

105. Eine mit Glaselektroden ausgerüstete Strömungsapparatur (Über die Aciditätskonstante der wahren Kohlensäure und deren Dehydratationsgeschwindigkeit)

von Jürg Meier und G. Schwarzenbach.

(12. IV. 57.)

I. Prinzip. In den zwanziger Jahren wurde von *H. Hartridge & F. J. W. Roughton*¹⁾ erstmals eine Strömungsapparatur zur Untersuchung der Kinetik rascher Reaktionen beschrieben. Die Lösungen der Reaktionsteilnehmer fließen dabei kontinuierlich in eine Mischkammer, und die dort entstehende Reaktionsmischung hat dann in jedem Punkt des aus der Kammer führenden Ableitungsrohres ein definiertes, von der Strömungsgeschwindigkeit abhängendes Alter. Irgendwelche Grössen, die über den Reaktionsablauf Auskunft geben, werden an solchen Punkten am strömenden Gemisch stationär gemessen. Als Messgrössen dienten bisher die Temperatur²⁾, die spez. Leitfähigkeit³⁾, das Potential einer Metallelektrode³⁾ und besonders oft die optisch ermittelte Konzentration eines Reaktionsteilnehmers¹⁾, z. B. auch der Wasserstoffionen mit Hilfe eines der Lösung zugesetzten Säure-Basen-Indikators⁴⁾.

Noch nie wurde eine derartige Apparatur zur pH-Messung an strömenden Gemischen mit Glaselektroden ausgerüstet⁵⁾. Man stösst dabei auf die Schwierigkeit der Fixierung des Zeitpunktes, an dem die pH-Messung ausgeführt wird. Eine Glaselektrode kann ja nicht punktförmig ausgebildet werden, so dass die Elektrodenkammer stets ein beträchtliches Volumen aufweist, entsprechend einer Meßstelle wesentlicher räumlicher Ausdehnung. Damit diese trotzdem einem kleinen Zeitintervall entspricht, ist es notwendig, grosse Strömungsgeschwindigkeiten zu wählen, was wiederum grosse Lösungsvolumina bedingt⁵⁾. Weiter war abzuklären, ob überhaupt pH-Messungen an schnell strömenden Flüssigkeiten mit Glaselektroden vorgenommen werden können oder ob die dabei auftretenden Strömungspotentiale stören.

¹⁾ *H. Hartridge & F. J. W. Roughton*, Proc. Roy. Soc. (London) A **104**, 376 (1923).

²⁾ *H. Hartridge & F. J. W. Roughton*, Proc. Cambridge Phil. Soc. **22**, 426 (1924); *F. J. W. Roughton*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2930 (1941).

³⁾ *R. N. J. Saal*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 73, 264 (1928); *G. Schwarzenbach & E. Felder*, Helv. **27**, 1044 (1944).

⁴⁾ *R. Brinkman, R. Margaria, F. J. W. Roughton*, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A **232**, 65 (1933).

⁵⁾ Mit Glaselektroden arbeiten auch *G. Schwarzenbach & K. Lutz*, Helv. **23**, 1147 (1940), sowie *J. Steinhardt & E. M. Zaiser*, J. biol. Chemistry **190**, 197 (1951); doch beträgt die Zeit zwischen der Mischung der Lösungen und der Messung des pH-Wertes bei diesen Apparaturen 1 bzw. 3 Sekunden.

II. Die Apparatur wird durch die Fig. 1 wiedergegeben. Zwei am gemeinsamen Spindelschloss 4 befestigte Kolben 5 und 5' werden gleichzeitig mit Hilfe des Synchronmotors 1 mit angebauter Reguliervorrichtung 2 über das Schneckengetriebe 3 und die Spindel 4 in die Zylinder 6 und 6' hineingedrückt. Aus diesen werden dabei genau gleiche Mengen Quecksilber ausgestossen und verdrängen aus den Gefässen 7 und 7' gleiche Volumen der Reaktionslösungen.

