

säure und Wasser gewaschene und getrocknete Äther hinterliess ein braunes Öl, das beim Stehen fast vollkommen erstarrte und auf Ton abgepresst wurde. Ausbeute 3,6 g, nach Umkrystallisieren aus Alkohol 2,5 g Phenanthren = 34 % der Theorie. Es wurde durch die Mischprobe identifiziert (Smp. 100—101°).

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

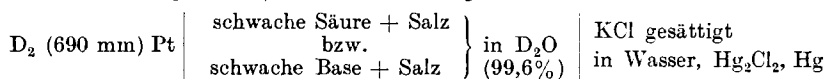
159. Über Dissoziationskonstanten in Wasser und Deuteriumoxyd. Messungen mit der Deuteriumelektrode

von G. Schwarzenbach, A. Epprecht und H. Erlenmeyer.

(26. X. 36.)

Die schon von verschiedenen Seiten¹⁾ erörterte Frage nach der Veränderung der Dissoziationskonstanten von Säuren beim Übergang von leichtem zu schwerem Wasser als Lösungsmittel ist grundsätzlich wichtig, da ihre Beantwortung, wie hier gezeigt werden soll, auf das Wesen der Bindung der Protonen (bzw. Deuteronen) in den Säuren ein Licht werfen kann. Weiter ist die Frage für viele andere Probleme von Wichtigkeit, beispielsweise für die Deutung der reaktionskinetischen Untersuchungen von durch Basen oder Säuren katalysierten Reaktionen²⁾ in den beiden Wasserarten, oder für die Behandlung von Ionen-Gleichgewichten in den beiden Lösungsmitteln.

Es wurden nun Aciditätsmessungen mit der Deuteriumelektrode an einer Reihe von Säuren mit den verschiedensten Dissoziationskonstanten ausgeführt, mit Hilfe folgender Ketten:



Zugleich mit diesen Messungen wurden dieselben Säuren mit genau derselben Versuchsanordnung und auf genau dieselbe Weise in Wasser durchgemessen, damit sich Schwankungen in der Zusammensetzung des Puffergemisches — es ist schwierig, Lösungen herzustellen von genau bekanntem Gehalt in so kleinen Flüssigkeitsmengen —, im Gasdruck der Elektroden oder im Potential der Vergleichselektrode nicht auf den Aciditätsunterschied aus-

¹⁾ Lewis und Mitarbeiter, Am. Soc. **56**, 1913 (1934); *La Mer* und *Kormann*, Am. Soc. **58**, 1396 (1936); *O. Halpern*, J. Chem. Phys. **3**, 456 (1935); *Erlenmeyer* und *Epprecht*, Helv. **19**, 677 (1936).

²⁾ *Moelwyn* und *Bonhoeffer*, Naturw. **22**, 174 (1934); *Wynne-Jones*, J. Chem. Phys. **2**, 384 (1934); *Moelwyn*, Z. physikal. Ch. [B] **26**, 279 (1934); *Gross* und *Halpern*, Physikal. Z. **25**, 393 (1924); *Gross*, *Steiner*, *Krauss* und *Süss*, Faraday **32**, 877, 879, 883 (1936) u.a.m.

wirken können. Zudem werden durch die Parallelmessungen die Fehler, welche durch die Anwendung des *Debye-Hückel'schen* Grenzgesetzes für die Berechnung der Ionenaktivitäten entstehen, nicht auf den Aciditätsunterschied übertragen.

a) Lösungen.

Das schwere Wasser enthielt 99,6% D_2O und wurde ohne weitere Reinigung so verwendet, wie es von der *Norsk Hydro-Elektrisk Kvelstofaktieselskab* in Oslo geliefert wird. Es zeigte eine Leitfähigkeit von $1,33 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$. Die zu messenden Lösungen besaßen durchschnittlich eine ionale Konzentration von 0,01 und wurden folgendermassen hergestellt:

1. DCl. Einige Kugeln der in Fig. 1 abgebildeten Gestalt mit einem Fassungsvermögen von rund 5 cm^3 wurden mit reinem, trockenem Chlorwasserstoff unter bestimmtem Druck — etwa 17 mm Hg — gefüllt und bei *a* abgeschmolzen. Die Spitze der Kapillare wurde angeritzt und unter Wasser abgebrochen, wobei sich die Kugel vollkommen füllte. Der Inhalt wurde nun durch Zurückwägen der vorher tarierten Kugel ermittelt und der Säuregehalt titriert. Die Titrationsergebnisse bestätigten den aus dem Druck berechneten Salzsäuregehalt. Durch Öffnen einer Kugel unter D_2O wurde eine Deuteriumchlorid-Lösung von genau bekanntem Gehalt erhalten.

2. NaOD. Eine ca. 14-normale Kohlensäure-freie Öllauge wurde in kleine, nur etwa $0,004 \text{ cm}^3$ fassende, tarierte Kugeln abgewogen und diese sodann unter D_2O geöffnet. Durch Öffnen mehrerer Kugeln in Leitfähigkeits-Wasser und Titration wurde der genaue Alkaligehalt ermittelt.

