

3. Über Ionenassoziation und Absorptionsspektrum II ¹⁾

von H. v. Halban und M. Litmanowitsch.

(18. XII. 40.)

In dem ersten Teil dieser Arbeit²⁾ wurde der Einfluss verschiedener Kationen auf das Absorptionsspektrum des Pikrat-ions, des Naphto-pikrat-ions und des Dinitrophenolat-ions untersucht. Dieser Einfluss schien, ebenso wie beim Nitrat-ion³⁾ durchaus spezifisch zu sein: Bei Zusatz von Salzen mit gleichem Anion und verschiedenen Kationen in konz. wässriger Lösung ergaben sich deutlich verschiedene Spektren, und die so entstehenden Verschiebungen entsprachen qualitativ denjenigen, die man erhielt, wenn man die Pikrate der betreffenden Kationen in einem Lösungsmittel untersuchte, in dem sie praktisch vollständig assoziiert sind, wie z. B. Dioxan⁴⁾. Dieses Verhalten wurde mit Hilfe der zuerst von N. Bjerrum aufgestellten Annahme assoziierter Ionenpaare gedeutet⁵⁾. In der vorliegenden Untersuchung wurde das Tatsachenmaterial bezüglich des Pikrat-ions ergänzt und erweitert.

In Fig. 1 und Fig. 2 sind die Spektren der Pikrate in wässriger Lösung mit verschiedenen Salzzusätzen wiedergegeben⁶⁾. Vergleicht man die Spektren miteinander, so fällt sofort der spezifische Einfluss der Kationen auf das Spektrum des Pikrat-ions auf.

Vergleicht man etwa 9-n. CaCl_2 mit 8,8-n. $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ (Fig. 1), so zeigt sich eine überraschende Übereinstimmung bei allen Wellenlängen meist innerhalb der Fehlergrenze der spektrographischen Methode. Dasselbe gilt für 6,7-n. MgCl_2 und 6,7-n. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (Fig. 1) im kurzwelligen Gebiet (unterhalb 280 $\text{m}\mu$), dagegen sind die Kurven im langwelligen U. V. gegeneinander etwas verschoben, zeigen aber denselben charakteristischen Verlauf. Der Gang der Kurven von 4-n. LiCl und 4-n. CH_3COOLi (Fig. 2) ist bei allen Wellenlängen

¹⁾ Auszug aus einem Teil der Dissertation von M. Litmanowitsch, Zürich 1939.

²⁾ v. Halban, H. und Szigeti, B., Helv. **20**, 746 (1937).

³⁾ v. Halban, H. und Ebert, L., Z. physikal. Ch. [A] **112**, 359 (1924); Scheibe, G., B. **59**, 2606 (1926). v. Halban, H. und Eisenbrand, J., Z. physikal. Ch. **132**, 401, 433 (1928); v. Halban, H., Z. El. Ch. **34**, 489 (1928); v. Halban, H. und Eisenbrand, J., Z. physikal. Ch. [A] **146**, 294 (1930).

⁴⁾ Vergleiche vor allem die Veröffentlichungen von Kraus, C. A. und Mitarbeitern und Walden, P. und Mitarbeitern, die in dem ersten Teil dieser Arbeit angeführt sind.

⁵⁾ Bjerrum, N., Kong. Danske Vidensk. Medd. Math. phys. Kl. **7**, Nr. 9/3 (1926).

⁶⁾ Die Kurve des Pikrat-ions in verdünnter wässriger Lösung ohne Salzzusatz wurde in dieser Arbeit im kurzwelligen U. V. ergänzt. Die Werte von ϵ sind unterhalb 250 $\text{m}\mu$ nur auf ca. 6% genau, weil die Kurve hier sehr flach verläuft (vgl. die folgende Veröffentlichung).

praktisch übereinstimmend. 3,9-n. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ und 4-n. CaCl_2 (Fig. 2) zeigen dagegen im kurzwelligen U. V. (unterhalb $300\text{ m}\mu$) quantitativ keine Übereinstimmung, dagegen wohl im langwelligen U. V. Zieht man andererseits den Vergleich zwischen äquivalenten

