

259. Über Ionenassoziation und Absorptionsspektrum IV¹⁾von H. v. Halban †²⁾ und M. Litmanowitsch.

(5. X. 48.)

In der letzten Veröffentlichung (III) konnte die Existenz von Pikrinsäure in Form von Ionenmolekeln³⁾ in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante nachgewiesen werden. Dazu wurde als Lösungsmittel Dioxan verwendet, welches verschiedene Wasserzusätze enthielt. Die durch Wasserzusatz zu Lösungen von Pikrinsäure in Dioxan auftretenden Veränderungen der Lichtabsorption liessen sich nur so deuten, dass man annahm, dass Wasser mit Pikrinsäure die Ionenmolekel $H_3O \cdot Pi'$ bildet, also Hydroxoniumpikrat nach der Gleichung:



Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes für dieses Gleichgewicht musste für Wasserkonzentrationen, die relativ gross sind gegenüber der Pikrinsäurekonzentration, Gültigkeit des *Beer'schen* Gesetzes ergeben. Dies konnte experimentell bestätigt werden. Es wird in dieser Arbeit das Spektrum der Ionenmolekel $H_3O \cdot Pi'$ bestimmt, welches den charakteristischen Verlauf einer verdünnten Pikratlösung in Wasser aufweist. In dieser Arbeit werden noch die Ionisationsgrade für verschiedene Wassergehalte bei gegebener Säurekonzentration berechnet, d. h. die Bruchteile von Pikrinsäure, die in Form der Ionenmolekel $H_3O \cdot Pi'$ ionisiert sind. Damit wird zum erstenmal die Existenz von undissoziiertem Hydroxoniumsalz in Lösung bewiesen und somit die schon früher geäusserte Vermutung einiger Autoren bestätigt.

Nach den Erfahrungen, die wir mit Pikrinsäure gemacht haben, mussten wir mit der Möglichkeit rechnen, auch die Ionenmolekel der Salpetersäure $H_3O \cdot NO_3'$ zu finden. Diese Ionenmolekel wurde schon vor 20 Jahren von *v. Halban* und *Eisenbrand*⁴⁾ vorausgesagt, die die Hypothese aufstellten, dass auch in wässriger Lösung von konzentrierterer Salpetersäure solche Ionenmolekeln in grösserer Konzentration auftreten.

¹⁾ I *H. v. Halban* und *B. Szegedi*, Helv. **20**, 746 (1937); II *H. v. Halban* und *M. Litmanowitsch*, Helv. **24**, 38 (1941); III *H. v. Halban* und *M. Litmanowitsch*, Helv. **26**, 771 (1943).

²⁾ Diese Arbeit wurde nach dem Tode von Herrn Prof. *H. v. Halban* beendet und abgefasst.

³⁾ Anstelle des von *Bjerrum* eingeführten Begriffs „Assoziiertes Ionenpaar“ soll im folgenden von „Ionemolekeln“ die Rede sein. Darunter sind diskrete Teilchen zu verstehen. Die Frage, ob sich zwischen dem Anion und Kation Lösungsmittelmolekülen befinden, konnte bis heute nicht entschieden werden.

⁴⁾ *H. v. Halban* und *J. Eisenbrand*, Z. physikal. Ch. **132**, 433 (1928).

Bei der Untersuchung der Salpetersäure in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante ergaben sich folgende Ergebnisse. In Fig. 1 finden sich die Absorptionsspektren von Salpetersäure in wasserfreiem Dioxan¹⁾, von Salpetersäure in 1-, 5-, 10- und 20-proz. Wasser-Dioxanlösungen und das Spektrum von verdünntem Alkalinitrat in Wasser. Im letzteren Fall handelt es sich um das freie Nitrationenspektrum, welches identisch ist mit demjenigen von verdünnten wässrigen Salpetersäurelösungen.

