

Beweglichkeiten des Hydrotartrat- und Tartratanions und des Natriumkomplexes des Tartratanions und Einfluß der Ionenstärke auf die Leitfähigkeit dieser Ionen

Von

Václav Frei

Aus dem Institut für anorganische Chemie an der Karls-Universität in Prag

(Eingegangen am 15. Juni 1964)

Konduktometrische Daten dienen zur Ermittlung von Werten der Ionenleitfähigkeiten der Anionen der Weinsäure und des Natriumkomplexes in Abhängigkeit von der Ionenstärke. Mit Hilfe der in einer vorhergehenden Arbeit¹ in Tabellen zusammengestellten Aktivitäts- und Leitfähigkeitskoeffizienten werden die Beweglichkeiten der angeführten Ionen berechnet.

Die Lösung von Weinsäure und ihrer Alkalisalze wurde konduktometrisch schon mehrere Male untersucht²⁻⁶. Die Beweglichkeiten l^0 der Weinsäureanionen wurden durch einfache Extrapolation der Messungsergebnisse auf die Ionenstärke Null gewonnen⁷⁻¹⁴ und weisen daher recht große Abweichungen auf. Die Nichtberücksichtigung des Entstehens von Assoziaten mit den Kationen von Alkalimetallen mußte ebenfalls zu ungenauen Resultaten führen [$T = C_4H_2O_6$]:

¹ V. Frei, *Electrochim. Acta* [London], im Druck.

² C. Drucker, *Z. Elektrochem.* **26**, 364 (1920).

³ J. Böseken und V. A. Van der Ent: *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **37**, 181 (1918).

⁴ I. M. Kolthoff, *Z. anorg. Chem.* **111**, 45 (1920).

⁵ H. Thoms und G. K. W. Zehrfeld, *Ber. dt. chem. Ges.* **50**, 1225 (1917).

⁶ P. Walden, *Z. physik. Chem.* **8**, 466 (1891).

⁷ C. Drucker, *Z. physik. Chem.* **96**, 381, 416 (1920).

⁸ C. A. Bischoff und P. Walden, *Ber. dt. chem. Ges.* **22**, 1819 (1889).

⁹ W. Ostwald, *Z. physik. Chem.* **1**, 107 (1887); **3**, 372 (1889).

¹⁰ Th. Paul, *Z. Elektrochem.* **21**, 542 (1915); **23**, 67 (1917).

¹¹ Th. Paul, *Z. physik. Chem.* **110**, 417 (1924).

¹² R. Wegscheider, *Mh. Chem.* **23**, 635 (1902).

¹³ E. P. Wightman und H. C. Jones, *Amer. Chem. J.* **48**, 334 (1912).

¹⁴ Landolt—Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*; Berlin, Springer-Verlag 1960, Bd. 2, T. 7, S. 264.

$l^0_{\text{H}_3\text{T}^-} = 17$	$l^0_{\text{H}_2\text{T}^{2-}} = \text{---}$	(18°C ⁷)
31	111,2	(18°C ¹¹)
32	116	(25°C ¹²)
30,8	110,3	(20°C, vorliegende Arbeit).

Eine andere vorhergehende Studie¹⁵, in der von pH-metrischen Daten ausgegangen wurde, enthielt die Berechnung der Konzentrationswerte der Dissoziationskonstanten von Weinsäure und der Zerfallskonstanten der Assoziate ihrer Anionen mit dem Natriumion (unter Verwendung der Aktivitätskoeffizienten¹ f wurden auch hier die Werte für die Ionenstärke Null gefunden). Die vorliegende Arbeit stellte sich die Aufgabe, mit Hilfe dieser Gleichgewichtskonstanten genaue Werte für die Ionenleitfähigkeiten der untersuchten Teilchen und aus diesen dann unter Zuhilfenahme der Leitfähigkeitskoeffizienten die Beweglichkeiten dieser Teilchen zu ermitteln.