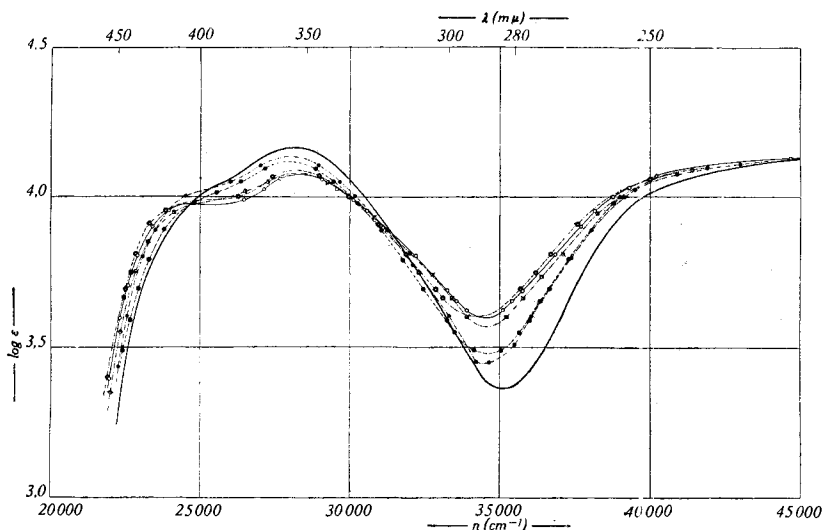


Fig. 1.

- Pikrat in Wasser.
- - - - - Pikrat in Wasser + 9-n. CaCl_2 .
- Pikrat in Wasser + 8,8-n. $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$.
- · - · - Pikrat in Wasser + 6,7-n. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.
- · - · - Pikrat in Wasser + 6,7-n. MgCl_2 .
- · - · - Pikrat in Wasser + 6,7-n. $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$.

Salzzusätzen mit verschiedenem Kation und gleichem Anion, z. B. von 6,7-n. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ und 6,7-n. $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, 4-n. CH_3COOLi und 3,9-n. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$, 4-n. LiCl und 4-n. CaCl_2 , so zeigen sich unterhalb $290\text{ m}\mu$ zum Teil sehr grosse quantitative Unterschiede in der Beeinflussung; z. B. betragen bei $280\text{ m}\mu$ die Unterschiede in den Effekten zwischen 6,7-n. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ und 6,7-n. $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ca. 31 % in ϵ , bei einer absoluten Abweichung von ca. 35 % der 6,7-n. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung, gegenüber der Lösung ohne Zusatz; zwischen 4-n. LiCl und 4-n. CaCl_2 ca. 26 % in ϵ bei einer absoluten Abweichung von ca. 13 % der 4-n. LiCl -Lösung, zwischen 4-n. CH_3COOLi und 3,9-n. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ ca. 7 % in ϵ bei einer absoluten Abweichung von ca. 7 % in der 4-n. CH_3COOLi -Lösung (hier scheint ein merklicher Anioneneinfluss vorzuliegen, allerdings ist die absolute Beeinflussung durch diese Acetate relativ klein im Vergleich zu derjenigen anderer Salzzusätze, so dass Unterschiede prozentual weniger ausmachen).

Im langwelligen Teil sind die Unterschiede zum Teil nicht so auffallend, was natürlich auch mit der Grösse der absoluten Beeinflussung im Zusammenhang steht (s. oben). Gegen die kurzwellige Bande wird der optische Einfluss aller Salzzusätze auf das Pikrat-ionenspektrum immer kleiner; das Maximum der Bande ist auch für konz. Salzzusätze unempfindlich (vgl. Fig. 1: 8,8-n. $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ und 6,7-n. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; die Genauigkeit der Messungen unterhalb $250 \text{ m}\mu$ ist nicht so gross wie bei grösseren Wellenlängen, weil die Spektren in diesem Gebiet horizontal auslaufen).