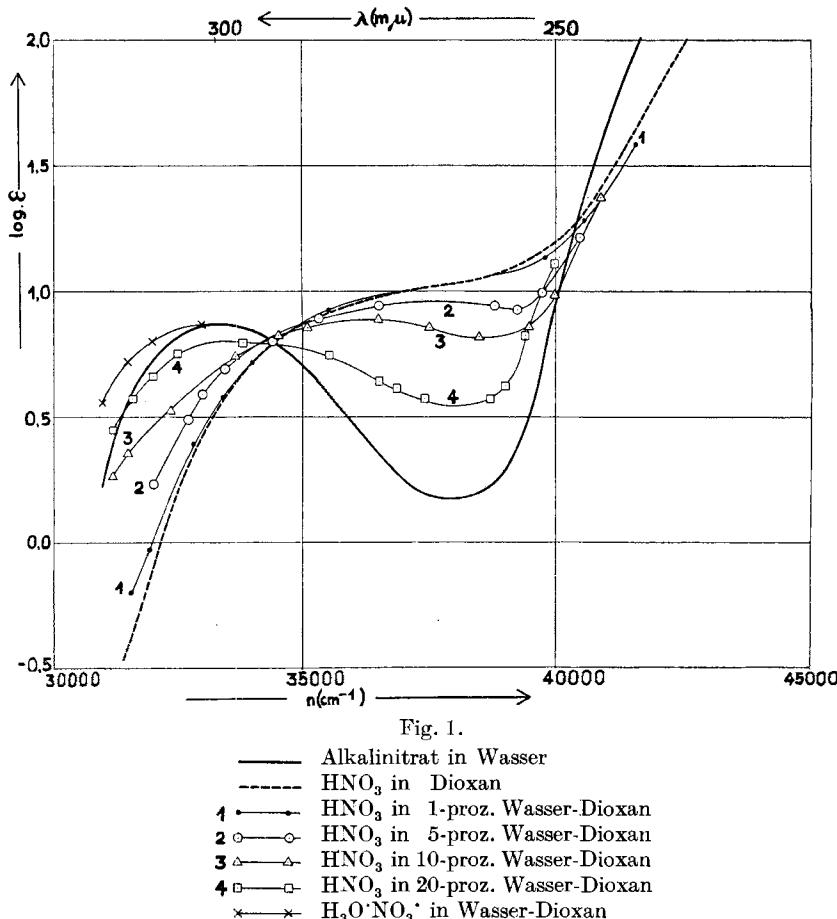


Fig. 1.

- Alkalinitrat in Wasser
- - - HNO_3 in Dioxan
- 1 ● HNO_3 in 1-proz. Wasser-Dioxan
- 2 ○ HNO_3 in 5-proz. Wasser-Dioxan
- 3 △ HNO_3 in 10-proz. Wasser-Dioxan
- 4 □ HNO_3 in 20-proz. Wasser-Dioxan
- × $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$ in Wasser-Dioxan

¹⁾ Dazu verwendeten wir reinstes Dioxan, sogenanntes „Exluan 0,6“ von der Firma Haardt & Co., Düsseldorf. Aus der Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes bei Salpetersäure in Dioxan bei einem Konzentrationsverhältnis 1 : 10 im ganzen Spektralbereich muss man schliessen, dass eine etwaig vorhandene basische Verunreinigung dieses Dioxans (vgl. die Arbeit III) unsere Messungen nicht beeinträchtigen konnte. Im Gegensatz zur Pikrinsäure ist man bei der optischen Messung von Salpetersäurelösungen wegen der Kleinheit der Lichtabsorption dieser Säure genötigt, mit relativ hohen Konzentrationen zu arbeiten. Dadurch fällt natürlich eine möglicherweise vorhandene basische Verunreinigung weniger ins Gewicht. Die Konzentration an Salpetersäure, mit der wir Messungen durchführten, war ca. $3 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter, während in der Arbeit III gefunden wurde, dass in einem gereinigten Dioxan die basische Verunreinigung in einer Konzentration von der Größenordnung $3 \cdot 10^{-6}$ vorliegt.

Das Spektrum der undissoziierten, homöopolaren Salpetersäure liegt vor in wasserfreiem Dioxan. Dieses Spektrum stammt aus der Arbeit von Kortüm¹⁾. Wir haben dieses Absorptionsspektrum gemessen und bestätigt gefunden. Die spektrographische Prüfung des Beer'schen Gesetzes bei Salpetersäure in Dioxan bei einem Konzentrationsverhältnis von 1 : 10 (0,030 und 0,300 Mol/Liter) ergab, dass dieses Gesetz im ganzen von uns gemessenen Spektralbereich innerhalb der Fehlgrenze der photographischen Absorptionsmessung Gültigkeit besitzt. Es kann also in diesem Lösungsmittel nur eine Art von lichtabsorbierenden Teilchen vorliegen. Zu einem gleichen Ergebnis gelangte Dalmon²⁾, der das ultraviolette Spektrum von Salpetersäure in Äther untersuchte und fand, dass die ϵ -Werte im ganzen Bereich des Spektrums bis zu einer Konzentration von 30% Salpetersäure konstant bleiben. Da das Spektrum von Salpetersäure in Äther den gleichen charakteristischen Verlauf zeigt wie in Dioxan, liegt also auch in Äther nur die homöopolare, undissozierte Form der Salpetersäure vor³⁾.

