

$$|\dot{n}| \ll |\dot{h}|, \quad n \ll h \quad \text{ sowie } \quad \beta \gg \gamma, \quad (\text{VIII})$$

an Stelle von Gl. (12) der Ausdruck

$$\frac{\mu}{\nu \tau^2} = \frac{\gamma_{\text{VIII}} k}{\Delta E_{\text{VIII}}} \frac{1}{1 - \varepsilon}. \quad (13)$$

Mit dieser Gleichung erhält man

$$\Delta E_{\text{VIII}} = k \tau \ln \frac{\alpha_{\text{VIII}}^* k \tau^2}{\mu \Delta E_{\text{VIII}} (1 - \varepsilon)^2} \frac{\gamma_{\text{VIII}}}{\beta_{\text{VIII}}}. \quad (14)$$

Diese Gleichung geht für $\varepsilon = \frac{1}{2}$ in Gl. (10) über.

In einer früheren Arbeit¹¹ wurde durch numerische Integration des Differentialgleichungssystems (1) unter der Voraussetzung VII gezeigt, daß ε bedeutend kleiner als $\frac{1}{2}$ sein kann. Eine Vielzahl von weiteren Integrationen mit verschiedenen physikalisch sinnvollen Werten der Parameter ergab für ε stets Werte, die kleiner als $\frac{1}{2}$ und etwa von der Größenordnung 10^{-1} waren. Für ein Beispiel konnte dies durch numerische Integration mit einem elektronischen Rechenautomaten (vgl. Anm.¹¹) auch ohne einschränkende Näherungen für das System (1) gezeigt werden.

Für die Bestimmung von ΔE nach den hier angegebenen Gleichungen ist die Berücksichtigung des Füllungsgrades ε am Glow-Maximum nicht erheblich.

Es ist jedoch auch möglich, quantitative Aussagen für einzelne Parameter unter dem Logarithmus zu gewinnen, für die eine Berücksichtigung von ε notwendig ist.

Hinsichtlich der Voraussetzung über β zeigt ein Vergleich der für ΔE unter der Voraussetzung $\beta \gg \gamma$ gewonnenen Gleichungen mit jenen, die unter der Voraussetzung $\beta = 0$ abgeleitet wurden, daß eine

gewisse grundsätzliche Beziehung erhalten bleibt, die etwa in der Näherungsformel (5) zum Ausdruck kommt. Nicht erhalten bleibt jedoch die einfache Bestimmungsmöglichkeit für α^* .

Nur solange ein Retrapping vernachlässigt werden kann, ist aus Gln. (8) bzw. (8 a) der Frequenzfaktor durch Vergleich mit der Glow-Kurve zu entnehmen. Läßt der physikalische Ablauf eine Vernachlässigung des Retrapping nicht zu, so darf Gl. (8) bzw. Gl. (8 a) zur Bestimmung des Frequenzfaktors nicht mehr verwendet werden. Sobald physikalische Gründe dafür vorliegen, $\beta \gg \gamma$ anzunehmen, kann aus Gl. (14) an Stelle des Frequenzfaktors jetzt der Ausdruck

$$\alpha_{\text{VIII}}^* \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon)^2} \frac{\gamma_{\text{VIII}}}{\beta_{\text{VIII}}}.$$

gewonnen werden, der formal dem Frequenzfaktor α_1^* bzw. α_{II}^* aus Gln. (8) bzw. (8 a) entspricht. Aus diesem Ausdruck kann α_{VIII}^* gewonnen werden, wenn ε sowie $\gamma_{\text{VIII}}/\beta_{\text{VIII}}$ bekannt sind. Wenn $\varepsilon < \frac{1}{3}$ und $\gamma_{\text{VIII}}/\beta_{\text{VIII}} \ll 1$ ist, wird α_{VIII}^* um einige Größenordnungen größer als α_1^* bzw. α_{II}^* . Im Falle des CdS verschwindet damit die Diskrepanz zwischen der Größe des nach anderen Methoden bestimmten α^* und der Größe des nach Glow-Kurvenuntersuchungen unter der Vernachlässigung des Retrappings gewonnenen α^* . Es ist daher wohl möglich, aus diesen Untersuchungen einen Hinweis auf die Größe β/γ zu gewinnen.