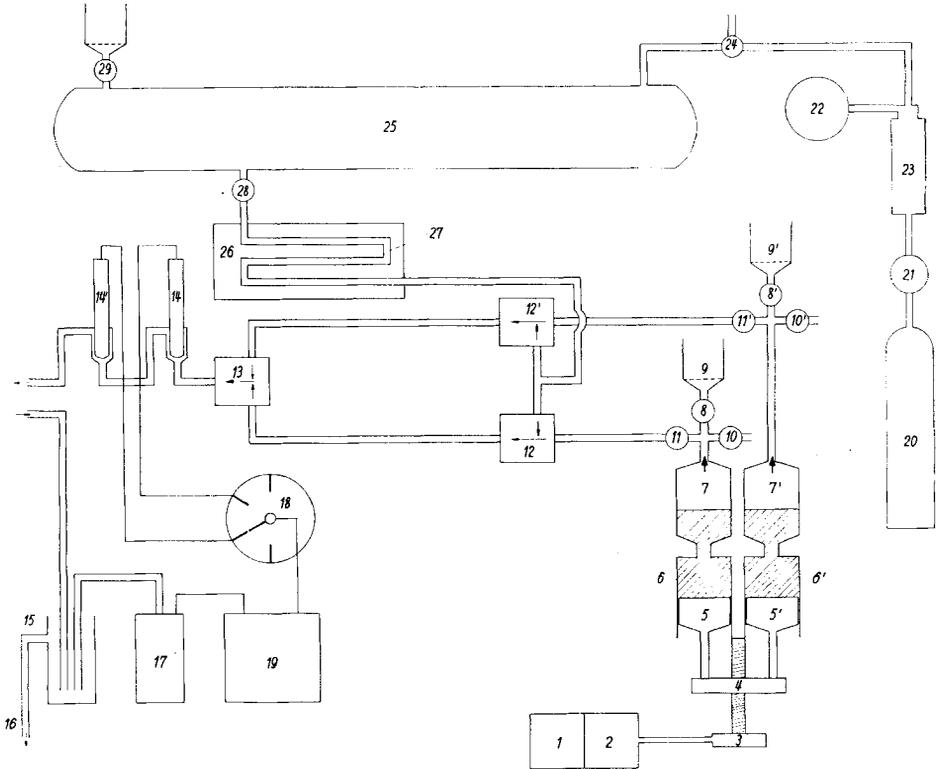


Fig. 1.

Schema der Strömungsapparatur.

1	Synchronmotor	9, 29	Frittentrichter	20	Stickstoffbombe
2	Reguliergetriebe	12	Verdünnungskammern	21	Doppelreduzierventil
3	Schneckengetriebe	13	Mischkammer	22	Manometer
4	Spindel mit Spindelschloss	14	Glaselektroden	23	CO ₂ -Absorber
5	Kolben	15	Niveaurohr	24	Dreiweghahn
6	Zylinder	16	Ablauf	25	Drucktank
7	Glasdruckgefässe	17	Kalomelektrode	26	Thermostatiertes Bad
8, 10,		18	Meßstellenumschalter	27	Silberrohrschlange
11, 28	Teffonhähne	19	pH-Meter		

Dieser Dosierteil der Apparatur sorgt dafür, dass die Reaktionsteilnehmer genau im Konzentrationsverhältnis zusammentreten, welches sie in den Gefässen 7 und 7' aufweisen. Da die Zylinder aber nicht beliebig gross gemacht werden können — bei unserer Apparatur haben sie ein Volumen von 100 ml und werden in 4—5 Min. ausgepresst —, bekommt man mit diesem System zunächst keine grossen Strömungsgeschwindigkeiten.

Solche erreichen wir nun aber dadurch, dass die Lösungen vor dem Zusammenmischen auf das 20–40fache ihrer Volumen verdünnt werden. Das geschieht in den Verdünnungskammern 12 und 12' mit dem aus dem Drucktank 25 stammenden Lösungsmittel. Dieses fließt zunächst durch die im Thermostatenbad 26 liegende Silberspirale 27 und nach der zu 12 und 12' führenden Verzweigung durch völlig identisch ausgebildete Rohrsysteme, sodass die aus 7 und 7' ausgepressten konzentrierten Lösungen etwa gleich stark verdünnt werden. Es ist nicht notwendig, dass die in 12 und 12' erreichten Verdünnungsgrade genau gleich gross sind, da die Flüssigkeiten dann in der Mischkammer 13 wieder zusammenkommen und den Glaselektroden 14 zugeführt werden. Der Tank 25 steht unter einem Druck von 1,8 Atmosphären Stickstoff, der durch ein zweistufiges Reduzierventil konstant gehalten wird. Der durch die Wassersäule bedingte, auf den Verdünnungskammern lastende hydrostatische Druck beträgt nur 1–2% des Stickstoffdruckes und ändert sich, da der Tank 25 horizontal aufgestellt ist, während des Versuches praktisch nicht. Dadurch wird ein gleichmässiger Ausfluss des Lösungsmittels in die Verdünnungskammern gewährleistet.

Sowohl in den Verdünnungskammern 12 und 12' als auch in der Mischkammer 13 werden die Flüssigkeiten durch zwei bzw. vier tangentielle Zuführungen in ein Zentralrohr eingespritzt, welches das Gemisch abführt. Die Rohre sind dabei in Perspexblöcke eingehohlet, und die Zu- und Wegführungen zu diesen Blöcken werden durch Glasschliffe bewerkstelligt. Der Perspexblock mit der Mischkammer 13 enthält zugleich die Bohrung für die erste der Glaselektroden. Die Fig. 2 gibt über die Dimensionen dieser Kammer Auskunft. Sie besteht aus einer zylindrischen Bohrung von 4 mm Durchmesser und 10 mm Länge, entsprechend einem Inhalt von 0,125 ml. Die in 12 und 12' verdünnten Lösungen der Reaktionsteilnehmer treten durch je zwei tangentielle Bohrungen von 0,8 mm Durchmesser am untern Ende in die Kammer ein, die oben, im Abstand von 10 mm von den Eintrittsöffnungen, durch die Messmembran der Glaselektrode abgeschlossen wird. Die Bohrung, welche die Glaselektrode trägt, ist dabei deren Form angepasst, so dass zwischen deren Oberfläche und der Bohrwand nur ein Abstand von einem Bruchteil eines Millimeters für den Durchtritt der Mischung frei bleibt. Nachdem die Mischung den Elektrodenkopf passiert hat, wird sie durch eine seitliche Bohrung abgeführt und gelangt in die zweite und die weiteren Elektrodenkammern. Da pro Min. etwa 1 l Flüssigkeit durch die Mischkammer fließt, verstreichen zwischen dem Eintritt der Komponenten durch die tangentialen Zuführungen und dem Berühren der Messmembran der ersten Glaselektrode durch die Mischung etwa 10^{-2} Sek.