Experimenteller Teil

Bei den Versuchen wurden p. a. Chemikalien der Firma Lachema verwendet. Die Messungen der spezif. Leitfähigkeiten κ erfolgten mittels einer

Tabelle 1. Spezif. Leitfähigkeit κ , Ionenstärke I , Leitfähigkeitskoeffizient f' von Lösungen der Weinsäure H_4T und berechnete Werte der Ionenleitfähigkeit ($I = 0$) bzw. der Beweglichkeit des Hydratratranions $l_{\text{H}_3\text{T}^-}$ und $l^0_{\text{H}_3\text{T}^-}$

$M_{\text{H}_4\text{T}}$	$\kappa \cdot 10^3$	I	f'	$l_{\text{H}_3\text{T}^-}$	$l^0_{\text{H}_3\text{T}^-}$
2	17,75	0,245	0,887	27,3	30,9
1,5	14,85	0,200	0,895	27,4	30,8
1	11,45	0,135	0,908	27,3	30,6
0,5	7,50	0,082	0,923	27,9	30,3
0,33	6,30	0,0611	0,931	28,1	30,3
0,2	4,70	0,0445	0,939	28,6	30,5
0,15	4,00	0,0364	0,943	27,3	29,0
0,1	3,30	0,0279	0,948	30,0	31,6
0,08	2,95	0,0239	0,952	29,8	31,3
0,06	2,52	0,0192	0,956	29,9	31,2
0,05	2,25	0,0163	0,959	29,8	31,2
0,04	1,97	0,0136	0,963	30,1	31,3
0,03	1,68	0,0111	0,966	29,4	30,4
0,025	1,50	0,00963	0,968	29,4	30,4
0,02	1,31	0,00802	0,9705	29,7	30,6
0,015	1,12	0,00654	0,973	30,2	31,0
0,01	0,895	0,00476	0,976	31,2	32,0
0,005	0,595	0,00265	0,982	31,2	31,8

Mittelwert: $30,8 \pm 0,5$

¹⁵ V. Frei, Collect. Czech. Chem. Commun., im Druck.

Tabelle 2. Spezif. Leitfähigkeit κ , Ionenstärke I , Leitfähigkeitskoeffizient f' von Natriumtartratlösungen, und berechnete Werte der Ionenleitfähigkeit ($I \neq 0$) bzw. der Beweglichkeit des Tartratanions $l_{\text{H}_2\text{T}^{2-}}$ und $l^0_{\text{H}_2\text{T}^{2-}}$

$M_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{T}}$	$\kappa \cdot 10^3$	I	f'	$l_{\text{H}_2\text{T}^{2-}}$	$l^0_{\text{H}_2\text{T}^{2-}}$
1	68,70	1,25	0,748	82,0	109,6
0,5	42,60	0,725	0,815	90,2	110,7
0,33	31,60	0,528	0,843	92,6	109,8
0,2	21,75	0,355	0,870	96,4	110,8
0,15	17,8	0,290	0,880	97,9	111,2
0,1	13,2	0,215	0,892	98,1	110,0
0,08	11,1	0,180	0,898	99,4	110,6
0,06	8,57	0,137	0,907	101,3	111,7
0,05	7,20	0,116	0,912	99,6	109,2
0,04	5,92	0,095	0,918	100,2	109,2
0,03	4,58	0,073	0,926	102,4	110,5
0,025	3,91	0,0615	0,930	103,1	110,8
0,02	3,18	0,05	0,936	103,3	110,3
0,015	2,45	0,038	0,942	105,1	111,7
0,01	1,66	0,0258	0,950	104,7	110,2
0,005	0,857	0,0131	0,963	107,0	111,1
0,003	0,519	0,008	0,9705	106,9	110,0
0,002	0,360	0,0055	0,975	106,3	109,0
0,001	0,184	0,0028	0,982	107,5	109,4

Mittelwert: $110,3 \pm 0,7$

Tabelle 3. Spezifische Leitfähigkeit κ , Ionenstärke I , Leitfähigkeitskoeffizient f' von Natriumhydrogentartratlösungen und berechnete Werte der Ionenleitfähigkeit ($I \neq 0$) bzw. der Beweglichkeit des komplexen Anions NaH_2T^- , $l_{\text{NaH}_2\text{T}^-}$ und $l^0_{\text{NaH}_2\text{T}^-}$.