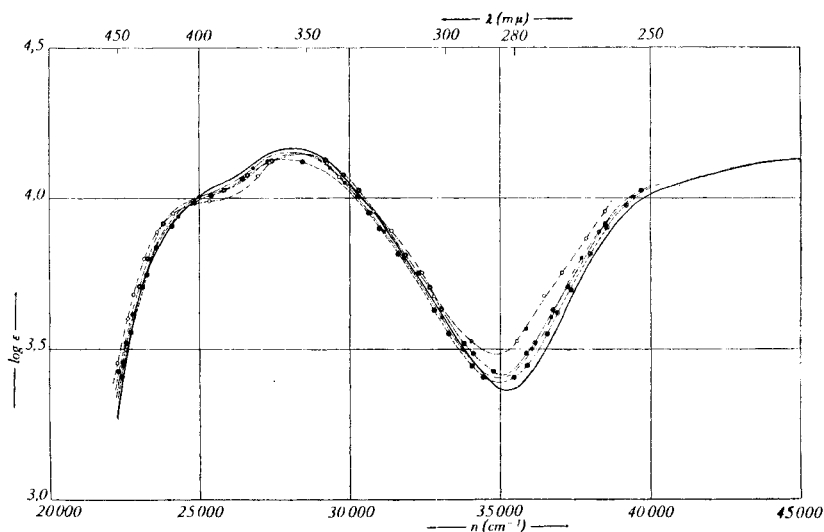


Fig. 2.

- Pikrat in Wasser.
- Pikrat in Wasser+4-n. CaCl_2 .
- Pikrat in Wasser+4-n. LiCl .
- +— Pikrat in Wasser+4-n. CH_3COOLi .
- x— Pikrat in Wasser+3,9-n. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$.

An dieser Stelle sei nochmals auf die Untersuchungen über das Nitrat-ion verwiesen¹⁾. Dort wurden die Spektren des Nitrat-ions in wässriger Lösung u. a. mit Zugabe von 4-n. LiCl , 4-n. CaCl_2 und 8-n. CaCl_2 photoelektrisch aufgenommen. Die gleichen Salzzusätze werden auch in der vorliegenden Arbeit (vgl. Fig. 1 und Fig. 2) verwendet. Ein Vergleich der Verschiebungen des Nitrat-ionspektrums mit demjenigen des Pikrat-ionspektrums bei gleichem Salzzusatz ergibt, dass die Beeinflussung durch das gleiche Kation in beiden Fällen durchaus ähnlich erfolgt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der spezifische Einfluss des Kations des Salzzusatzes auf das Absorptionsspektrum der ver-

¹⁾ Vgl. S. 38, Anmerkung 3.

dünnt wässerigen Lösung des Pikrat-ions sich bei solch hohen Salzzusätzen nicht nur in qualitativer, sondern in einzelnen Wellenlängengebieten auch in quantitativer Hinsicht auswirkt oder anders ausgedrückt, dass bei äquivalenten Zusätzen in einzelnen Wellenlängengebieten die Beeinflussung auch in quantitativer Hinsicht wenig vom Anion und in erster Linie vom Kation abhängt. Die Annahme der Existenz assoziierter Ionenpaare in solchen Lösungen findet dadurch eine wesentliche Stütze.

In den letzten Jahren hat *G. Kortüm* sich in einer Reihe von sehr sorgfältigen Untersuchungen mit der Struktur wässriger Lösungen starker Elektrolyte beschäftigt¹⁾. Die Ansichten, zu denen er auf Grund seiner Ergebnisse gelangt, weichen allerdings von den unserigen zum Teil wesentlich ab. Dabei handelt es sich in der Hauptsache um die Frage, ob und inwieweit die Annahme der Assoziation entgegengesetzt geladener Ionen in wässrigen Lösungen starker Elektrolyte zur Deutung der beobachteten optischen und andern Effekte geeignet, beziehungsweise überhaupt aufrecht zu erhalten sei.

Hierzu sei zunächst darauf hingewiesen, dass die Erkenntnis, dass die Annahme assoziierter Ionenpaare allein nicht zur Deutung der optischen Effekte genügt, sich schon vor längerer Zeit aufdrängte²⁾. Es ist aber nicht zu bestreiten, dass diese Erkenntnis durch das sich vergrößernde Tatsachenmaterial immer mehr in den Vordergrund tritt, wobei den Ergebnissen der Untersuchungen von *G. Kortüm* besonderes Gewicht zukommt³⁾.

