

Neuere Untersuchungen über die Dissoziation der starken Elektrolyte.

Von

Otto Redlich*.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 29. April 1955.)

Lieber Herr Professor Abel!

Gedenkend alter Zeiten — besser in dem Punkte, daß ich Ihnen über Ideen und Ergebnisse vortragen und mich geduldiger Anhörung folgender, verständnisvoller Erörterung und freundschaftlicher Beratung erfreuen konnte — möchte ich Ihnen über die neuere Entwicklung eines Problems berichten, das Sie vom Anbeginn Ihrer reichen Tätigkeit stets mit Interesse verfolgt haben, eines Problems, das, früh erkannt, in der Geschichte unserer Wissenschaft eine bedeutsame Rolle gespielt hat und doch eigentlich erst recht spät einer Lösung nahegebracht werden konnte.

Es ist vielleicht nicht allgemein bekannt, daß die Frage der Dissoziation der starken Elektrolyte so alt ist wie die klassische Theorie. *Arrhenius*, die Frühzeit der Theorie beschreibend, erzählte¹ in Chicago: "I came to *van 't Hoff* in 1888. On the way I visited Kiel . . . and then I spoke with *Planck*; he was very much interested in this subject, and he said: 'I agree wholly with you, but there is a difficulty. If I consider the conductivity of copper sulfate, I may calculate how great a part of this salt is dissociated and then this part must conform to the law of equilibrium which was announced by *Guldberg* and *Waage*. The difficulty is that my calculations do not agree with this law.' . . . Then I came to Amsterdam and when I saw *van 't Hoff*, he said: 'The dissociation theory is very good, but can you get it to accord with the law of *Guldberg* and *Waage*? I have calculated the conductivities of potassium chloride; they do not agree.'"

* Adresse: 704 Keeler Avenue, Berkeley 8, California.

¹ *S. Arrhenius*, J. Amer. Chem. Soc. **34**, 353 (1912).

Die großen Meister nahmen durchaus nicht Anstoß an den seltsamen neuen Ideen der Dissoziationstheorie. Aber daß die vorhandenen Daten mit dem Massenwirkungsgesetz nicht im Einklang waren, haben sie sogleich als eine ernste Schwierigkeit erkannt.

Durch Jahrzehnte ist die Dissoziation der starken Elektrolyte ein wunder Punkt der physikalischen Chemie geblieben. Die Erfolge und die inneren Widersprüche der Elektrolyttheorie haben wesentlich dazu beigetragen, daß unsere Wissenschaft, eine neue Helena, „bewundert viel und viel gescholten“ wurde. Vieles ist erklärt worden durch die Theorie der Ionenwechselwirkung, zuerst in unvollkommener Weise vorgeschlagen von einem heute vergessenen Autor² und erst 18 Jahre später zur Vollendung gebracht durch *Debye* und *Hückel*. Auf die Dissoziation der mittelstarken Elektrolyte wurde die *Debye-Hückelsche* Theorie zuerst erfolgreich angewendet von *Groß* und *Halpern*³, *Sherrill* und *Noyes*⁴ und *MacInnes*⁵. Aber über die Dissoziation der starken Elektrolyte konnte die Wechselwirkungstheorie nur aussagen, daß die Konzentration der undissoziierten Molekeln unter der Grenze der Feststellbarkeit lag.

Inwieweit die „klassischen“ Eigenschaften der Elektrolyte, nämlich alle mit Aktivitätskoeffizient und Leitfähigkeit zusammenhängenden Eigenschaften, zur Ermittlung des Dissoziationsgrades hinreichen, kann man einigermaßen abschätzen. Sowohl Wechselwirkung als auch unvollständige Dissoziation bewirken Abweichungen der klassischen Eigenschaften von den Werten der idealen dissoziierten Lösung. Unvollständige Dissoziation kann daher aus experimentellen Daten durch Eliminierung des Wechselwirkungseffektes abgeleitet werden. Das Verfahren ist zulässig, solange der Dissoziationseffekt größer ist als die Unsicherheit in der theoretischen Berechnung des Wechselwirkungseffektes. Als größenordnungsmäßige Grenze wurde vor mehreren Jahren der Wert $K = 0,5$ für die Dissoziationskonstante eines ein-einwertigen Elektrolyten gefunden⁶. Seither haben *Wicke* und *Eigen*⁷, einer Idee *Bagchis*⁸ folgend, die Voraussage des Wechselwirkungseffektes durch Berücksichtigung des Eigenvolumens der Ionen in der Ionenatmosphäre verbessert. Die Grenze für die Bestimmbarkeit der Dissoziationskonstante auf Grund klassischer Eigenschaften wird daher etwas höher anzusetzen sein. Für eine neue Abschätzung liegen noch nicht genügende Erfahrungen vor.