3. Natriumformiat, wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4. Natriumacetat, ebenso.

5. Primäres Kaliumphosphat, ebenso.

6. Glykokoll, ebenso.

7. Ammoniumchlorid, ebenso.

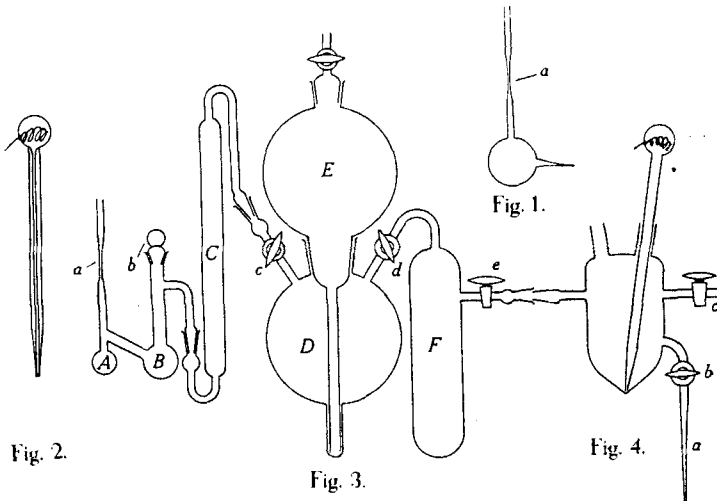
8. Trimethylammoniumchlorid, wurde durch Zusammenleiten von trockenem Chlorwasserstoff und trockenem Trimethylamin-Gas in reiner, fester Form erhalten. Die Einwage dieses trockenen, aber sehr hygroskopischen Produktes wurde durch eine Chlor-Bestimmung in der Lösung kontrolliert.

9. Reinstes, käufliches Anilin wurde frisch destilliert und eine kleine Zwischenfraktion ausgesondert. Diese wurde mit Hilfe kleiner tariertter Glaskügelchen eingewogen.

Die sehr geringen Mengen, welche zur Herstellung der Lösungen von insgesamt zwei Kubikzentimetern dienen, wurden wie folgt eingewogen. Es wurden grössere Mengen einer Lösung in Leitfähigkeits-Wasser (bei den Substanzen 3, 4, 5, 6 und 7), in absolutem Alkohol (Substanz 8) und absolutem frischdestilliertem Äther (Substanz 9) bereitet. Von diesen Lösungen wurden je $0,5 \text{ cm}^3$ in zwei kleine Kölbchen gegeben, deren Schliffaufsätze miteinander kommunizierend verbunden waren und beide Kölbchen im Vakuum auf dem Wasserbad — bei Anilin bei Zimmertemperatur — eingetrocknet. In das eine Kölbchen wurde nun $1 \text{ cm}^3 \text{ DCl}$ und $1 \text{ cm}^3 \text{ D}_2\text{O}$ (bei 3, 4, 5, 6 und 9) bzw. $1 \text{ cm}^3 \text{ NaOD}$ und $1 \text{ cm}^3 \text{ D}_2\text{O}$ (bei 5, 6, 7 und 8) gegeben und in das andere Kölbchen das Entsprechende in leichtem Wasser. Die so bereiteten Lösungen werden nun in die unten beschriebenen Elektrodenkugeln eingefüllt.

b) Die Elektroden.

Ein dickwandiges Kapillarrohr wurde an einem Ende zu einer kleinen, ca. 1 cm^3 fassenden Kugel ausgeblasen und in diese eine kleine Platinspirale eingeschmolzen (Fig. 2). Diese Spirale wurde elektrolytisch mit einer Platinschwarzschrift überzogen, indem nach dem Aufsaugen einer Bleiacetat-haltigen Platinchloridlösung¹⁾ ein dünner Platindraht durch die Kapillare in die Kugel eingeschoben, und dieser sowie die Platinspirale mit einer 4-Volt-Batterie verbunden wurde. Ein Elektrolysieren von zwei Minuten genügte, um einen dauerhaften Überzug zu erhalten. Anschliessend wurden die Elektroden gereinigt und im Vakuum bei 100°C etwa eine Stunde getrocknet.



¹⁾ Ostwald-Luther, 4. Auflage, S. 508.

c) Herstellung des Deuteriums.

Hierzu wählten wir die Darstellung aus Deuteriumoxyd und Natriummetall, da das dabei entstehende Natrium-deuteriumoxyd ebenfalls für die Messung benötigt wurde. Zudem hat diese Darstellungsweise noch den grossen Vorteil vor der elektrolytischen Gewinnung, dass die Entwicklung bedeutend rascher vor sich geht. Fig. 3 zeigt den zu diesem Zweck konstruierten Apparat. Der Arbeitsgang ist etwa folgender:

Flüssiges Natrium wird vorerst in lange, sehr dünnwandige Glasröhrchen aufgesogen. Auf diese Weise hat man jederzeit Natrium mit nicht oxydierter Oberfläche. Von einer solchen Stange schneidet man 0,5 g in mehreren Stücken ab, wirft sie in das Gefäss *B* und kittet den Schliffdeckel *b* mit Picein ein. In *A* gibt man mittels einer Kapillarpipette 0,5 cm³ Deuteriumoxyd und schmilzt die Kapillare bei *a* ab. Nun evakuiert man die ganze Apparatur bei *e* an der Hochvakuumpumpe, wobei allerdings das Gefäss *A* mit einer guten Kältemischung gekühlt werden muss, um ein vorzeitiges Abdestillieren des Deuteriumoxyds zu verhindern. Nach dem Schliessen des Hahns *e* und Entfernen der Kältemischung kann mit der Destillation des Deuteriumoxydes in das Gefäss *B* begonnen werden. Mit einiger Übung lässt sich die Bildung des Deuteriums beliebig regulieren. Die Mengen von Deuteriumoxyd und Natrium sind so berechnet, dass ziemlich alles Quecksilber, mit dem das Gefäss *D* angefüllt ist, in den Rezipienten *E* hinaufgepresst wird. Das Gas wird vorgängig noch in *C* durch Calciumchlorid und Phosphor-pentoxyd getrocknet.

d) Füllen der Elektroden.

Zum Auffüllen der Elektroden verwendeten wir das in Fig. 4 abgebildete Gefäss, welches sich mittels eines Schliffs an die in Fig. 3 erklärte Apparatur anschliessen lässt. Ist dies geschehen, wird die Kapillare *a*, welche in das mit Mess-Lösung gefüllte Kölbchen eintaucht, bis zum Hahn *b* mit dieser vollgesogen. Alsdann wird *c* mit der Hochvakuumpumpe verbunden, das ganze Gefäss, in welches gleichzeitig vier Elektrodenröhrchen mittels Gummistopfen eingeführt sind — eines davon ist in Fig. 4 eingezeichnet — auf ein gutes Hochvakuum gebracht und der Hahn *c* geschlossen. Das Gefäss *F* (Fig. 3), welches mit Deuterium gefüllt ist, wird durch Schliessen des Hahns *d* von dem Vorratsgefäss abgetrennt und durch kurzes Öffnen des Hahns *e* für geraume Zeit mit dem Füllgerät verbunden. Durch diese Manipulation wird in diesem das Vakuum teilweise aufgehoben, also auch die Elektroden teilweise mit Deuterium gefüllt. Öffnet man jetzt den Hahn *b*, so wird die Messlösung in den Füllapparat eingesogen. Die nachfolgende Luft stellt wieder Atmosphärendruck her und drückt dabei die Messlösung

in die Elektrodengefäße. Diese werden nun zur Einstellung des Gleichgewichtes eine Stunde in senkrechter Haltung, Kugel nach oben, durch eine Maschine geschüttelt. Die Kapillaren können dabei ruhig offen bleiben. Jetzt wird die Kapillare in eine gesättigte Kaliumchloridlösung getaucht, die ihrerseits mit der Vergleichselektrode verbunden ist. Die zu messende Zelle hat zufolge der langen Kapillare einen recht hohen inneren Widerstand. Um die Messgenauigkeit deshalb nicht zu vermindern, wurde das von einem von uns beschriebene Röhrenpotentiometer verwendet. Eine Beschreibung dieser Apparatur ist an anderer Stelle erfolgt¹⁾.

e) Messergebnisse.

Die am Potentiometer abgelesenen Potentiale sind in den Tabellen I und II enthalten. Die drei Zahlen E_1 , E_2 und E_3 bedeuten die Ergebnisse an drei unabhängigen Einzelelektroden, deren Potentiale zeitlich verfolgt wurden. Die angegebenen Werte wurden etwa eine Stunde nach Einstellen der Elektrodenkapillaren in die Kaliumchlorid-Lösung abgelesen. Nach Verlauf dieser Zeit hatten sich anfänglich kleine Differenzen zwischen drei Parallelmessungen, die von Temperaturdifferenzen (hervorgerufen durch Berühren der Elektrodengefäße) herrühren mochten, meist ausgeglichen. Die Potentiale blieben dann mehrere Stunden, diejenigen der Tabelle I sogar mehrere Tage konstant oder erlitten nur Schwankungen von weniger als 0,1 Millivolt. Bei den Messungen in D_2O machte sich dann ein Zeitgang bemerkbar, der nach einigen Stunden auftrat und von einem langsamen Austausch von D_2O mit H_2O durch die Kapillare herrühren dürfte.

Tabelle I.

Messungen in H_2O . Potentiale der mit Gas von 690 mm Druck betriebenen Wasserstoffelektrode gegenüber der gesättigten Kalomelektrode bei 20° C.

Zusammensetzung der Lösung	E_1	E_2	E_3
0,00501-m. HCl	0,3832	0,3832	0,38315
0,01022-m. Natriumformiat + 0,00501 HCl . .	0,4656	0,4656	0,4654
0,00963-m. Natriumacetat + 0,00501 HCl . .	0,5188	0,5191	0,5188
0,01000-m. Anilin + 0,00495 HCl . .	(0,5191)	(0,5229)	(0,5170)*)
0,01015-m. KH_2PO_4 + 0,00990 HCl . .	0,3782	0,3780	0,3782
0,01006-m. Glykokoll + 0,00990 HCl . .	0,3855	0,3856	0,3856
0,00765-m. KH_2PO_4 + 0,00378 NaOH .	0,6554	0,6553	0,6554
0,00762-m. NH_4Cl + 0,00378 NaOH .	0,7886	0,7888	0,7879
0,00767-m. $[(CH_3)_3NH]Cl$ + 0,00378 NaOH .	0,8159	0,8156	0,8156
0,00689-m. NaOH	0,9378	0,9377	0,93825

*) Das Anilin wurde an der Wasserstoffelektrode hydriert, wodurch die Potentiale negativer wurden. Deshalb die schlechte Übereinstimmung.