Herrn Dipl.-Phys. H. VOGEL danken wir für die freundliche Mitteilung von Gl. (8 a) sowie für anregende Diskussionen.

Die Extrabeweglichkeit der H₃O⁺- und OH⁻-Ionen im Wasser in der Umgebung des Gefrierpunktes

VON R. HEISE

Aus dem I. Physikalischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin
(Z. Naturforsch. 13 a, 547—551 [1958]; eingegangen am 23. April 1958)

Die Extrabeweglichkeit der H₃O⁺- und OH⁻-Ionen im Wasser im Temperaturbereich von +10° C bis -6° C wurde aus Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten HCl-, NaOH- und NaCl-Lösungen bestimmt. Es zeigt sich, daß die Ergebnisse mit der Theorie von GIERER und WIRTZ in gutem Einklang stehen.

H₃O⁺- und OH⁻-Ionen besitzen im Wasser eine anomal hohe Beweglichkeit, die auf einen besonderen Protonen-Wanderungsmechanismus über Wasserstoffbrücken zurückgeführt wird. Unter der sogenann-

ten „Extrabeweglichkeit“ versteht man den Betrag, um den die Beweglichkeit dieser Ionen größer ist als ihre normale STOKESSCHE Beweglichkeit, die man der Beweglichkeit eines kleinen einwertigen Ions



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

(wie z. B. Na^+ oder Cl^-) entsprechend annimmt. Als Maß für die Extrabeweglichkeit der H_3O^+ -Ionen in einer wäßrigen HCl -Lösung kann also die Differenz zwischen der Äquivalentleitfähigkeit Λ_{HCl} und der Äquivalentleitfähigkeit Λ_{NaCl} in einer entsprechend konzentrierten NaCl -Lösung angesehen werden. In ähnlicher Weise kann man die Extrabeweglichkeit der OH^- -Ionen aus den Äquivalentleitfähigkeiten von NaOH und NaCl bestimmen. Extrapoliert man die Äquivalentleitfähigkeiten auf unendliche Verdünnung, so erhält man die Extrabeweglichkeiten der H_3O^+ - und OH^- -Ionen in reinem Wasser.

Die Größe der Extrabeweglichkeit steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Anzahl der Wasserstoffbrücken im Wasser. Eine Theorie der Extrabeweglichkeit erfordert deshalb konkrete Annahmen über die Struktur des Wassers. Die Temperaturabhängigkeit der Extrabeweglichkeit wird am besten durch die Theorie von GIERER und WIRTZ¹ wiedergegeben, welcher die EUCKENSchen Daten der Wasserstruktur^{2,3} zugrunde liegen. EUCKEN betrachtet das Wasser als ideale Mischung aus Einer-, Zweier-, Vierer- und Achtermolekeln; die Zweier- und Vierermolekeln werden als Kettenassoziate, die Achtermolekeln als Ringassoziate angenommen. In den ringförmigen Assoziaten, die eisähnliche Struktur besitzen und daher im folgenden auch als „Eisassoziate“ bezeichnet werden, sind die acht Molekeln durch neun Wasserstoffbrücken verbunden. Aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärme berechnet EUCKEN mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes die molaren Anteile der Einer-, Zweier-, Vierer- und Achtermolekeln in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der Vorgang der Extraleitfähigkeit besteht aus zwei Schritten, nämlich der Bildung einer Wasserstoffbrücke an der Molekel, an der sich das Überschußproton befindet, und dem anschließenden Übergang des Protons über die Brücke. Welches der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist, läßt sich in der Theorie von GIERER und WIRTZ nicht entscheiden. In jedem Falle aber handelt es sich um einen aktivierten Prozeß, dessen Temperaturabhängigkeit durch ein Exponentialgesetz beschrieben wird. Nennt man die Extrabeweglichkeit der H_3O^+ -Ionen u^+ und die der OH^- -Ionen u^- , so gilt