Wenn wir aber die Dissoziation der starken Elektrolyte untersuchen

² *R. Malmström*, Z. Elektrochem. **11**, 797 (1905).

³ *P. Groß* und *O. Halpern*, Physik. Z. **25**, 393 (1924).

⁴ *M. S. Sherrill* und *A. A. Noyes*, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1861 (1926).

⁵ *D. MacInnes*, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 2068 (1926).

⁶ *O. Redlich*, Chem. Rev. **39**, 333 (1946).

⁷ *E. Wicke* und *M. Eigen*, Z. Elektrochem. **57**, 319 (1953); J. Physic. Chem. **58**, 702 (1954).

⁸ *S. N. Bagchi*, J. Indian Chem. Soc. **27**, 199 (1950).

wollen, müssen wir andere Eigenschaften heranziehen. Was wir wünschen, ist eine Eigenschaft, die für eine Molekel oder ein Ion charakteristisch ist und nicht merklich durch die Umgebung der Molekel oder des Ions beeinflußt wird: Die Sonde, mit der wir das Innere der Molekel prüfen können, ist das elektromagnetische Wechselfeld. Es sind optische Eigenschaften im weiteren Sinn, die uns das Vorhandensein einer Molekel oder eines Ions klar und eindeutig anzeigen.

Die Absorption des Lichtes wurde schon im Jahre 1909 von *Lewis*⁹ und von *Bjerrum*¹⁰ als eine Eigenschaft erkannt, welche uns Aufschlüsse über den Molekularzustand der Elektrolyte geben kann. Später hat *Hantzsch*¹¹ diese Idee nachdrücklich vertreten. Aber die Ergebnisse von *Halban* und *Eisenbrand*¹² waren doch nicht recht befriedigend¹³, obwohl diese Autoren die Meßtechnik mit außerordentlicher Sorgfalt vervollkommnet hatten. Spätere Messungen von *Dalmon*¹⁴ geben mehr Aufschluß. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet sind wünschenswert.

Die Intensität einer Ramanlinie ist aus mehreren Gründen ein ausgezeichnetes Maß der Konzentration einer Molekel oder eines Ions. Ramanlinien sind charakteristisch für eine bestimmte Molekelgattung. Sie können zweifelsfrei zugeordnet werden, solange verhältnismäßig einfache Molekeln und Ionen in Betracht kommen. Vor allem aber ist die Intensität einer Ramanlinie wirklich eine molekulare Eigenschaft, nach allen Erfahrungen unabhängig von der Umgebung der Molekel und daher ein korrektes Maß der Konzentration. Ältere Messungen der Intensität einer Nitratlinie in dem Spektrum der Salpetersäure^{15, 16} geben nur qualitative Aufschlüsse¹³, hauptsächlich deswegen, weil diese Messungen auf die Säure beschränkt waren und keine brauchbare Kalibrierungsbeziehung zwischen der gemessenen Intensität und der Konzentration des Nitrations zur Verfügung stellten. Eine Erörterung des Problems¹³ im Jahre 1936 führte zu dem Vorschlage, die Kalibrierung mit Hilfe von Natriumnitratlösungen vorzunehmen und gleichzeitig die Fehler der photographischen Intensitätsmessung dadurch zu verringern, daß für jede Säurelösung jene Salzlösung aufgesucht wird, deren Nitratlinie gleiche Intensität zeigt. Da die Salzlösung vollständig dissoziiert ist, ist die Salzkonzentration gleich der Ionenkonzentration in der Säurelösung.

⁹ *G. N. Lewis*, Z. physik. Chem. **70**, 212 (1909); Science **30**, 1 (1909).

¹⁰ *N. Bjerrum*, Z. anorg. Chem. **63**, 140 (1909).

¹¹ *A. Hantzsch*, Z. physik. Chem. **134**, 406 (1928).

¹² *H. von Halban* und *J. Eisenbrand*, Z. physik. Chem. **132**, 401, 433 (1928).

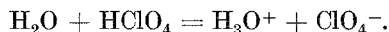
¹³ *O. Redlich* und *P. Rosenfeld*, Mh. Chem. **67**, 223 (1936); S. B. Wien, Akad. Wiss., Abt. II b **145**, 87 (1936).