¹⁾ Schwarzenbach, Helv. 13, 865 (1930); Epprecht, Diss., Basel (1936).

Tabelle II.

Messungen in schwerem Wasser mit 99,6% D₂O. Potentiale der mit Gas von 690 mm Druck betriebenen Deuteriumelektrode, gegenüber der gesättigten Kalomelektrode bei 20° C.

Zusammensetzung der Lösung	E ₁	E ₂	E ₃
0,00501-m. DCl	0,3856	0,3855	—
0,01022-m. Natriumformiat + 0,00501 DCl . .	0,4912	0,4910	0,4910
0,00963-m. Natriumacetat + 0,00501 DCl . .	0,5476	0,5476	0,5476
0,01000-m. Anilin + 0,00495 DCl . .	(0,5485)	(0,5485)	(0,5479)*
0,01015-m. KD ₂ PO ₄ + 0,00990 DCl . .	0,3832	0,3831	0,3832
0,01006-m. Glykokoll + 0,00990 DCl . .	0,3968	0,3967	0,3966
0,00765-m. KD ₂ PO ₄ + 0,00389 NaOD	0,6852	0,6854	0,6854
0,00762-m. ND ₄ Cl + 0,00389 NaOD	0,8208	0,8206	0,8210
0,00767-m. [(CH ₃) ₃ ND]Cl + 0,00389 NaOD	0,8542	0,8536	0,8536
0,009985-m. NaOD	0,9925	0,9926	0,9915

*) Deuterierung eingetreten.

f) Berechnung der Dissoziationskonstanten.

Die Aktivitäten der Ionen werden nach dem *Debye-Hückel'schen* Grenzgesetz berechnet, und zwar für die Lösungen in H₂O nach

$$-\log f = z_i^2 \cdot 0,354 \cdot \sqrt{\sum z_i^2 \cdot c_i} \quad \text{und} \quad -\log f = z_i^2 \cdot 0,359 \cdot \sqrt{\sum z_i^2 \cdot c_i}$$

für die Lösungen in D₂O. *z* bedeutet die Ladung und *c* die Konzentration eines bestimmten Ions. Der Unterschied im Zahlenfaktor rührt von der Differenz der beiden Wasserarten in ihrer Dielektrizitätskonstanten her.

Als Potentialdifferenz zwischen der gesättigten Kalomelektrode und der Normalwasserstoffelektrode wird der Wert 0,2485 Volt verwendet. Die Diffusionspotentiale werden nicht berücksichtigt.

Man erhält so vorerst das Normalpotential der Deuteriumelektrode zu -0,0022 Volt. Das Deuterium ist also unedler als Wasserstoff. Der Unterschied dieses Wertes gegenüber demjenigen von *Abel, Bratu* und *Redlich*¹⁾ (+ 3,4 Millivolt), rührt wahrscheinlich von der verschiedenen Messweise her. Jene Autoren haben Zellen ohne Phasengrenze mit einer Ag, AgCl-Vergleichselektrode gemessen und setzen zudem voraus, dass das Normalpotential des Silbers und das Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids in Deuteriumoxyd denselben Wert besitzt wie in Wasser. Unsere Berechnungen erfolgen unter der Voraussetzung der Konstanz des Flüssigkeitspotentials im Ausmass von weniger als 1 Millivolt.

Das Ionenprodukt des 99,6-proz. Deuteriumoxyds finden wir zu 10^{-14,804}, woraus sich 10^{-14,807} für 100-proz. D₂O berechnet, gegen-

¹⁾ *Abel, Bratu* und *Redlich*, Z. physikal. Ch. **173**, 360 (1935).

über $10^{-14.073}$ für H_2O . Beim Vergleich des letzten Wertes mit denjenigen der Literatur, müssen wir wieder die vereinfachten Annahmen in Erinnerung rufen, welche bei der Berechnung gemacht wurden. In das Verhältnis der beiden Konstanten, $K_{H_2O}/K_{D_2O} = 5,42$ gehen diese Fehler nicht ein. *Abel, Redlich* und *Bratu* finden für dieses Verhältnis 6,23. Die Differenz ist wohl kaum nur auf Temperaturdifferenzen zurückzuführen, obschon das Ionenprodukt von solchen ausserordentlich abhängig ist. *Wynne-Jones*¹⁾ hat dieses Konstantenverhältnis bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Aus seinen Untersuchungen kann man den Wert von 5,32 für 20° extrapolieren, in recht guter Übereinstimmung mit unserem Wert.

Bei der Berechnung der Dissoziationskonstanten ist selbstverständlich die Solvolyse berücksichtigt worden. Die folgende Tabelle III enthält die gefundenen Werte. Der Logarithmus des Verhältnisses K_h/K_a (K_h = Dissoziationskonstante in H_2O , K_a in D_2O) dürfte eine Genauigkeit von $\pm 0,002$ erreichen. In der fünften Kolonne ist dasselbe Verhältnis für 100-proz. D_2O angegeben, erhalten durch lineare Extrapolation für die restlichen 0,4% Wassergehalt.