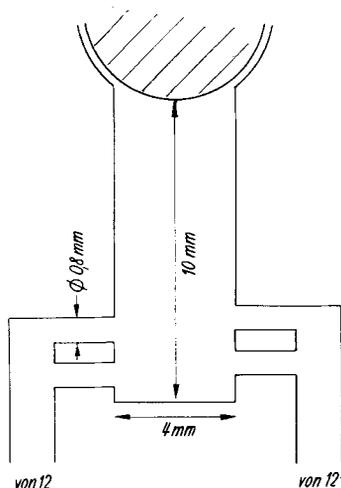


Fig. 2.

Dimensionen der Mischkammer.

Die weiteren Glaselektroden sind genau gleich eingesetzt wie die erste, nur dass bei diesen Elektrodenkammern natürlich der Mischraum fehlt. Das Gemisch wird stets von unten durch eine enge Bohrung direkt auf die Messmembran der senkrecht stehenden Elektrode zugeleitet, streicht dann an dieser vorbei und wird seitlich abgeführt. Das Alter der Mischung, deren pH eine bestimmte Glaselektrode misst, wird durch das Volumen des Rohrsystems zwischen der Mischkammer und der betreffenden Elektrodenkammer sowie durch die Strömungsgeschwindigkeit festgelegt. Die Lösung fließt schliesslich durch ein Niveauröhr 15 ab. In dieses taucht das mit einer Glasfritte abgeschlossene und mit KCl-Lösung gefüllte Rohr, welches zur Kalomelektrode 17 führt. Die Messung des Potentials zwischen der Vergleichselektrode 17 und einer durch den Umschalter 18 beliebig wählbaren Glaselektrode erfolgt durch das *Beckman*-pH-Meter 19.

Die Lösungen der Reaktionsteilnehmer werden durch die Glasfilter 9 und 9' in die Gefässe 7 und 7' eingefüllt, indem man die Kolben 5 und 5' durch dasselbe Getriebe zurückzieht, nachdem die Hahnen 11, 11', 10, 10' geschlossen sowie 8, 8' geöffnet worden sind. Dieses Filtrieren verhindert den Eintritt von Fäserchen in die Apparatur, wodurch eventuell der freie Durchtritt der Lösungen durch die Kapillaren der Mischkammern gestört werden könnte. In analoger Weise wird das Lösungsmittel im Drucktank 25 durch die Fritte 29 eingesaugt.

Die Zylinder 6, 6' und die Druckgefässe 7, 7' sind von einem Wassermantel umgeben, welcher an denselben Thermostaten angeschlossen ist wie das Bad 26, mit dem das Lösungsmittel aus dem Drucktank auf die Messtemperatur gebracht wird.

III. Prüfung. Die beschriebene Apparatur wurde zunächst einer Prüfung mit Acetatpuffern unterzogen.

a) Zunächst musste festgestellt werden, ob an strömenden Lösungen mit Glaselektroden überhaupt richtige pH-Werte gemessen werden können. In die Gefässe 7 und 7' wurde deshalb ein fertig gemischter Acetatpuffer 1:1 eingefüllt. Dabei beobachtete man, dass die Elektroden zu hohe pH-Werte anzeigen solange die Flüssigkeit strömt, und zwar ist der Fehler um so grösser, je kleiner die Pufferkonzentration ist. Es zeigte sich, dass die abnehmende Leitfähigkeit der Lösung diesen Effekt erzeugt. Erteilt man den Lösungen eine genügende Leitfähigkeit durch einen zugesetzten Inertelektrolyten, so verschwinden die Schwierigkeiten. Wir erhielten schliesslich richtige Werte bei Messungen in 0,1-n. KCl, wobei im Drucktank eine Salzlösung dieser Stärke verwendet wurde.

Die damit am strömenden Gemisch erhaltenen pH-Werte unterschieden sich dabei nicht vom Sollwert innerhalb der Fehlergrenze des Instrumentes von $\pm 0,01$ Einheiten bis hinunter zu einer Pufferkonzentration von 10^{-4} -m. der verdünnten Lösungen. Ein Unterbruch des Flüssigkeitsstromes durch Schliessen des Hahnes 28 und Abstellen des Motors 1 hatte keine Änderung des am Instrument 19 abgelesenen pH-Wertes zur Folge; dieses sprach also auf das strömende und ruhende Gemisch genau gleich an.

b) Weiter war die Wirksamkeit der Mischkammer zu prüfen.

Zu diesem Zweck wurde derselbe 1:1-Puffer, der unter a) zur Eichung der Glaselektroden diente, diesmal erst in der Strömungsapparatur erzeugt, und zwar das eine Mal durch Mischen von Essigsäure und NaOH und das andere Mal von Natriumacetat und HCl, beide Male im molaren Verhältnis von 2:1. Der Drucktank enthielt stets 0,1-n. KCl. Die Tab. 1 unterrichtet über die Ergebnisse. Bei 40facher Verdünnung war nach dem Mischen die Totalkonzentration der Säure $c_s = 2 \cdot 10^{-3}$ und ihr Neutralisationsgrad $a = 0,5$; die ionale Stärke betrug $\mu = 0,1$ (KCl).

