

Über die Leitfähigkeit von starken Säuren in Gemischen aus schwerem und leichtem Wasser

Von

ALFRED FINK, PHILIPP GROSS und HERBERT STEINER

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Eingegangen am 7. 5. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 9. 5. 1935)

1. Bei der Untersuchung der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion in Gemischen aus schwerem und leichtem Wasser¹ zeigte sich ein deutlich nicht linearer Anstieg der Geschwindigkeit mit dem analytischen Gehalt des Lösungsmittels an schwerem Wasser. Um aus diesem Verlauf Schlüsse auf den Mechanismus der Rohrzuckerinversion ziehen zu können, halten wir es für notwendig, Aufschlüsse über das Verhältnis der Protonen- und Deutonen-Aktivität (und wenn möglich über das Verhältnis der „Hydroxoniumionen“ H_3O , H_2DO ,

¹ PH. GROSS, H. SUESS und H. STEINER, Naturwiss. 22 (1934) 662. Wir werden im Zusammenhange mit entsprechenden Gleichgewichtsmessungen, die wir im Gange haben, hierauf bald ausführlich zurückkommen. — Die einfachste Annahme über die Dissoziationsverhältnisse wäre die, daß die verschiedenen Hydroxoniumionen, Protonen, bzw. Deutonen in einem Maße abspalten, das jeweils ihrem Gehalt an den Protonen bzw. Deutonen proportional ist, wobei die Proportionalitätskonstante — Dissoziationskonstante — für Protonen und Deutonen verschieden ist. Dieser Ansatz ergibt — eventuell je nach dem Modell kombiniert mit entsprechenden Annahmen über die katalytische Wirksamkeit der betreffenden Hydroxoniumionen — linearen Anstieg der Rohrzuckerinversionsgeschwindigkeit im Widerspruch mit der Erfahrung. Kombiniert man diese Annahmen mit den entsprechenden für die Dissoziation des Wassers in Proton bzw. Deutonen und Hydroxyl bzw. Deuterioxyd — die von den ersten nicht alle unabhängig sind — so erhält man Gleichheit der Dissoziationskonstanten von leichtem und schwerem Wasser, ebenfalls im Widerspruch mit der Erfahrung (E. ABEL, E. BRATU und O. REDLICH, Z. physik. Chem., im Erscheinen). Auch ein etwas allgemeinerer Ansatz, der nicht zu $\frac{(\text{HDO})^3}{(\text{D}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})} = 4$ führt, ergibt noch immer Gleichheit der Dissoziationskonstanten. Abgesehen hiervon, kann ein nicht linearer Verlauf auch dann eintreten, wenn es sich wenigstens teilweise um quantenmechanischen Austausch zwischen Atomen am Katalysator (Protonengeber) und solchen am Substrat (Zucker) handelt, weil die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens von Wasserstoffatomen miteinander jedenfalls stärker als linear abfällt.

HD₂O, D₃O⁺ zueinander) zu erlangen. Einen derartigen Aufschluß erhoffen wir uns aus der Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse von schwachen Säuren in Gemischen von schwerem und leichtem Wasser mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen. Um aber aus solchen Messungen die Dissoziationsverhältnisse zu berechnen, muß man die Beweglichkeit des Hydroxoniumions, bzw. der entsprechenden isotopen Verbindungen in den verschiedenen Gemischen kennen. Zu deren Bestimmung haben wir Messungen der Leitfähigkeit von Salzsäure (Perchlorsäure) in Gemischen von schwerem und leichtem Wasser durchgeführt, über die wir im folgenden berichten. Überdies erschien es uns von vornherein möglich, aus derartigen Messungen einen Beitrag zur Kenntnis über den Mechanismus der Beweglichkeit des Wasserstoffions in Wasser zu erhalten.

2. Meßanordnung und Leitfähigkeitszellen. Der elektrische Teil der Meßanordnung war der früher verwendete und genau beschriebene². Diese Apparatur ermöglicht die Messung von Widerständen mit einer Genauigkeit von 0·02%.

Zur Messung der Leitfähigkeit der Lösungen wurden zwei Leitfähigkeitszellen verwendet, die einen Inhalt von 0·80 bzw. 0·45 cm³ besitzen und die ähnlich wie die früher beschriebenen² gebaut sind³. Die Messungen wurden bei 18·000 ± 0·002° C durchgeführt.

