

Anomale D⁺- und OD⁻-Ionenbeweglichkeit in schwerem Wasser

Von A. GIERER

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforsch. 5a, 581—589 [1950]; eingegangen am 6. Oktober 1950)

Es wurden Messungen über die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von DCl, NaOD und NaCl in schwerem und Gemischen von leichtem und schwerem Wasser angestellt. In D₂O wurde durch Extrapolation die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, in Gemischen von H₂O und D₂O die Abweichung vom linearen Verlauf mit dem Molenbruch H₂O in D₂O bestimmt. Diese Meßergebnisse wurden mit den Erwartungen verglichen, die sich aus der Theorie der anomal hohen Beweglichkeit der H⁺- und OH⁻- bzw. D⁺- und OD⁻-Ionen ergeben. Hiernach liegt ein besonderer Wanderungsmechanismus von Protonen und Deuteronen über Wasserstoffbrücken vor, der durch die Anomalien der Wasserstruktur in charakteristischer Weise beeinflusst wird. Die Theorie, die für H⁺-Ionen die Experimente wiedergibt, bestätigt sich auch für D⁺-Ionen. Mit dem theoretischen Zusammenhang der Beweglichkeit von D⁺- und OD⁻-Ionen sind die Experimente verträglich. Die Abweichung der Extrabeweglichkeit von der Linearität in Mischungen von H₂O und D₂O läßt sich mit unabhängig ermittelten Größen in Zusammenhang bringen und auch in ihrer Temperaturabhängigkeit erklären.

H⁺- und OH⁻-Ionen besitzen im Wasser eine besonders große Beweglichkeit, die sich auf einen speziellen Protonenwanderungsmechanismus über Wasserstoffbrückensysteme zurückführen läßt¹. Die Theorie läßt sich auch für D⁺- und OD⁻-Ionen in schwerem Wasser nachprüfen. Die hierbei interessierende Größe, die sog. Extrabeweglichkeit, ist die gemessene Beweglichkeit, vermindert um eine Stokesche Beweglichkeit (z. B. von Na⁺- oder Cl⁻-Ionen), die der Stokesschen Beweglichkeit der D₃O⁺- bzw. OD⁻-Ionen etwa entspricht. Es wurden daher Messungen der Leitfähigkeit von NaCl, DCl und NaOD in schwerem und Gemischen von leichtem und schwerem Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur angestellt.

1. Meßverfahren

Es wurden Lösungen der betreffenden Elektrolyte von verschiedenen Konzentrationen hergestellt, um eine Extrapolation der Äquivalentleitfähigkeit auf unendliche Verdünnung zu ermöglichen. Hierzu wurde jeweils eine etwa 0,5-n. Ausgangslösung mit einer 5-cm³-Pipette in 25- oder 50-cm³-Meßkolben einige Male weiter verdünnt, so daß drei oder vier Lösungen zur Verfügung standen.

Die Ausgangslösungen wurden durch Einwaagen in 25- bzw. 50-cm³-Meßkolben erhalten, die mit D₂O aufgefüllt wurden. NaCl wurde trocken eingewogen. An Stelle von DCl wurde konstant siedende HCl, die nach dem üblichen Verfahren² hergestellt war, in ein kleines Kölbchen eingewogen und in D₂O gebracht; die Ionenkonzentration war danach genau bekannt. Hierdurch

wurde allerdings der D₂O-Gehalt des schweren Wassers etwas herabgemindert, was aber hier nicht sehr störte. Zur Herstellung der Ausgangslösung von NaOD wurde metallisches Natrium abgewogen und in D₂O aufgelöst; es wurde zu diesem Zweck einmal im Vakuum destilliert und im Destillationsapparat durch Argon-Überdruck flüssig in abgewogene kleine Glaskölbchen gedrückt. Die so hergestellten Lösungen wurden weiter verdünnt; bei dem unten beschriebenen Extrapolationsverfahren auf unendliche Verdünnung wurde auf diejenige D₂O-Konzentration linear extrapoliert, die zur Verdünnung verwendet wurde.

Die Leitfähigkeiten wurden durch Messung des Widerstandes einer Leitfähigkeitszelle in einer Brückenschaltung bestimmt. Das Leitfähigkeitsgefäß bestand aus Jenaer Geräteglas 20; die Platinelektroden waren platiniiert. Die Verschlüsse wurden mit Gummiringen am Gefäß gehalten, so daß der Inhalt auch bei höherer Temperatur luftdicht abgeschlossen war. Das Gefäß war so geformt, daß evtl. sich bildende Gasblasen von selbst in die Öffnungen aufstiegen.

Als Spannungsquelle wurde ein Röhrensummer für eine Frequenz von etwa 1000 Hz verwendet, der unter normaler Belastung eine Spannung von etwa 2,5 Volt gab. Der Widerstand wurde mit einer Meßbrücke von Hartmann und Braun auf 4 Dezimalen genau gemessen. Als Nullinstrument diente ein Philips-Röhrenvoltmeter, vor das ein Vorverstärker geschaltet war. Die eine Zuführung des Nullzweiges war geerdet. Die Anordnung zeigte im Meßbereich keine merkliche Frequenzabhängigkeit der Nulleinstellung. Das Leitfähigkeitsgefäß befand sich in einem Höppler-Thermostaten, dessen Konstanz 0,1°C betrug. Das verwendete Thermometer wurde in der Physik. Techn. Anstalt geeicht. Eine Fadenkorrektur wurde an-

¹ A. Gierer u. K. Wirtz, Ann. Physik (VI) 6, 257 [1949]; J. chem. Physics 17, 745 [1949].

² W. D. Bonner u. A. C. Titus, J. Amer. chem. Soc. 52, 633 [1930].



