

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

81. JAHRGANG 1969

HEFT 24

SEITE 1009–1054

## Die Bewegung von Ionen: Prinzipien und Vorstellungen (Nobel-Vortrag)<sup>[\*\*\*]</sup>

Von L. Onsager<sup>[\*]</sup>

Ich werde im folgenden versuchen, die Bedeutung eines ziemlich allgemeinen Prinzips, das man auf verschiedenartige irreversible Prozesse anwenden kann, verständlich zu machen. Dabei sollte es wohl gut sein, nicht auf alle Feinheiten der Definitionen einzugehen und auch keinen Überblick über alle möglichen Anwendungen zu geben. Vielmehr möchte ich über Fortschritte während einer gewissen Zeitspanne in einem Forschungsgebiet berichten, worin sich viel ereignet hat (einiges wichtig auch für das erwähnte Prinzip) und dennoch fesselnde Probleme übrig geblieben sind. Ehe wir die Vertiefung unseres Verständnisses der Elektrolyte seit *Arrhenius* überschauen, sollten wir uns noch kurz dem zuwenden, was sich vor *Arrhenius* ereignete.

*Gay-Lussacs* Gesetz der ganzzahligen Volumenverhältnisse (1808) führte *Avogadro* zu dem Schluß, daß gleiche Volumina verschiedener Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten (1811). Dieses Prinzip sollte die wichtigste Basis für die Molekulargewichtsbestimmung werden; aber es wurde lange darüber debattiert, und es wurde bis 1860 nicht allgemein genutzt. Zu der Zeit konnte *Cannizzaro* auf dem ersten Internationalen Kongreß in Karlsruhe genug überzeugendes Beweismaterial zusammentragen, und innerhalb weniger Jahre fand das *Avogadrosche* Prinzip weitgehende Anerkennung.

Man kann wenigstens vermuten, daß die gleichzeitige Entwicklung der kinetischen Gastheorie zum Wandel in der Haltung der Chemiker beigetragen hat, obgleich sie das kaum zugegeben hätten; sie zogen nämlich weiterhin in ihren Veröffentlichungen einen induktiven Standpunkt vor. Im Jahre 1860 fand *Maxwell* sein Gesetz für die molekulare Geschwindigkeitsver-

teilung, aus welchem sich die Gleichverteilung der kinetischen Energie ergibt; *Avogadros* Prinzip folgt daraus von selbst. Im nächsten Jahr schuf *Boltzmann* eine allgemeinere Theorie der spezifischen Wärmen, die die empirische Regel von *Dulong* und *Petit* erklären konnte. Die Ergebnisse mußten semi-empirisch abgewandelt werden, bis viel später die Quantentheorie über Widersprüche Rechenschaft gab. 1864 formulierten *Guldberg* und *Waage* das Massenwirkungsgesetz und stützten es auch durch Experimente. Nach einiger Zeit, im Jahre 1885, erkannte *van't Hoff*, daß eine unmittelbare Analogie zwischen Lösungen und Gasen besteht, so daß Messungen des osmotischen Druckes, der Dampfdruckänderung oder der Gefrierpunkts-erniedrigung Dampfdruckmessungen ersetzen konnten. Eigenartigerweise zeigten die Beobachtungen an Lösungen von Salzen, Säuren und Basen mehr gelöste Teilchen an, als nach jeder vernünftigen Interpretation mit der damals und auch heute bekannten Chemie Moleküle vorhanden sein konnten. 1884 erkannte *Arrhenius*<sup>[1]</sup>, daß solche Elektrolyte größtenteils in freie Ionen dissoziieren. Er konnte auf eine gute Übereinstimmung zwischen den *van't Hoff'schen* „Anomalien“ und den aus Leitfähigkeitsmessungen ableitbaren Dissoziationsgraden hinweisen<sup>[2]</sup>.

So begann sich ein sehr vereinfachtes Bild der Elektrolytlösungen abzuzeichnen. Für Lösungen leicht dissoziierender Verbindungen wie Chlorwasserstoff, Kaliumhydroxid und viele Salze, z.B. Natriumchlorid, wurde angenommen, daß bei ziemlich niedrigen Konzentrationen diese Verbindungen vollständig dissoziieren, und daß die Eigenschaften der Lösungen additiv sind, eben nicht nur in bezug auf Moleküle, sondern auch in bezug auf die vorhandenen Ionen. Bei höheren Konzentrationen sollte man allerdings – wie *Ostwald* 1888 vorschlug<sup>[3]</sup> – die Bildung von Molekülen und Ionen-Verbindungen entsprechend dem

[\*] Prof. Dr. L. Onsager  
Sterling Chemistry Laboratory  
Yale University  
New Haven, Conn. 06520 (USA)

[\*\*] Copyright © The Nobel Foundation 1969. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Abdruck dieses Textes.

[1] *S. Arrhenius*, Svenska Vetensk. Akad. Handl. Bih. 8, 13 (1884).

[2] *S. Arrhenius*, Z. physik. Chem. 1, 631 (1887).

[3] *W. Ostwald*, Z. physik. Chem. 2, 270 (1888).

Massenwirkungsgesetz zulassen. *Nernst* entwickelte angemessen einfache Theorien der Diffusion von Elektrolyten und der Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials.

Von dieser Art war das einfache Bild, wie es mir am Beginn meines Chemiestudiums im Jahre 1920 geboten wurde. Trotz einiger Idealisierung war es doch für sehr viele Zwecke ausreichend; ja, es erleichterte viele Aufgaben, wofür wir ständig dankbar waren. Indessen unterrichteten mich die Zeitschriften, mehr als die Lehrbücher, über zahlreiche Beobachtungen, die nicht ganz in das Bild paßten, und über Versuche, die Widersprüche zu erklären. Ganz gleich, ob die Experimentatoren die elektrische Leitfähigkeit oder Gleichgewichtseigenschaften wie Gefrierpunktserniedrigung und elektromotorische Kraft untersuchten, es blieben echte Abweichungen vom idealen additiven Verhalten zu viel niedrigeren Konzentrationen hin festzustellen, als nach dem Massenwirkungsgesetz aus Messungen an konzentrierten Lösungen vorhergesagt wurden. Diese Phänomene wurden als die „Anomalien“ starker Elektrolyte bekannt. In vieler Hinsicht eignete diesen Anomalien auffällige Regelmäßigkeit; verglich man zum Beispiel Salze vom gleichen Valenztyp wie NaCl und KNO<sub>3</sub>, dann waren die Unterschiede zwischen ihnen auch noch bei Konzentrationen wie 0.1 mol/l charakteristisch klein. Es lag nahe, die weitreichenden elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen zur Interpretation heranzuziehen.