Soweit stimmen wir mit *Kortüm* durchaus überein. Wenn er aber die Annahme der Assoziation entgegengesetzt geladener Ionen in wässrigen Lösungen starker Elektrolyte überhaupt ablehnt⁴⁾, können wir ihm darin nicht folgen. Denn es scheint uns, dass ein Teil der bisher vorliegenden Tatsachen nur durch diese Annahme zwanglos gedeutet werden kann. Hierher gehört vor allem der Parallelismus zwischen den Spektren der Salze verschiedener Kationen mit dem gleichen absorbierenden Anion in nicht-dissoziierenden Lösungsmitteln einerseits und in wässrigen Lösungen mit Zusatz von nicht absorbierenden Salzen der betreffenden Kationen in hoher Konzentration andererseits, sowie die Ähnlichkeit der Wirkungen,

¹⁾ Die betreffenden Arbeiten sind in der Z. physikal. Ch. Abt. [B] erschienen, und zwar: I. **30**, 317 (1935); II. **31**, 137 (1935); III. **33**, 1 (1936); IV. **33**, 243 (1936); V. **34**, 255 (1936); VI. **38**, 1 (1937).

²⁾ v. *Halban*, H., Z. El. Ch. **34**, 489 (1928), besonders S. 495--96 und Réun. Int. de Chimie physique **1928**, 64, besonders S. 84.

³⁾ Vgl. auch *Drucker*, C., Z. physikal. Ch. [A] **165**, 411 (1933) und Ark. Kem. Mineral. Geol. [A] **11**, Nr. 18 (1934). Ferner *Lange*, J., Z. physikal. Ch. [A] **168**, 147 (1934); **177**, 193 (1936); **181**, 329 (1938); Z. El. Ch. **43**, 592 (1937).

⁴⁾ *Kortüm*, G., I. 352, II. 138 und 150.

die Zusatzsalze mit gleichem Kation und verschiedenen Anionen auf das Spektrum eines absorbierenden Anions ausüben¹⁾).

Auch glauben wir, dass das Verhalten der wässerigen Lösungen der Salpetersäure bei höheren Konzentrationen²⁾ sich nur durch die Annahme des assoziierten Ionenpaares $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{NO}_3^-$ zwanglos deuten lässt³⁾.

Zusammenfassend glauben wir sagen zu können, dass vor einer abschliessenden Formulierung der Ansichten über die Struktur wässriger Lösungen starker Elektrolyte die experimentelle Forschung noch weiter vorgetrieben werden muss⁴⁾, und dass das bisher vorliegende Tatsachenmaterial keinesfalls dazu berechtigt, die Annahme des Vorkommens assoziierter Ionenpaare in solchen Lösungen auszuschliessen.

Wir haben auch Aufnahmen des Absorptionsspektrums der Pikrinsäure mit wachsendem Zusatz von Salzsäure gemacht. Es zeigte sich (vgl. Fig. 3), dass die Spektren der Lösungen in 0,1-; 0,4- und 1,6-n. HCl, sowie dasjenige in reinem Wasser innerhalb der Messgenauigkeit der spektrographischen Methode durch einen gemeinsamen Schnittpunkt gehen. Es kann sich hier nur um das Gleichgewicht zwischen dem Hydroxonium- und Pikrat-ion einerseits, der nicht-dissoziierten (homoöpolaren) Pikrinsäure-Molekel (und Wasser) andererseits, handeln. Denn das Spektrum der Pikrinsäure in Salzsäure höherer Konzentration (von etwa 7,2-n. aufwärts) ist praktisch identisch mit dem der Pikrinsäure in Dioxan und dieses ist natürlich dasjenige der nicht-dissoziierten Molekel (vgl. Abhandlung I, Fig. 9). Dass es sich tatsächlich um das Vorliegen eines solchen Gleichgewichtes handelt, geht auch aus dem folgenden hervor: Man kann den Anteil des freien Pikrat-ions, z. B. für die Lösung in

¹⁾ Vgl. auch den ersten Teil dieser Arbeit und die oben angeführten Untersuchungen über das Nitrat-ion.

²⁾ v. Halban, H. und Eisenbrand, J., Z. physikal. Ch. **132**, 433 (1928); v. Halban, H., Z. physikal. Ch. **34**, 489 (1928); v. Halban, H. und Seiler, M., Z. physikal. Ch. [A] **181**, 70 (1937).