	NaCl				DCl				NaOD				
	λ [cm ² /Ohm Mol] *			λ_{∞} [cm ² /Ohm Mol]	λ [cm ² /Ohm Mol] *			λ_{∞} [cm ² /Ohm Mol]	λ [cm ² /Ohm Mol] *				λ_{∞} [cm ² /Ohm Mol]
T °C	1	2	3	(98,9% D ₂ O)	1	2	3	(98,9% D ₂ O)	1	2	3	4	(98,0% D ₂ O)
5	52,3	54,9	56,7	61,3	191,9	196,1	200,0	207,8	—	88,6	90,8	91,1	97,0
18	75,1	78,9	81,8	88,6	255,8	260,4	265,6	276,6	123,0	123,7	125,9	126,8	134,7
25	88,4	92,8	96,3	104,4	287,2	293,1	299,6	312,4	142,7	143,5	145,5	147,2	156,5
50	140,6	148,5	154,4	168,4	401,3	411,6	420,2	440,5	218,9	219,8	224,5	226,6	242,4
75	198,5	210,0	218,7	240,0	504,9	518,0	530,8	559,5	299,2	301,0	308,4	311,3	335,5
90	234,0	248,0	258,9	285,0	558,9	575,5	591,5	626,4	346,4	349,3	358,6	361,5	391,5
95	246,2	261,2	272,7	301,6	576,2	594,3	609,8	648,0	363,1	365,5	374,6	377,9	407,0

* Zusammensetzung s. Tab. 1 a.

Tab. 1. Äquivalentleitfähigkeiten λ [cm²/Ohm Mol] von NaCl, DCl und NaOD in D₂O nach Gl. (1); Extrapolation auf unendliche Verdünnung nach Gl. (4).

gebracht. Für die Messung bei 5° wurde ein getrenntes Gefäß als Temperaturbad verwendet.

Die Zellkonstante f wurde mit Hilfe einer Standardlösung von NaCl zu 6,342 cm⁻¹ bestimmt. Die Leitfähigkeit κ einer Lösung ist durch f/R gegeben (R Zellwiderstand); hiervon ist die Eigenleitfähigkeit κ_e des Lösungsmittels in Abzug zu bringen. Sie wird als additiv angenommen. Als Lösungsmittel wurde Wasser mit verschiedenem D₂O-Gehalt verwendet³, das einmal aus einer Kaliumpermanganatlösung abdestilliert wurde und eine Eigenleitfähigkeit von etwa 10⁻⁵ cm²/Ohm hatte. Um Verluste zu vermeiden, wurde auf weitere Destillationen verzichtet.

Die Temperaturabhängigkeit der Eigenleitfähigkeit wurde für eine Probe D₂O gemessen. Sie wurde in den übrigen Fällen nur bei einer Temperatur bestimmt und auf die anderen Temperaturen umgerechnet. Man erhält für die Äquivalentleitfähigkeit

$$\lambda = \frac{1}{c} \left(\frac{f}{R} - \kappa_e \right). \quad (1)$$

Nach Debye und Hückel⁴ gilt für die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (a + b \lambda_{\infty}) \sqrt{c} + ac \quad (2)$$

mit

$$a = \frac{0,082}{\eta \sqrt{\epsilon T}}; \quad b = \frac{0,818 \cdot 10^6}{\sqrt{\epsilon T^3}} \quad (3)$$

(λ_{∞} = Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung; ϵ = Dielektrizitätskonstante; η = Viskosität; a ist eine empirische Größe). a und b sind aus bekannten Daten berechenbar (Angaben von η_{D_2O} vgl. 5). Nun wird

$$\lambda' = \lambda + (a + b \lambda_{\infty}) \sqrt{c} = \lambda_{\infty} + ac \quad (4)$$

gebildet und durch die Meßpunkte bei mehreren Konzentrationen auf unendliche Verdünnung extrapoliert.

³ Für die Konzentrationsbestimmungen mittels Dichtemessungen danke ich Hrn. Dipl.-Phys. R. Schrader.

Die größte Fehlerquelle bei den Messungen lag in den Konzentrationsbestimmungen der Lösungen. Bei jeder Verdünnung können Fehler von $\pm 0,2\%$ vorkommen. Die Genauigkeit der Einwaage war ebenfalls von dieser Größenordnung. Die Genauigkeit der Werte von λ wird auf etwa $1/2\%$ geschätzt.

2. Leitfähigkeit in D₂O

Es wurde die Leitfähigkeit in etwa 99-proz. D₂O in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration gemessen und nach dem oben beschriebenen Verfahren auf unendliche Verdünnung extrapoliert. Die Zellwiderstände wurden jeweils zweimal, vor und nach den Messungen bei den höheren Temperaturen, gemessen; zur Berechnung der Leitfähigkeiten wurden die Mittelwerte verwendet. NaOD greift das Glas der Zelle bei höheren Temperaturen etwas an. Mit Hilfe der Werte bei steigender und sinkender Temperatur und den Zeitabständen zwischen den Messungen läßt sich die kleine Korrektur von einigen Promille leicht anbringen.

Zur Verdünnung der Ausgangslösungen wurde bei NaCl und DCl 98,9-proz., bei NaOD 98,0-proz. D₂O verwendet, so daß für diese Konzentrationen die angegebenen Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung gelten.

Tab. 1 enthält die Äquivalentleitfähigkeiten λ . Bei NaCl ist zu erwarten, daß sich die Leitfähigkeiten in H₂O und D₂O etwa umgekehrt verhalten wie die Zähigkeiten. In Tab. 2 sind die beiden Verhältnisse ($\lambda_{H_2O}/\lambda_{D_2O}$)_{NaCl} und η_{D_2O}/η_{H_2O} verglichen. Man findet annähernde Übereinstimmung und den gleichen Ver-

⁴ Vgl. z. B. A. Eucken, Lehrbuch der chem. Physik II, 2, S. 1091.

⁵ R. C. Harding u. R. L. Cottington, J. Res. nat. Bur. Standards 42, 573 [1949].

	<i>c</i> Konzentration des Elektrolyten in Normalitäten	<i>C</i> D ₂ O-Konzentration des Lösungsmittels in Mol-% D ₂ O in H ₂ O
NaCl 1	0,1000	98,5
2	0,04006	98,8
3	0,01606	98,9
DCl 1	0,0959	97,0
2	0,03842	98,1
3	0,01529	98,6
NaOD 1	0,0623	97,9
2	0,04531	98,0
3	0,02492	97,9
4	0,01803	98,0

Tab. 1a. Zusammensetzungen der untersuchten Lösungen in Tab. 1.