¹⁴ *R. Dalmon*, C. r. acad. sci., Paris **207**, 473 (1938); **209**, 413 (1939).

¹⁵ *I. R. Rao*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **127**, 279 (1930).

¹⁶ *J. Chédin*, Ann. chim. (11) **8**, 243 (1937).

Diese Methode wurde einige Jahre nachher zur Bestimmung der Dissoziation der Salpetersäure verwendet^{17, 18}. Auch die Dissoziation der Überchlorsäure wurde gemessen¹⁹. Ein charakteristischer Unterschied der beiden Säuren fiel sogleich auf. Überchlorsäure ist bis zu den höchsten Konzentrationen stark dissoziiert. Für kleine Konzentrationen von Wasser in der Säure ist die Ionenkonzentration nicht viel kleiner als die stöchiometrische Wasserkonzentration. Mit anderen Worten, Wasser dissoziiert weitgehend in Überchlorsäure nach der Gleichung



Salpetersäure verhält sich ganz anders. Eine Lösung von der Zusammensetzung des Monohydrats $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist nur sehr wenig dissoziiert und in höheren Konzentrationen ist die Säure praktisch undissoziiert. Es ist offenbar das Monohydrat, welches die Rolle der undissoziierten Molekel, der *aci*-Form von *Hantzsch*, spielt. In dem Lösungsbereich zwischen Monohydrat und absoluter Säure (50 bis 100 Molprozent Säure) besteht nach Messungen im Ultrarot von *Dalmon* und *Freymann*²⁰ ein Gleichgewicht zwischen Monohydrat und Dimer, in Einklang mit einer Voraussage von *Hantzsch* und seinen Mitarbeitern²¹, die auch die charakteristischen Unterschiede in dem Molekularzustand der Salpetersäure und der Überchlorsäure erkannt hatten.

Für Salpetersäure konnte die thermodynamische Dissoziationskonstante K aus den Messungen des Dissoziationsgrades α abgeleitet werden. Sie ist durch die Aktivität a der Säure in der üblichen Definition, die Konzentration c (Mol/l) und den Aktivitätskoeffizient β der undissoziierten Säure gemäß

$$K \beta = a / [(1 - \alpha) c]$$

gegeben. Die Größe β wird wie üblich durch die Festsetzung $\lim \beta = 1$ für $c = 0$ normiert. Extrapolation der gemessenen Größe $\log(K \beta)$ gibt K . Wir fanden für Salpetersäure $K = 21$ mit einer etwas optimistischen Fehlergrenze ± 4 .

In diesen Ergebnissen konnte man nicht mehr als den ersten Anfang einer gründlichen Untersuchung der Dissoziationsfrage sehen. Die erreichte Genauigkeit war keineswegs befriedigend. Die photographische Platte ist ein so unvollkommenes Hilfsmittel für die Messung der Intensität schwacher Linien, daß sogar die Methode der Vergleichung

¹⁷ *N. R. Rao*, Indian J. Physics **15**, 185 (1941).

¹⁸ *O. Redlich* und *J. Bigeleisen*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1883 (1943).

¹⁹ *O. Redlich*, *E. K. Holt* und *J. Bigeleisen*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 13 (1944).

²⁰ *R. Dalmon* und *R. Freyermann*, C. r. acad. sci., Paris **211**, 472 (1940).

²¹ *A. Hantzsch* und *F. Dürigen*, Z. physik. Chem. **134**, 413 (1928); **136**, 1 (1928); Ser. A **144**, 153 (1929). — *A. Hantzsch* und *A. Weißberger*, ebenda **125**, 254 (1927).

gleicher Intensitäten noch mit großen Fehlern behaftet ist. Die Entwicklung der photoelektrischen Zellen mit innerer Verstärkung (photomultiplier cells) eröffnete die Möglichkeit eines bedeutenden Fortschrittes. Der Vorteil dieser Zellen liegt nicht nur in ihrer außerordentlich hohen Empfindlichkeit, sondern insbesondere auch in ihrer linearen Charakteristik. Erst mit ihrer Hilfe konnte das Problem der Integration der Intensität über die volle Breite einer Ramanlinie in zufriedenstellender Weise gelöst werden. Von den aufschlußreichen Untersuchungen, die *T. F. Young* und seine Mitarbeiter an der University of Chicago mit Hilfe der Photozelle ausführten, ist bisher nur ein kurzer Bericht über Schwefelsäure²² veröffentlicht worden. Er gibt eine vollständige und einwandfreie Beschreibung der ersten und zweiten Dissoziation in dem ganzen Konzentrationsbereiche.