³⁾ Über das optische Verhalten von Säuren werden wir in einer gesonderten Veröffentlichung berichten.

⁴⁾ Unter anderem glauben wir, dass man aus Messungen bei einzelnen Wellenlängen nur mit grosser Vorsicht, beziehungsweise nur vorläufige Schlüsse ziehen darf. Man darf u. E. zum Beispiel nicht aus der Tatsache, dass durch einen bestimmten Salzzusatz bei einer auf der langwelligen Seite einer Bande liegenden Wellenlänge, der Wert von ϵ erhöht wird, schliessen, dass die ganze Bande nach längeren Wellen verschoben wird. Betrachtet man z. B. die Spektren des Pikrat-ions auf Fig. 1 und 2, so sieht man deutlich, dass trotzdem ϵ bei 436 $m\mu$ bei allen Salzzusätzen zunimmt, man nicht von einer entsprechenden Bandenverschiebung nach längeren Wellen sprechen kann. Man beobachtet im Gegenteil bei einigen Salzzusätzen deutlich eine Verschiebung nach dem U. V. Bei andern hat sich die Bande überhaupt nicht verschoben. Oder es nehmen z. B. zwischen 250 und 280 $m\mu$ die ϵ stark zu, ohne dass bis jetzt der Beweis erbracht wäre, dass diese (kurzwellige) Bande nach längeren Wellen verschoben würde. Auch aus dem ersten Teil dieser Arbeit lassen sich Beispiele anführen, bei denen die Verschiebung der Bande nicht den oben erwähnten Schluss bestätigt.

0,4-n. HCl, zunächst so berechnen, dass man von einer Wellenlänge, bei der die Extinktion der nicht-dissoziierten Molekel sicher neben der des Ions zu vernachlässigen ist, ausgeht. Auf diese Weise erhält man für die oben genannte Lösung bei $1/\lambda = 24000$ ($\lambda = 4167 \text{ \AA E}$) $\alpha = 0,72$. Wenn man nun aus dem Spektrum der Lösung in 7,2-n. Salzsäure¹⁾ unter der Voraussetzung, dass in dieser Lösung praktisch nur undissoziierte Molekeln enthalten sind, dem Spektrum des freien Ions und dem Wert für den Anteil an freien Ionen in der Lösung der 0,4-n. HCl, deren Absorptionsspektrum berechnet, erhält man eine durchaus befriedigende Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Spektrum.

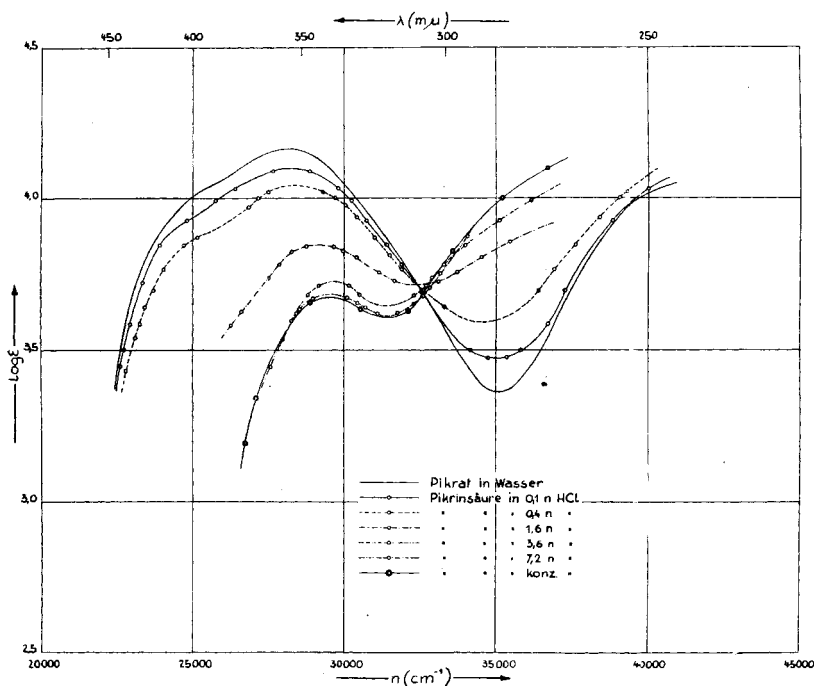


Fig. 3.