<i>T</i> °C	5	18	25	50	75	90	95
$\left(\frac{\lambda_{\infty} \text{H}_2\text{O}}{\lambda_{\infty} \text{D}_2\text{O}}\right) \text{NaCl}$	1,28	1,23	1,21	1,175	1,15	1,15	1,145
$\frac{\eta \text{D}_2\text{O}}{\eta \text{H}_2\text{O}}$	1,31	1,25	1,23	1,185	1,165	1,16	1,16

Tab. 2. Äquivalentleitfähigkeiten von NaCl und Zähigkeiten in H₂O und D₂O.

lauf mit der Temperatur ($\eta_{\text{D}_2\text{O}}/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ nach ⁵). Bei DCl und NaOD liegen besondere Verhältnisse vor; die Folgerungen aus diesen Leitfähigkeitswerten werden in Abschn. 5 gezogen.

3. Leitfähigkeiten in Mischungen von H₂O und D₂O

Die Messungen bei mittleren D₂O-Konzentrationen wurden mit etwa 0,05-n. Lösungen ausgeführt, die durch Verdünnen der Ausgangslösungen mit Wasser verschiedener D₂O-Konzentrationen hergestellt wurden.

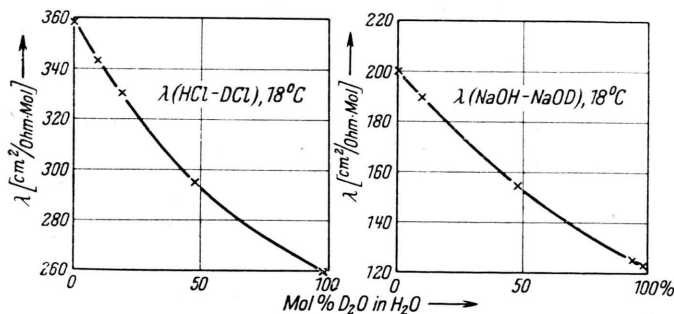


Abb. 1. Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der D₂O-Konzentration. a) bei $c_{\text{HCl-DCl}} = 0,0480\text{-n}$; b) bei $c_{\text{NaOH-NaOD}} = 0,0623\text{-n}$.

	NaCl		HCl-DCl			NaOH-NaOD		
<i>T</i> °C	λ [cm ² /Ohm Mol]*							
	1	2	1	2	3	1	2	2
5	60,9	67,2	226,2	256,6	268,5	113,9	114,0	142,7
18	86,1	93,7	294,5	329,9	343,0	154,4	154,9	189,8
25	100,7	108,9	330,5	369,2	383,0	177,5	177,6	215,5
50	158,3	169,2	455,8	501,6	520,0	264,5	265,3	314,3
75	222,1	235,8	569,8	622,4	642,0	355,2	356,0	412,0
90	261,5	276,7	632,0	687,1	707,0	408,0	409,0	474,0
95	275,3	291,1	651,4	707,5	727,0	426,0	427,0	494,0

* Zusammensetzung s. Tab. 3 a.

Tab. 3. Äquivalentleitfähigkeiten λ [cm²/Ohm Mol] in Mischungen von leichtem und schwerem Wasser.

	<i>c</i> Konzentration der Elektrolyten in Normalitäten	<i>C</i> D ₂ O-Konzentration des Lösungsmittels in Mol-% D ₂ O in H ₂ O
NaCl		
1	0,05000	47,8
2	0,05000	9,7
HCl-DCl		
1	0,0480	47,6
2	0,0480	18,8
3	0,0480	9,3
NaOH-NaOD		
1	0,0623	48,0
2	0,0559	47,7
3	0,0559	9,8

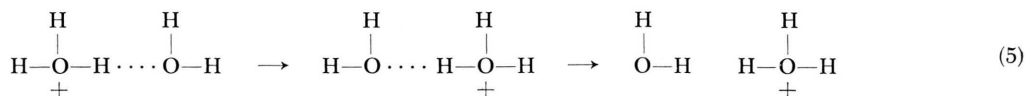
Tab. 3a. Zusammensetzungen der untersuchten Lösungen in Tab. 3.

Tab. 3 enthält die Äquivalentleitfähigkeiten in Mischungen. Eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung ist für das folgende nicht nötig, da es nur auf die Abweichung der Leitfähigkeit vom linearen Verlauf mit dem Molenbruch des D₂O in H₂O ankommt; diese Abweichung beruht zum größten Teil auf der Extrabeweglichkeit, während sowohl die normale Beweglichkeit als auch die die Konzentrationsabhängigkeit beeinflussenden Glieder [Gl. (3)] annähernd linear vom Molenbruch abhängen. In Abb. 1 sind die Leitfähigkeiten von HCl-DCl und NaOH-NaOD in Abhängigkeit von der D₂O-Konzentration aufgetragen.

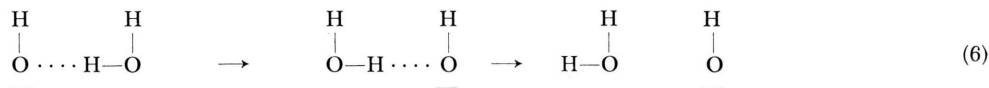
4. Anomale Ionenbeweglichkeit in gewöhnlichem Wasser¹

H⁺- und OH⁻-Ionen besitzen, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, im Wasser eine anomal

hohe Beweglichkeit. Man führt diese auf einen besonderen Wanderungsmechanismus zurück, der zur gewöhnlichen Stokesschen Beweglichkeit hinzukommt



für das positive Ion und



für das negative Ion möglich.

Solche Übergänge können nur über Wasserstoffbrückensysteme $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ erfolgen. Für eine quantitative Theorie sind also Daten über die H-Brücken erforderlich, die die Assoziation des Wassers bewirken. Die Daten folgen aus der Wassertheorie von Eucken. Nach dieser liegen im Wasser lineare und cyclische H-Brückensysteme vor. Alle Erfahrungen und plausible Modellvorstellungen zwingen zu dem Schluß⁶, daß sich die H-Brücken in linearen Systemen wesentlich anders verhalten als die in cyclischen. Nach eingehenderen Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Extrabeweglichkeit ließ sich bestätigen und auch modellmäßig begründen, daß sich die cyclischen eisartigen Assoziate nicht an dem Mechanismus beteiligen. Die Extrabeweglichkeit ist vielmehr der Konzentration γ der H-Brücken in linearen Systemen proportional, die sich aus Euckens⁷ Parametern ableiten läßt⁸.