Die Eichung der Zellen erfolgt mit Kaliumchloridlösungen („Kahlbaum“-Präparat zur Analyse, zweimal aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und bei Dunkelrotglut getrocknet). Hierbei wurden die folgenden Umstände berücksichtigt: Wurden erstens verschiedene Proben jeweils derselben Lösung nacheinander — ohne die Zellen zwischendurch zu reinigen — in die Zelle gebracht, so zeigten sie wechselnde Widerstände. Da bei den Proben mit schwerem Wasser nur Lösung für jeweils eine Füllung zur Verfügung stand, so wurden die Zellkapazitätsbestimmungen der ersten Füllung zugrunde gelegt. Die Differenzen im betrachteten Konzentrationsgebiet betragen bei verschiedenen Füllungen mit Salzsäurelösungen in leichtem Wasser (erste bis dritte Füllung) nicht mehr als 0·2%. Zweitens war die Leitfähigkeitskapazität der Zellen vom Widerstand der eingefüllten Lösung abhängig. Es wurde mit der Zellkapazität, die sich aus Eichungen an Kaliumchloridlösungen von ungefähr demselben Wider-

² W. FINK und PH. GROSS, *Mh. Chem.* **63** (1933) 271, bzw. *S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b)* **142** (1933) 481.

³ Eine eingehende Beschreibung der Zellen, ihrer Eichung und Handhabung erfolgt etwa gleichzeitig in „*Mikrochemie*“.

stand wie dem der zu untersuchenden Lösung gerechnet. Die Differenz kommt nur bei den Lösungen von Salzsäure in an D_2O sehr reichen Gemischen, deren Konzentration nachträglich durch Titration bestimmt wurde, in Betracht und beträgt dort nicht mehr als 0·5%. Gerechnet wurde mit folgenden Kapazitäten:

Zelle	Widerstandsbereich Ω	Zellkapazität
1	1000	12·013
1	5000—10000	11·811
2	700	7·520
2	3000 — 6000	7·289

3. Herstellung der Lösungen und Konzentrationsbestimmung. Zur Herstellung der Lösungen nahmen wir Kapillarpipetten mit einem Inhalt von zirka 0·1, 0·2, 0·5 und 1 cm^3 . Es wurde jeweils 1 cm^3 ($0\cdot5\text{ cm}^3$) der entsprechenden Wasserprobe mit $0\cdot1\text{ cm}^3$ $0\cdot1\text{ n}$ — $0\cdot05\text{ n}$ Säure versetzt, so daß Lösungen von $0\cdot01$ bis $0\cdot005\text{ n}$ resultierten. Die Pipetten waren durch Auswägen auf Ausblasen geeicht und gleichzeitig zur Bestimmung der Dichte der Wasserproben bei Anwendung einer Mikrowaage geeignet.

Zuerst wurde die zu messende Wasserprobe in ein Schliffgefäß gebracht, aus dem sie direkt und fast vollkommen in die Zelle gehebert werden konnte. Nach der Bestimmung der Eigenleitfähigkeit der Wasserprobe wurde diese in das Schliffgefäßchen zurückgebracht, hievon 1 cm^3 zur Dichtebestimmung in einer Pipette aufgenommen und diese Menge hierauf in dem inzwischen getrockneten Schliffgefäßchen mit der entsprechenden Menge Säure versetzt. Nach dem Mischen wurde die Lösung in die Zelle gebracht und ihr Widerstand nach Temperaturangleichung im Thermostaten gemessen.

Um nach der Messung einer Lösung von höherer Konzentration an D_2O die Lösung für weitere Meßpunkte zu verdünnen (Serie), wurde von der wieder aus der Zelle gebrachten Lösung 1 cm^3 pipetiert und neuerlich mit einem entsprechenden Wasser- (H_2O) -Säure-Gemisch versetzt. Aus den Werten der geeichten Pipetten kann daraus sowohl die Säure- als auch die D_2O -Konzentration berechnet werden. Außerdem kann die letztere durch eine direkte Dichtebestimmung nach der Messung eine Kontrolle erfahren, was bei Stichproben befriedigende Übereinstimmung ergab.

Die Bereitung der Lösungen höchster Konzentration an D_2O schien uns aber auf folgendem Wege ratsamer:

Es wurde eine eingewogene Menge $KHSO_4$ und $NaCl$ zusammen in einem evakuierten Röhrchen erhitzt; dieses Röhrchen stand mit

dem Gefäß in Verbindung, welches die Wasserprobe enthielt. Die Bildung von Salzsäure geht mit befriedigender Geschwindigkeit vor sich, wenn man ein wenig Wasser zu dem Salzgemisch vor der Erhitzung destilliert. Bei der nachträglich zu bestimmenden Dichte ist die Dichte der resultierenden Salzsäurelösung zu berücksichtigen. Da die Einwaage des Salzes (KHSO_4), das zur Entwicklung der Salzsäure dient, zu klein und daher zu ungenau ist, wurde die Konzentration durch Mikrotitration nach K. SCHWARZ⁴ in Mengen von 0.1 cm^3 bestimmt. Die Titration wurde mit 0.01 n NaOH und Phenolphthalein als Indikator durchgeführt. Es wurden mehrere Titrations derselben Lösung vorgenommen (Verbrauch etwa 150 mm^3 für 0.1 cm^3 Lösung), die Einzelwerte wichen vom Mittelwert um nicht mehr als 1% ab.