Tabelle 1.

Druckgefäße		pH-Werte	
7	7'	Mischkammerelekt.	Sollwert
0,08-m. HAc	0,04-m. NaOH	4,58 bis 4,60	4,58
0,08-m. NaAc	0,04-m. HCl	4,56 bis 4,58	4,58

Die Tab. 1 lässt erkennen, dass schon die erste Glaselektrode, diejenige der Mischkammer, nahezu den richtigen pH-Wert anzeigt, den das erzeugte Puffergemisch dann endgültig annimmt. Die Nadel des *Beckman*-Instrumentes ist etwas unruhiger als bei Messungen an ruhenden Lösungen, und deshalb streuen die Ablesungen etwas stärker, etwa innerhalb der Grenzen von $\pm 0,02$ pH-Einheiten.

Im Durchschnitt liegen die Werte etwas höher als der Sollwert, wenn Essigsäure und Natronlauge gemischt werden, im Gegensatz zu den Messungsergebnissen bei der Mischung von Natriumacetat und Salzsäure. Das zeigt, dass die Durchmischung der beiden Flüssigkeitsströme am Ort der auf das pH ansprechende Glasmembran der ersten Elektrode eben knapp beendet ist. Die Abweichungen vom Sollwert sind auf noch nicht ganz vollständige Durchmischung am Ort der Meßstelle zurückzuführen. Eine Überschlagsrechnung zeigt nämlich, dass die Neutralisationsreaktion so rasch verläuft, dass bei schlagartiger Durchmischung das pH bereits in 10^{-6} Sek. bis auf 0,0001 Einheiten den theoretischen Wert erreicht haben würde.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion des Vorganges I⁶):



betragen etwa $k_1 = 10^5 \text{ sec}^{-1}$ und $k_2 = 10^{10} \text{ l, Mol}^{-1}, \text{ sec}^{-1}$. Wir können also setzen:

$$d[\text{H}]/dt = 10^5 \cdot [\text{HAc}] - 10^{10} \cdot [\text{H}] \cdot [\text{Ac}]. \quad (1)$$

Für den Fall, dass wir Salzsäure mit Natriumacetat mischen, mit den Konzentrationen der zweiten Zeile der Tab. 1, gilt in jedem Zeitpunkt:

$$[\text{HAc}] = 10^{-3} - [\text{H}]; \text{ und: } [\text{Ac}^-] = 10^{-3} + [\text{H}]. \quad (2)$$

Zur Zeit $t = 0$ ist also: $[\text{H}]_0 = 10^{-3}$; $[\text{Ac}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ und $[\text{HAc}] = 0$. Nach Erreichen des Gleichgewichtes ($t = \infty$) ist $d[\text{H}]/dt = 0$, und dann liegen die folgenden Gleichgewichtskonzentrationen vor:

$$[\text{H}]_\infty = 9,805 \cdot 10^{-6}; [\text{Ac}]_\infty = 1,009805 \cdot 10^{-3} \text{ und } [\text{HAc}]_\infty = 0,990195 \cdot 10^{-3}.$$

(Zur Berechnung wurde natürlich angenommen, dass die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 ganz genau 10^5 und 10^{10} betragen, entsprechend einer Dissoziationskonstante der HAc von genau 10^{-5} ; deshalb ist der berechnete Gleichgewichts-pH-Wert von 5,00855 nicht identisch mit dem Sollwert der Tab. 1.)

Wenn wir die Ausdrücke (2) in (1) einsetzen, so erhalten wir:

$$d[\text{H}]/dt = 10^5 (10^{-3} - [\text{H}]) - 10^{10} \cdot [\text{H}] \cdot (10^{-3} + [\text{H}]) = 10^2 - 1,01 \cdot 10^7 \cdot [\text{H}] - 10^{10} \cdot [\text{H}]^2. \quad (3)$$

Die Integration dieser Gleichung liefert:

$$t = -0,693 \cdot 10^{-7} - 2,24 \cdot 10^{-7} \cdot \log \frac{[\text{H}] - 9,805 \cdot 10^{-6}}{([\text{H}] + 1,0098 \cdot 10^{-3})}. \quad (4)$$

⁶) P. Rüetschi, Z. physikal. Chem. 5, 323 (1955).

Man überzeuge sich, dass man durch Einsetzen von $[H] = 10^{-3}$ für die Zeit wirklich: $t = 0$ bekommt und beim Einsetzen von $[H] = 9,805 \cdot 10^{-6}$ die Zeit $t = \infty$. Setzt man für $[H] = 9,806 \cdot 10^{-6}$, entsprechend einem pH-Wert von 5,00850 gegenüber dem Sollwert 5,00855, so erhält man für t den Betrag von $1,3 \cdot 10^{-6}$ Sek.