*Debye* und *Hückel* gelang es schließlich, die Effekte der elektrostatischen Wechselwirkung aufgrund allgemeiner Prinzipien der kinetischen Theorie vorherzusagen<sup>[4]</sup>. Sie zeigten, daß das elektrostatische Feld in der Umgebung eines Ions durch eine Verteilung entgegengesetzter Ladung abgeschirmt sein muß. Wie schon in einem etwas anderen Zusammenhang *Gouy* (1913) gefunden hatte, hängt die Abschirmlänge von der Ionenstärke (Summe der Produkte aus Konzentration und Quadrat der Ladung der Ionen), der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und der Temperatur ab; die Abschirmlänge ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Ionenstärke. Die Effekte, die sich für die chemischen Potentiale der Elektrolyte ergeben, sind proportional der Quadratwurzel aus der Ionenstärke; um die Koeffizienten zu berechnen, mußte man die Elementarladung kennen. Messungen von *Millikan* hatten diese Information schon gegeben (1917; Nobel-Preis 1923). Die Vorhersagen der Theorie stimmten gut mit früheren experimentellen Resultaten überein, und verbesserte Meßmethoden haben in den folgenden Jahrzehnten diese Übereinstimmung nur bestätigt. Die Theorie von *Debye* und *Hückel* wurde bald mit großem Nutzen routinemäßig angewandt. Die widerspenstigen Ausnahmefälle, die sich nicht den Gesetzen von *van't Hoff*, *Arrhenius*, *Guldberg* und *Waage* gefügt hatten, wurden so kalkulierbar, man konnte sie bei der Extrapolation auf additive Beziehungen einordnen. Es machte die Sache nur einfacher, daß viele Elektrolyte vollständig oder beinahe vollständig dissoziieren.

*Debye* und *Hückel* betrachteten auch die Leitfähigkeit von Elektrolyten genauer – eine sehr wichtige Informationsquelle, weil die Messung fast immer durchführbar ist, und weil man mit angemessener Sorgfalt genaue Resultate erhält. *Kohlrausch* hatte schon lange zuvor gezeigt, daß die Äquivalentleitfähigkeiten der starken Elektrolyte in Wasser linear mit der Quadratwurzel der Konzentration abnehmen. *Debye* und *Hückel* erkannten, daß zwei Effekte zu dieser Abnahme beitragen. Der erste Effekt: Während das äußere elektrische Feld eine Kraft auf das Zentralion ausübt, ist eine entgegengesetzte Kraft von gleichem Betrag über die Ionenwolke der kompensierenden Ladungen verteilt. Das bewirkt, daß jedes Ion gegen einen Gegenstrom angetrieben wird. Die Geschwindigkeit dieses Stromes ist der Ladung des Zentralions proportional und unabhängig von dessen Eigenbeweglichkeit. Die Theorie dieses „elektrophoretischen Effektes“ ist eng verwandt mit der Theorie jenes Effektes, der so vorteilhaft von *Tiselius* (Nobel-Preis 1948) benutzt wurde; es gibt aber einen deutlichen Unterschied zwischen kleinen und großen Teilchen, wobei die Bedeutung des Wortes „Elektrophorese“ sich mit dem Zusammenhang ändert. Der zweite, sogenannte „Relaxationseffekt“ hängt von der Verzerrung der Ionenwolke ab, die durch die systematische Bewegung der Ionen im äußeren Feld hervorgerufen wird. Zufällig überschätzten *Debye* und *Hückel* diesen Effekt und schlossen daraus, daß sie bei der Berechnung der „elektrophoretischen Kraft“ den Gültigkeitsbereich der makroskopischen Hydrodynamik zu weit ausgedehnt hätten.

Glücklicherweise erbrachten meine eigenen Anstrengungen im Sommer 1923 ein bescheidenes, aber solides Ergebnis. Der Relaxationseffekt sollte die Beweglichkeiten von Anionen und Kationen im gleichen Maße vermindern. Die Resultate von *Debye* und *Hückel* gehorchten zu meiner Überraschung weder dieser Beziehung noch erfüllten sie die Forderung, daß, wenn ein Ion vom Typ A 10 Å westwärts von einem B-Ion ist, dann B 10 Å ostwärts von A ist. Selbstverständlich mußte etwas Wesentliches bei der Herleitung eines so „unsymmetrischen“ Ergebnisses weggelassen worden sein. Das dabei benutzte Modell war folgendes: Ein bestimmtes Ion wird gezwungen, sich in der Lösung mit konstanter Geschwindigkeit geradlinig zu bewegen; benachbarte Ionen reagieren auf die Felder in der verzerrten Ionenwolke und schwirren zusätzlich in unregelmäßiger Weise entsprechend der Brownschen Molekularbewegung herum. Rezept (zur Beseitigung der Widersprüche): Man lasse die Zwangsbedingungen für das Zentralion fallen, lasse aber dennoch ein äußeres Feld auf dieses wirken. Weiterhin lasse man das Zentralion seine eigene thermische Bewegung ausführen und auf die Felder seiner Nachbarn reagieren, wobei der Einfluß des äußeren Feldes auf jene beachtet werden muß. Tut man das, dann wird das Ergebnis für binäre Elektrolyte sehr einfach: Der Relaxationseffekt vermindert die Wanderungsgeschwindigkeit jedes Ions um einen Betrag, der weder von seiner eigenen Beweglichkeit, noch von der der

[4] P. Debye u. E. Hückel, Physik. Z. 24, 185, 305 (1923).

Partner-Ionen (mit entgegengesetzt gleicher Ladung) abhängt. Andererseits ist der Effekt ladungsabhängig und proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration – wie die Korrektur der Gleichgewichtseigenschaften, aber mit einem anderen Proportionalitätsfaktor. Man konnte – wie beim elektrophoretischen Effekt – leicht zeigen [5], daß plausible Variationen der Hydrodynamik nahe dem Zentrum des Gegenstromsystems, das von einer räumlich verschmierten Kraft angetrieben wird, keinen wesentlichen Einfluß auf die Grenzgleichung haben; *Debye* und *Hückel* hatten ihre eigenen Ergebnisse zu Unrecht angefochten. Wie aus Abbildung 1 zu ersehen ist, wurde die allgemeine Abhängigkeit der Leitfähigkeiten von der Konzentration ganz gut erklärt; die Abweichungen und individuellen Variationen bei höheren Konzentrationen waren vorherzusehen; aber die Theorie war nicht so weit entwickelt, daß der Bedeutung dieser Charakteristika voll Rechnung getragen werden konnte.