Gibt man zu einer Lösung von Salpetersäure in Dioxan steigende Mengen von Wasser, dann lassen sich die in Fig. 1 dargestellten optischen Effekte feststellen. Mit steigendem Wassergehalt verschieben sich die Spektren in Richtung des freien Nitrationsspektrums. Man könnte also glauben, dass mit steigendem Wasserzusatz sich immer mehr freie Nitrationen bilden, dass es also zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$ in Richtung der Nitrationen kommt. Diese Annahme lässt sich aber nicht in Einklang bringen mit Leitfähigkeitsmessungen, die von Owen und Waters⁴⁾ in Wasser-Dioxanmischungen durchgeführt wurden. Diese Autoren fanden bei Salzsäure in 18-proz. Wasser-Dioxan bei 25° eine Dissoziationskonstante von $2 \cdot 10^{-4}$. Nun ist aber ohne Zweifel Salpetersäure eine merklich schwächere Säure als Salzsäure. Dies ergibt sich z. B. aus der Arbeit von Kolthoff und Willmann⁵⁾, die die verschiedenen starken Säuren in ihrer Stärke in Eisessig verglichen haben. Rechnet man mit der gleichen Dissoziationskonstante bei Salpetersäure in 20-proz. Wasser-Dioxan, dann erhält man einen Dissoziationsgrad von 7,8% bei einer Konzentration von 0,030 Mol/Liter an Säure, mit der das Spektrum (Fig. 1) aufgenommen wurde, d. h. also, es liegen höchstens 7,8% der Säure in Form von freien Nitrationen vor, wahrscheinlich viel weniger. Aus den optischen Messungen dagegen (vgl. Fig. 1) ergibt sich bei der Annahme, dass nur ein Gleichgewicht zwischen undissoziierter, homöopolarer Salpetersäure und freien Nitrationen vorliegt, ein Dissoziationsgrad von 80,3%. Es zeigt sich also: wenn man die spektralen Veränderungen bei Zusatz von Wasser zu Salpetersäure in Dioxan als Dissoziation der Salpetersäure in Nitrationen deutet, in einer 20-proz. Wasser-Dioxanlösung 80,3% in Form von Nitrationen vorliegen müssten. Tatsächlich findet man aber durch Leitfähigkeitsmessungen höchstens 7,8%.

Die Unmöglichkeit obiger Deutung zeigt sich aber auch deutlich, wenn man die Stärke von Tetraalkylammoniumsalz und Salpetersäure in Wasser-Dioxanlösungen vergleicht. Die eben erwähnten Salze gehören zu den stärksten Elektrolyten; die Dissoziationskonstanten dieser Salze sind sicher einige 10er-Potenzen grösser als diejenige der Salpetersäure. Nun haben Fuoss und Kraus⁶⁾ für Tetraisoamylammoniumnitrat in 20,2-proz. Wasser-Dioxan bei Zimmertemperatur mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen eine Dissoziationskonstante von $9,0 \cdot 10^{-4}$ erhalten. Für Salpetersäure ergäbe sich mit dem oben berechneten Dissoziationsgrad von 80,3% für die 20-proz. Wasser-Dioxanlösung eine Dissoziationskonstante von $9,82 \cdot 10^{-2}$, also eine ca. 100 mal grössere Konstante als

¹⁾ G. Kortüm, Z. physikal. Ch. B. **43**, 418 (1939).

²⁾ R. Dalmon, C. r. **209**, 413 (1939).

³⁾ Nach Dalmon (C. r. **213**, 782 (1941)) soll die OH-Gruppe der Salpetersäure in Dioxan und Äther in konzentrierterer Lösung nicht frei auftreten, sondern an Lösungsmittelmolekülen gebunden sein, wahrscheinlich unter Bildung von Wasserstoff-Brücken. Zu diesem Ergebnis gelangte der Autor durch Ultrarot-Absorptionsspektren.

⁴⁾ B. B. Owen und G. W. Waters, Am. Soc. **60**, 2371 (1938).

⁵⁾ J. M. Kolthoff und A. Willmann, Am. Soc. **56**, 1007 (1934).

⁶⁾ R. M. Fuoss und Ch. A. Kraus, Am. Soc. **55**, 1019 (1933).

für das Tetraalkylammoniumsalz. Man sieht also, dass man mit der obigen Deutung nicht auskommt. Man muss annehmen, dass in den Wasser-Dioxanlösungen eine andere Art von Teilchen entsteht, die nicht in freie Ionen dissoziert sind und trotzdem ein Spektrum aufweisen, welches ähnlich verläuft wie das freie Nitrationenspektrum.