Von dem Struktureinfluß abgesehen, darf angenommen werden, daß es sich bei dem für die Extrabeweglichkeit geschwindigkeitsbestimmenden Elementarprozeß um einen aktivierten Prozeß handelt, dessen Häufigkeit j folgende Temperaturabhängigkeit besitzt:

$$j \sim e^{-qR/T} \quad (q \text{ Aktivierungsenergie}). \quad (7)$$

Geschwindigkeitsbestimmend kann sowohl der Übergang des Protons über die Wasserstoffbrücke als auch die Bildung der Brücke sein. Eine eingehendere Betrachtung zeigt, daß sich in beiden Fällen eine Beziehung der gleichen Form für die Platzwechselfrequenz pro Ion und sec ergibt:

$$j = j_0 \gamma e^{-q/R T}. \quad (8)$$

Hieraus ergibt sich eine Extrabeweglichkeit

$$u = \frac{1}{6} j_0 l^2 \frac{e}{k T} \gamma e^{-q/R T} = u_0 \gamma e^{-q/R T}. \quad (9)$$

und damit zusammenhängt, daß es sich um die Eigenionen des Lösungsmittels handelt. Danach sind Übergänge der Art

Eine Nachprüfung dieses Ansatzes liegt in dem Zusammenhang zwischen H^+ - und OH^- -Ionenbeweglichkeit. Falls Euckens Parameter zu einer Berechnung verwendbar sind, soll γ für positive und negative Ionen gleich sein. Offenbar ist nach Gl. (9)

$$\frac{u^+}{u^-} = \frac{u_0^+}{u_0^-} e^{-\frac{q^+ - q^-}{R T}}. \quad (10)$$

Zur Ermittlung der Extrabeweglichkeit muß von der gemessenen Beweglichkeit eine der Stokesschen Beweglichkeit entsprechende Größe für ein gewöhnliches Ion abgezogen werden. Im Falle des leichten Wassers ist letztere relativ klein, so daß die Wahl des Bezugsions keinen großen Einfluß hat. Wir setzen

$$u^+ = \lambda_{\text{H}^+} - \lambda_{\text{Na}^+} = \lambda_{\text{HCl}} - \lambda_{\text{NaCl}}, \quad (11a)$$

$$u^- = \lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{Cl}^-} = \lambda_{\text{NaOH}} - \lambda_{\text{NaCl}}. \quad (11b)$$

Aus den experimentellen Daten ergibt sich, daß Gl. (10) tatsächlich den Verlauf von u^+/u^- darstellt, und zwar mit $u_0^+ = u_0^-$ und $q^- - q^+ = 590 \text{ cal/Mol}$. ($q^+ = 2,4 \text{ Kcal/Mol}$, $q^- = 3,0 \text{ Kcal/Mol}$.)

Ist etwa der Übergang des Protons über die Wasserstoffbrücke der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß, so hängt j_0 und damit u_0 mit der Frequenz des Protons in der H-Brücke zusammen. Daß diese bei beiden Ionenarten etwa gleich ist, entspricht den Erwartungen; die Annahme, daß die Bildung der H-Brücken die Geschwindigkeit bestimmt, führt ebenfalls auf $u_0^+ = u_0^-$.

Für die Verschiedenheit von q^+ und q^- gibt es eine ganze Reihe von Gründen. So geht beim posi-

⁶ K. Wirtz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 42 [1950].

⁷ A. Eucken, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 255 [1948].

⁸ A. Gierer u. K. Wirtz, Z. Naturforschg. 5a, 577 [1950].

tiven Ion das Proton zwischen neutralen H₂O-Molekülen, beim negativen Ion dagegen zwischen negativ geladenen OH⁻-Ionen über [vgl. Gl. (5) und (6)]. Im letzteren Fall erhöhen die Coulombenergien die Aktivierungsenergie.

Diese Theorie der Extrabeweglichkeit stellt die eigenartige Temperaturabhängigkeit (zwischen 0° und 300° C) von u richtig dar; auch die anomale Druckabhängigkeit und andere Zusammenhänge werden in ihren wesentlichen Zügen wiedergegeben. Es wird nun im folgenden untersucht, welche neuen Gesichtspunkte für diese Anschauungen sich aus den Messungen der Ionenbeweglichkeiten in schwerem Wasser gewinnen lassen.

5. Extrabeweglichkeit in schwerem Wasser

a) Theoretische Vorbemerkungen

Wie in gewöhnlichem, so ist auch in schwerem Wasser eine Extrabeweglichkeit zu erwarten. Bereits Baker und La Mer⁹ bestätigten dies durch die Messung der Leitfähigkeit bei nur einer Temperatur (25° C). Es soll für die anomale Platzwechselhäufigkeit pro Ion und sec eine Gleichung der Art von Gl. (8) gelten, also für die Extrabeweglichkeit Gl. (9). Die Frage lautet, ob Gl. (9) den Temperaturverlauf richtig beschreibt und wie sich die eingehenden Konstanten dabei von denen in H₂O unterscheiden.

Hierfür lassen sich vom Standpunkt der Theorie einige Voraussagen machen. Die Konstante j_0 ist die Frequenzkonstante des geschwindigkeitsbestimmenden aktivierten Elementarprozesses, bei dem es sich sowohl um die Dissoziation und Assoziation der H-Brücken, als auch um den Übergang des Protons bzw. Deuterons über die Wasserstoffbrücke handeln kann. Bei gleichem Potentialverlauf in H₂O und D₂O, der hierfür angenähert angenommen wird, sollte j_0 im ersten Fall etwa der Wurzel aus dem Trägheitsmoment von H₂O bzw. D₂O, im zweiten Fall der Wurzel aus den Massen von H⁺ und D⁺ proportional sein; es soll also in beiden Fällen gelten:

$$\frac{j_{0\text{H}_2\text{O}}}{j_{0\text{D}_2\text{O}}} = \frac{u_{0\text{H}_2\text{O}}}{u_{0\text{D}_2\text{O}}} = \sqrt{2}. \quad (12)$$

Der Struktureinfluß des D₂O durch die Wasserstoffbrückenkonzentration in linearen Systemen von D₂O-

$T^\circ\text{C}$	u^+	V	$\frac{u_{\text{H}_2\text{O}}^+}{u_{\text{D}_2\text{O}}^+} \frac{1}{\sqrt{2}}$	u_a^-	u_b^-	u_c^-
5	146,5	1,05	1,06	35,7	47,9	41,8
18	187,8	1,02	1,02	45,9	63,6	54,7
25	208,0	1,02	1,013	52,1	72,9	62,4
50	272,1	1,00	0,993	74,6	108,2	91,3
75	319,5	0,99	0,993	95,5	143,5	119,5
90	341,4	0,99	0,997	106,5	163,5	135,1
95	346,4	0,99	0,996	108,0	168,0	138,0

Tab. 4. Extrabeweglichkeit in schwerem Wasser.