Tabelle III.
Dissoziationskonstanten in H_2O (K_h) und D_2O (K_a) für 20° C.

Säure	$-\lg K_h$	$-\lg K_a$	$\lg(K_h/K_a)$	$\lg(K_h/K_a)$ [100% D_2O]
1. H_3PO_4	1,983	2,188	0,205	0,206
2. $+NH_3-CH_2-COOH$	2,350	2,752	0,402	0,404
3. $H-COOH$	3,749	4,143	0,394	0,396
4. $C_6H_5NH_3^+$	4,608	5,093	0,485	0,487
5. CH_3COOH	4,748	5,203	0,455	0,457
6. $H_2PO_4^-$	7,207	7,666	0,459	0,461
7. NH_4^+	9,265	9,757	0,492	0,494
8. $(CH_3)_3NH^+$	9,784	10,389	0,591	0,593
9. $-OOC-CH_2-NH_3^+$	9,848	10,379	0,531	0,533
10. H_2O	15,813	16,544	0,731	0,734

Die von uns hier angegebenen $\log(K_h/K_a)$ -Werte für Essigsäure und Ammonium-ion stimmen befriedigend mit denjenigen überein, welche von *Lewis* und Mitarbeiter²⁾ als grobe Annäherungen angegeben werden, nämlich 0,49 und 0,51³⁾. *La Mer* und *Kormann*⁴⁾ bzw. *La Mer* und *Chittum*⁵⁾ finden für Essigsäure bei 25° den Wert von 0,520. Die grosse Differenz von unserem Wert ist zum Teil

1) *Wynne-Jones*, *Faraday* **32**, 1400 (1936).

2) *Lewis* und *Schütz*, loc. cit.

3) Umgerechnet mit Hilfe der hier mitgeteilten Ionenprodukte des schweren und leichten Wassers.

4) *La Mer* und *Kormann*, loc. cit.

5) *La Mer* und *Chittum*, *Am. Soc.* **58**, 1642 (1936).

auf die Temperaturdifferenz zurückzuführen. Andererseits mögen Fehler entstehen bei der nahezu linearen Extrapolation von Werten, welche in Mischungen der beiden Wasserarten erhalten wurden, auf 100-proz. D₂O. Wir halten es nicht für ausgeschlossen, dass der $\log(K_h/K_a)$ -Wert bei der Wegnahme des letzten Wasser-Restes nochmals stärkere Änderungen erleidet, wie das bei Aciditätsmessungen in Wasser-Alkohol-Mischungen beobachtet wird. Wir glauben nicht, dass die Differenz auf Flüssigkeitspotentiale zurückzuführen ist.

g) Schlussfolgerungen.

Die Unterschiede der Dissoziationskonstanten einer Säure HX in reinem, leichtem Wasser:

$$K_h = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{X}^-)}{(\text{HX})}$$

von der entsprechenden Säure in reinem Deuteriumoxyd

$$K_a = \frac{(\text{D}_3\text{O}^+)(\text{X}^-)}{(\text{DX})}$$

haben prinzipiell zwei verschiedene Ursachen:

- α. Die Änderung des Lösungsmittels.
- β. Den Ersatz des Protons durch das Deuteron.

Es muss zunächst unser Bestreben sein, den Einfluss der Änderung des Lösungsmittels auf die Dissoziationskonstante zu erfahren, um dann die Acidität der H-Säure mit derjenigen der D-Säure unter denselben Bedingungen vergleichen zu können.

α. Um den Einfluss des veränderten Lösungsmittels kennen zu lernen, fragen wir nach dem Unterschied der Gleichgewichtskonstanten K_h von derjenigen der Reaktion $\text{HX} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HD}_2\text{O} + \text{X}^-$ in reinem Deuteriumoxyd, die wir K_h' benennen wollen. Der Unterschied zwischen K_h und K_h' ist nicht sehr gross wegen der Ähnlichkeit der beiden Lösungsmittel, aber immerhin merklich. Seine Grösse kann nicht genau berechnet werden, aber es gelingt uns, denjenigen Anteil abzuschätzen, welcher von Säure zu Säure verschieden ist, während der für alle Säuren bekannte Anteil weniger sicher berechnet werden kann.

Der Unterschied von K_h und K_h' hat drei Ursachen:

1. Die relativ grossen Viskositätsunterschiede¹⁾ von H₂O und D₂O.
2. Den Unterschied in den Dielektrizitätskonstanten²⁾ und
3. Die Unterschiede von H₂O und D₂O in der Basizität, einem bestimmten Verteilungskoeffizienten³⁾ des Protons zwischen H₂O und D₂O bedingend, welcher von 1 verschieden ist.

¹⁾ Lewis und Mc Donald, Am. Soc. 55, 4730 (1933).

²⁾ Siehe auch Lewis, Olson und Maroney, Am. Soc. 55, 4731 (1933).

³⁾ Siehe auch Bjerrum, Z. physikal. Ch. 127, 350 (1927).