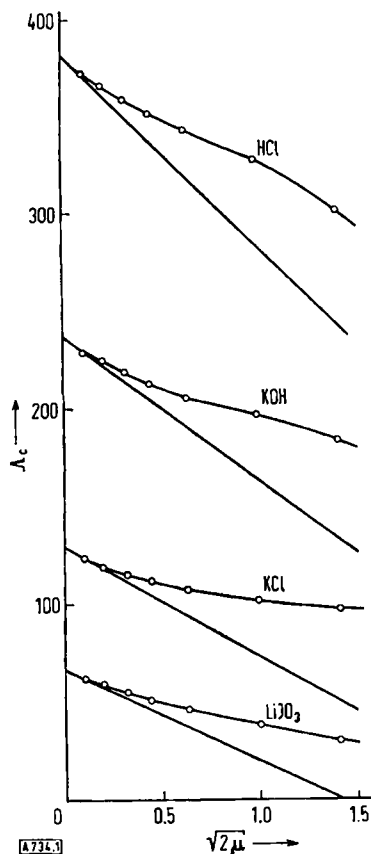


Abb. 1. Leitfähigkeit von 1,1-Elektrolyten in Wasser.  $\Lambda_c$  = Äquivalentleitfähigkeit ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$ ),  $\mu$  = Konzentration ( $\text{val} \cdot \text{l}^{-1}$ );  $T = 18^\circ \text{C}$  (nach [5b]).

Abbildung 2 zeigt den Unterschied zwischen einer starken Säure (HCl) und einer schwachen ( $\text{HIO}_3$ ). Es ist klar, daß das Konzept eines Dissoziationsgleichgewichts weiterhin unentbehrlich blieb.

In Abbildung 3 werden die Leitfähigkeiten einiger ternärer Elektrolyte mit den theoretischen Grenzbeziehungen verglichen.

In Abbildung 4 sind Kurven mit zugehörigen Grenz tangenten entsprechend der Theorie extrapoliert; frühere empirische Extrapolationen sind auch eingezeichnet [5] a) *L. Onsager*, *Physik. Z.* 27, 382 (1926); b) 28, 227 (1927).

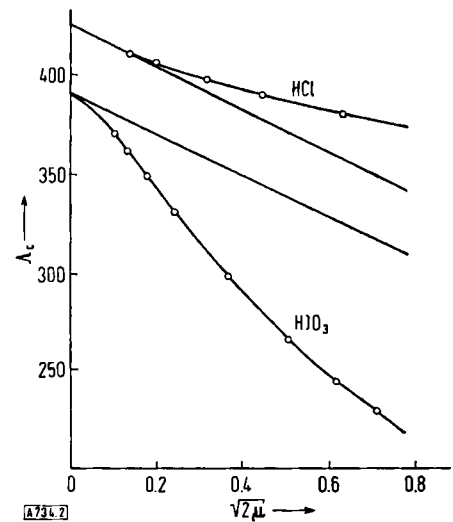


Abb. 2. Leitfähigkeit von HCl und  $\text{HIO}_3$  in Wasser.  $T = 25^\circ \text{C}$  (vgl. Abb. 1; nach [5b]).

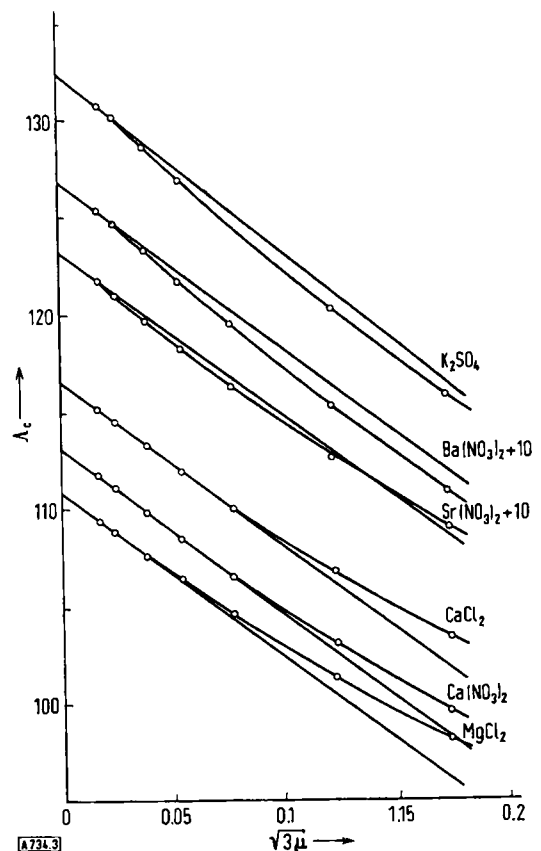


Abb. 3. Leitfähigkeit von 1,2-Elektrolyten in Wasser. (vgl. Abb. 1; nach [5b]).

net. Wichtig war es, daß die neue Extrapolation für  $\text{MgSO}_4$  zu dem Grenzwert führt, den man nach der Summenregel erwartete, während die ältere Extrapolation das nicht tut. Es wurde klar, daß  $\text{MgSO}_4$  unvollständig dissoziiert (ähnlich wie  $\text{CdSO}_4$ ), was später durch die Untersuchung der chemischen Reaktionskinetik (Eigen, Nobel-Preis 1967) bestätigt worden ist. In Abbildung 5 sehen wir Abweichungen von der Kohlrauschschen Regel der unabhängigen Beweglichkeiten, die zuerst von *Bennewitz*, *Wagner* und *Küchler* [6] berechnet und dann von *Longworth* (1930)

[6] *K. Bennewitz, C. Wagner u. K. Küchler*, *Physik. Z.* 30, 623 (1929).

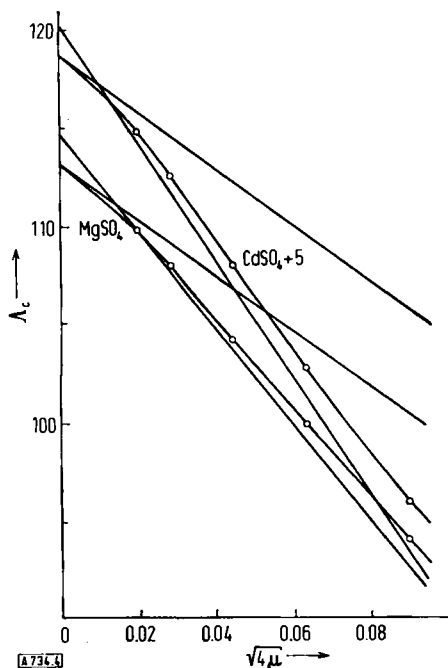


Abb. 4. Leitfähigkeit von 2,2-Elektrolyten in Wasser (vgl. Abb. 1; nach [5b]).

nachgewiesen wurden. Lösungen, die HCl und KCl in verschiedenen Verhältnissen enthalten, werden bei konstanter Gesamtkonzentration verglichen. Die schnellen Wasserstoffionen werden gebremst, wenn sie die langsameren Kaliumionen überholen, und laufen um diese herum; die Kaliumionen werden durch die gleiche Wechselwirkung schneller. Die daraus resultierende Gesamtabnahme der Leitfähigkeit war in ähnlichen Fällen schon vorher beobachtet worden (Bray und Hunt, 1912) und war damals ein verwirrendes Geheimnis.