Sämtliche Gefäße waren aus Jenaer Glas und womöglich gedämpft, jedenfalls gewässert.

Der in der Tabelle angeführte Wert für $\Lambda_{\infty \text{ HCl}} 0.0\% \text{ D}_2\text{O}$ ist in derselben Weise wie alle übrigen Werte ermittelt. Die hierbei erzielte Übereinstimmung mit den besten Literaturwerten⁵ (Differenz $< 0.2\%$) halten wir für ein Argument für die Richtigkeit unserer Arbeitsweise.

Die Dichte von reinem D_2O (d_{18}^{18}) wurde mit 1.1075 ⁶ (bei 18° C , bezogen auf Wasser von 18° C) angenommen. Der Prozentgehalt wurde aus der Dichte bestimmt, wobei vorausgesetzt wurde, daß die Molvolumina von leichtem und schwerem Wasser in der Mischung streng additiv sind; die Berücksichtigung der neuesten Daten von D. B. LUTEN⁷ würde die Zusammensetzung im ungünstigsten Falle um 0.1% verschieben.

4. Materialien. Das Leitfähigkeitswasser ($0.0\% \text{ D}_2\text{O}$) war zweimal destilliertes Wasser, die letzte Destillation erfolgte in einem Apparat mit Quarzkühler. Eine ähnlich gebaute Apparatur in kleinstem Maßstab (für ungefähr $5\text{--}10 \text{ cm}^3$) verwendeten wir für die Wasserproben bis zu einem 20% igen D_2O -Gehalt. Wir erhielten darin nach mehrmaliger Destillation für die Wasserproben spezifische Leitfähigkeiten von $1.10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Die höher als 20% igen Wasserproben wurden durch vier- bis fünfmaliges Sublimieren mit flüssiger Luft im Hochvakuum gereinigt; dabei war es zweckmäßig, keinen Zusatz, wie Kalk, KOH, KMnO_4 ,

⁴ K. SCHWARZ, Mikrochemie **12** (1933) 1.

⁵ H. Falkenhagen, Elektrolyte, Leipzig 1932, S. 75.

⁶ H. S. TAYLOR und P. W. SELWOOD, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 998.

⁷ D. B. LUTEN, Physic. Rev. **45** (1934) 161.

zu verwenden, sondern nur einen Stopfen aus Goldwolle zwischen die einzelnen Ausfriergefäße zu bringen. Dadurch wird ein allfälliges Überspritzen verhindert. Die Eigenleitfähigkeit dieser Wasserproben bewegte sich zwischen 1.10^{-6} und $1.10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Die Lösungen von Salzsäure und Überchlorsäure wurden durch Verdünnen mit Leitfähigkeitswasser aus konzentrierten Säuren, Merck, p. a., bereitet, die Konzentration durch Makrotitration bestimmt. Desgleichen waren KHSO_4 und NaCl reinste Mercksche Präparate, die vor ihrer Verwendung getrocknet wurden.

5. Ergebnisse. Die Ergebnisse unserer Messungen an Salzsäure und Perchlorsäure sind in der Tabelle wiedergegeben. Es ist in der ersten Spalte die Versuchsnummer, in der zweiten die Säure und in der dritten deren Konzentration angegeben. In der vierten Spalte ist angegeben, in welcher der beiden Zellen die Messung vorgenommen wurde. In der fünften Spalte steht der analytische Gewichtsprozentgehalt an Deuteriumoxyd und in der sechsten Spalte die gemessene Äquivalentleitfähigkeit. In der Anmerkung wurden jene Punkte, die *einer* Verdünnungsserie angehören, durch Seriennummern gekennzeichnet. Alle übrigen Messungen sind Einzelmessungen. Die Messungen, bei denen die Konzentration nachträglich durch Mikrotitration bestimmt wurde, sind in der Anmerkung mit „Titration“ bezeichnet.