$$u^+ = u_0^+ e^{-q^+/RT} \cdot f^+(T), \quad (1a)$$

$$u^- = u_0^- e^{-q^-/RT} \cdot f^-(T). \quad (1b)$$

Darin sind q^+ und q^- die Aktivierungsenergien für die beiden Ionensorten und $f^+(T)$ und $f^-(T)$ Faktoren, die die Temperaturabhängigkeit der Wasserstruktur zum Ausdruck bringen. Die Konstanten u_0^+ und u_0^- berechnen GIERER und WIRTZ aus theoretischen Überlegungen und finden, daß $u_0^+ = u_0^-$ sein muß. Durch Vergleich mit den im Tabellenwerk von LANDOLT-BÖRNSTEIN zur Verfügung stehenden experimentellen Daten für Λ_{HCl} , Λ_{NaOH} und Λ_{NaCl} bei unendlicher Verdünnung kommen die Autoren ferner zu der Feststellung, daß auch $f^+(T) = f^-(T)$ sein muß (s. u.) und können auch die Aktivierungsenergien bestimmen ($q^+ = 2,4$ kcal/Mol, $q^- = 3,0$ kcal/Mol).

Die Beschreibung der Extrabeweglichkeit durch die Gln. (1a) und (1b) führt dann zu der vollkommensten Übereinstimmung mit dem Verlauf der experimentellen Kurven, wenn in der Funktion $f(T)$ nur die Wasserstoffbrücken in den Zweier- und Viereraggregaten berücksichtigt werden, d. h. wenn man die Eisassoziate ausschließt. Auch wird die Druckabhängigkeit der Extrabeweglichkeit dann richtig wiedergegeben. Für die Nichtbeteiligung der Ringassoziate am Mechanismus der Protonenleitfähigkeit geben GIERER und WIRTZ am Schluß ihrer Arbeit¹ eine Reihe möglicher Gründe an. Die Theorie von GIERER und WIRTZ vermag auch den Unterschied in der Beweglichkeit von Protonen und Deuteronen quantitativ richtig wiederzugeben⁴.

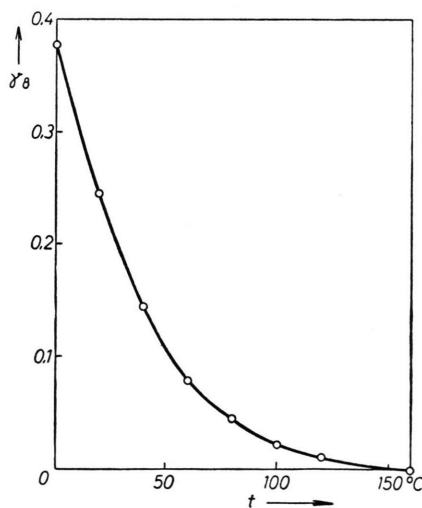


Abb. 1. Molarer Anteil γ_8 der Eisassoziate in Abhängigkeit von der Temperatur t .

¹ A. GIERER u. K. WIRTZ, Ann. Phys., Lpz. (VI) **6**, 257 [1949]; siehe hierzu auch G. KORTÜM, Lehrbuch der Elektrochemie, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1957, S. 114.

² A. EUCKEN, Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. **39** [1946].

³ A. EUCKEN, Z. Elektrochem. **52**, 255 [1948].

⁴ A. GIERER, Z. Naturforschg. **5a**, 581 [1950].

Die Anzahl der Eisassoziate im Wasser nimmt mit Annäherung an den Gefrierpunkt sehr stark zu. In Abb. 1 ist der molare Anteil γ_8 der Eisassoziate im Temperaturbereich von $0-160^\circ\text{C}$ graphisch dargestellt. In unterkühltem Wasser ist ein noch stärkeres Anwachsen von γ_8 zu erwarten. Daher ist anzunehmen, daß die Extraleitfähigkeit unterhalb von 0°C stark abnimmt. Die vorliegende Untersuchung wurde zu dem Zweck durchgeführt, um festzustellen, ob irgendwelche Anomalien der Extrabeweglichkeit im Temperaturbereich zwischen -10 und $+10^\circ\text{C}$ auftreten.