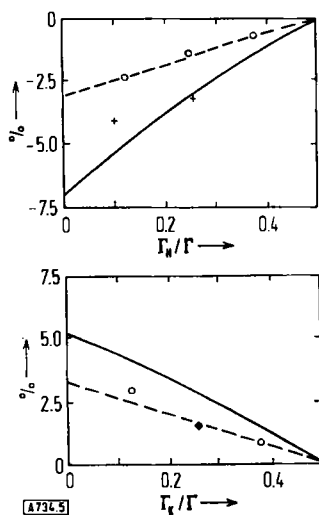


Abb. 5. Änderung der Kationenbeweglichkeit mit dem Mischungsverhältnis in wässrigen Lösungen, die verschiedene Anteile HCl und KCl bei konstanter Gesamtkonzentration (0.1 mol/l) enthalten [6]. Nach H. S. Harned u. B. B. Owen: The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions. Reinhold, New York 1943, S. 143.

Lassen Sie mich wieder zurückkehren zu der Zeit, als ich die Theorie von Debye und Hückel revidierte, was wahrlich keine leichte Aufgabe war. Der Schlüssel dazu war ein Superpositionsprinzip, angewandt auf

die Ionenwolke, die ein Ionenpaar umgibt. Es erschien anfangs ein wenig verwirrend, daß die Kraft, die ein äußeres Feld auf ein Ion ausübt, genau wie die Wechselwirkung zwischen den Ionen proportional zur Ladung ist. Um mehr Übersicht zu gewinnen, entschloß ich mich, die Beziehung zwischen Ladung und treibender Kraft zu ignorieren und ein allgemeineres Problem anzuschauen. Ein konstantes Kraftfeld sollte auf jede Ionensorte wirken – was sind dann die Effekte der Coulombschen Wechselwirkung? Dieses Problem ist tatsächlich äquivalent jenem, das sich ergibt, wenn sich im allgemeinsten Fall Diffusion und Elektrizitätsleitung überlagern. In diesem Fall wirken Gradienten des chemischen Potentials wie Kräfte. Es ist dann:

$$k_j = -\nabla\mu_j - e_j \nabla\varphi$$

worin  $k_1, k_2 \dots$  für die Kräfte,  $\mu_1, \mu_2 \dots$  für die chemischen „Potentiale der Ionen“,  $e_1, e_2 \dots$  für die Ladungen und  $\varphi$  für das elektrostatische Potential der Ionen steht. Eine gewisse Willkür in der Definition von  $\varphi$  bewirkt eine entsprechende Willkür in den Ausdrücken  $\mu_1, \mu_2 \dots$ , aber die Kombination  $(\mu + e\varphi)$ , das „elektrochemische Potential“, ist für unsere Zwecke eindeutig definiert. Schrieb man das Ergebnis der Berechnungen in der Form von Transportgrößen  $J_1, J_2 \dots$  (Flüssen), dann erhielt man

$$J_j = \sum L_{ji} k_i$$

Die Koeffizienten  $L_{ji}$  waren unveränderlich symmetrisch. Es leuchtete bald ein, daß dies nicht an irgendeiner mathematischen Approximation liegen konnte. Im Falle des Relaxationseffektes konnte ich mich auf das Newtonsche Reaktionsprinzip verlassen; bei allen hydrodynamischen Komplikationen sicherte ein „Prinzip der kleinsten Dissipation“ von Helmholtz die Symmetrie. Zugegebenermaßen hatte ich einige konsistente Annahmen über die Brownsche Bewegung gemacht; aber auch das schien nicht wesentlich zu sein. Die Symmetriebeziehungen selbst waren einem Prinzip der kleinsten Dissipation äquivalent. Kehrt man nämlich die Gleichungen um, dann wird

$$k_j = \sum R_{ji} J_i$$

mit

$$R_{ji} = R_{ij}$$

und das Raumintegral der Dissipationsfunktion

$$R(J, J) = \sum R_{ji} J_j J_i$$

ist gleich der Erniedrigung der freien Energie. Dieses Integral hat ein Minimum im stationären Zustand.

Zur gleichen Zeit erregte ein ungewöhnliches Problem der chemischen Kinetik meine Aufmerksamkeit. Riiber studierte gerade die Mutarotation einiger Zucker mit verschiedenen Präzisionsmethoden, nämlich anhand der Messung von optischer Drehung, Brechungsindex (Interferometer) sowie Volumenänderung (Dilatometer). Er entdeckte, daß es mindestens drei Modifikationen der Galaktose gibt. Die Möglichkeit, daß diese sich alle ineinander umwandeln können, ergab ein kleines mathematisches Problem. Bei

der Analyse dieses Problems nahm ich – wie das jeder verständige Chemiker tun würde – an, daß im Gleichgewicht die Reaktion  $1 \rightarrow 2$  genau so oft ablaufe wie  $2 \rightarrow 1$  usw., obgleich das keine notwendige Bedingung für das Gleichgewicht ist. Aus rein mathematischen Gründen konnte das Gleichgewicht auch durch eine cyclische Reaktion aufrechterhalten werden; aber die Physik dahinter erschien nicht verständlich. Wenn wir jetzt vom thermodynamischen Standpunkt aus das detaillierte Gleichgewicht anschauen, ist dieses ganz analog dem Prinzip der kleinsten Dissipation.