Eine neue, vielversprechende Methode ist in den letzten Jahren auf der Messung kernmagnetischer Resonanzfrequenzen aufgebaut worden. Die magnetischen Momente des Protons und anderer Kerne sind von solcher Größe, daß in einem starken permanenten Magnetfeld (3000 bis 10000 Gauß) Resonanzabsorption von einem zum permanenten Feld senkrechten Wechselfeld bei einer bequem zugänglichen Frequenz (Kurzwellenbereich) erzielt werden kann. Die Methoden, die *Bloch* und *Purcell* zunächst zur Messung kernmagnetischer Momente entwickelt haben, können auch zur Bestimmung des inneren, auf einen Kern wirkenden Magnetfeldes verwendet werden. Dieses innere Feld ist etwas schwächer als das äußere permanente Magnetfeld, weil die Elektronen in der Nachbarschaft des beobachteten Kernes das angelegte Feld ein wenig abschirmen.

Der Abschirmeffekt ist eine echte molekulare Eigenschaft. Er hängt von der Natur der Molekel ab, im besonderen von den Bindungen in der Nähe des beobachteten Kernes. Die Differenzen der Abschirmeffekte für ein Proton in verschiedenen Molekeln sind von der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-5} des angelegten permanenten Feldes. Unter günstigen Verhältnissen kann eine Meßgenauigkeit von etwa 10^{-7} des angelegten Feldes erzielt werden. Die Messung solcher Differenzen („shifts“ oder Verschiebungen der Resonanzfeldstärke bei konstant gehaltener Wechselfrequenz) zeigt uns an, in welcher Molekelgattung sich ein Kern befindet. Auf diese Art kann die Konzentration einer bestimmten Molekelgattung in einer Lösung ermittelt werden. Für die Verlässlichkeit der Methode ist es von Bedeutung, daß der Einfluß des Mediums außerhalb der Molekel klein ist und daß eine entsprechende Korrektur dieses Einflusses von der Suszeptibilität der Lösung abgeleitet werden kann.

Die Bedeutung der kernmagnetischen Resonanz für die Untersuchung

²² *T. F. Young*, Record Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Libr.) **12**, 81 (1951).

des Molekularzustandes von Elektrolyten ist von *Masuda* und *Kanda*²³ und von *Gutowsky* und *Saika*²⁴ erkannt worden. *Masuda* und *Kanda* bestimmten die Verschiebung der Resonanzfeldstärke des Stickstoffkernes in Salpetersäure und des Halogenkernes in Überchlorsäure und Halogenwasserstoffsäuren. *Gutowsky* und *Saika* maßen die Verschiebung für das Proton in verschiedenen Säuren und Basen. Wir haben die Messung der Protonverschiebung in Salpetersäure und Überchlorsäure über den ganzen Konzentrationsbereich ausgedehnt²⁵ und die Proton- und Fluorverschiebung in Trifluoressigsäure²⁶ bestimmt. Die unmittelbaren Messungsergebnisse sind, soweit eine Überdeckung vorliegt, in ganz befriedigender Übereinstimmung.

Die Form der Verschiebungskurven für Salpetersäure und Trifluoressigsäure zeigt in der Tat an, daß kernmagnetische Resonanz in dem Bereich von 50 bis 100 Molprozent Säure nur zwischen zwei Molekelgattungen unterscheidet. Sie sind für beide Säuren als Monohydrat und Dimer zu deuten. Zwischen 0 und 50 Molprozent sind aber (mindestens) drei Molekelgattungen vorhanden, die offenbar als Wasser, Ionen und undissoziiertes Monohydrat zu deuten sind. Für beide Säuren ist der Unterschied in der Kurvenform in den beiden Bereichen durchaus charakteristisch. Die Verschiebungskurve für Überchlorsäure zeigt jedoch an, daß drei Molekelgattungen im *ganzen* Konzentrationsbereich existieren, wiederum im Einklang mit den früheren Beobachtungen.