Experimentelles

Es wurden verdünnte HCl -, NaOH - und NaCl -Lösungen im Bereich von $5 \cdot 10^{-2}$ – 10^{-3} *n.* angesetzt und deren Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur in einer Wechselstrombrücke gemessen. Als Meßzelle diente ein kleines kugelförmiges Glasgefäß von etwa 7 cm^3 Rauminhalt mit Tauchelektroden. Die Widerstandskapazität betrug $0,1575\text{ cm}$. Der Inhalt des Gefäßes war durch die Elektrodeneinführung praktisch von der Außenluft abgeschlossen. Dieses Gefäß wurde in ein Temperaturbad gebracht, dessen Temperatur von $+10^\circ\text{C}$ an abwärts schrittweise um etwa 1 bis 2 Grad erniedrigt wurde. Der Angleich dauerte jeweils etwa 8 Minuten. Das Temperaturbad befand sich in einem durchsichtigen Dewar-Gefäß, damit bei Temperaturen unter 0°C auf das etwaige Gefrieren geachtet werden konnte. Trat dieses ein, so wurde das Meßgefäß sofort aus dem Temperaturbad herausgezogen und mit der Hand erwärmt. Ab und zu wurde die Widerstandskapazität neu bestimmt, um festzustellen, ob sich durch das Gefrieren der Elektrodenabstand verändert hatte. Die Widerstandskapazität hat sich aber während der ganzen Untersuchung nicht verändert. Die HCl - und NaCl -Lösungen ließen sich bis etwa -6°C unterkühlen, während es bei den NaOH -Lösungen meist bis -9°C gelang. Das Gefrieren setzte nie beim Einschalten des Stromes ein, sondern stets bei Erschütterungen, die durch das Rühren im Temperaturbad oder das Anschließen der Stromzuführungen bedingt waren.

Die gemessenen Leitfähigkeiten wurden für sämtliche Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Aus diesen Kurven wurden für jedes Grad die Punkte entnommen und daraus ONSAGER-Geraden gezeichnet. Aus diesen Geraden wurde Λ_∞ in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.

Bei der Untersuchung wurde festgestellt, daß das Arbeiten mit verdünnten HCl - und NaOH -Lösungen eine sehr heikle Angelegenheit ist. Sowohl die Löslichkeit des Glases als auch die Luftkohensäure verändern die Leitfähigkeit beträchtlich. Deshalb war es unbedingt erforderlich, jede Lösung sofort nach dem Ansetzen gleich durchzumessen. Für Wiederholungsmessungen mußten stets neue Lösungen angesetzt werden.

Das verwendete Leitfähigkeitswasser (Eigendestilla-

tion) hatte bei 18° eine Leitfähigkeit von ca. $1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Der Temperaturkoeffizient dieses Wassers im Bereich von $+10^\circ\text{C}$ bis -6°C wurde in einem Extraversuch bestimmt. Die Wasserleitfähigkeit wurde von den gemessenen Lösungs-Leitfähigkeiten jeweils abgezogen, obwohl man sich natürlich fragen muß, ob das bei HCl - und NaOH -Lösungen überhaupt gerechtfertigt ist. Bei den verwendeten Konzentrationen machte jedoch die Wasserleitfähigkeit noch nicht viel aus.

Meßergebnisse

In Tab. 1 sind die gemessenen Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung und die daraus berechneten Extrabeweglichkeiten der H_3O^+ - und OH^- -Ionen im Temperaturbereich von -6 bis $+10^\circ\text{C}$ dargestellt.

$t^\circ\text{C}$	Äquivalentleitfähigkeiten Λ_∞			Extrabeweglichkeiten u		
	NaCl	HCl	NaOH	u^+	u^-	$\log_{10}(u^+/u^-)$
10	89,4	328,0	178,4	238,6	89,0	0,4283
8	85,0	315,7	169,7	230,7	84,7	0,4361
6	80,5	303,3	161,6	222,8	81,1	0,4389
4	76,0	291,2	153,3	215,2	77,3	0,4446
2	71,6	278,6	145,7	207,0	74,1	0,4462
0	67,4	266,2	138,2	198,8	70,8	0,4484
- 2	63,3	253,6	130,7	190,3	67,4	0,4507
- 4	59,3	241,3	123,5	182,0	64,2	0,4526
- 6	55,2	229,1	116,1	173,9	60,9	0,4557

Tab. 1. Äquivalentleitfähigkeit Λ_∞ und Extrabeweglichkeiten.