Ich bekam großes Vertrauen zum Prinzip der kleinsten Dissipation und stellte fest, daß es in irgendeiner Form schon von *Helmholtz* bei seiner Theorie der galvanischen Diffusionszelle und von *Kelvin* bei seiner Theorie der Thermoelektrizität benutzt worden war. Einige Jahre später erfuhr ich von *Scherrer* in Zürich, daß die Vorstellungen von *Lewis* über das detaillierte Gleichgewicht bei ihm einen tiefen Eindruck hinterlassen hatten. Das brachte mich dazu, die Dinge in die richtige Reihenfolge zu bringen. Nun suchte ich nach einem Weg, wie man die Bedingungen der mikroskopischen Reversibilität auf Transportprozesse anwenden kann. Nach einiger Zeit bekam ich das Problem in den Griff, nämlich über die natürlichen Schwankungen der Verteilungen von Molekülen und Energie, die durch die ungeordnete thermische Bewegung verursacht werden. Nach einem Prinzip, das von *Boltzmann* formuliert wurde, ist das thermische (und chemische) Gleichgewicht statistischer Natur, und die Statistik der spontanen Abweichungen davon wird durch die zugeordneten Änderungen des zugehörigen thermodynamischen Potentials bestimmt; dieses Potential ist normalerweise die Entropie, oder aber bei konstanter Temperatur auch die freie Energie. Hier gab es eine feste Verbindung zur Thermodynamik, und wir erhalten sogleich einen Zusammenhang mit den Transportgesetzen, wenn wir noch annehmen, daß spontane Abweichungen vom Gleichgewicht nach denselben Gesetzen abklingen, wie Abweichungen, die durch Eingriff von außen erzeugt werden. Sobald diese Argumentation mit geeigneter Mathematik ausgewertet wurde, erhielt man tatsächlich unter anderem die schon lange vermuteten Reziprozitätsbeziehungen als ein Ergebnis, das zum ersten Mal 1929 mitgeteilt wurde<sup>[7]</sup>. Ich hatte das Gefühl, daß wegen der beanspruchten großen Allgemeinheit Begriffe und Bedingungen mit Sorgfalt definiert werden sollten. Deshalb erschien eine vollständige Darstellung<sup>[8]</sup> nicht vor 1931.

Eine der Folgen des Prinzips ist es, daß man durch Aufheben eines Zwanges auf das System die Energie-Dissipation pro Zeiteinheit niemals erniedrigen kann. Das Schließen eines Schalters z. B. erlaubt Stromfluß; das ist eine Möglichkeit, einen Zwang aufzuheben. In diesem Sinne wurde das Prinzip in Form einer Hypothese von *Kelvin* bei seiner Theorie der Thermoelektrizität angewandt. Auf gleichem Wege kam *Helmholtz*

zu einer Beziehung zwischen Strömungspotential und Elektrophorese in Kapillaren (eine Umkehrvariante zu dem von *Tiselius* benutzten Effekt). *Helmholtz* leitete auch eine Formel für die EMK einer Konzentrationszelle her, die später von *MacInnes* und *Beattie*<sup>[9]</sup> verallgemeinert wurde. Die wichtigste Anwendung des Dissipationsprinzips – 1931 noch nicht vorgeschlagen – war eine generelle Beziehung zwischen den Kreuzkoeffizienten der Diffusion verschiedener gelöster Stoffe. Diese Beziehung wurde erst in einer gemeinsamen Veröffentlichung mit *Fuoss* mitgeteilt<sup>[10]</sup>, worin natürlich auch die Beziehung von *MacInnes* und *Beattie* enthalten war. Es gibt jetzt schon eine ziemlich umfassende Literatur über dieses Forschungsgebiet. Mannigfaltige Anwendungen der Gleichung und die wichtigsten experimentellen Prüfungen hat *Miller* zusammenfassend beschrieben<sup>[11]</sup>; er kam zu dem Schluß, daß die Beziehungen innerhalb der Meßgenauigkeit allgemein bestätigt werden.

Am wichtigsten als Rüstzeug für die Forschung ist möglicherweise die Beziehung von *Helmholtz*, *MacInnes* und *Beattie*. Die thermodynamischen Eigenschaften von Elektrolytlösungen können aus Spannungsmessungen zwischen Elektroden, die reversibel für beide Ionen sind, bestimmt werden. Besonders von *Harned* wurden Methoden zur Herstellung von reversiblen Elektroden für einige Anionen (Halogenid, Sulfat) und Kationen (von Wasserstoff, Silber, Alkalimetallen und anderen Elementen) vervollkommen; aber für viele andere Ionen gelang dies nicht, und die weiteren Aussichten sind schlecht.

Nach *MacInnes* und *Brown*<sup>[12]</sup> mißt man die Spannung einer Konzentrationszelle zwischen Elektroden, die reversibel für das gleiche Ion sind. Ist zusätzlich die Überföhrungszahl (relativer Beitrag eines Ions zum elektrischen Strom) bekannt, dann kann man daraus die freie Energie der Verdünnung berechnen. *MacInnes* und *Longworth*<sup>[13]</sup> haben gezeigt, wie die Überföhrungszahl sehr genau bestimmt werden kann, indem man die Verschiebung einer Grenzfläche zwischen zwei Lösungen (mit einem gemeinsamen Ion) bei Stromdurchgang beobachtet.

1932 berechneten *Fuoss* und ich den Einfluß der Wechselwirkung zwischen den Ionen auf Transportprozesse (Leitfähigkeit, Diffusion und auch Zähigkeit) in Mischungen allgemeiner Zusammensetzung<sup>[10]</sup>. Die algebraischen Techniken, die uns in die Lage versetzen, ein kompliziertes System von Gleichungen zu behandeln, wurden viele Jahre später noch verbessert<sup>[14]</sup>. Bis in die Dekade 1940–50 hatte man noch keine Präzisionsmethoden zur Untersuchung von Diffusionsvorgängen entwickelt. Dann zeigten *Kegeles* und

[7] L. Onsager, Beretn. skand. Naturforskermøde [18. Kongr.-Ber.] 1929, 440.

[8] L. Onsager, Physic. Rev. 37, 405 (1931); 38, 2265 (1931).

[9] D. A. MacInnes u. J. A. Beattie, J. Amer. chem. Soc. 42, 1117 (1920).

[10] L. Onsager u. R. M. Fuoss, J. physic. Chem. 36, 2689 (1932).

[11] D. G. Miller, Chem. Reviews 60, 15 (1960).

[12] D. A. MacInnes u. A. S. Brown, Chem. Reviews 18, 335 (1936).

[13] D. A. MacInnes u. L. G. Longworth, Chem. Reviews 9, 171 (1932).

[14] L. Onsager u. S. K. Kim, J. physic. Chem. 61, 215 (1957).