In einer Diskussion unserer Ergebnisse für Salpetersäure und Überchlorsäure (Symposium on Solutions of Electrolytes, Division of Physical and Inorganic Chemistry, American Chemical Society, Yale University, Juni 1954) überraschte mich mein Freund Professor *T. F. Young* mit dem in Abb. 1 wiedergegebenen Diagramm. Es stellt die Dissoziationsgrade der Salpetersäure dar, die aus unseren Messungen der kernmagnetischen Resonanz und aus den photoelektrischen Messungen von *Young* und seinen Mitarbeitern²⁷ folgen. Die Übereinstimmung läßt wirklich nichts zu wünschen übrig.

Für die Dissoziationskonstanten wurden die folgenden Werte aus den kernmagnetischen Resonanzmessungen abgeleitet:

Salpetersäure	22
Überchlorsäure	38
Trifluoressigsäure	1,8

Bei der Übereinstimmung des Wertes für Salpetersäure mit dem alten Wert 21 hat der Zufall mitgespielt. Trifluoressigsäure ist, wie zu erwarten,

²³ *Y. Masuda* und *T. Kanda*, *J. Physic. Soc. Japan* **8**, 432 (1953); **9**, 82 (1954).

²⁴ *H. S. Gutowsky* und *A. Saika*, *J. Chem. Physics* **21**, 1688 (1953).

²⁵ *G. C. Hood*, *O. Redlich* und *C. A. Reilly*, *J. Chem. Physics* **22**, 2067 (1954).

²⁶ *G. C. Hood*, *O. Redlich* und *C. A. Reilly*, *J. Chem. Physics* (im Druck).

²⁷ *T. F. Young*, *L. F. Maranville*, *H. M. Smith* und *A. Kravetz*, Unveröffentlichte Messungen.

keine sehr starke Säure, aber doch außerhalb des Bereiches, der den klassischen Methoden zugänglich ist. Der verhältnismäßig niedrige Wert für Überchlorsäure ist auf den ersten Blick überraschend. In Wirklichkeit besteht gar kein Widerspruch mit unseren allgemeinen Erfahrungen. Überchlorsäure ist eine besonders starke Säure, weil die weitgehende Dissoziation bis zu sehr hohen Konzentrationen anhält; das drückt sich in einem rapiden Anwachsen des Aktivitätskoeffizienten der un-

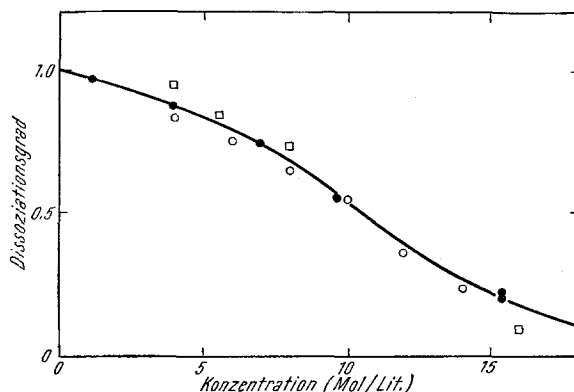


Abb. 1. Dissoziationsgrad der Salpetersäure. □ und ○: Kernmagnetische Resonanz (Hood, Redlich und Reilly). •: Ramanintensität (Young, Maranville und Smith).

dissoziierten Molekel mit wachsender Konzentration aus. Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung der Dissoziationskonstanten von Salpetersäure und Überchlorsäure bedeutet nur, daß die Unterschiede bei mäßigen Konzentrationen nicht groß sind.

Viele Aufgaben sind noch auf dem Gebiete der Dissoziation der starken Elektrolyte zu lösen. Nachprüfung mit höherer Genauigkeit, Ausdehnung auf andere Elektrolyte und Entwicklung anderer, unabhängiger Meßmethoden sind wünschenswert und notwendig. Immerhin hat der Fortschritt der letzten 20 Jahre dazu geführt, daß die Frage der Dissoziation nicht mehr ein Gegenstand willkürlicher Annahmen und Spekulationen, sondern ein Problem ordentlicher Messung ist.

Daß ich über einige Untersuchungen auf diesem Gebiet berichten kann, verdanke ich der sachkundigen und eifrigen Mitarbeit der Herren P. Rosenfeld, J. Bigeleisen, E. K. Holt, G. C. Hood und C. A. Reilly.

Ich wüßte keine bessere Gelegenheit, lieber Herr Professor Abel, Ihnen meine herzlichen Wünsche auszudrücken und meine aufrichtige Verbundenheit darzutun, als einen Bericht über Fortschritte in einem Gebiet der physikalischen Chemie. Es ist ja jedem Ihrer Freunde klar, was Sie bis zum heutigen Tage jung erhalten hat: die Freude an unserer Wissenschaft.