Extrabeweglichkeit u^+ des D⁺-Ions nach Gl. (11a). V Verhältnis der Konzentrationen γ der Wasserstoffbrücken in linearen Systemen von H₂O zu D₂O mit Euckens Parametern^{1, 10}. $\frac{u_{\text{H}_2\text{O}}^+}{u_{\text{D}_2\text{O}}^+} \frac{1}{\sqrt{2}}$ = Verhältnis der Extrabeweglichkeit

des D⁺-Ions in leichtem zu der in schwerem Wasser, dividiert durch $\sqrt{2}$; Extrabeweglichkeit u_a^- , u_b^- , u_c^- des OD⁻-Ions, nach Gl. (16a—c). u^+ und u_c^- sind in Abb. 2 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Molekülen läßt sich auf Grund der Berechnungen von Eucken¹⁰ über das schwere Wasser bestimmen. Tab. 4 enthält die nach Euckens Parametern berechneten Werte des Verhältnisses V dieser Konzentrationen γ von H₂O zu D₂O. Man erkennt, daß V nur bei niedrigen Temperaturen merklich von 1 abweicht, und zwar ist γ bei 5° in H₂O um 5% höher als in D₂O. Dies rührt daher, daß in schwerem Wasser etwas mehr eisartige Struktur vorhanden ist als im gewöhnlichen. So liegt auch das Dichtemaximum in D₂O um 8,5° höher als in H₂O. Eine Bestätigung des Einflusses dieser Abweichung auf die Extrabeweglichkeit wäre also ein neues Argument dafür, daß sich der Eisstrukturanteil nicht am Extraleitfähigkeitsmechanismus beteiligt.

Über die Aktivierungsenergie q läßt sich weniger vorhersagen; man wird annehmen, daß sie in H₂O und D₂O gleich oder nur wenig verschieden ist.

b) Extrabeweglichkeit des D⁺-Ions

Zum Vergleich von Theorie und Experiment wird das Verhältnis der Extrabeweglichkeiten in leichtem und schwerem Wasser gebildet; nach Gl. (9) soll gelten:

$$\frac{u_{\text{H}_2\text{O}}}{u_{\text{D}_2\text{O}}} = \frac{u_{0\text{H}_2\text{O}}}{u_{0\text{D}_2\text{O}}} \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{D}_2\text{O}}} e^{-\frac{q_{\text{H}_2\text{O}} - q_{\text{D}_2\text{O}}}{RT}} = \sqrt{2} V e^{-\frac{q_{\text{H}_2\text{O}} - q_{\text{D}_2\text{O}}}{RT}}. \quad (13)$$

⁹ N. Baker u. V. K. La Mer, J. chem. Physics 3, 406 [1935].

¹⁰ A. Eucken, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1949, 1.

Zur Bestimmung der Extrabeweglichkeit u^+ des D^+ -Ions wird, wie bei H_2O , die als normal angenommene Beweglichkeit des Na^+ -Ions abgezogen:

$$u^+ = \lambda_{DCl} - \lambda_{NaCl} \quad (13a)$$

u^+ in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Tab. 4 enthalten und in Abb. 2 dargestellt.

Nun wird das Verhältnis der Extrabeweglichkeiten in leichtem und schwerem Wasser gebildet; man stellt

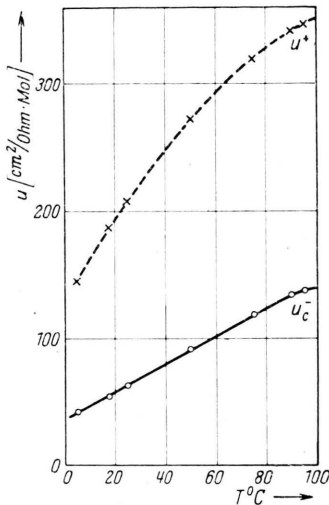


Abb. 2. Extrabeweglichkeit in schwerem Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. Tab. 4).

fest, daß dies im Temperaturbereich $> 20^\circ C$, in dem V praktisch den Wert 1 hat, gleich $1/\sqrt{2}$ ist. Hieraus folgt nach Gl. (13), daß die Aktivierungsenergien q in H_2O und D_2O gleich sind. Es soll also gelten:

$$\frac{u_{H_2O}^+}{u_{D_2O}^+} \frac{1}{\sqrt{2}} = V. \quad (14)$$

Damit ist die Möglichkeit gegeben, den Struktureinfluß V aus der Extrabeweglichkeit zu erhalten und mit dem nach Eucken berechneten zu vergleichen (s. Tab. 4). Man findet vorzügliche Übereinstimmung. Auch wenn man die Ungenauigkeiten der Parameter γ und der Wahl des Normalions in Gl. (11) bedenkt, darf man es als wahrscheinlich ansehen, daß der Effekt ($V > 1$

und $\frac{u_{H_2O}^+}{u_{D_2O}^+} \frac{1}{\sqrt{2}} > 1$ bei niedrigen Temperaturen)

reell ist. Hätte die eisartige Struktur im Gegensatz zu der Annahme der Theorie am Übergangsmechanismus Anteil, so würde dies zu einem Effekt in der entgegengesetzten Richtung führen.

Das Ergebnis der Messungen ist also:

1. Gl. (9) der Theorie der Extrabeweglichkeit gilt auch für das D^+ -Ion.

2. Der Strukturunterschied von H_2O und D_2O , wie er auf Grund der Annahme von der Nichtbeteiligung der Eisstruktur in die Theorie eingeht, entspricht den Euckenschen Berechnungen.