1. Der Einfluss der Viskosität auf die Geschwindigkeit gewisser Ionenreaktionen ist von *Jowett*¹⁾ und *Moelwyn-Hughes*²⁾ behandelt worden. Nach diesen Untersuchungen kommt er sowohl auf die Dissoziations- wie auch auf die Assoziationsreaktion gleichartig zur Geltung, und es ist deshalb anzunehmen, dass der Einfluss auf die Gleichgewichtskonstante sehr gering und für sämtliche Säuren konstant ist³⁾. Der Einfluss der Viskosität wird deshalb in den folgenden Betrachtungen vernachlässigt.

2. Das Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten der beiden Wasserarten ist von *Lewis, Olson* und *Maroney*⁴⁾ zu 0,990 bestimmt worden. Das Deuteriumoxyd besitzt demnach bei 20° eine Dielektrizitätskonstante von 79,1, während diejenige des normalen Wassers 80,08 beträgt⁵⁾. Der Einfluss einer solchen Veränderung auf die Acidität einer Säure ist von *Bjerrum*⁶⁾ und *Larsson*⁷⁾, sowie von *Schwarzenbach*⁸⁾ behandelt worden. Die Veränderung ist folgender Art:

$$\Delta \log K = \frac{[H_{(HX)}^n - H_{(X)}^{n-1}]}{R \cdot T} \cdot \log e$$

$\Delta \log K$ bedeutet dabei die Veränderung des $\log K$ und die H -Werte sind die Überführungsarbeiten der im Index vermerkten Molekelarten, der Säure $(HX)^n$ und ihres Dissoziationsproduktes $(X)^{n-1}$, von einem Lösungsmittel ins andere. Dabei sind die Überführungsenergien ungeladener Molekeln meist zu vernachlässigen gegenüber denjenigen der Ionen, und für diese können wir angenähert die *Born'sche* Formel für die Solvatationsenergie benutzen:

$$H_{(X)}^n = \frac{(n \cdot e_0)^2}{2 \cdot r} (1/D_2 - 1/D_1) \quad (2)$$

Hierin bedeutet $n \cdot e_0$ die Ladung des Ions X^n , r dessen Radius und D_1 und D_2 die Dielektrizitätskonstanten der beiden Lösungsmittel. Die Veränderung, welche die Acidität einer Säure durch Zugabe von Alkohol zum wässrigen Lösungsmittel erleidet⁹⁾, liefert uns empirische Anhaltspunkte über die in Gleichung (2) einzusetzenden r -Werte. Für die geringen dielektrischen Unterschiede der beiden Wasserarten erhalten wir auf diese Weise Konstantenunterschiede von etwa $10^{0,025}$, wenn am Dissoziationsgleichgewicht nur einfach geladene Ionen teilnehmen. Ungeladene Säuren werden um diesen

¹⁾ *Jowett*, *Phil. Mag.* **8**, 1059 (1929).

²⁾ *Moelwyn-Hughes*, *Phil. Mag.* **14**, 112 (1932).

³⁾ *La Mer* und *Kormann*, *loc. cit.*

⁴⁾ *Lewis, Olson* und *Maroney*, *loc. cit.*

⁵⁾ *Landolt-Börnstein*, III. c. 1936.

⁶⁾ *Bjerrum*, *loc. cit.*

⁷⁾ *Larsson*, *Diss. Lund* 1927.

⁸⁾ *Schwarzenbach*, *Helv.* **13**, 874 (1930).

⁹⁾ *Michaelis* und *Mizutani*, *Z. physikal. Ch.* **116**, 135, 350 (1925); **118**, 327 (1925); *Schwarzenbach*, *Helv.* **15**, 1468 (1932); **16**, 522, 529 (1933); **17**, 1168, 1183 (1934).

Betrag schwächer und positiv geladene Säuren (NH_4^+) um denselben stärker beim Übergang von H_2O zu D_2O . Es sind dies so geringe Unterschiede, dass uns selbst grössere Fehler in der Berechnung nicht sehr stören und wir den individuellen Bau der Säuremolekel (Substituenteneinflüsse¹⁾²⁾) nicht berücksichtigen müssen. Einzig bei den Zwitterionen ($\cdot\text{NH}_3\text{—CH}_2\text{—COO}'$) erhalten wir etwas andere Verhältnisse und viel geringere $\Delta \log K$ -Werte. Bei diesen werden sie hier 0 gesetzt.

Nehmen am Dissoziationsgleichgewicht mehrfach geladene Ionen teil ($\text{H}_2\text{PO}_4' \longrightarrow \text{HPO}_4''$), so steigen die $\Delta \log K$ -Werte stark an. Nach den Gleichungen (1) und (2) bekommen wir für das Konstantenverhältnis der zweiten Stufe bei der Phosphorsäure einen dreifachen $\Delta \log K$ -Wert. Hier wirken sich also Vernachlässigungen in der Berechnung schon stark störend aus, was später bei der Diskussion der Werte zu berücksichtigen sein wird.