$M_{\text{NaH}_2\text{T}}$	$\kappa \cdot 10^3$	I	f'	$l_{\text{NaH}_2\text{T}^-}$	$l^0_{\text{NaH}_2\text{T}^-}$
0,2	11,52	0,0599	0,931	30,8	33,1
0,15	8,82	0,0508	0,935	32,2	34,5
0,1	6,09	0,0395	0,941	31,8	33,8
0,08	4,96	0,0344	0,944	31,8	33,7
0,06	3,82	0,0285	0,948	33,0	34,8
0,05	3,24	0,0253	0,950	31,7	33,4
0,04	2,65	0,0199	0,955	32,8	34,4
0,03	2,05	0,0178	0,957	33,3	34,8
0,025	1,73	0,0156	0,960	32,6	34,0
0,02	1,408	0,0133	0,963	32,5	33,7
0,015	1,08	0,01065	0,967	32,8	33,9
0,01	0,74	0,0073	0,972	33,7	34,7
0,005	0,41	0,0044	0,977	33,2	34,0
0,003	0,27	0,0028	0,982	31,6	32,2
0,002	0,20	0,0019	0,9855	36,1	36,6
0,001	0,119	0,00097	0,990	33,2	33,5

Mittelwert: $34,1 \pm 0,7$

RLC-Brücke der Firma Tesla unter den gleichen Bedingungen wie in den vorhergehenden Arbeiten^{16, 17}. Die Tabellen 1—3 zeigen die Ergebnisse.

Diskussion

Die konduktometrischen Daten wurden nach dem in einer früheren Arbeit¹⁸ bereits beschriebenen Modus ausgewertet. Die Arten der Teilchen, deren Vorhandensein in den Lösungen in Betracht zu ziehen war — gleich denen in der vorhergehenden pH-metrischen Studie¹⁵ —, wurden mit Hilfe des zitierten Vorganges¹⁸ festgestellt. Auch die Konzentrationen der einzelnen Stoffe und die Werte der Ionenstärke in den Lösungen von Weinsäure bzw. Natriumhydrogentartrat wurden aus den in der oben zitierten Studie enthaltenen Berechnungen übernommen; die Konzentrationen der Tartratanionen, Natriumkationen und Komplexionen $\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ sowie die Ionenstärke in den Natriumtartratlösungen wurden laufend unter Zuhilfenahme der bekannten¹⁵ Zerfallskonstante des Ions $\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ ermittelt¹⁸.

Zunächst wurde die Berechnung der Beweglichkeit des Hydrotartrations $l^0_{\text{H}_3\text{T}^-}$ aus der spezifischen Leitfähigkeit κ von Weinsäurelösungen durchgeführt; durch Multiplikation mit den Leitfähigkeitskoeffizienten f' wurde die Leitfähigkeit des Hydrotartrations bei von Null verschiedener Ionenstärke gefunden. Im weiteren Verlauf wurde unter Substitution von $l^0_{\text{H}_3\text{T}^-}$ die Beweglichkeit des Tartrations $l^0_{\text{H}_2\text{T}^{2-}}$ aus der spezifischen Leitfähigkeit der Natriumtartratlösungen berechnet. In diesen Lösungen ist auch das Ion NaH_2T^- zugegen, dessen Beweglichkeit bei den Berechnungen vorläufig der Beweglichkeit des Anions H_3T^- gleichgesetzt wurde (diese beiden voluminösen Anionen unterscheiden sich lediglich durch Substitution von H^+ gegen Na^+). Die weitere Berechnung bestätigte die Berechtigung dieser Approximation: aus der Leitfähigkeit der Natriumhydrogentartratlösung wurde nach Substitution der Beweglichkeit beider Tartrat-anionen die Beweglichkeit des erwähnten Komplexes $l^0_{\text{NaH}_2\text{T}^-}$ ermittelt.

Für die einzelnen Berechnungen standen folgende Gleichungen zur Verfügung (vgl. ¹⁵):

1. Lösung von H_4T :

$$l^0_{\text{H}_3\text{T}^-} = \kappa \cdot 10^3 f / a_{\text{H}^+} f' - l^0_{\text{H}^+}$$

$$I = ([\text{H}_3\text{T}^-] + [\text{H}^+]) / 2 = a_{\text{H}^+} / f$$

¹⁶ V. Frei und J. Podlahová, Chemiker-Ztg. **87**, 47 (1963).

¹⁷ V. Frei, J. Podlaha und J. Podlahova, Collect. Czechosl. Chem. Commun., im Druck.