Man darf es wohl heute als sicher annehmen, dass einfache Protonenübertragungen immer derart rasch sind, dass die für die Erreichung von deren Gleichgewicht benötigte Zeit vernachlässigbar ist gegenüber der Zeit, die man zum Mischen von zwei Flüssigkeiten braucht⁷⁾. In unserer Apparatur benötigen wir, wie die Tab. 1 zeigt, zum Mischen etwa 10^{-2} Sek. Die Zeit $t = 0$ einer Reaktion, die wir mit dieser Apparatur studieren, ist also nur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ Sek. definiert. In der Literatur sind Angaben zu finden, wonach es gelingen soll, mit Strömungsapparaturen zwei Flüssigkeiten schon in einigen Millisekunden zu mischen⁸⁾. Die Mengen, die dabei gemischt wurden, sind dabei aber immer sehr viel kleiner als bei unserer Apparatur und würden nie ausreichen, um damit eine Glaselektrode zu bespülen. Zudem sind die Argumente, die dafür angegeben werden, dass die Mischung schon in Zeiten bis hinunter zu etwa 10^{-3} Sek. vollständig sein soll, nicht immer überzeugend.

Wir werden unsere Strömungsapparatur vor allem zur Untersuchung der Aciditätskonstanten instabiler Produkte verwenden, die man durch eine Protonierung (Mischen mit HCl) oder Entprotonierung (Mischen mit NaOH) erzeugen kann. Die Folgereaktion der einfachen, für uns unmessbar raschen Protonenübertragung darf dann keine kleinere Halbwertszeit aufweisen als einige Hundertstel-Sek.

IV. Dissoziationskonstante und Dehydratation der wahren Kohlensäure. Ein schönes Beispiel einer solchen Reaktion ist der Zerfall der wahren Kohlensäure H_2CO_3 , die als Protonierungsprodukt des Hydrogencarbonat-Ions in der Strömungsapparatur erzeugt werden kann, um dann nachträglich mit einer Halbwertszeit von etwa $5 \cdot 10^{-2}$ Sek. in CO_2 und H_2O zu zerfallen. Da kürzlich ein zuverlässiger Wert für die Dissoziationskonstante $K_{H_2CO_3}$ der wahren Kohlensäure bekannt geworden ist⁹⁾, kann man den pH-Wert, den angesäuerte Lösungen von HCO_3^- im ersten Moment aufweisen müssen, ausrechnen, und wir konnten deshalb prüfen, ob unsere Apparatur diesen wirklich zu messen gestattet.

Die später in den Strom eingesetzten Elektroden, welche die Mischung in schon etwas gealtertem Zustande ernalten, erlauben dann weiter einige Aussagen über die Dehydratationsgeschwindigkeit der H_2CO_3 .

⁷⁾ M. Eigen und Mitarbeiter, Z. Elektrochem. **59**, 483, 986 (1955).

⁸⁾ The study of fast reactions, Disc. Farad. Soc. **17** (1954); F. H. Verhoek, Ohio State Eng. Expt. Sta. News **25**, No. 5, 31 (1953).

⁹⁾ K. F. Wissburn, D. M. French & A. Patterson, J. physical Chemistry **58**, 693 (1954).

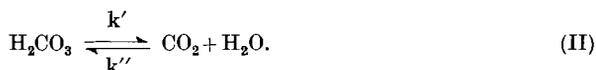
Mit (5) und (6) sind die wahre und die scheinbare Dissoziationskonstante der Kohlensäure definiert:

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \equiv [\text{H}] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3]; \text{p}K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 3,58; \quad (5)$$

$$K_{\text{CO}_2} \equiv [\text{H}] \cdot [\text{HCO}_3^-] / ([\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]); \text{p}K_{\text{CO}_2} = 6,18. \quad (6)$$

Die für deren negative Logarithmen angegebenen numerischen Werte gelten für 20° und ein Lösungsmittel der ionalen Stärke 0,1; also die Bedingungen, unter denen wir die Messungen ausgeführt haben. Der thermodynamische Wert von K_{CO_2} ($= 4,323 \cdot 10^{-7}$) stammt aus Leitfähigkeitsmessungen von *Shedlovsky*¹⁰). Die wahre Dissoziationskonstante konnte von *Wissburn, French & Patterson* mit Hochspannungsleitfähigkeitsmessungen erhalten werden⁹). Aus ihren Daten bei 15° und 25° erhält man durch Interpolation $\text{p}K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 3,758$, wobei die ionale Stärke etwa $2 \cdot 10^{-3}$ betrug, so dass es sich praktisch auch hier um den thermodynamischen Wert handelt. Um die Konzentrationskonstanten für $\mu = 0,1$ zu erhalten, wurde von beiden thermodynamischen $\text{p}K$ -Werten 0,18 Einheiten abgezogen, was der Änderung entspricht, welche der $\text{p}K$ -Wert der Essigsäure beim Übergang von der unendlich verdünnten Lösung zu 0,1-m. KCl als Lösungsmittel erfährt¹¹).

Aus $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ und K_{CO_2} erhält man mit (7) die Gleichgewichtskonstante des Hydratationsgleichgewichtes:



$$K_{\text{H}} = [\text{CO}_2] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{H}_2\text{CO}_3} / K_{\text{CO}_2} - 1 = k' / k'' = 397. \quad (7)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion sind mit k' und k'' bezeichnet.

Die Tab. 2 gibt die Resultate einer Meßserie mit unserer Strömungsapparatur wieder.