3. Die Frequenzkonstanten j_0 unterscheiden sich, wie erwartet, in H_2O und D_2O um den Faktor $1/\sqrt{2}$.

4. Die Aktivierungsenergien q des geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses für Proton und Deuteron sind gleich.

c) Extrabeweglichkeit des OD^- -Ions

Beim Vergleich der experimentellen Werte beim OD^- -Ion mit der Theorie tritt eine wesentliche Schwierigkeit auf. Während beim D^+ -Ion die Extrabeweglichkeit noch $\approx 80\%$ der gesamten Beweglichkeit ausmacht und somit die Wahl des Normalions, das etwa die Stokessche Beweglichkeit des D_3O^+ -Ions besitzt, keine große Rolle spielt, ist beim OD^- -Ion die Extrabeweglichkeit viel kleiner und die normale Beweglichkeit etwa von der gleichen Größe. Die hierdurch entstehende Schwierigkeit bewirkt, daß so weitgehende Aussagen wie beim D^+ -Ion nicht möglich sein werden. Immerhin darf eine Bestätigung des Temperaturverlaufs nach Gl. (9) in gewissen Grenzen erwartet werden.

Zur Prüfung der Theorie bildet man zweckmäßig das Verhältnis der Extrabeweglichkeiten von D^+ zu OD^- , analog wie bei leichtem Wasser.

$$\frac{u^+}{u} = \frac{u_0^+}{u_0} e^{-\frac{q^+ - q^-}{RT}}; \quad (15)$$

$$\log \frac{u^+}{u} = \log \frac{u_0^+}{u_0} - 0,434 \frac{q^+ - q^-}{RT}.$$

Für leichtes Wasser ergab sich, daß die Gl. (10) bzw. (15) die Temperaturabhängigkeit darstellen und $u_{0H^+} = u_{0OD^-}$, $q_{H^+} - q_{OH^-} = 590 \text{ cal/Mol}$ ist.

Da die Wahl verschiedener Normalionen, deren Beweglichkeiten dem Stokesschen Anteil des OD^- -Ions entsprechen, sich auf die Ergebnisse auswirkt, werden nebeneinander die Größen

$$u_a^- = \lambda_{NaOD} - \lambda_{NaCl} \quad (16a)$$

und

$$u_b^- = \lambda_{NaOD} - 0,8 \lambda_{NaCl} \quad (16b)$$

verwendet; im ersten Fall wird also das Cl^- -Ion als dem OD^- -Ion ähnlich angesehen, während der Fak-

tor 0,8 in der Gl. (16b) etwa der Wahl des Na⁺-Ions als Normalion entspricht.

Tab. 4 enthält diese Größen für u^- ; in Abb. 3 sind die Werte von $\log \frac{u^+}{u^-}$ gegen $1/T$ aufgetragen. Der nach Gl. (15) zu erwartende lineare Verlauf ist annähernd erfüllt, die Formel für die Extrabeweglich-

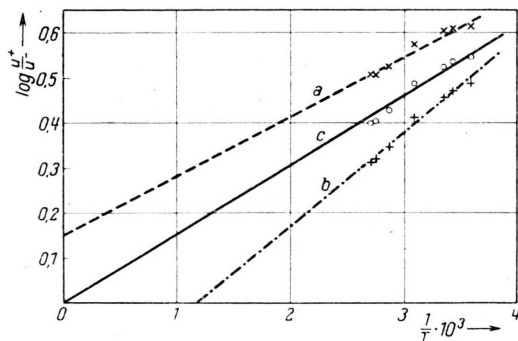


Abb. 3. $\log u^+/u^-$ in Abhängigkeit von $1/T$ (vgl. Tab. 4).
 ----- berechnet mit u_a^- ; ——— berechnet mit u_c^- ;
 - · - · - berechnet mit u_b^- .

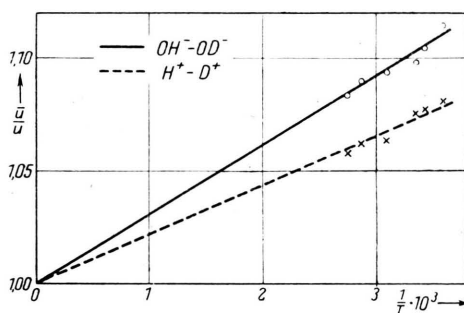


Abb. 4. Abweichung der Extrabeweglichkeit vom linearen Verlauf mit dem Molenbruch D₂O in H₂O in 50% D₂O, u/u gegen $1/T$ aufgetragen.

——— OH⁻—OD⁻; ---- H⁺—D⁺

keit stellt also den Temperaturverlauf dar. Die nahe-
 liegende, für gewöhnliches Wasser geltende Gleichung $u_0^+ = u_0^-$ gilt dann, wenn die die Meßpunkte interpolierende Gerade durch den Nullpunkt geht. Dies ist offenbar für eine Kurve erfüllt, die zwischen der nach Gl. (16a) und (16b) berechneten liegt. Dies entspricht also der Annahme, daß sich die Stokessche Beweglichkeit des OD⁻-Ions verhält wie ein geeigneter Zwischenwert aus der Na⁺- und Cl⁻-Ionenbeweglichkeit. In der Tat erhält man eine solche Kurve (Abb. 4) mit den Werten

$$u_c^- = \lambda_{\text{NaOD}} - 0,9 \lambda_{\text{NaCl}}. \quad (16c)$$

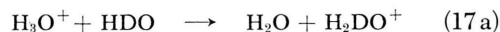
Die aus ihrer Neigung erhaltene Differenz der Aktivierungsenergien ist $q_{D^+} - q_{OD^-} = 690$ cal/Mol. Sie ist also um 100 cal/Mol größer als im gewöhnlichen Wasser, und daher ist auch $q_{OD^-} > q_{OH^-}$, und zwar um 100 cal/Mol (3100 cal/Mol statt 3000 cal/Mol).