Tab. 2 zeigt die gefundenen Temperaturkoeffizienten für die Äquivalentleitfähigkeiten Λ_∞ und die Extrabeweglichkeiten u bei 0°C .

	NaCl	HCl	NaOH	u^+	u^-
$\alpha_0(1/^\circ\text{C})$	0,031	0,023	0,027	0,020	0,024

Tab. 2. Temperaturkoeffizienten $\alpha_0 = 1/(\Lambda_\infty)_0 [d\Lambda_\infty/dt]_{t=0^\circ}$.

Der Temperaturkoeffizient der Wasserleitfähigkeit λ bei 0°C

$$\alpha_0 = 1/\lambda_0 (d\lambda/dt)_{t=0^\circ}$$

betrug $0,040^\circ\text{C}^{-1}$.

Auswertung und Diskussion

In Abb. 2 sind die Extrabeweglichkeiten als Funktion der Temperatur graphisch dargestellt. Die Kurven zeigen keine Besonderheiten. Die Extrabeweglichkeiten nehmen in dem ganzen Temperatur-

bereich ganz gleichmäßig, fast linear, mit der Temperatur ab.

Die Abbildungen 3 und 4 dienen der Feststellung, ob die gewonnenen Ergebnisse mit der Theorie von GIERER und WIRTZ im Einklang stehen.

Logarithmiert man die Gln. (1 a) und (1 b) und subtrahiert die zweite von der ersten, so erhält man

$$\log_{10}(u^+/u^-) = 2,30 \frac{q^- - q^+}{RT} + \log_{10}(f^+/f^-). \quad (2)$$

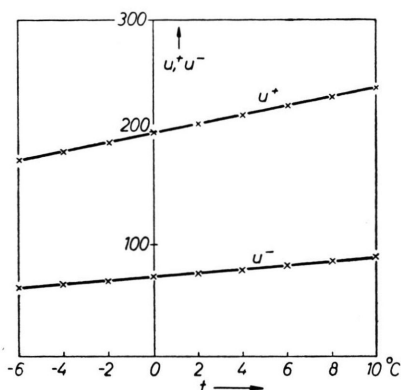


Abb. 2. Extrabeweglichkeiten u^+ und u^- in Abhängigkeit von der Temperatur t .

Trägt man nun $\log_{10}(u^+/u^-)$ über $1/T$ auf, so muß man eine Gerade erhalten, aus deren Steigung man die Differenz der Aktivierungsenergien und aus deren Ordinatenabschnitt man die Konstante $\log_{10}(f^+/f^-)$ bestimmen kann. Daß $\log(f^+/f^-)$ eine Konstante sein muß, kann von vornherein als gegeben angenommen werden, da die Extrabeweglichkeiten u^+ und u^- in gleicher Weise von der Struktur des Wassers abhängen müssen.

GIERER und WIRTZ haben die aus Messungen von JOHNSTON⁵ und NOYES⁶ bestimmbaren Werte für die Extrabeweglichkeiten u^+ und u^- zwischen 0 und 306 °C für die Darstellung verwendet. Die von ihnen erhaltene Gerade ist in Abb. 3 wiedergegeben. Die Streuung der Werte liegt im Bereich der experimentellen Fehler. Aus dem Verlauf der Geraden berechnet man, daß die Konstante $\log_{10}(f^+/f^-)$ praktisch gleich Null ist [d. h. $f^+(T) = f(T) = f(T)$] und daß die Differenz der Aktivierungsenergien $q^- - q^+ = 590$ cal/Mol beträgt.