Die Werte für die Leitfähigkeit der betreffenden Säure bei unendlicher Verdünnung wurden nach der ONSAGERSCHE⁸ Formel berechnet. Die hierzu nötigen Daten über Dielektrizitätskonstante und Viskosität der Mischungen wurden aus den Literaturwerten⁹ für die reinen Komponenten linear interpoliert. Die so berechneten Werte sind in der siebenten Spalte der Tabelle angegeben und in Fig. 1 gegen den Prozentgehalt der Mischung an D_2O aufgetragen. Wir verwenden dasselbe Diagramm für Salzsäure und Perchlorsäure, weil die Messungen in reinem Wasser sehr nahe beisammenliegen. Die Literaturwerte¹⁰ für die Leitfähigkeit von Salzsäure und Perchlorsäure bei 25°C — bei 18°C liegen Messungen nicht vor — unterscheiden sich bei den Konzentrationen $0.01 n$ um 1.5% und $0.02 n$ um 1% ¹⁰.

⁸ L. ONSAGER, Physik. Z. 28 (1927) 277.

⁹ H. S. TAYLOR und P. W. SELWOOD, l. c.; G. N. LEWIS, A. R. OLSON und W. MARONEY, J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 4731.

¹⁰ International Critical Tables, VI, 1929, 242. Diese Messungen für Perchlorsäure dürften wenig genau sein, der a. a. O. angeführte Wert für die Konzentration $0.005 n$ ist identisch mit dem für die Konzentration $0.01 n$.

Nr.	Säure	Säurekonz. $c \cdot 10^2$	Zelle	Prozent D_2O	Λ	Λ_∞	Anmerkung
1	HCl	0·623	I	0·0	366· ₉	377· ₄	
2	HClO ₄	0·647	I	0·0	366· ₈	377· ₆	
3	„	0·666	I	0·0	367· ₀	377· ₉	
4	HCl	0·552	I	0·3	365· ₄	375· ₃	
5	„	0·539	I	1·4	358· ₈	368· ₄	
6	HClO ₄	0·666	I	1·4	358· ₅	369· ₂	
7	HCl	0·523	I	1·4	359· ₂	368· ₇	
8	„	0·623	I	2·6	362· ₁	372· ₅	
9	„	0·552	I	5·8	357· ₅	367· ₂	Serie 1
10	„	0·624	I	9·5	349· ₀	359· ₁	Serie 1
11	„	0·523	I	12·8	344· ₆	353· ₇	
12	HClO ₄	0·666	I	13·6	338· ₆	348· ₉	
13	HCl	0·539	I	13·6	338· ₀	347· ₂	
14	„	0·624	I	20·1	335· ₇	345· ₅	Serie 1
15	„	0·624	I	25·5	320· ₄	329· ₉	Serie 2
16	„	0·624	I	41·6	300· ₀	309· ₉	Serie 2
17	„	0·624	I	53·4	287· ₄	296· ₁	Serie 2
18	„	0·624	I	61·0	281· ₀	289· ₆	Serie 2
19	„	1·909	II	64·9	269· ₀	283· ₅	Titration
20	„	0·624	I	69·5	274· ₀	282· ₃	Serie 2
21	„	0·516	I	81·8	257· ₂	264· ₅	
22	„	1·084	II	93·3	244· ₂	254· ₃	Titration
23	„	1·328	II	95·3	239· ₆	250· ₇	Titration
24	„	2·265	II	97·4	240· ₉	254· ₈	Titration

Leitfähigkeit Λ (Spalte 6) von Salzsäure und Perchlorsäure (Spalte 2) in Wasser bei der Konzentration c (Spalte 3) und verschiedenem Prozentgehalt an D_2O (Spalte 5) und Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung Λ_∞ (Spalte 7) bei dem betreffenden Prozentgehalt. Unter Zelle steht die Nummer der Zelle, in der die Messung ausgeführt wurde. In der Anmerkung sind die zu einer Serie gehörigen Punkte zusammengefaßt bzw. hervorgehoben, in welchen Fällen Konzentrationsbestimmung durch Mikrotitration erfolgte.

Auf die Übereinstimmung unserer Werte bei 0·0% D_2O mit Literaturwerten haben wir bereits hingewiesen. Ein Vergleich mit Literaturwerten¹¹ ist sonst nur für einen Wert [100% D_2O (extrapoliert), $\Lambda_\infty = 269\text{,}_0$ bei 18° C] durchführbar. Dieser Wert liegt deutlich um 5% höher als der von uns gemessene. Hiezu sei bemerkt, daß unser Wert auf einer Kurve mit den Werten bei 95% und 93% liegt, obwohl die Säurekonzentration bei diesen nur halb so groß ist und die Messungen voneinander vollkommen unabhängig erfolgten. Man wird auch kaum annehmen dürfen, daß die Diskrepanz durch einen Fehler im Titrationsverfahren hervorgerufen wird, weil der Meßpunkt

¹¹ G. N. LEWIS und T. C. DOODY, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 3505.

bei rund 65% D_2O (Konzentrationsbestimmung durch Titration) sich gut zwischen die Punkte bei 61% und 70% D_2O einfügt.