Gosting<sup>[15]</sup>, daß die Gouysche Interferenzmethode ausgezeichnete Ergebnisse liefert, wenn man die Prinzipien der physikalischen Optik korrekt anwendet. Inzwischen entwickelten *Harned* und Mitarbeiter eine Relaxationsmethode, die auf der Messung der elektrischen Leitfähigkeit für eine Analyse in situ beruht. Die beiden Methoden ergänzen einander sehr schön: Bei niedrigen Konzentrationen der Elektrolyten, wo *Gouys* Methode wegen des Fehlens von Interferenzstreifen versagt, sind die Widerstände der Lösungen leicht zu messen. So wurde endlich die Nernstsche Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der elektrolytischen Beweglichkeit mit 0.1 % Genauigkeit bestätigt.

Ich habe bereits erwähnt, daß die Theorie der weitreichenden Wechselwirkung keineswegs von der Notwendigkeit enthebt, ein Gleichgewicht mit undissoziierten Teilchen entsprechend dem Massenwirkungsgesetz in Betracht zu ziehen. *Bjerrum*<sup>[17]</sup> wies darauf hin, daß bei hochgeladenen oder sehr kleinen Ionen, oder wenn die Dielektrizitätskonstante nicht 80 sondern 20 oder kleiner ist, die elektrostatische Wechselwirkung in geringem Abstand so stark wird, daß Ionenpaare eine lange Zeit zusammenbleiben werden und sich dann fast wie gewöhnliche Moleküle verhalten. So haben auch neuere kinetische Untersuchungen (*Eigen*, 1967) gezeigt, daß Austausch in der innersten Hülle von Lösungsmittelmolekülen und Anionen um ein Kation herum nicht sehr häufig auftritt – vielleicht einmal in einer Mikrosekunde oder noch seltener – so daß Moleküle im Sinne der chemischen Kinetik vernünftig zu definieren sind. Auch wenn die Rekombinationskinetik zu schnell für eine strenge Definition ist, ist es indessen oft bequem, zwischen „freien Ionen“ und „assoziierten Paaren“ mit Hilfe einer willkürlichen aber akzeptablen Vereinbarung zu unterscheiden. *Bjerrum* schlug vor<sup>[17]</sup>, man sollte die Grenze bei einem Abstand ziehen, bei dem die Trennarbeit gegen die Coulomb-Kraft gleich ist der doppelten thermischen Energie ( $kT$ ) pro Molekül. Im Wasser ist dieser Abstand 3.5 Å für KCl, 7 Å für  $MgCl_2$ , 14 Å für  $MgSO_4$  usw., in einem Lösungsmittel mit der Dielektrizitätskonstante 20 beträgt der „*Bjerrum*-Radius“ bei Raumtemperatur für KCl 14 Å. In Lösungsmitteln mit sehr niedriger Dielektrizitätskonstante lösen sich nur Salze großer Komplexionen und zeigen beträchtliche Leitfähigkeit. Abbildung 6 gibt den Einfluß der Dielektrizitätskonstante wieder: *Fuoss* und *Kraus*<sup>[16]</sup> bestimmten die Leitfähigkeit von Lösungen von Tetraäthylammoniumnitrat in Gemischen aus Wasser und Dioxan über einen weiten Konzentrationsbereich, wobei die Dielektrizitätskonstante zwischen 78 und 2.25 variierte.

Die absteigenden Zweige der Kurven gehören zu einem Gleichgewicht zwischen neutralen Paaren und Einzelionen entsprechend dem Massenwirkungsgesetz;

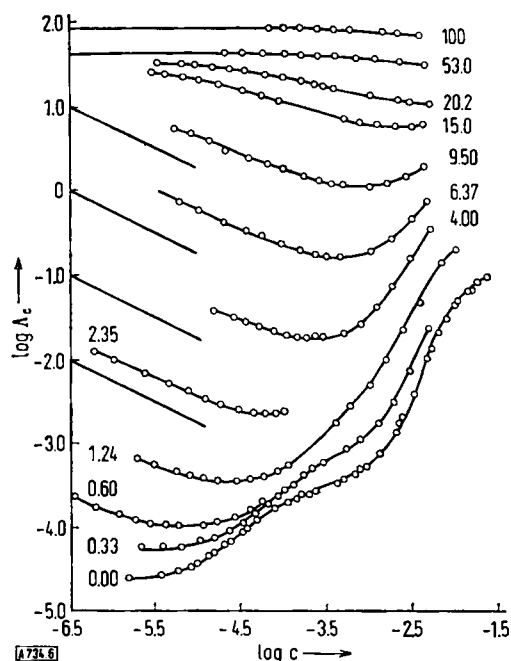


Abb. 6. Äquivalentleitfähigkeit von Tetraäthylammoniumnitrat in Mischungen aus Wasser und Dioxan als Funktion der Salzkonzentration (nach [16]).

die Minima und die ansteigenden Zweige zeigen an, daß bei höheren Konzentrationen hauptsächlich geladene Aggregate aus mehreren Ionen, die im Gleichgewicht mit kleineren neutralen Aggregaten und einfachen Paaren sind, zum Strom beitragen. (Das Abbiegen der ansteigenden Zweige legt die Bildung ringförmiger, neutraler Aggregate nahe.) Versuchsweise Abschätzungen geben einen Hinweis dafür, daß die Coulomb-Kräfte in hohem Maße für die Variationen der verschiedenen Gleichgewichtskonstanten verantwortlich sind. Die üblichen Effekte der großen Reichweite haben, verglichen mit der in Abbildung 6 gezeigten enormen Variationsbreite, nur relativ kleinere Korrekturen zur Folge. Ähnliche Ergebnisse findet man sehr oft bei Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante, aber keinesfalls immer. Wir kennen nämlich auch viele Beispiele, die auf eine starke spezifische Wechselwirkung der Ionen untereinander oder mit dem Lösungsmittel hinweisen. Die Anhäufung von mehr oder besseren Daten hat uns bewogen, unsere ursprünglichen Berechnungen zu verbessern<sup>[18]</sup>. In Abbildung 7 werden die Vorhersagen mit den Ergebnissen der ausgezeichneten Messungen von *Shedlovsky*<sup>[19]</sup> verglichen. Der Form nach stimmte das Resultat unserer Rechnung im wesentlichen mit dem von *Pitts*<sup>[20]</sup> überein; aber gewisse Unterschiede in den Modellen führen zu einer unterschiedlichen Deutung der Wechselwirkung kurzer Reichweite. Deswegen sollte man wenigstens eine Teilantwort auf die Frage suchen, wie weit – im Sinne von *Arrhenius* – die Einflüsse der Wechselwirkung kurzer Reichweite auf die Leitfähigkeit mit den Einflüssen dieser Wechselwirkung auf die thermodynamischen Eigenschaften

[15] G. Kegeles u. L. J. Gosting, J. Amer. chem. Soc. 69, 2516 (1947).