Ein analoges Verhalten zeigt Pikrinsäure in Wasser-Dioxanlösungen (vgl. Veröffentlichung III). Die Annahme, dass in solchen Lösungsmittelgemischen Ionenmoleküle vorliegen, konnte, wie anfangs erwähnt, bestätigt werden. Im Falle der Salpetersäure muss man wohl mit der gleichen Möglichkeit rechnen. Die Ionen-Molekel $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$ würde also somit im Gleichgewicht stehen mit der undissoziierten, homöopolaren Salpetersäure: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$. Mit steigendem Wasserzusatz (über ca. 20%) wird sich natürlich ein weiteres Gleichgewicht, das Dissoziationsgleichgewicht $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$ merklich einstellen.

Eine genaue Ermittlung des Absorptionsspektrums der Ionenmolekel $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$ bietet erhebliche Schwierigkeiten. Direkt experimentell lässt sich dieses nicht ermitteln, da ja, wie oben erwähnt, mit steigendem Wasserzusatz sich noch ein zweites Gleichgewicht einstellt. Dagegen besteht im allgemeinen die Möglichkeit, aus dem Spektrum der einen Form und dem Spektrum, in dem beide Formen vorliegen, dasjenige der zweiten Form zu berechnen, wenn ein Spektralbereich vorliegt, in welchem das ϵ der einen Form gegenüber dem der anderen vernachlässigt werden kann. Im Falle der Salpetersäure könnte man mit Hilfe des Spektrums einer Lösung, die keine freien Nitrationen enthält, z. B. mit einer Lösung von Salpetersäure in 10-proz. Wasser-Dioxan, mit Hilfe der Gleichung

$$\beta = \frac{\epsilon_{10\%} - \epsilon_{\text{HNO}_3}}{\epsilon_{\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-} - \epsilon_{\text{HNO}_3}}$$

den Ionisationsgrad β berechnen, wenn bei einer Wellenlänge $\epsilon_{\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-}$ gegenüber ϵ_{HNO_3} vernachlässigt werden dürfte. Mit Hilfe des so gewonnenen β kann man dann mit obiger Gleichung das gesamte Spektrum der Ionenmolekel $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$ berechnen. Bei Salpetersäure ist diese Berechnung insofern ungenau, weil sich die ϵ -Werte der verschiedenen Formen relativ wenig unterscheiden; im günstigsten Fall um eine 10er-Potenz. Dadurch fallen natürlich Fehler der Absorptionsmessung stärker ins Gewicht. Andererseits kann man bei der Salpetersäure keinen Spektralbereich angeben, in welchem man $\epsilon_{\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-}$ gegenüber ϵ_{HNO_3} innerhalb der Fehlergrenze der spektrographischen Methode vernachlässigen könnte. Dennoch kann man mit einer groben Abschätzung zu einem Ziel gelangen. Trägt man nämlich bei der Wellenzahl 38000 cm^{-1} $\log \epsilon$ als Funktion des prozentualen Wassergehaltes graphisch auf (vgl. Fig. 2), dann liegen die drei so erhaltenen Punkte auf einer Geraden und man kann $\log \epsilon$ für höhere Wassergehalte ungefähr abschätzen.

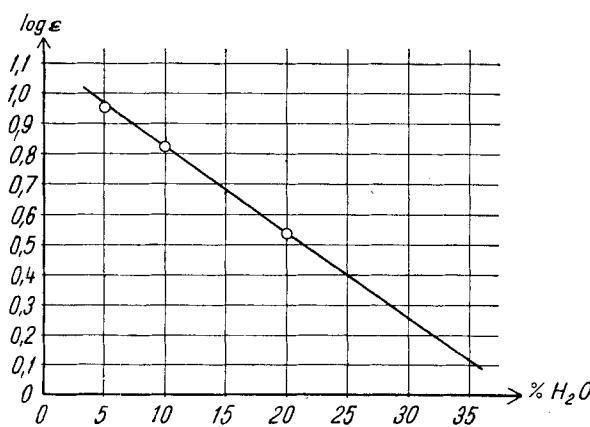


Fig. 2.

