

Johnson⁷²⁾ haben aus der Tatsache, daß das partielle Molvolumen von Ammoniumchlorid in einem weiten Temperaturbereich etwa doppelt so groß ist wie das des Wassers, die Hypothese abgeleitet, daß das Ammoniumion und das Chloridion beide dasselbe partielle Molvolumen von $V^O = 18.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ (bei 35°C) wie das Wasser besitzen. Die von Fajans und Johnson angenommenen Werte wurden von Hepler⁷³⁾ benutzt, um die Konstanten A und C in (57) zu ermitteln. Dabei ergaben sich für Kationen und Anionen unterschiedliche Konstanten. Die daraus von Hepler gezogene Folgerung, das partielle Molvolumen der Ionen sei vom Vorzeichen der Ladung abhängig, ist daher nur dann beweiskräftig, wenn die von Fajans und Johnson angenommenen Werte richtig sind.

Nach Geffken⁷⁴⁾ ergibt sich aus der Aufteilung der Molrefraktion von Elektrolytlösungen in die Ionenanteile ein partielles Molvolumen des Chloridions innerhalb der in Abb. 32 angegebenen Grenzen.

Noyes⁷⁵⁾ berechnete das partielle Molvolumen des Protons aus den partiellen Molvolumina von 1:1-Elektrolyten mit Hilfe einer auf (57) basierenden Beziehung, die durch physikalisch nicht begründete Glieder erweitert wurde. Durch eine Ausgleichsrechnung wurde unter Variation von drei Parametern $V_{\text{H}^+}^O$ ermittelt.

In Gruppe V sind die Werte zusammengefaßt, die sich auf rein experimenteller Basis ergaben. Die in dieser Gruppe angegebenen Werte dürften die zur Zeit zuverlässigsten Werte für das partielle Molvolumen des Protons darstellen.

Der Arbeit von Conway et al.⁷⁶⁾ liegt der Befund zugrunde, daß die partiellen Molvolumina der Tetraalkylammoniumhalogenide eine lineare Funktion des Molekulargewichts sind. Die aus sehr präzise ausgeführten Dichtemessungen erhaltenen

partiellen Molvolumina von Tetraalkylammoniumchloriden, -bromiden und -jodiden wurden gegen das Molgewicht des Kations aufgetragen und die resultierende Gerade auf verschwindendes Molgewicht der Kationen extrapoliert. Daraus ergaben sich die partiellen Molvolumina der Chlorid-, Bromid- und Jodidionen, die zu dem Wert $V_{H^+}^O = - 5.7 \pm 0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ führten.

Fast derselbe Wert von $V_{H^+}^O = - 5.4 \pm 0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ wurde von Zana und Yeager⁶²⁾ aus Messungen der ionischen Vibrationspotentiale (Debye-Effekt) erhalten.

Bei diesem Effekt, der schon 1933 von Debye⁷⁷⁾ vorausgesagt wurde, werden durch Ultraschallwellen die Ionen in Elektrolytlösungen zu Schwingungen angeregt, die sich für Kationen und Anionen in Amplitude und Phase unterscheiden. Dies äußert sich im Auftreten von Wechselspannungen in der Lösung, die gemessen werden können. Die Höhe der Wechselspannungen hängt von den "effektiven Massen" der Ionen ab, die definiert sind durch die gesamte Masse des solvatisierten Ions minus der Masse des freien Lösungsmittels, das durch das Volumen des solvatisierten Ions verdrängt wird. Die "effektive Masse" der Ionen kann in Beziehung zum partiellen Molvolumen des Ions gesetzt werden, woraus sich dann mit den bekannten partiellen Molvolumen der gelösten Salze und den gemessenen Wechselspannungen die absoluten Werte der "effektiven Massen", bzw. der partiellen Molvolumina der Ionen ergeben.

Die zu messenden Wechselspannungen liegen in der Größenordnung von 10^{-6} V, woraus es sich erklärt, weshalb es Zana und Yeager erst mehr als 30 Jahre nach der Voraussage von Debye gelungen ist, diesen Effekt unter Ausschluß aller möglichen Fehlerquellen zuverlässig zu messen und auf die Ermittlung