3. Den Unterschied von H_2O gegenüber D_2O in der Basizität wollen wir durch die Konstanten $(\text{H}\cdot)/(\text{H}_3\text{O}\cdot) = 3K$ in gewöhnlichem Wasser und $(\text{H}\cdot)/(\text{HD}_2\text{O}\cdot) = K'$ im Deuteriumoxyd messen. Dabei bedeutet $(\text{H}\cdot)$ die Aktivität der freien Protonen. Der Faktor 3 in der ersten dieser beiden Gleichungen berücksichtigt den statistischen Anteil. Die Dissoziationsgeschwindigkeit $(\text{H}_3\text{O}\cdot) \longrightarrow (\text{H}_2\text{O}) + \text{Proton}$ ist statistisch dreimal grösser als diejenige von $\text{HD}_2\text{O} \longrightarrow \text{D}_2\text{O} + \text{Proton}$ ³⁾. Das Konstantenverhältnis K/K' misst also den wahren Basizitätsunterschied zwischen H_2O und D_2O . Man hat aus der Veränderung katalytisch beeinflusster Reaktionsgeschwindigkeiten⁴⁾ geschlossen, dass K/K' nicht gleich 1, sondern ca. 0,5 ist. Unsere Messungen geben uns einen Anhaltspunkt für die Grösse dieses Konstanten-Verhältnisses. Wir können den Unterschied von $\text{NH}_4\cdot$ und $(\text{CH}_3)_3\text{NH}\cdot$ im $\log(K_h/K_d)$ -Wert auf die Substitution von H durch D im Ammoniak zurückführen. Diese Substitution macht das $\text{D}_3\text{NH}\cdot$ -Ion acider als $\text{NH}_4\cdot$. Wenn dieser Einfluss der Substitution gleich gross ist wie derjenige der Deuteriumsubstitution im Wasser, so bekommen wir für $K/K' = 0,8$. Dieser Basizitätsunterschied der beiden Molekel H_2O und D_2O , unter Einbeziehung des statistischen Faktors 3, wirkt sich im Aciditätsunterschied zwischen K_h und K_h' folgendermassen aus:

$$\Delta \log K = -\log(K/K') + \log 3 \quad (3)$$

Der Gesamteinfluss der Änderung des Lösungsmittels ist deshalb aus den Überlegungen der Punkte 1,2 und 3 der folgende:

$$\log(K_h/K_h') = B + \frac{H_{(\text{HX})}^n - H_{(\text{X})}^{n-1}}{R \cdot T} \cdot \log e - \log(K/K') + \log 3$$

¹⁾ Schwarzenbach, Helv. **17**, 1183 (1934); **19**, 493 (1936).

²⁾ Hammel, Am. Soc. **57**, 2289 (1935).

³⁾ Siehe auch Wegscheider, M. **16**, 153 (1895).

⁴⁾ Gross, Steiner, Süss, loc. cit.

wobei mit B der Einfluss der Viskositätsänderung bezeichnet wird. Beim Einsetzen numerischer Werte erhalten wir:

$$\log(K_h/K_h') = [(n-1)^2 - n^2] \cdot 0,025 + 0,1 + \log 3 \quad (4)$$

β . Im Folgenden ist diese Gleichung zur Berechnung des Unterschiedes der Dissoziationskonstanten der Proton-Säure K_H und der Deuteron-Säure, K_D unter den gleichen Bedingungen angewendet worden, denn es gilt:

$$\log(K_H/K_D) = \log(K_h/K_d) - \log(K_h/K_h') + \log 3 \quad (5)$$

Das Glied $\log 3$ hebt sich in der folgenden Gleichung:

$$\log(K_H/K_D) = \log(K_h/K_d) - 0,1 - [(n-1)^2 - n^2] \cdot 0,025 \quad (6)$$

heraus, da ja die Dissoziation der Deuteronsäure unter statistisch gleichen Verhältnissen betrachtet wird, wie diejenige der Proton-säure.

In der folgenden Tabelle IV sind die $\log(K_H/K_D)$ -Werte der von uns gemessenen Säuren zusammengestellt.

Tabelle IV.

Säure	$[H_{(HX)}^n - H_{(X)}^{n-1}] \cdot \frac{\log e}{R \cdot T}$	$\log(K_H/K_D)$
1. H_3PO_4	- 0,025	0,081
2. $\cdot NH_3-CH_2-COOH$.	0	0,304
3. $H \cdot COOH$	- 0,025	0,271
4. $C_6H_5NH_3^+$	+ 0,025	0,512
5. CH_3COOH	- 0,025	0,322
6. H_2PO_4'	- 0,075	0,286
7. NH_4^+	+ 0,025	0,519
8. $(CH_3)_3NH^+$	+ 0,025	0,518
9. $'OOC-CH_2-NH_3^+$.	0	0,533

Bei den Säuren 4,7 und 9 ist in der Tabelle IV der Einfluss der H-Substitution durch D berücksichtigt worden, welcher wie oben erwähnt gleich 0,1 gesetzt wurde.

Die Zahlen der Kolonne 3 der Tabelle IV lassen erkennen, dass der Aciditätsunterschied der H- und der D-Säure ziemlich unabhängig ist von der Grösse der Dissoziationskonstanten und dass er nicht etwa, wie *O. Halpern*¹⁾ errechnet, mit abnehmender Stärke der Säure ansteigt. Es lassen sich deutlich zwei Gruppen erkennen. Alle Carbonsäuren, Nummern 2, 3 und 5, haben einerseits unter sich sehr ähnliche K_H/K_D -Werte, und andererseits wieder alle sauren Ammoniumionen, Nummern 4, 7, 8 und 9 ebenfalls fast dieselben Werte, ganz unabhängig davon, ob die Säure nun stark oder schwach ist.