Wir glauben also, dass tatsächlich das Hydroxoniumion in den genannten Konzentrationen in wässriger Lösung mit dem Pikrat-ion nicht in erheblichem Grade assoziierte Ionenpaare bildet²⁾. Das

¹⁾ Das Spektrum der Lösung in „konz.“ d. h. ca. 12-n. HCl ist anscheinend durch einen „Lösungsmittelleffekt“ ein wenig entstellt. Das Spektrum der Lösung in 3,6-n. HCl geht ja schon nicht mehr genau durch den gemeinsamen Schnittpunkt. Es wurde bereits früher darauf hingewiesen, dass man stets noch mit der Möglichkeit von Effekten anderer Art rechnen muss (vgl. S. 41, Anmerkung 2).

²⁾ Der optische Effekt hängt natürlich vom Assoziationsgrad und von dem Unterschied zwischen dem Spektrum des assoziierten Ionenpaares und dem des freien Pikrat-ions ab. Bei einer früheren Untersuchung (vgl. v. Halban, H. und Seiler, M., *Helv.* **21**,

Gleichgewicht zwischen dem assoziierten Ionenpaar einerseits und der homöopolaren Molekel (und Wasser) andererseits liegt also hier extrem weit auf Seite des letzteren.

Nur kurz sei noch erwähnt¹⁾, dass, wie wir feststellen konnten, Lösungen von Pikrinsäure in Salzsäure zeitliche Veränderungen der Lichtabsorption zeigen. Diese Tatsache steht in Widerspruch zu älteren Angaben²⁾, wonach Pikrinsäure selbst durch heisse konz. Salzsäure chemisch nicht verändert werden soll. Die Art der zeitlichen Veränderung des Spektrums deutet darauf hin, dass sich in der wässrigen Lösung Pikrinsäure mit Salzsäure höherer Konzentration unter Bildung von Pikrylchlorid umsetzt. Bei den oben genannten Aufnahmen wurde diesem Verhalten Rechnung getragen, d. h. es wurden stets frisch hergestellte Lösungen zur Aufnahme der Spektren verwendet.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

4. Bemerkungen zur Methodik der Absorptionsspektrographie

von H. v. Halban und M. Litmanowitsch.

(18. XII. 40.)

Im folgenden soll kurz über Erfahrungen berichtet werden, die mit der früher beschriebenen Methode der Absorptionsspektrographie³⁾ gemacht wurden.

Die Richtigkeit der erhaltenen Werte des Extinktionskoeffizienten hängt bei dieser Methode natürlich davon ab, ob die verwendeten Sektoren tatsächlich genau den angenommenen Ausschnitt haben. Wir hatten bisher vorausgesetzt, dass diese Bedingung in

385 (1938) und Diss. Seiler, M., Zürich 1936) hatte sich ergeben, dass wenn man verdünnten Lösungen von Pikrinsäure Salzsäure zusetzt (Grössenordnung 0,01-n. HCl) die Werte von K_c über der *Debye-Hückel*'schen Geraden liegen, während dies in Lösungen gleicher Konzentration von KCl nicht der Fall ist. Es wurde damals daraus geschlossen, dass der Extinktionskoeffizient des Pikrat-ions schon bei diesen geringen Konzentrationen durch das Wasserstoff-(Hydroxonium-)ion optisch beeinflusst wird. Die oben genannte Abnormität konnte durch eine Erhöhung des ϵ um etwa 0,05% entstehen. Die Frage, ob es sich hier um Ionenassoziation oder einen anders verursachten optischen Effekt handelt, wurde offen gelassen. Eine endgültige Entscheidung würde sich erst treffen lassen, wenn es gelänge, das Spektrum des assoziierten Ionenpaares wenigstens angenähert zu ermitteln.

¹⁾ Bezüglich Einzelheiten vergleiche die Diss. von Litmanowitsch, M., Zürich 1939.

²⁾ Vgl. Beilstein, 4. Auflage, Bd. VI, 269.

³⁾ v. Halban, H., Kortüm, G. und Szigeti, B., Z. El. Ch. **42**, 628 (1936).