Das eine der Druckgefäße enthielt KHCO_3 (*Analar*-Produkt) und das andere HCl . Innerhalb einer Serie wurde jeweils die Konzentration der Salzsäure konstant gehalten, so dass bei den 7 Versuchen der Serie jeweils immer dieselbe Menge Kohlensäure in Freiheit gesetzt wurde. Durch Anwendung verschiedener Hydrogencarbonatmengen ist aber der Neutralisationsgrad a der Mischung variiert worden. Zu dessen Berechnung wurde der Carbonatgehalt des verwendeten KHCO_3 , der 2% der Hydrogencarbonatmenge betrug, berücksichtigt. Dessen Bestimmung geschah durch eine Titration des Salzes mit HCl einerseits und mit NaOH unter Zusatz von BaCl_2 andererseits. Derart konnten die Zahlen der Kolonnen 3 und 4 der Tab. 2 berechnet werden, unter Berücksichtigung der 40fachen Verdünnung, welche die Lösungen in den Mischblöcken 12 und 13 der Apparatur erleiden. Die Gleichungen (8) und (9) geben nochmals die Bedeutung von c_8 und a an:

$$c_8 = \{\text{CO}_2\}_t / 40 = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-], \quad (8)$$

$$a = (\{K\} - \{\text{HCl}\}) / \{\text{CO}_2\}_t = ([\text{HCO}_3^-] - [\text{H}]) / c_8. \quad (9)$$

¹⁰) *T. Shedlovsky & D. A. MacInnes*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1705 (1935).

¹¹) *H. S. Harned & B. B. Owen*, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions (1950).

Die Ausdrücke in {}-Klammern bedeuten die analytischen Konzentrationen in den Druckgefässen vor der Verdünnung, nämlich {BK} (vermerkt in Kolonne 1) vom Hydrogencarbonat, {K} vom Kalium, $\{\text{CO}_2\}_t$ vom Kohlenstoff (in Form von HCO_3^- und CO_3^{2-}) und {HCl} von Salzsäure (Kolonne 2). Unter Berücksichtigung des Carbonatgehaltes von 2% bekommen wir:

$$\{\text{K}\} = 1,04 \cdot \{\text{BK}\} \quad \text{und} \quad \{\text{CO}_2\}_t = 1,02 \cdot \{\text{BK}\}. \quad (10)$$

Die Ausdrücke in eckigen Klammern sind die Konzentrationen der Teilchen in der endgültigen Mischung.

Tabelle 2.

Temperatur 20°; im Druckgefäss 7' war immer {HCl} = 0,02-m.

{BK} im Druckgefäss 7	Endkonzentrationen		Abgelesene pH-Werte				Sollwerte	
	c_s	a	I	II	III	IV	$t = 0$ (pH ₀)	$t = \infty$ (pH _∞)
0,2500-m.	0,00637	0,235	3,31	3,69	4,63	5,49	3,25	5,67
0,2856-m.	0,00727	0,333	3,38	3,85	4,88	5,71	3,38	5,88
0,3332-m.	0,00849	0,431	3,52	3,99	5,11	5,88	3,52	6,06
0,4000-m.	0,0102	0,529	3,65	4,16	5,32	6,05	3,66	6,23
0,5000-m.	0,01275	0,628	3,82	4,33	5,56	6,24	3,82	6,41
0,6680-m.	0,01700	0,726	3,99	4,50	5,76	6,40	4,00	6,60
1,000-m.	0,0255	0,824	4,20	4,75	5,99	6,60	4,22	6,85

I: 0,01 sec; II: $0,05 \pm 0,01$ sec; III: $0,27 \pm 0,02$ sec; IV: $0,54 \pm 0,02$ sec.

I ist die Mischkammer-elektrode, welche die Lösung innerhalb der ersten Zentisekunde erhält. Das Alter der vorbeiströmenden Lösung ist auch für die übrigen Elektroden am Schluss der Tab. 2 vermerkt.

Die Sollwerte der beiden letzten Kolonnen der Tab. sind durch Kombination der MW-Ausdrücke (5) und (6) mit Gleichung (9) berechnet worden. Dabei ergibt sich:

$$K = [\text{H}] \cdot (a \cdot c_s + [\text{H}]) / (c_s(1-a) - [\text{H}]), \quad (11)$$

also eine quadratische Gleichung in bezug auf [H]. Für die pH-Werte bei $t = 0$, wo bei der Messung das Gleichgewicht (5) eingestellt ist, aber noch keine merkliche Dehydratation von H_2CO_3 stattgefunden hat, wurde bei der Auswertung von (11) der Wert für $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ benutzt. Für $t = \infty$ ist andererseits der Betrag für K_{CO_2} in (11) eingesetzt worden.

Die Sollwerte für $t = 0$ stimmen erstaunlich gut mit den von der ersten Elektrode I registrierten pH-Werten überein. Das ist erneut ein Beweis dafür, dass unsere Apparatur wirklich die beiden Flüssigkeitsströme in 10^{-2} Sek. zu durchmischen und innerhalb dieser Zeit auch eine pH-Messung durchzuführen gestattet. Wäre die hierfür benötigte Zeit länger, etwa $2 \cdot 10^{-2}$ Sek., so ergäben sich schon um etwa 0,1 Einheiten höhere pH-Werte, wie man aus Fig. 3 ersehen kann.