Es folgt daher für die OD⁻-Ionen, daß die Extrabeweglichkeit durch Gl. (9) im Temperaturverlauf dargestellt wird und daß die Annahme $u_{0D^+} = u_{0OD^-}$, die im leichten Wasser bestätigt ist, mit den Ergebnissen in Einklang steht, obwohl sie dadurch nicht bewiesen wird. Ferner ergibt sich, daß die Aktivierungsenergie im Gegensatz zu den Verhältnissen beim D⁺-Ion um 100 cal/Mol größer ist als in leichtem Wasser, worauf der ziemlich kleine Wert der Extrabeweglichkeit von OD⁻ zurückzuführen ist.

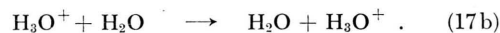
Falls der Übergang des Protons bzw. Deuterons über die Wasserstoffbrücke der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist, kann der Unterschied der Aktivierungen von H⁺- und OH⁻-Ionen u. a. dadurch bedingt sein, daß beim OH⁻-Ion die Reste, zwischen denen das Proton übergeht, geladen sind, während es beim H₃O⁺-Ion neutrale H₂O-Moleküle sind. Daß $q_{D^+} = q_{H^+}$, aber $q_{OD^-} > q_{OH^-}$ ist, besagt also, daß nur derartige Zusatzeffekte in leichtem und schwerem Wasser verschieden sind, und zwar um den relativ geringen Betrag von 100 cal/Mol.

6. Extrabeweglichkeit in Gemischen von leichtem und schwerem Wasser

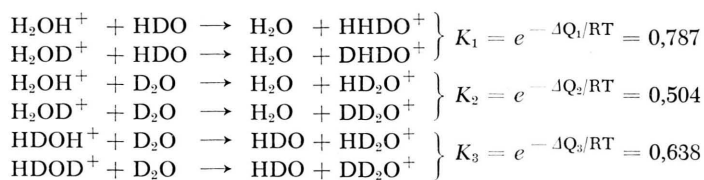
Für die Leitfähigkeit in Gemischen von leichtem und schwerem Wasser wird man zunächst einen annähernd linearen Verlauf mit dem Molenbruch D₂O in H₂O erwarten. In der Tat ist dies für normale Ionen (NaCl) auf 1% erfüllt, während Ionen mit Extrabeweglichkeit erhebliche Abweichungen vom linearen Verlauf zeigen (Abb. 1). Dies wurde erstmals von Baker und La Mer⁹ gefunden und dadurch gedeutet, daß unsymmetrische Übergänge, wie z. B.



relativ seltener sind als symmetrische Übergänge, wie



Auf Grund dieser Annahme und der Theorie (Abschn. 4) sei zunächst die Temperaturabhängigkeit des Effektes berechnet. Unsymmetrische Übergänge, wie nach Gl. (17a), lassen im Vergleich zu symmetrischen in reinem H₂O und D₂O gewisse Reaktionswärmen ΔQ_i sowie Erhöhungen der Aktivierungsenergien



Tab. 5. Unsymmetrische Protonen- und Deuteronenübergänge und ihre zugehörigen Gleichgewichtskonstanten K_i .

Δq_i über die für reines H_2O bzw. D_2O gültigen q -Werte erwarten. Hierdurch werden die entsprechenden Konzentrationen um den Faktor $\exp(-\Delta Q_i/RT)$, die Übergangshäufigkeiten um $\exp(-\Delta q_i/RT)$, verschoben. Wären alle ΔQ_i und $\Delta q_i = 0$, so wäre die Extrabeweglichkeit u gleich dem linear zwischen dem Molenbruch 0 und 1 (D_2O in H_2O) interpolierten Wert \bar{u} . In erster Näherung kann man nun bis zu den in $\Delta Q_i/RT$ und $\Delta q_i/RT$ linearen Gliedern entwickeln und erhält

$$\begin{aligned}
 \frac{\bar{u}}{u} &= f\left(\frac{\Delta Q_i}{RT}; \frac{\Delta q_i}{RT}\right) = 1 + \frac{\sum (G_i \Delta Q_i + g_i \Delta q_i)}{RT} \\
 &= 1 + \frac{q'}{RT},
 \end{aligned} \quad (18)$$

wobei g_i und G_i die bei der Entwicklung auftretenden Faktoren sind. Man erwartet also eine charakteristische Abnahme der Abweichung vom linearen Verlauf mit steigender Temperatur.

Es wurde daher für die mittlere D_2O -Konzentration ($\sim 48\%$) \bar{u} aus den Meßwerten bei 0 und 99% interpoliert und durch den Wert von u bei $\sim 48\%$ (nach Gl. 11 a und 16 c) dividiert; diese Werte \bar{u}/u sind in Abb. 4 gegen $1/T$ aufgetragen. Man erkennt, daß sie sich tatsächlich durch Geraden, die durch den Punkt $\bar{u}/u = 1$ bei $1/T = 0$ gehen, interpolieren lassen, also die nach Gl. (18) geforderte Abnahme mit steigender Temperatur zeigen. $q^{+'}$ ergibt sich zu 86 cal/Mol, $q^{-'}$ zu 122 cal/Mol. Die Entwicklung in Gl. (18) wird also eine erlaubte, wenn auch keine sehr gute Näherung darstellen.

Die Abweichung von der Geradlinigkeit etwa auf ein nichtlineares Verhalten der Eisstruktur in den Mischungen zurückzuführen, ist mit diesem Temperaturverlauf nicht verträglich und scheidet auch aus anderen Gründen aus (z. B. Volumeneffekt und Zähigkeit der Mischungen).

Es bleibt die Frage, ob es möglich ist, den Wert von \bar{u}/u aus unabhängigen Daten zu berechnen. Hierzu kann man Anhaltspunkte aus den Arbeiten von

Schwarzenbach¹¹ und Reitz¹² gewinnen. In ersteren wird aus Untersuchungen über Aciditäten und Basizitäten schwacher Säuren und Basen in Mischungen von H_2O und D_2O auf die Gleichgewichtskonstanten von Reaktionen wie Gl. (17) geschlossen. Nach Schwarzenbach kommen den Übergängen die in Tab. 5 angegebenen Gleichgewichtskonstanten K zu, die wir zur Veranschaulichung gleich $e^{-\Delta Q_i/RT}$ setzen. Damit sind die Konzentrationen c_i der Ionenarten (H_3O^+ , H_2DO^+ usw.) und n_i der Wassermoleküle (H_2O , HDO , D_2O) bekannt.