Aus dieser Figur ergibt sich, dass schon bei einem Gehalt von ca. 33% Wasser $\log \epsilon$ 0,18 wird, d. h. der Wert erreicht ist, der bei dieser Wellenzahl dem freien Nitration in Wasser zukommt. Bei grösserem Wassergehalt wird $\log \epsilon$ wahrscheinlich noch weiter sinken. Wenn man bei der Wellenzahl 38000 cm^{-1} $\epsilon_{\text{H}_3\text{O}'\text{NO}_3'}$ gegenüber ϵ_{HNO_3} (10,7) vernachlässigt, dann würde man in der β -Bestimmung einen Fehler von maximal ca. 15% erhalten. Diese Ungenauigkeit entspricht wohl der Unsicherheit, die sich daraus ergibt, dass man jeweils mit einem ϵ_{HNO_3} rechnet, welches dem der Salpetersäure in wasserfreiem Dioxan entspricht, anstatt mit einem Wert zu rechnen, der der entsprechenden Wasser-Dioxanmischung zukommt. Andererseits dürfte wohl auch das Spektrum der Ionenmolekel $\text{H}_3\text{O}'\text{NO}_3'$ etwas von dem jeweiligen Wassergehalt in Dioxan abhängen. Es lassen sich also die β -Werte und das Spektrum der Ionenmolekel nur angenähert berechnen. Man erhält so für die 10-proz. Wasser-Dioxanlösung ein β von ca. 0,38 bei einer Brutto-Salpetersäure-Konzentration von $3,01 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter. Daraus lässt sich, wie oben beschrieben, das Spektrum der Ionenmolekel berechnen. Vgl. in Fig. 1 die Kreuze¹⁾. Man sieht also, dass die langwellige Bande bzw. der langwellige Ast dieser Bande gegenüber dem freien Nitrationenspektrum in Wasser gegen das sichtbare Gebiet verschoben ist. Dies entspricht dem Verhalten von Hydroxoniumpikrat in Wasser-Dioxanmischungen (vgl. die Veröffentlichung III). Aus dem so erhaltenen Spektrum der Ionenmolekel $\text{H}_3\text{O}'\text{NO}_3'$ und dem Spektrum der undissozierten homöopolaren Salpetersäure lassen sich somit für verschiedene Wassergehalte für eine gegebene Konzentration an Säure die Ionisationsgrade ungefähr berechnen. Die Berechnung, die bei der Wellenzahl 32000 cm^{-1} durchgeführt wurde, ergibt folgende Resultate:

Säurekonzentration Mol/Liter	Wasser %	β
$3,00 \cdot 10^{-2}$	1	0,050
$2,56 \cdot 10^{-2}$	5	0,16
$3,01 \cdot 10^{-2}$	10	0,38
$3,00 \cdot 10^{-2}$	20	0,68 ²⁾

Vergleicht man diese Werte mit denjenigen der Pikrinsäure in Wasser-Dioxan-gemischen, dann zeigt sich, dass die β -Werte der Salpetersäure viel grösser sind bei gleichem entsprechendem Wassergehalt, trotz der höheren gemessenen Säurekonzentration. Aus den Gleichgewichten $\text{HPi} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}'\text{Pi}'$ und $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}'\text{NO}_3'$ ergibt sich also, dass Salpetersäure ein stärkerer Protonen-Donator ist. Dies entspricht den Erfahrungen, die man mit solchen Säuren gemacht hat. Z. B. beträgt, nach den optischen Messungen von *v. Halban und Seiler*³⁾, die thermodynamische Dissoziationskonstante der Pikrinsäure in wässriger Lösung bei 20° 0,381, während bei der Untersuchung von wässrigeren Salpetersäurelösungen von den gleichen Autoren⁴⁾ gefunden wurde, dass die Dissoziationskonstante dieser Säure mindestens 20 betragen müsse.

Da sowohl das Spektrum der undissozierten, homöopolaren Salpetersäure in Dioxan bekannt ist als auch ein Teil des Spektrums der Ionenmolekel $\text{H}_3\text{O}'\text{NO}_3'$ sich ungefähr berechnen lässt, kann man nun die Frage entscheiden, in welchem Zustand sich die Salpetersäure in wässriger Lösung befindet. Anfänglich hat man nämlich ange-

¹⁾ Das Spektrum der Ionenmolekel wurde nur bis 33000 cm^{-1} berechnet, weil bei höheren Wellenzahlen die ϵ -Werte sich wenig unterscheiden und somit die Ungenauigkeit zu gross würde.

²⁾ Wie aus den Leitfähigkeitsergebnissen hervorgeht, dürfte Salpetersäure in 20-proz. Wasser-Dioxanlösung noch wenig in freie Ionen dissoziiert und somit der Fehler in der β -Bestimmung klein sein.

³⁾ *H. v. Halban und M. Seiler*, Helv. **21**, 385 (1938).