[16] C. A. Kraus u. R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 55, 21 (1933).

[17] N. Bjerrum, Kgl. danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 7, 9 (1927).

[18] L. Onsager u. R. M. Fuoss, Proc. nat. Acad. Sci. USA 41, 274 (1955).

[19] T. Shedlovsky, J. Amer. chem. Soc. 54, 1411 (1932).

[20] E. Pitts, Proc. Roy. Soc. (London) A 217, 43 (1953).

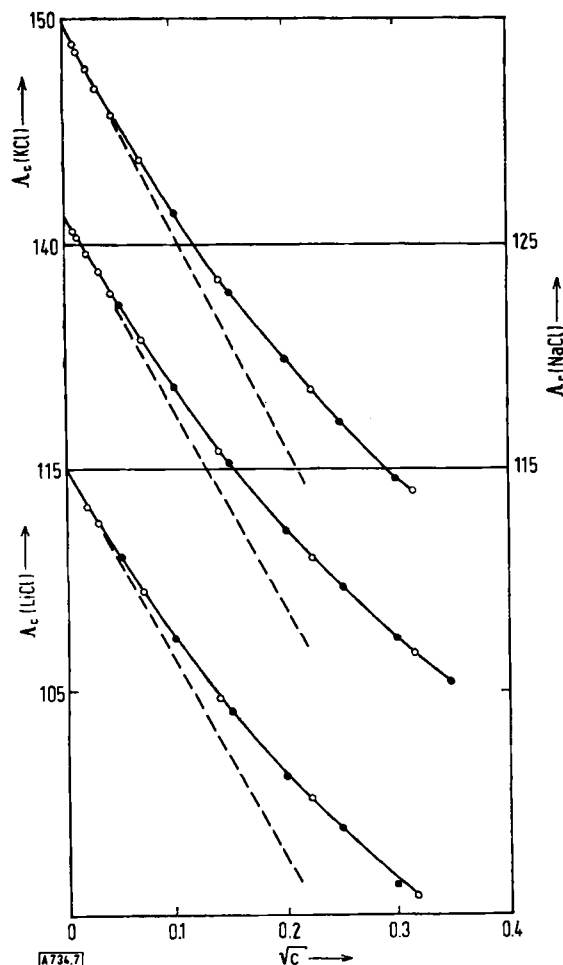


Abb. 7. Leitfähigkeit von Chloriden in Wasser. Meßpunkte nach Shedlovsky [19]; berechnete Kurven nach Onsager und Fuoss [18].

übereinstimmen. Es sieht so aus, als ob diese Aufgabe durchführbar sei.

Die Entwicklung der Theorie in den Zwanzigerjahren regte die Suche nach zusätzlichen charakteristischen Merkmalen der Wechselwirkung großer Reichweite an, und man fand mehrere. So kann zum Beispiel das Ion in einem hochfrequenten Wechselfeld zu einer Richtungsänderung gezwungen werden, ehe die Relaxationskraft voll wirksam wird. Das hat zur Folge, daß die Leitfähigkeit in einem Frequenzbereich, der etwa mit der Maxwell'schen Relaxationszeit übereinstimmt, zunimmt, und daß die Phase der Spannung hinter der des Stromes etwas zurückbleibt. Andererseits bewirkt ein sehr starkes Feld eine so schnelle Ionenbewegung, daß keine Zeit zum Aufbau einer normalen Ionenwolke bleibt. Im Grenzfall hoher Geschwindigkeiten erhält man eine Abschirmung durch einen Mangel an anderen Ionen, die sich mit gleicher Geschwindigkeit bewegen [21–23]. Versuche, diesen nach Wien benannten Effekt auszunutzen, um Komplikationen der Wechselwirkung großer Reichweite bei schwachen Elektrolyten auszuschalten, endeten mit einer Überraschung [24].

[21] L. Onsager, J. chem. Physics 2, 599 (1934).

[22] W. S. Wilson, Dissertation, Yale University 1936.

[23] H. Eckstrom u. C. Schmelzer, Chem. Reviews 24, 367 (1939).

[24] J. Schiele, Ann. Physik, 5. Folge 13, 811 (1932).

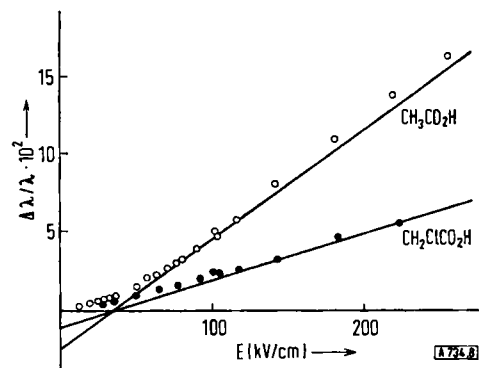


Abb. 8. Abweichungen vom Ohmschen Gesetz in wässrigen Lösungen schwacher Säuren. Meßpunkte nach Schiele [24].

Abbildung 8 zeigt wie der Feldeffekt zweier schwacher Säuren den Feldeffekt einer starken Säure (HCl) überwiegt. Die Geraden stellen meine eigenen Berechnungen [21] dar. Das Feld stört das Dissoziations-Gleichgewicht, weil es zur Trennung von Ionenpaaren beiträgt, sobald diese die Ausläufer des Coulomb-Feldes erreicht haben. Dieser Beitrag ist nahezu proportional dem Absolutwert der Feldstärke. Die negativen Schnittpunkte mit der Ordinate bedeuten hauptsächlich einen Abfall der Rekombinationsgeschwindigkeit, verursacht durch die Abschirmwolke der Ionen, welche in Abwesenheit eines starken äußeren Feldes wieder wirksam wird. So betrachtet, versprach der Wien-Effekt ein gutes Hilfsmittel zur Untersuchung der schnellen Rekombinationskinetik zu werden. Neuere Arbeiten – besonders von Eigen und DeMaeyer – haben gezeigt, daß das keine vergebliche Hoffnung war. Viele Festkörper zeigen elektrolytische Leitfähigkeit, und charakteristische Merkmale der Reaktionskinetik, Wien-Effekt und vieles mehr wurde an ihnen beobachtet. Verunreinigungen und Defekte spielen oft eine entscheidende Rolle. Da diese Faktoren nicht leicht zu kontrollieren sind, bleiben die Anforderungen an die Präzision der Messungen ziemlich bescheiden. Aber bisweilen ist es möglich, Mechanismen vorherzusagen. Arrhenius mußte für seine Überzeugung kämpfen; diese Tage gehören jedoch längst der Vergangenheit an. Wir erkennen jetzt ganz klar, daß man bewegliche Überschußladungen für einen elektrolytischen Leiter braucht. In einem Ionenkristall kann so eine Überschußladung ein zusätzliches Ion auf einem Zwischengitterplatz sein (Frenkel-Defekt) oder eine Leerstelle an einem Gitterplatz, der normalerweise mit einem Ion besetzt ist (Schottky-Defekt). Die Lage der Leerstelle ändert sich immer dann, wenn benachbarte Ionen sich bewegen, um sie aufzufüllen. In KCl zum Beispiel findet man bevorzugt Schottky-Defekte als „Ionen“ beiderlei Vorzeichens; in AgCl hingegen verlassen einige Silberionen ihre normalen Plätze, um auf Zwischengitterplätze zu wandern und bilden so positive Frenkel- und negative Schottky-Defekte. Schottky-Defekte entgegengesetzten Vorzeichens können sich zu neutralen Leerstellenpaaren vereinigen. Noch allgemeinere Defekte können zu den verschiedensten Komplikationen führen. In jedem Fall erwarten wir aber, daß die Ionen in einem gut geordneten Kristall die ungeteilte Elementarladung haben.