In diese Gerade von GIERER und WIRTZ habe ich drei von meinen Meßpunkten mit eingezeichnet, und

zwar die für +8, 0 und -6 °C. Die Punkte passen ausgezeichnet auf die Gerade, jedenfalls viel besser als der Meßpunkt von JOHNSTON bei 0°, der sehr ungenau zu sein scheint. Außerdem habe ich meine

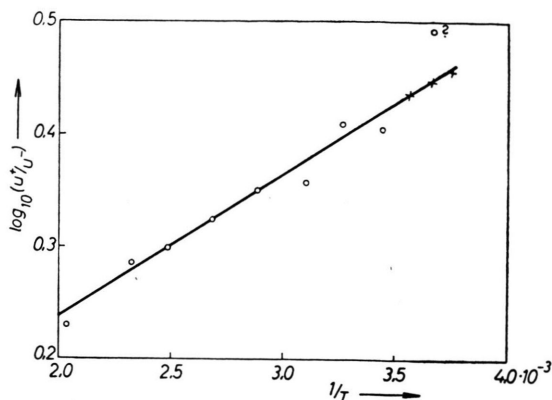


Abb. 3. $\log(u^+/u^-)$ in Abhängigkeit von $1/T$ (entnommen aus der Arbeit von GIERER und WIRTZ). \circ Messungen von JOHNSTON und NOYES, \times eigene Messungen.

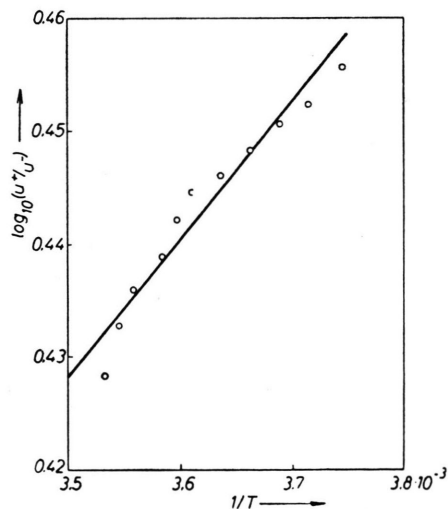


Abb. 4. $\log(u^+/u^-)$ in Abhängigkeit von $1/T$ (eigene Messungen).

eigenen Messungen für den Temperaturbereich von -6 bis +10 °C in analoger Weise dargestellt (Abb. 4). Da der Temperaturbereich sehr klein ist, streuen die Werte natürlich erheblich. Immerhin läßt sich durch den Punkthafen eine Gerade in der Weise legen, daß die Konstante $\log(f^+/f^-)$ genau gleich Null wird; der Anstieg der Geraden liefert dann $q^- - q^+ = 570$ cal/Mol in guter Übereinstim-

⁵ J. H. JOHNSTON, J. Amer. Chem. Soc. **31**, 1025 [1909]; s. a. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen, Erg. Bd. I, S. 662.

⁶ A. NOYES, J. Chim. Physique **6**, 505 [1910]; Z. phys. Chem. **70**, 356 [1910]; s. a. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen, Erg. Bd. I, S. 601.

mung mit dem Wert von GIERER und WIRTZ. Daß q^- größer ist als q^+ begründen GIERER und WIRTZ damit, daß beim Transport der OH^- -Ionen das Proton an ein negatives Ion heranspringt, während es sich beim Wanderungsmechanismus der H_3O^+ -Ionen an ein bisher neutrales Wassermolekül anlagert. Im ersteren Falle erhöht die COULOMB-Energie die Aktivierungsenergie.

Diese Erklärung ist natürlich nur dann richtig – wie auch GIERER und WIRTZ betonen –, wenn der Übergang des Protons über die Brücke der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist. Ist die Bildung der Wasserstoffbrücken geschwindigkeitsbestimmend, so muß man annehmen, daß die Drehung einer Molekel in die dazu erforderliche Lage in der Umgebung eines OH^- -Ions mehr Energie erfordert als in der Umgebung eines H_3O^+ -Ions.