⁴⁾ *H. v. Halban und M. Seiler*, Z. physikal. Ch. A. **181**, 70 (1937).

nommen, dass in wässriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen undissoziierter, homöopolarer Salpetersäure und Nitrationen: $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}' + \text{NO}_3'$ besteht. später glaubten von *Halban* und *Eisenbrand*¹⁾ aus den Änderungen der Absorptionsspektren bei Konzentrierung von wässrigen Salpetersäurelösungen und bei Zusatz von Perchlorsäure zu Salpetersäurelösungen schliessen zu müssen, dass in wässriger Lösung noch eine dritte Form vorliegt, nämlich die Ionenmolekel $\text{H}_3\text{O}'\text{NO}_3'$. Mit Hilfe der Raman-Spektren dagegen liess sich die Existenz dieser Ionenmolekeln in wässriger Lösung nicht nachweisen (vgl. *O. Redlich*²⁾). Wenn man die in Frage kommenden Absorptionsspektren miteinander vergleicht, dann gelangt man zu folgenden Ergebnissen: in Fig. 3 findet sich das Spektrum des freien Nitrationen in Wasser, das Spektrum der homöopolaren, undissozierten Salpetersäure in Dioxan, das Spektrum der Ionenmolekel $\text{H}_3\text{O}'\text{NO}_3'$ in Wasser-Dioxan und die verschiedenen Spektren, die bei Konzentrierung von wässrigen Salpetersäurelösungen vorliegen. Letztere wurden aus der Arbeit von *v. Halban* und *Eisenbrand*¹⁾ entnommen. Man sieht also, dass bei Konzentrierung der Salpetersäure sich

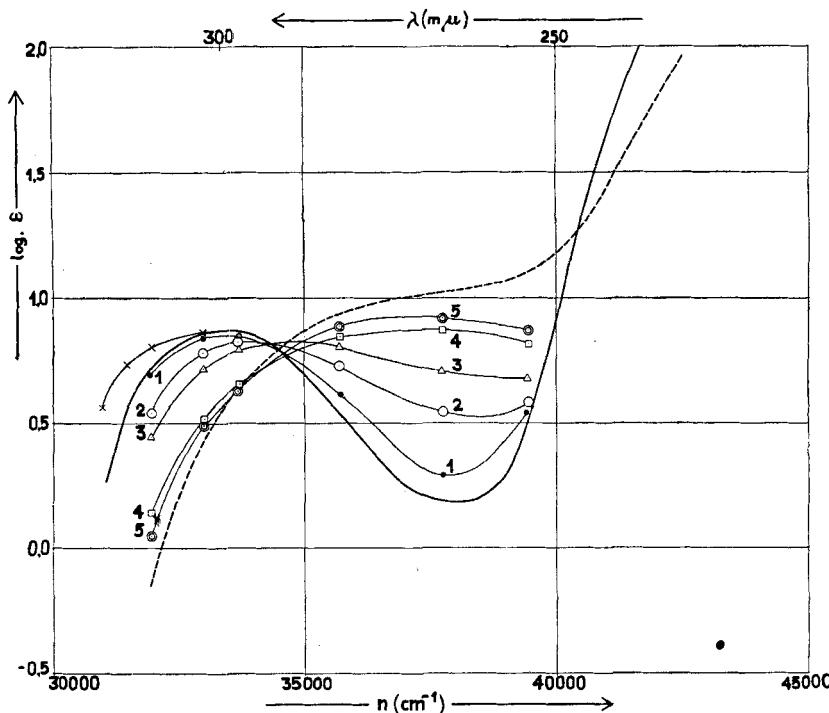


Fig. 3.

- Alkalinitrat in Wasser
- - - HNO_3 in Dioxan
- · - $\text{H}_3\text{O}'\text{NO}_3'$ in Wasser-Dioxan
- 1 •—• 1,94-n. HNO_3 in Wasser
- 2 ○—○ 6,86-n. HNO_3 in Wasser
- 3 ▲—▲ 9,22-n. HNO_3 in Wasser
- 4 □—□ 14,83-n. HNO_3 in Wasser
- 5 ◉—◉ 15,3 -n. HNO_3 in Wasser

¹⁾ *H. v. Halban* und *J. Eisenbrand*, Z. physikal. Ch. **132**, 433 (1928).