In Fig. 3 sind die von den vier Elektroden registrierten pH-Werte gegen die Zeit aufgetragen. Da nur wenige, verhältnismässig weit auseinanderliegende Messpunkte vorliegen, ist eine weitgehende

Auswertung dieser Ergebnisse nicht gerechtfertigt. Immerhin lassen sich daraus die folgenden Schlüsse ziehen:

Von *Roughton* und andern Bearbeitern der Kinetik der Dehydratation der wahren Kohlensäure ist gefolgert worden, dass es sich bei der Hin- und Rückreaktion von (II) um Vorgänge erster Ordnung handeln würde, so dass wir bekommen:

$$d[H_2CO_3]/dt = -k' \cdot [H_2CO_3] + k'' \cdot [CO_2]. \quad (12)$$

Ersetzt man in (12) die Konzentrationen $[H_2CO_3]$ und $[CO_2]$ durch die Ausdrücke (13) und (14),

$$[H_2CO_3] = [H] \cdot [HCO_3^-] / K_{H_2CO_3} \cong [H] \cdot a \cdot c_s / K_{H_2CO_3}, \quad (13)$$

$$[CO_2] \cong ([H]_0 - [H]) \cdot a \cdot c_s / K_{H_2CO_3}, \quad (14)$$

so erhält man nach der Integration die Gleichung (15):

$$[H] = \frac{[H]_0}{k' + k''} \cdot (k'' + k' \cdot e^{-t(k' + k'')}). \quad (15)$$

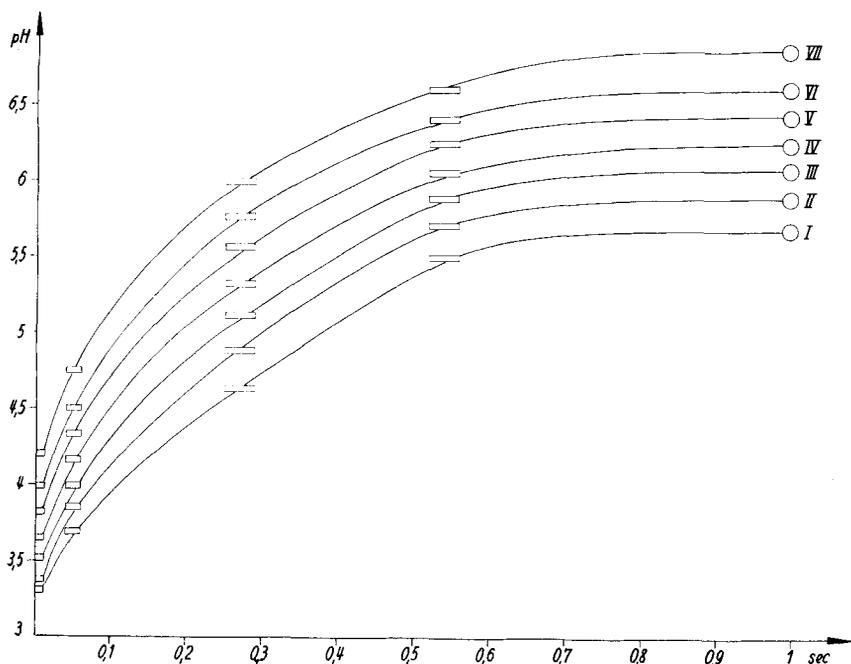


Fig. 3.

Zeitkurven des Zerfalls von H_2CO_3 .

Kurve I: $a = 0,235$

Kurve III: $a = 0,431$

Kurve VI: $a = 0,726$

Kurve II: $a = 0,333$

Kurve IV: $a = 0,529$

Kurve VII: $a = 0,824$

Kurve V: $a = 0,628$

$[H]_0$ ist dabei die Wasserstoffionenkonzentration zur Zeit $t = 0$, deren negativer Logarithmus in der vorletzten Kolonne der Tab. 2 registriert ist. Wenn man andererseits für t unendlich einsetzt, so wird $[H]$ zu $[H]_\infty$, wie man bei Berücksichtigung von (7) erkennt.

Aus (15) geht hervor, dass beim Auftragen von $-\log[\text{H}]$ gegen t , wie es in Fig. 3 geschehen ist, parallele Kurven entstehen müssen. Zuerst sollten wir einen linearen Anstieg bekommen, solange $k'' \ll k' \cdot e^{-t(k'+k')}$, mit der Neigung:

$$d\text{pH}/dt = (k' + k') \cdot \log e. \quad (16)$$

Dann muss die Kurve umbiegen und sich asymptotisch dem Wert pH_∞ (letzte Kolonne der Tab. 2) nähern. In der Tat lassen sich die oberen Teile unserer experimentellen Kurven gut mit (15) darstellen, wobei k' den Wert von etwa 10 annimmt, was nach (7) auch den Wert für k'' zu 0,025 festlegt.