Die Absolutbeträge der Aktivierungsenergien lassen sich aus meinen Messungen nicht bestimmen, denn dazu sind konkrete Annahmen über die Anzahl der am Mechanismus beteiligten Wasserstoffbrücken erforderlich. Eine Strukturtheorie des Wassers im Sinne des EUCKENSCHEN Modelles für Temperaturen unter 0°C liegt noch nicht vor und kann auch nicht auf einfache Weise aufgestellt werden, weil dazu Angaben über die thermodynamischen Eigenschaften von unterkühltem Wasser benötigt werden. Abschließend kann nur gesagt werden, daß im Verhalten des unterkühlten Wassers kein Widerspruch zur Theorie der Extrabeweglichkeit von GIERER und WIRTZ gefunden werden konnte.

Natürlich steht und fällt die Theorie von GIERER und WIRTZ mit dem EUCKENSCHEN Modell des Wassers und mit der Annahme, daß sich die Ringassoziate nicht am Wanderungsmechanismus der H_3O^+ - und OH^- -Ionen beteiligen. In neuerer Zeit ist eine Theorie der Protonenleitfähigkeit von CONWAY, BOCKRIS und LINTON⁷ auf Grund des BERNAL-FOWLERschen Modelles⁸ aufgestellt worden. Aus dieser Theorie ergibt sich, daß der geschwindigkeitsbestimmende Elementarprozeß die Rotation der H_2O -Molekeln im Felde der Ionen ist, während der Übergang der Protonen über die Brücken zum überwiegenden Teil

durch Tunnel-Effekt erfolgt und so schnell vor sich geht, daß immer, wenn eine H_2O -Molekel in der Umgebung eines Ions in die dazu erforderliche Lage gekommen ist, auch das Proton übergehen kann. Den Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien der OH^- - und H_3O^+ -Ionenbeweglichkeit erklären CONWAY, BOCKRIS und LINTON mit der Tatsache, daß die Rotation einer H_2O -Molekel im Felde eines OH^- -Ions nur durch die Dipol-Ion-Kräfte bewirkt wird, während bei einem H_3O^+ -Ion noch die abstoßende Kraft hinzukommt, die dadurch hervorgerufen wird, daß auf einer O–O-Verbindungsline in der quasikristallinen Struktur des Wassers zwei Protonen liegen.

Die Theorie von CONWAY, BOCKRIS und LINTON vermag auch das Verhältnis der D^+ - zur H^+ -Ionenbeweglichkeit, ferner die Druckabhängigkeit der Extrabeweglichkeit, das Verhalten der Leitfähigkeit von HCl in Alkohol-Wasser-Gemischen und den Temperaturkoeffizienten der Extrabeweglichkeit bei normalen Temperaturen richtig zu deuten; jedoch konnte die Wiederabnahme der Extrabeweglichkeit bei Temperaturen oberhalb 150°C noch nicht damit erklärt werden.

Zu meinen Messungen möchte ich abschließend noch bemerken, daß eine Wiederholung der Untersuchung in einem Vakuumleitfähigkeitsgefäß nach DEUBNER – wie wir es schon einmal für Leitfähigkeitsmessungen an hochverdünnten Elektrolytlösungen verwendet haben⁹ – aus Quarz die Meßgenauigkeit erheblich erhöhen würde. Jedoch scheint sich in Anbetracht der erhaltenen Ergebnisse der Aufwand nicht zu lohnen. Man könnte höchstens daran denken, die Beweglichkeit der H_3O^+ - und OH^- -Ionen bei unendlicher Verdünnung nur für 0°C noch einmal im Vakuum genauer zu bestimmen, damit die ungenauen Tabellenwerte verbessert werden können. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung scheint in der Hauptsache der Wert für die OH^- -Ionenbeweglichkeit bei 0° , den JOHNSTON mit 105 angibt, falsch zu sein. Der aus unseren Messungen berechnete Wert 112 scheint dem wahren Wert wesentlich näher zu kommen.

⁷ B. E. CONWAY, J. O'M. BOCKRIS u. H. LINTON, J. Chem. Phys. **24**, 834 [1956].

⁸ J. BERNAL u. R. FOWLER, J. Chem. Phys. **1**, 515 [1933].

⁹ A. DEUBNER u. R. HEISE, Ann. Phys., Lpz. (VI) **9**, 213 [1951].