Dennoch müssen wir uns darüber klar werden, daß in gewissen ungeordneten Kristallen Elementarladungen mit Hilfe von Punkt-Defekten in Raten transportiert werden können: Eis ist dafür ein gutes Beispiel! In diesem Festkörper wird fast der gesamte Strom von beweglichen Überschuß- oder Defektprotonen getragen. Lassen Sie mich zuerst das Wesentliche der Struktur erklären. Jedes  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül ist im Abstand von jeweils  $2.76 \text{ \AA}$  von vier Nachbarn umgeben. Jedes H-Atom befindet sich in der Nähe der Achse durch zwei O-Atome, und zwar dichter an einem von beiden; die Abstände betragen ungefähr  $1 \text{ \AA}$  und  $1.76 \text{ \AA}$ . Zwei Neutralitätsbedingungen sind normalerweise erfüllt: Jedes O-Atom hat zwei nächste H-Nachbarn, so daß die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle intakt und neutral sind. Zum anderen wird verlangt, daß ein und nur ein H-Atom zwei benachbarte O-Atome verbindet; das bedeutet, die Wasserstoffbrücken sind intakt. Jede Verletzung einer der Neutralitätsbedingungen erzeugt einen elektrisch aktiven Defekt.

Eine zufällige Rotation eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls erzeugt paarweise Bindungs-Defekte; diese trennen sich und bewegen sich durch sukzessive Rotationen der beteiligten Moleküle durch den Kristall. Eine zufällige Übertragung eines Protons von einem Molekül auf ein benachbartes erzeugt paarweise Ionen-Defekte: Oxonium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) und Hydroxid ( $\text{OH}^-$ ). Das positive Ion bewegt sich durch Abgabe eines Protons, das negative, indem es sich ein Proton aneignet. Die Bewegung der Ionen läßt die Moleküle gegen das Feld orientiert zurück, und die Bewegung der Bindungs-Defekte bringt sie wieder in Feldrichtung.

Abschätzungen der Ionenbeweglichkeit variieren beträchtlich; aber auf jeden Fall ist der positive Ionen-Defekt in Festkörpern viel beweglicher als in Flüssigkeiten, und seine Beweglichkeit ist kaum temperaturabhängig. Die Beweglichkeiten der Bindungs-Defekte gleichen mehr den Beweglichkeiten gewöhnlicher Ionen in Flüssigkeiten mit ähnlichen Temperaturkoeffizienten. Dennoch bestimmen die Bindungs-Defekte die Polarisationsrichtung in reinem Eis, weil sie viel zahlreicher sind – möglicherweise einige Paare pro eine Million Moleküle. Hinsichtlich eines Gleichstroms findet man, daß dieser sich zu ziemlich gleichen Anteilen auf die Bindungs- und Ionen-Defekte verteilt. Dabei transportiert jeder Typ ungefähr eine halbe Elementarladung. Eine Stromart kann gelegentlich

kurzzeitig nicht im Schritt mit der anderen sein; dadurch wird aber eine Polarisierung hervorgerufen, welche die Teilchenströme wieder gleich macht.

Wird das Prinzip der kleinsten Dissipation auf eine derartige Kopplung angewandt, dann überschreitet man vielleicht den Gültigkeitsbereich einiger thermodynamischer Vorstellungen; aber es ist dennoch ein guter Schutz vor größeren Irrtümern. Jaccard<sup>[25]</sup> fand es ganz nützlich.

Vieles von dem, was ich skizziert habe, hat einen Zusammenhang mit biologischen Problemen. Es berührt zum Beispiel die Frage: wie gelangen Ionen durch eine Zellmembran? Vergiftungserscheinungen legen nahe, daß es an die Membran gebundene Strukturelemente gibt, die einen solchen Transport möglich machen. Abbildung 9 zeigt, was meines Erachtens ein wesentlicher Bestandteil sein könnte<sup>[26]</sup>.

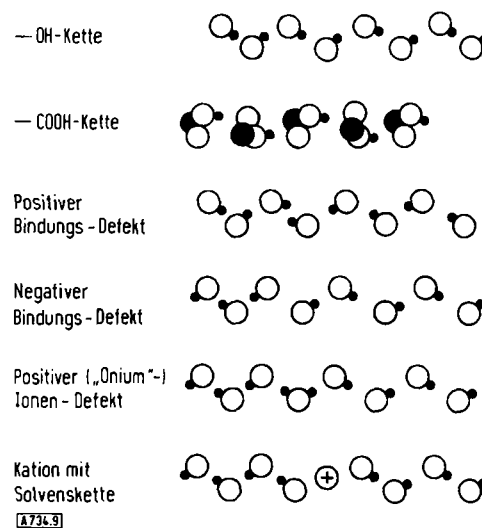


Abb. 9. Ketten von Wasserstoffbrücken und elektrisch aktive Defekte.

Dies ist eine Spekulation, die noch nicht durch Beobachtungen widerlegt ist, und die im allgemeinen mit physikalischen Prinzipien verträglich zu sein scheint. Die Hoffnung, daß sie richtig sein könnte, bewirkt weiteres Interesse an der Erforschung von Eis und anderen protonischen Halbleitern.

Eingegangen am 21. Juli 1969 [A 734]

Übersetzt von Dr. F. Sauer, Frankfurt a. M.

[25] C. Jaccard, Physik kondens. Materie 3, 99 (1964).

[26] L. Onsager: The Neurosciences. Rockefeller University Press 1967, S. 78.