²⁾ *O. Redlich*, Chem. Rev. **39**, 333 (1946) und die dort angeführte Literatur.

die langwellige Bande immer mehr gegen das kurzwellige Gebiet verschiebt und die Spektren immer mehr den charakteristischen Verlauf zeigen, wie die homöopolare Salpetersäure in Dioxan. Wegen dem Lösungsmittelleffekt, der besonders bei konzentrierten Elektrolytlösungen gross ist, lässt sich natürlich keine vollständige Übereinstimmung der Spektren von konzentrierten wässerigen Salpetersäurelösungen mit dem Spektrum in Dioxan erwarten. Auf alle Fälle geht aus den Veränderungen der Absorptionsspektren hervor, dass sich in wässriger Lösung kein merklicher Anteil an $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$ bilden kann, denn sonst müsste sich ja die langwellige Bande bzw. der langwelligste Ast bei Konzentrierung von wässerigen Salpetersäurelösungen gegen den längerwelligen Spektralbereich verschieben.

Bei der Betrachtung der in wässriger Lösung möglicherweise vorliegenden Gleichgewichte:



muss man also aus den optischen Ergebnissen schliessen, dass $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$ ein sehr starker Elektrolyt ist, der nicht in optisch messbarer Menge vorliegt. Zu einem gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man wässerigen Salpetersäurelösungen steigende Mengen von Perchlorsäure zusetzt. Die optischen Veränderungen, die dabei auftreten (vgl. die oben zitierte Arbeit von *v. Halban und Eisenbrand*), sind ganz ähnlich wie in Fig. 3 dargestellt.

Nimmt man auf Grund der oben festgestellten optischen Ergebnisse an, dass in wässriger Lösung praktisch nur freie Nitrationen und homöopolare, undissozierte Salpetersäure vorliegt, dann sollte man das Spektrum einer wässerigen Salpetersäurelösung zurückführen können auf das Spektrum des freien Nitrations, welches in verdünnter Lösung in Wasser vorliegt, und auf das Spektrum der homöopolaren, undissoziierten Salpetersäure, welches in Dioxan vorliegt (vgl. Fig. 1 und 3). Die Prüfung lässt sich so durchführen, dass man bei verschiedenen Wellenzahlen für eine gegebene wässerige Salpetersäurelösung (mit ϵ für eine gegebene Wellenzahl) die Dissoziationsgrade α auf Grund der Gleichung

$$\alpha = \frac{\epsilon - \epsilon_{\text{HNO}_3}}{\epsilon_{\text{NO}_3^-} - \epsilon_{\text{HNO}_3}}$$

berechnet, und wenn nun die α -Werte übereinstimmen, dann liegt tatsächlich nur ein Gleichgewicht zwischen freien Ionen und homöopolarer undissoziierter Salpetersäure in Wasser vor. Für die 1,94-n. Salpetersäurelösung ergibt sich:

Wellenzahl (cm^{-1})	31950	33000	37750	39450
α	0,94	0,93	0,95	0,97

Die Abweichungen der drei ersten α -Werte liegen noch innerhalb der Fehlergrenze der verwendeten optischen Methode. Der letztere α -Wert weicht um ca. 3 % vom Mittel der anderen α -Werte ab. Man darf wohl sagen, dass die Übereinstimmung befriedigend ist. Man muss nämlich bedenken, dass in der Messung obiger Spektren zwei verschiedene Methoden angewendet wurden: die einen Spektren wurden lichtelektrisch gemessen (*v. Halban und Eisenbrand*), dagegen haben wir für die anderen die photographische Methode angewendet. Besonders im kurzwelligen ultravioletten Gebiet sind die Messungen mit der lichtelektrischen Methode ziemlich unsicher (der Wellenzahl

39450 entspricht die Hg-linie 253,6 m μ). Andererseits muss man damit rechnen, dass das Spektrum der undissoziierten Salpetersäure in Wasser nicht genau identisch ist mit dem Dioxanspektrum. In einem Spektralbereich, in welchem die beiden Spektren sich merklich unterscheiden, ist somit die α -Bestimmung ungenau.

Aus den obigen Ergebnissen ergibt sich also, dass in wässriger Lösung praktisch nur freie Nitrat-Ionen und homöopolare, undissoziierte Salpetersäuremoleküle vorliegen. Wir haben nun die Dissoziationsgrade für verschiedene konzentrierte Salpetersäurelösungen berechnet. Diese Berechnungen wurden bei der Wellenzahl 31950 cm $^{-1}$ durchgeführt, bei der sich die ϵ -Werte des Nitrations und der undissoziierten Salpetersäure relativ stärker unterscheiden. Diese Berechnungen ergeben folgende Resultate:

Konzentration von HNO ₃ in Mol/Liter	α aus UV.-Spektren	α aus Raman- Spektren
1,94	0,94	0,95
6,86	0,62	0,65
9,22	0,46	0,48
14,83	0,14	0,12
15,3	0,08	

