

gegebenen Werte weichen in einigen Fällen von denen der Originalarbeiten ab, da sie auf der Grundlage des partiellen Molvolumens der Salzsäure von $V_{\text{HCl}}^{\text{O}} = 17.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ zum Teil neu berechnet wurden. Dieser Wert für $V_{\text{HCl}}^{\text{O}}$ ist zuverlässiger als frühere Werte, da er durch Extrapolation aus dem Bereich niedriger Konzentrationen erhalten wurde (s. Abb. 9).

In Abb. 32 wurde versucht, die von verschiedenen Autoren verwendeten Methoden, denen ähnliche Annahmen zugrundeliegen, in Gruppen zusammenzufassen. Die Arbeiten in der Gruppe II gehen von der Annahme aus, daß die großen Ionen in Lösungen von Salzen wie Caesiumchlorid und Caesiumjodid nur wenig und im gleichen Maße hydratisiert sind^{63,64}) und das partielle Molvolumen des Salzes daher im Verhältnis der aus den Pauling-Radien berechneten "Kristallvolumina" in die partiellen Molvolumina der Ionen aufgeteilt werden kann. Auf denselben Voraussetzungen beruht die Methode, das partielle Molvolumen von Kaliumfluorid wegen der gleichen "Kristallvolumina" des Kaliumions und des Fluoridions im Verhältnis 1:1 auf die beiden Ionen aufzuteilen⁶⁵). Die Methoden von Stokes und Robinson⁶⁶) und von Padova⁶⁷) setzen voraus, daß die großen Halogenidionen Bromid und Jodid nicht hydratisiert sind.

In den Arbeiten der Gruppe III wird versucht, die partiellen Molvolumina der einwertigen Ionen in Beziehung zu den Kristallradien der Ionen zu setzen und zwar mit einer für Anionen und Kationen gleichen Funktion der allgemeinen Form:

$$V^{\text{O}} = Ar^3 - C \frac{z^2}{r} \quad (57).$$

Das erste Glied auf der rechten Seite in (57) beschreibt das Kristallvolumen des Ions in der Lösung, während das zweite Glied

den durch Elektrostriktion verursachten negativen Anteil des partiellen Molvolumens darstellt. A und C sind Konstanten und r ist der Kristallradius der Ionen, bzw. ein größerer "effektiver Radius".

Es wird gezeigt^{68,69}, daß man das partielle Molvolumen des Protons oder eines beliebigen anderen Ions so wählen kann, daß die partiellen Molvolumina aller einwertigen Ionen auf einer gemeinsamen, annähernd glatten Kurve liegen, wenn man die partiellen Molvolumina gegen die Kristallvolumina aufträgt, die man aus den Pauling-Radien erhält. Aus dieser Tatsache wird geschlossen, daß die Annahme einer vom Vorzeichen der Ladung unabhängigen Elektrostriktion bei einwertigen Ionen richtig ist. Die gefundene Beziehung zwischen dem partiellen Molvolumen der Ionen und den Kristallvolumina werden mit (57) entweder durch empirische Konstanten A und C mit dem Pauling-Radius oder durch die Wahl eines "effektiven Radius" und einer anderen empirischen Konstanten C beschrieben. Im letzten Fall wird für $A = 4/3 \cdot \pi \cdot N = 2,52 \cdot 10^{24}$ gesetzt.

Eine von (57) etwas verschiedene empirische Funktion ist von Couture und Laidler⁷⁰, jedoch bei sonst gleichen Annahmen, verwendet worden.

Nach der Theorie von Glueckauf⁷¹ (Gruppe IV) muß man mit einem für Kationen und Anionen unterschiedlichen Elektrostriktionsterm in (57) rechnen. Die Überlegungen gehen von einem Modell für die "effektiven Radien" aus, die additiv aus den Pauling-Radien und einem universellen Zusatzglied zusammengesetzt werden.

In Gruppe I sind Ergebnisse von Arbeiten angegeben, die sich in keine der anderen Gruppen einordnen ließen. Fajans und