¹⁸ V. Frei, Z. physik. Chem. [Leipzig] **223**, 289 (1963).

2. Lösung von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{T}^-$:

$$l^0_{\text{H}_2\text{T}^{2-}} = \gamma \cdot 10^3 / [\text{H}_2\text{T}^{2-}] f' - l^0_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] / [\text{H}_2\text{T}^{2-}] - l^0_{\text{NaH}_2\text{T}^-} [\text{NaH}_2\text{T}^-] / [\text{H}_2\text{T}^{2-}]$$

$$I = ([\text{Na}^+] + [\text{NaH}_2\text{T}^-] + 4 [\text{H}_2\text{T}^{2-}]) / 2 = c_{\text{H}_4\text{T}} + 2 [\text{H}_2\text{T}^{2-}]$$

3. Lösung von NaH_3T^- :

$$l^0_{\text{NaH}_2\text{T}^-} \kappa \cdot 10^3 / [\text{NaH}_2\text{T}^-] f' - l^0_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}^+} / [\text{NaH}_2\text{T}^-] f - l^0_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] / [\text{NaH}_2\text{T}^-] - l^0_{\text{H}_3\text{T}^-} [\text{H}_3\text{T}^-] / [\text{NaH}_2\text{T}^-] - l^0_{\text{H}_2\text{T}^{2-}} [\text{H}_2\text{T}^{2-}] / [\text{NaH}_2\text{T}^-]$$

$$I = ([\text{Na}^+] + [\text{NaH}_2\text{T}^-] + 4 [\text{H}_2\text{T}^{2-}] + [\text{H}_3\text{T}^-] + [\text{H}^+] = [\text{H}_4\text{T}] + [\text{H}_3\text{T}^-] + 2 [\text{H}_2\text{T}^{2-}])$$

$c_{\text{H}_4\text{T}}$ ist die analytische Konzentration der Tartartkomponenten. Die Beweglichkeiten des Wasserstoff- und Natriumions betragen bei 20°C 324,5 bzw. 45,5 (beim Kaliumion ist der Wert 67,5)¹⁴.

Tabelle 4. Spezif. Leitfähigkeit κ der Lösungen von Kaliumhydrogentartrat und Kaliumtartrat

$M_{\text{KH}_2\text{T}}$	$\kappa \cdot 10^3$	$M_{\text{K}_2\text{H}_2\text{T}}$	$\kappa \cdot 10^3$
0,03	2,54	0,1	16,30
0,025	2,145	0,08	12,85
0,02	1,75	0,06	9,94
0,015	1,355	0,05	8,56
0,01	0,944	0,04	7,09
0,005	0,513	0,03	5,52
0,003	0,336	0,025	4,70
0,002	0,242	0,02	3,85
0,001	0,1415	0,015	2,96
		0,01	2,03
		0,005	1,05
		0,003	0,645
		0,002	0,437
		0,001	0,2225

Die gewonnenen Werte der Beweglichkeiten von $l^0_{\text{H}_3\text{T}^-}$, $l^0_{\text{H}_2\text{T}^{2-}}$, $l^0_{\text{NaH}_2\text{T}^-}$ und der Leitfähigkeiten (bei $I \neq 0$) $l_{\text{H}_3\text{T}^-}$, $l_{\text{H}_2\text{T}^{2-}}$, $l_{\text{NaH}_2\text{T}^-}$ sind in den Tab. 1—3 enthalten. Die Konstanz der ermittelten Beweglichkeit der Ionen im breiten Bereich der Ionenstärken beweist die Richtigkeit der benützten Skala der Leitfähigkeitskoeffizienten.

Zum Vergleich ist in der Tab. 4 die spezif. Leitfähigkeit der Lösungen von Kaliumhydrogentartrat und Kaliumtartrat mit gleichen (molaren) Konzentrationen wie bei den Lösungen der Natriumsalze (Tab. 2, 3) angeführt. Wie man sich leicht überzeugen kann, weisen die Messungen auf eine stärkere Dissoziation des Komplexes KH_2T^- gegenüber den Komplex NaH_2T^- hin, wie auch schon aus den $p\alpha_{\text{H}}$ -Messungen hervorgeht¹⁵.