In der zweiten Kolonne finden sich die von uns berechneten Werte. In der dritten sind die von *O. Redlich*¹⁾ angegebenen α -Werte, die mit Hilfe von Raman-Spektren von wässrigen Salpetersäurelösungen gewonnen wurden. Diese α -Werte wurden auf die in der ersten Kolonne angegebenen Konzentrationen graphisch interpoliert. Der Vergleich der durch zwei verschiedene Methoden berechneten α -Werte zeigt, dass die Übereinstimmung gut ist. Denn man muss ja in Betracht ziehen, dass unsere α -Werte aus Gründen, die oben angegeben wurden, nicht sehr genau bestimmt werden können.

Auch über die Natur des undissoziierten Anteils liegt Übereinstimmung vor zwischen uns und den Ergebnissen aus den Raman-Spektren. Z. B. geht aus der Arbeit von *Redlich* und *Bigeleisen*²⁾ ohne Zweifel hervor, dass sich der undissozierte Anteil $1 - \alpha$ der obigen Tabelle auf undissozierte, homöopolare Salpetersäure bezieht. Die eben erwähnten Autoren haben für die thermodynamische Dissoziationskonstante für wässrige Salpetersäurelösung einen Wert von 21 ± 4 abgeschätzt. Wir erhalten einen Wert von der gleichen Größenordnung. Diese Abschätzung lässt sich vergleichen mit den Ergebnissen, die *v. Halban* und *Seiler*³⁾ mit der lichtelektrischen

¹⁾ *O. Redlich*, Chem. Rev. **39**, 333 (1946).

²⁾ *O. Redlich* und *Bigeleisen*, Am. Soc. **65**, 1883 (1943).

³⁾ *H. v. Halban* und *M. Seiler*, Z. physikal. Ch. A **181**, 70 (1937).

Methode der Messung von wässerigen Salpetersäurelösungen gewonnen haben. Diese Autoren finden, dass bei vorsichtiger Fehlerabschätzung die Dissoziationskonstante von Salpetersäure mindestens 20 betragen müsse.

In sehr konzentrierten wässerigen Salpetersäurelösungen liegen wesentlich kompliziertere Verhältnisse vor. Darüber sei auf die zusammenfassende Arbeit von O. Redlich in der Chem. Rev. und die dort angeführte Literatur verwiesen.

Diese Arbeit wurde im Institut, das unter der Leitung von Herrn Prof. K. Clusius steht, beendet. Dafür sei ihm herzlich gedankt.

Zusammenfassung.

Es wird durch Messungen der Lichtabsorption gezeigt, dass in einer Lösung von Salpetersäure in Wasser-Dioxan u. a. auch die Ionenmolekel $\text{H}_3\text{O}'\text{NO}_3'$ vorliegt. Das Absorptionsspektrum dieser Ionenmolekel wird ungefähr berechnet. In wässriger Lösung dagegen findet sich kein optisch feststellbarer Anteil dieser Molekel. $\text{H}_3\text{O}'\text{NO}_3'$ ist also in Wasser ein sehr starker Elektrolyt, so dass in diesem Lösungsmittel praktisch nur mit dem Gleichgewicht $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}' + \text{NO}_3'$ gerechnet werden kann. Für verschiedene konzentrierte wässrige Lösungen werden die Dissoziationsgrade aus den Absorptionsspektren berechnet, und diese stimmen mit denjenigen überein, die durch Raman-Spektren gewonnen wurden.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

260. Eine mikrochemische Bestimmung von Blausäure

für forensische Zwecke

von S. Wehrli und M. Kanter.

(9. X. 48.)

Die hier ausgearbeitete Methode dient zum Nachweis und zur Bestimmung von Blausäure in Leichenmaterial in Vergiftungsfällen. Sie beruht auf folgendem Prinzip: Das Material wird sauer mit Wasser destilliert, die Blausäure in Lauge aufgefangen und in Berlinerblau übergeführt, das zum sicheren qualitativen Nachweis und gleichzeitig zur Isolierung dient. Die Erfassungsgrenze ist dabei gesteigert durch Adsorption der kleinsten Mengen an vorpräpariertem Silicagel. Dann wird aus dem Berlinerblau Silbercyanid hergestellt und dieses durch Glühen in einer Natriumphosphatperle zersetzt. Das zu einem Kügelchen zusammengeschmolzene Silber wird durch Auflösen des Phosphates in Wasser freigelegt und mikroskopisch sein