. Hückel, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. III, S. 199 (1924).

auszurechnen. Zu dem Zwecke differentiert man Gl. 2 nach C:

$$dp = 2 RT dC - \frac{Av^3 \sqrt{2C}}{D^{3/2} T^{1/2}} \cdot dC,$$

Division durch C und Integration zwischen C und C₀ ergibt dann

$$A = 2 RT \ln \frac{C}{C_0} - \frac{2 Av^2 \sqrt{2 Cv^2}}{D^{3/2} T^{1/2}},$$

wenn man das letzte Glied mit C₀ seiner Kleinheit wegen vernachlässigt.

Der Vergleich mit Gl. 1 führt nun zu dem gesuchten Ausdruck für den Aktivitätskoeffizienten eines Ions in dem betrachteten binären Elektrolyten. Der Ausdruck gilt also für das Anion sowohl wie für das Kation. Mißt man die Konzentration C in Grammionen per Liter und führt noch den dekadischen Logarithmus ein, ferner die Werte der Dielektrizitätskonstanten des Wassers: 87.8 bei 0° und 78.8 bei 250°, so erhält man:

$$\log f = -0.346 \cdot v^2 \sqrt{2cv^2} (0^\circ C); \log f = -0.357 \cdot v^2 \sqrt{2cv^2} (25^\circ) \dots 3)$$

Oder allgemein:

a) $\log f = -0.357 v^2 \sqrt{\sum cv^2} \dots \dots \dots 3a)$

$\sum cv^2$ ist die Summe der Produkte aus der Konzentration der einzelnen Ionenarten mit dem Quadrat der zugehörigen Valenz.

Bei Elektrolyten mit verschiedenwertigen Ionen bestimmt man Mittelwerte des Aktivitätskoeffizienten wie folgt:

b) 1-2wertiges Salz: $\log f = \frac{1}{3} (2 \cdot \log f_1 + \log f_2) =$
 $= -\frac{1}{3} 0.357 (2 + 4) \sqrt{\sum cv^2} = 2.0.357 \sqrt{\sum cv^2} \dots 3b)$

c) 1-3wertiges Salz: $\log f = \frac{1}{4} (3 \cdot \log f_1 + \log f_2) =$
 $= -\frac{1}{4} 0.357 (3 + 9) \sqrt{\sum cv^2} = 3.0.357 \sqrt{\sum cv^2} \dots 3c)$

d) Bei einem 2-2wertigen Salz hätte man

$$\log f = -4.0.357 \sqrt{\sum cv^2} \dots \dots \dots 3d)$$

Je größer der Faktor vor der Wurzel ist, desto kleiner muß bei hochverdünnten Lösungen von gleicher molarer Konzentration die Aktivität ihrer Ionen sein.

Die obigen Ausdrücke, in welchen die Durchmesser der Ionen gegenüber ihrem Anziehungsbereich vernachlässigt sind, gelten infolgedessen nur für die verdünntesten Lösungen. Es zeigen sich daher gewöhnlich schon im Bereich von einigen Hundertstel Molen pro Liter Abweichungen von den obigen Grenzformeln, die im wesentlichen ihre Ursache haben in dem Einfluß der Ionendurchmesser bei der gegenseitigen Ionenanziehung und in der Einwirkung der Ionen auf das Lösungsmittel, der sogenannten Hydratation der Ionen.

Auch diese Einflüsse sind von Debye und Hückel theoretisch berücksichtigt worden. An Stelle von Gl. 1 tritt dann für den Aktivitätskoeffizienten eines 1—1wertigen Salzes der Ausdruck

$$\log f = - \frac{0.354 \sqrt{2} c}{1 + A \sqrt{2} c} + B \cdot 2 c \quad \dots \dots \dots 4)$$

worin die Konstante A eine Korrektur für den Radius der Ionen und B für die Hydratation darstellt. Das zweite Korrektionsglied wirkt dem ersten entgegen. Da es proportional der Konzentration wirkt (das erste Glied nur proportional der Wurzel aus der Konzentration) muß das Glied mit B bei höheren Konzentrationen schließlich überwiegen. In der Tat beginnt der Aktivitätskoeffizient bei höheren Konzentrationen wieder anzusteigen und wird schließlich größer als 1. Hückel findet z. B. für die Konstanten A und B an HCl, LiCl und NaCl die folgenden Werte:

	HCl	LiCl	NaCl
A	0.75	0.84	0.545
B	0.086	0.070	0.046
$f = 1$ bei ca.	1.55 n	1.80 n	4.50 n

Zu den Überschlagsrechnungen in verdünnten Lösungen, die für den Analytiker wichtig sind, wird gewöhnlich die einfachste Formel für den Aktivitätskoeffizienten f mit einem empirischen Faktor K ausreichen, der dann von Fall zu Fall aus einer Beobachtung zu bestimmen ist. Also:

$$\log f = - K \sqrt{\sum c v^2} \quad \dots \dots \dots 5)$$

Natürlich beherrscht die Gleichung in dieser einfachen Form nur einen relativ kleinen Konzentrationsbereich.

Um die Verwendung des Aktivitätskoeffizienten zu praktischen Berechnungen vorzubereiten, wollen wir uns zunächst darüber orientieren, was man unter dem Löslichkeitsprodukt eines Salzes versteht.