Das Ergebnis aus der Theorie der Extrabeweglichkeit (vgl. Abschn. 5 b), daß die Übergänge $\text{D}_3\text{O}^+ + \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O} + \text{D}_3\text{O}^+$ und $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$ die gleiche Aktivierungsenergie q aufweisen, legt den Schluß nahe, daß alle symmetrischen Übergänge, also z. B. auch $\text{H}_2\text{DO}^+ + \text{HDO} \rightarrow \text{HDO} + \text{H}_2\text{DO}^+$, diese Aktivierungsenergie besitzen.

Die Reaktionswärmen ΔQ_i (Tab. 5) bei unsymmetrischen Übergängen lassen noch keinen direkten Schluß auf die Erhöhungen Δq_i der Aktivierungsenergien über den Betrag q bei symmetrischen Übergängen zu. Es ist jedoch naheliegend anzunehmen, daß diese für den Übergang in den tieferen Zustand $\beta \rightarrow \alpha$ ungefähr verschwindet und nur für den Übergang $\alpha \rightarrow \beta$ $\Delta q_i = \Delta Q_i$ ist. Diejenigen Übergänge, bei denen eine Reaktionswärme ΔQ_i aufgebracht wird, sollten also auch eine um ΔQ_i größere Aktivierung benötigen. Dies entspricht beim Protonenübergang als geschwindigkeitsbestimmendem Prozeß der Annahme, daß die Zusatzkräfte, die ΔQ_i verursachen, eine kürzere Reichweite als die halbe Wasserstoffbrückenlänge besitzen. In Abb. 5 wurde versucht, diese Verhältnisse am Verlauf des Potentials in der Wasserstoffbrücke anschaulich darzustellen.

Die Gegenreaktionen zu den Übergängen in Tab. 5 besitzen um ΔQ_i größere Aktivierungsenergien und werden daher um den Faktor K_i seltener als die symmetrischen

¹¹ C. Schwarzenbach, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 46 [1938].

¹² O. Reitz, Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 363 [1936].

Übergänge sein. Außerdem verschieben, wie gesagt, die ΔQ_i die Konzentrationen der Ionenarten. Nach Schwarzenbach sind diese Konzentrationen

$$\begin{aligned} n_1(\text{H}_3\text{O}^+) &= 0,200; \quad n_2(\text{H}_2\text{DO}^+) = 0,426; \\ n_3(\text{HD}_2\text{O}^+) &= 0,302; \quad n_4(\text{D}_3\text{O}^+) = 0,072. \end{aligned}$$

Es sind daher mehr Protonen als Deuteronen an den Übergängen beteiligt. Dieser Effekt wirkt einer Verlangsamung infolge der größeren Aktivierungsenergien entgegen.

Im Falle des H_2DO^+ -Ions z. B. kommt dem Übergang des Deuterons unter Zurücklassung eines H_2O -Moleküls

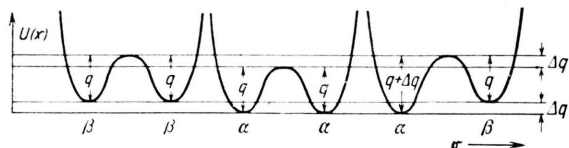


Abb. 5. Aktivierungsenergien bei unsymmetrischen Übergängen.

der statistische Faktor $1/3$, dem Übergang eines Protons unter Zurücklassung eines HDO -Moleküls der Faktor $2/3$ zu. Da das Proton eine um $1/2$ größere Frequenzkonstante als das Deuteron besitzt und ihr linear interpolierter Mittelwert in $50\% \text{ D}_2\text{O}$ $\frac{\sqrt{2}+1}{2} j_0 \text{ D}^+$ ist, tritt bei allen Protonenübergängen der Faktor k , bei allen Deuteronenübergängen der Faktor k' auf, wobei

$$\begin{aligned} k &= \frac{\sqrt{2}}{1 + (\sqrt{2} + 1)} = 1,172; \\ k' &= \frac{1}{\frac{1}{2}(\sqrt{2} + 1)} = 0,828. \end{aligned} \quad (19)$$

Schließlich sind die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß die Übergänge zwischen einer Ionenart (n_i) und einer Art von Wassermolekülen (c_k) erfolgen, durch die entspre-

chenden Produkte zu berücksichtigen. In $50\% \text{ D}_2\text{O}$ berechnen sich die Konzentrationen c_k nach Schwarzenbach zu

$$c_1(\text{H}_2\text{O}) = 0,262; \quad c_2(\text{HDO}) = 0,476; \quad c_3(\text{D}_2\text{O}) = 0,262.$$

Unter Berücksichtigung all dieser Einflüsse erhält man nunmehr für die relative Abweichung der Extrabeweglichkeit von der Linearität u/\bar{u} die Beziehung

$$\begin{aligned} \bar{u}/u &= n_1 k + n_2 \left(\frac{2}{3} k f_1 + \frac{1}{3} k' \right) \\ &\quad + n_3 \left(\frac{1}{3} k f_2 + \frac{2}{3} k' f_1 \right) + n_4 k' f_2 \end{aligned}$$

mit

$$f_1 = K_1 c_1 + c_2 + c_3,$$

$$f_2 = K_2 c_1 + K_3 c_2 + c_3.$$

Mit den angegebenen Zahlenwerten erhält man für $u/\bar{u} = 0,947$ bzw. $\bar{u}/u = 1,055$. Dieser Wert steht dem experimentellen von $1,072$ bei 25° C (Abb. 4) gegenüber. Der Effekt liegt also in der zu erwartenden Richtung und Größenordnung. Unter Berücksichtigung der Unsicherheiten, die in die vielen Parameter eingehen, darf man die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentellen Werten als hinreichend ansehen.

Die Abweichung vom linearen Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Extrabeweglichkeit in Mischungen von H_2O und D_2O kann also mit der Annahme größerer Aktivierungsenergien für unsymmetrische Übergänge erklärt werden. Diese Zunahme der Aktivierungsenergie ist etwa gleich der Reaktionswärme dieser Übergänge, die sich aus anderweitig ermittelten Daten ergibt.

Hrn. Prof. Wirtz danke ich für Anregung und Förderung dieser Arbeit.