Wie die Kurve, Fig. 1, zeigt, ist der Verlauf nicht linear, aber von der Linearität nicht stark abweichend. Der gesamte Kurvenverlauf wird durch zwei Umstände bedingt. Erstens durch die Konzentration der jeweils vorhandenen „Hydroxoniumionen“ (H_3O , H_2DO , HD_2O , D_3O); zweitens durch die verschiedene Übergangswahrscheinlichkeit von Proton bzw. Deuton aus einem „Hydroxoniumion“ zu

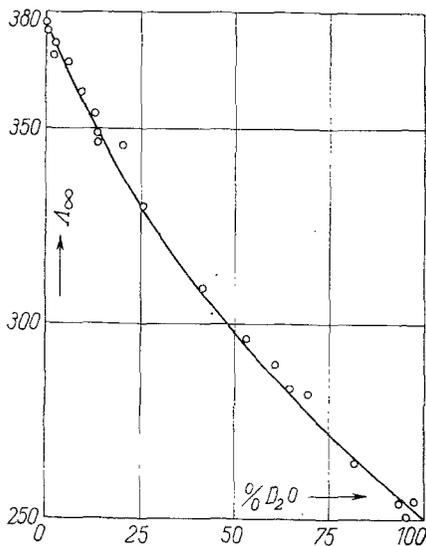


Fig. 1. Leitfähigkeit von Salzsäure bei unendlicher Verdünnung aufgetragen gegen den analytischen Prozentgehalt des Wassers an Deuteriumoxyd.

dem nächstgelegenen Wassermolekül, wenn man einen GROTHUSSCHEN Leitfähigkeitsmechanismus für die besonders hohe Beweglichkeit des Wasserstoffions annimmt, welchen Mechanismus in letzter Zeit J. D. BERNAL und R. H. FOWLER¹² auf Grund eines Tunneleffekts behandelt haben. Allerdings spricht die hohe Beweglichkeit des D_3O -Ions (Messungen in reinem D_2O) gegen die Annahme, daß die ganze Überbeweglichkeit durch einen Tunneleffekt bedingt wird¹³. Die Ausbuchtung in der Mitte ist, wenn es sich auch nur teilweise um einen Austauschereffekt handelt, so zu verstehen: die Wahrscheinlichkeit des Aus-

¹² J. D. BERNAL und R. H. FOWLER, J. chem. Physics 1 (1933) 515.

¹³ Hierbei ist allerdings vorausgesetzt, daß eine wirklich vollständige Behandlung des Problems unter Berücksichtigung des Hin- und Herspringens sowie anderer statistischer Effekte die behauptete Massenabhängigkeit nicht ändert (Bemerkung von Herrn Otto Halpern).

tausches von „Wasserstoffionen“ zwischen benachbarten Molekülen wird offenbar in der Nähe von 50% D_2O ein Minimum haben, worauf Herr OTTO HALPERN (New York) in einer privaten Bemerkung vor der experimentellen Verifizierung hinwies¹⁴.

Zusammenfassung.

Die Äquivalentleitfähigkeit von Salzsäure und Perchlorsäure in zirka 0·01 *n* Lösungen bei 18° C in Gemischen von schwerem und leichtem Wasser wird bestimmt; hieraus werden die Werte für die Leitfähigkeit von Salzsäure bei unendlicher Verdünnung berechnet. Sie fällt von dem Wert 377 $\frac{1}{2}$ auf den Wert 250 in reinem Deuteriumoxyd. Der Abfall erfolgt nicht linear; die Faktoren, die hierfür als Grund in Betracht kommen, werden diskutiert.

¹⁴ Wenn der Kurvenverlauf der Rohrzuckerinversion im wesentlichen durch die Konzentrationsverhältnisse bedingt ist, so wäre für die Leitfähigkeit unter denselben Annahmen statt einer gegen die Gerade nach unten konkaven eine konvexe Kurve zu erwarten, so daß die im Text erwähnte, Ausbuchtung der Kurve, die durch die Beweglichkeitsverhältnisse hervorgerufen wird, durch die Konzentrationsverhältnisse verwischt sein kann.