¹⁾ Halpern, loc. cit.

Der K_H/K_D -Wert ist ein Mass für den Anteil des Protons an dem Unterschied der Aktivierungsenergien für den Dissoziations- und den Assoziationsvorgang. Wir können uns dies etwa folgendermassen vorstellen. Die Säuremolekel (HX , H_3O^+) trifft mit der Basenmolekel (H_2O , X') zusammen und in diesem Augenblick kann das Proton übertreten, vorausgesetzt, dass es eine genügende Energie besitzt. Es ist nicht wahrscheinlich, dass bei diesem Übergang auf die Partikel im Falle der Deuteronsäure andere Kräfte wirken als im Falle der Protonsäure. Die Masse der Partikel ist nun aber deshalb von Einfluss, weil dieser für den Übertritt nur eine beschränkte Zeit zur Verfügung steht. Es ist naheliegend anzunehmen, dass die auszutauschende Partikel eine minimale Geschwindigkeit in ihrer Oszillationsbewegung besitzen muss, wenn es ihr gelingen soll, in einer bestimmten Zeit überzutreten. Deshalb ist die dem Deuteron zuzufügende Aktivierungsenergie (q_D) grösser als diejenige (q_H), welche das Proton besitzen muss.

$$q_H = \frac{m}{2} \cdot v^2; \quad q_D = m \cdot v^2,$$

wenn m die Masse des Protons ist. Es folgt:

$$q_D = 2 \cdot q_H \tag{7}$$

Den Einfluss dieser Grössen auf die Dissoziationskonstante erhellt die folgende Gleichung, in welcher diese in üblicher Weise als Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten (k_a ; k_d) für die Assoziation und Dissoziation dargestellt wird.

$$K = k_d/k_a = \frac{A \cdot e^{-q/kT}}{B \cdot e^{-Q/kT}} \tag{8}$$

Die Aktivierungsenergien q und Q sind zusammengesetzte Grössen. Wir wollen denjenigen Anteil, welcher der zu übertragenden Partikel zuzuführen ist, mit q_H , q_D bzw. Q_H , Q_D bezeichnen, und mit q_h , q_a und Q_h , Q_a die Aktivierungsenergien für die H-Säure und D-Säure symbolisieren.

$$\begin{aligned} q_h &= q_H + q' & Q_h &= Q_H + Q' \\ q_a &= q_D + q' & Q_a &= Q_D + Q' \end{aligned} \tag{9}$$

Das Verhältnis der beiden Aktionskonstanten A/B in (8) darf bei der Proton- und Deuteronsäure gleichgesetzt werden. Dann erhalten wir für das Stärkeverhältnis der Proton- und Deuteronsäure, wenn wir (7) berücksichtigen, das folgende:

$$\log(K_H/K_D) = \frac{q_H - Q_H}{k \cdot T} \cdot \log e \tag{10}$$

Wie wir sehen, liefert uns das Verhältnis K_H/K_D direkt die Differenz der Anteile der Aktivierungsenergien, welche dem Proton zukommen. Diese Differenz wird bei Einsatz der $\log(K_H/K_D)$ -

Werte der Tabelle IV sehr klein gegenüber den Dissoziationswärmern der meisten Säuren. Man kann somit folgern, dass dem Glied ($q' - Q'$) eine entscheidende Bedeutung zukommt gegenüber ($q_H - Q_H$). Die Energie, welche dem auszutauschenden Proton zuzuführen ist, ist also klein gegenüber den andern Energiewerten und trägt nur unwesentlich zur Lage des Dissoziationsgleichgewichtes bei.

Die das Bild der elektrolytischen Dissoziation entscheidend beeinflussenden Kräfte sind diejenigen, gegen welche Arbeit geleistet werden muss bei der Näherung der Molekeln, zwischen welchen das Proton ausgetauscht werden soll ($q' - Q'$). Es sind dies elektrostatische Kräfte und Kräfte, welche die Elektronenwolken aufeinander ausüben, wenn wir sie einander stark nähern. Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit den Folgerungen aus einer Theorie der Protonenübertragung von *M. Polanyi* und *J. Horiuti*¹⁾, wonach die elektrolytische Dissoziation der meisten Säuren ein reiner Elektronenvorgang ist. Dass diese Kräfte der Elektronenwolken von erheblichem Einfluss sind, geht aus unseren früheren Arbeiten²⁾ hervor, in denen gezeigt wird, dass die Eigenart der Elektronenhülle, in welcher das Proton steckt, wesentlichen Anteil nimmt an der Regelung der Dissoziationsgleichgewichte. Andererseits wird verständlich, dass rein elektrostatische Kräfte die aciden Eigenschaften so weitgehend beherrschen³⁾.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.
Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

¹⁾ *Polanyi* und *Horiuti*, Acta Physicochimica U.R.S.S. **2**, 505 (1935).

²⁾ *Schwarzenbach* und *Epprecht*, Helv. **19**, 493 (1936).

³⁾ *Schwarzenbach*, Z. physikal. Ch. **176**, 133 (1936).