Im untern Teil der Kurven ergeben sich aber zweifellos Abweichungen von der Gleichung (15). Um diese zu verstehen, ist es einmal notwendig, sich daran zu erinnern, dass in (12) die Tatsache nicht berücksichtigt worden ist, dass der pH -Wert nur dadurch ansteigen kann, dass sich Wasserstoffionen mit HCO_3^- -Ionen wieder zu H_2CO_3 verbinden. Gleichung (12) erhält deshalb auf alle Fälle noch ein zusätzliches Glied, da ja etwas H_2CO_3 aus HCO_3^- zurückgebildet wird, und zwar entsteht für jedes verschwindende Wasserstoffion eine H_2CO_3 -Molekel:

$$\delta[\text{H}_2\text{CO}_3]/dt = -d[\text{H}]/dt. \quad (17)$$

Da $d[\text{H}]/dt$ negativ ist, ist das zu (12) hinzukommende Glied $-d[\text{H}]/dt$ positiv, d. h. der Kohlensäurezerfall wird dadurch etwas verzögert. Gleichzeitig ist in (13) und (14) gemäss (9) an Stelle von $a \cdot c_s$ die Summe $(a \cdot c_s + [\text{H}])$ zu setzen. Diese Vervollständigung der Gleichung hat aber nur einen kleinen Effekt, und zwar in umgekehrtem Sinne gegenüber der experimentell beobachteten Abweichung. Die (pH gegen t)-Kurven sollten am Anfang nicht ganz so steil beginnen, wie es (15) verlangt, um dann kurz oberhalb $\text{pH} = 4$ in die durch (15) gegebenen Kurven einzumünden.

Der beobachtete steile Anstieg der Kurven der Fig. 3 in den ersten Zentisekunden deutet noch auf einen weiteren Zerfallsmechanismus der Kohlensäure hin. Um eine einfache Katalyse durch Wasserstoffionen (spezielle Säurekatalyse) kann es sich dabei nicht handeln, da ja die Kurve, die bei $\text{pH}_0 = 4,2$ beginnt ($a = 0,824$) eher etwas steiler ansteigt als diejenige, die bei $\text{pH}_0 = 3,2$ anfängt ($a = 0,235$), obschon bei der ersteren die Konzentration $[\text{H}]$ nur 1/10 von derjenigen beträgt, die bei der untersten Kurve anwesend ist.

Diesem experimentellen Befund kann durch ein quadratisches Glied in der Geschwindigkeitsgleichung Rechnung getragen werden, welche dann folgende Gestalt annimmt:

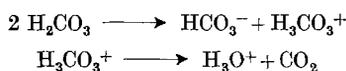
$$d[\text{H}_2\text{CO}_3]/dt = -k' \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] + k'' \cdot [\text{CO}_2] - d[\text{H}]/dt - k''' \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]^2. \quad (18)$$

$(k' \cong 10; k'' \cong 0,025; k''' \cong 5 \cdot 10^3)$

Der Ersatz von $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ und $[\text{CO}_2]$ in (18) durch die vervollständigsten Ausdrücke (13) und (14) führt dann zur endgültigen Diffe-

rentialgleichung der Abhängigkeit der Konzentration $[H]$ von der Zeit t , mit der man unsere experimentellen Kurven befriedigend wiedergeben kann. Die Konstante k''' bekommt dabei eine Grösse von etwa $5 \cdot 10^3$. Das letzte Glied von (18) ist dann für den allerersten Anfang der Reaktion dominant (bei $t = 0$ ist $[H_2CO_3] = 5 \cdot 10^{-3}$), aber schon nach einer Viertelsekunde zur Bedeutungslosigkeit herabgesunken (bei $t = 0,25$ ist $[H_2CO_3] = 2 \cdot 10^{-4}$). Diese Schlussfolgerung ist auch in Übereinstimmung mit einer zweiten Meßserie, bei der mit viermal verdünnten Lösungen gearbeitet wurde ($[H_2CO_3] \simeq 1,25 \cdot 10^{-3}$ bei $t = 0$). Die Kurven dieser Serie zeigen den gleichen, allgemeinen Verlauf; der steile Anstieg in den ersten Zentisekunden ist jedoch viel weniger ausgeprägt, so wie es nach (18) sein muss. Auch bei dieser Serie stimmte der Sollwert pH_0 wieder befriedigend mit dem Messwert der Mischkammerelektrode überein.

Das Auftreten des quadratischen Gliedes in der Differentialgleichung (18) könnte durch die Annahme einer speziellen Säurekatalyse durch H_2CO_3 -Molekeln erklärt werden. Eine Kohlendioxidmolekel würde von einer zweiten ein Proton übernehmen, um dann augenblicklich zu zerfallen:



Den Herren cand. ing. chem. *A. O. Wehrli* und *W. Mees* danken wir für die experimentelle Mitarbeit.

SUMMARY.

An apparatus is described which allows the mixing of comparatively large volumes (1 l per minute) of the solutions of two reactants. Mixing is complete within 10^{-2} seconds and the first pH-determination of the mixture is carried out after this time, using a glass electrode. The acidity constant of true carbonic acid H_2CO_3 could be so determined by mixing $KHCO_3$ with HCl and the result is in complete agreement with data from high voltage conductivity measurements. From the pH-values obtained $5 \cdot 10^{-2}$, $27 \cdot 10^{-2}$ and $54 \cdot 10^{-2}$ seconds after mixing, the rate of dehydration of H_2CO_3 was obtained, and it is shown that this dehydration is not simply a first order reaction. A quadratic term is also important within the first quarter of a second.

Zürich, Laboratorium für anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule.