

3. Diskussion

Im Steinsalzgitter des KF ist vorwiegend mit einer Beweglichkeit der Kaliumionen zu rechnen. Schon KALBITZER⁶ hat darauf hingewiesen, daß offenbar kein Zusammenhang zwischen dem aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten Diffusionskoeffizienten der Kaliumionen und der Argon-Diffusion besteht. Die Forderung KALBITZERS, daß die Wanderung des Argons über Zwischengitterplätze im KF-Gitter erfolgt, erscheint auch uns wahrscheinlich. Die Übereinstimmung der Aktivierungsenergie mit KALBITZERS Wert von 40,7 kcal/mol (1,77 eV) ist besser, als im Rahmen der Meßgenauigkeit zu erwarten ist.

Die Ergebnisse an den gepreßten Tabletten zeigen bei den ungetemperten Proben einen ausgesprochenen burst. Diese stoßweise, nicht-ideale Edelgasabgabe nimmt in dem Maße ab, wie die Rekrystallisation durch die Wärmebehandlung zunimmt. Eine Diskussion der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Edelgasabgabe aus Festkörpern und deren Rekrystallisation findet man bei LAGERWALL und SCHMELING⁵.

Für Anregung und Unterstützung dieser Arbeit sind wir Prof. K. E. ZIMEN dankbar, und für die Durchführung der Versuche danken wir den Herren ALEX und MAXELON. Die Arbeit wurde durch das Joint Program Euratom/United States unterstützt.

⁶ S. KALBITZER, Z. Naturforschg. 17 a, 1072 [1962].

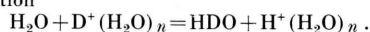
Zur Fraktionierung der Wasserstoffisotope zwischen Wasser und dem hydratisierten Wasserstoffion

KARL HEINZINGER

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

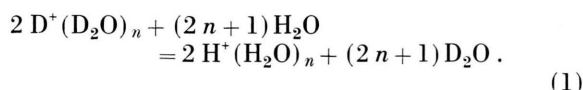
(Z. Naturforschg. 20 a, 269—271 [1965]; eingegangen am 25. November 1964)

New values for the degree of dissociation of perchloric acid, completely dissociated up to 8 moles/liter, lead to a change of the previously reported value of α_L which is the equilibrium constant for the exchange reaction



Instead of $n=1$ and $\alpha_L=0.96 \pm 0.02$ for all acid concentrations as reported, these values are valid only for low concentrations. For the highest concentration used in the measurement, 7.125 moles pro liter, one finds $n=3/4$ and $\alpha_L=1.14$.

Die Fraktionierung der Wasserstoffisotope zwischen Wasser und dem hydratisierten Wasserstoffion ist gegeben durch die Gleichgewichtskonstante λ für den Austausch



Bei dieser Schreibweise sind keine Annahmen über das Ausmaß der Hydratation des Wasserstoffions gemacht. Diese Gleichgewichtskonstante, die für säurekatalytische Reaktionen von besonderem Interesse ist, kann nicht direkt gemessen werden. Unter Verwendung der Regel vom geometrischen Mittel erhält man die Beziehung

$$\alpha_L = \frac{2}{2n+1} \cdot \lambda^{1/2(2n+1)} \quad (2)$$

zwischen λ und der Gleichgewichtskonstanten α_L für den Austausch



Dabei soll die Schreibweise $\text{D}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ nichts über die Position von D im Komplex aussagen.

In einer vorangegangenen Arbeit¹ wurde α_L und damit λ nach einer Methode bestimmt, die auf folgender Überlegung beruht: Man geht aus von der wäßrigen Lösung einer starken Säure, die im Gleichgewicht ist mit ihrem Dampf. (Bei Benutzung von HClO_4 besteht wegen der starken Dissoziation dieser Säure bis zu relativ hohen Säurekonzentrationen die Gasphase nur aus Wasserdampf.) Wenn als Lösungs-

¹ K. HEINZINGER u. R. E. WESTON JR., J. Phys. Chem. 68, 744 [1964].



mittel Wasser von natürlicher Isotopenzusammensetzung verwendet wird, können alle Hydratkomplexe des Wasserstoffions mit mehr als einem Deuteriumatom vernachlässigt werden. Es sind in der Lösung außer den Anionen nur die Moleküle vorhanden, die in Gl. (3) aufgeschrieben sind. Aus der Kenntnis des D/H-Verhältnisses in der Gasphase kann man mit Hilfe des Trennfaktors für reines Wasser

$$\alpha_w = (\text{D/H})_{\text{Flüssigkeit}} / (\text{D/H})_{\text{Dampf}}$$

auf die Isotopenzusammensetzung des freien Wassers in der Säurelösung schließen. Kennt man nun noch das D/H-Verhältnis der gesamten Säurelösung, dann kann man daraus die Fraktionierung der Wasserstoffisotope zwischen dem freien Wasser und dem hydratisierten Wasserstoffion, also α_L , berechnen, wenn man einen Wert für n annimmt.

Man findet für α_L

$$\alpha_L = \frac{r q}{(\alpha_A/\alpha_w)(1+r/2) - 1 + r q n + r(1-q)/K_A} \quad (4)$$

Darin ist r das Molverhältnis zwischen Säure und Wasser, q der Dissoziationsgrad der Säure und α_A der Trennfaktor für die Säurelösung, definiert wie α_w . Bei unvollständiger Dissoziation benötigt man noch K_A , die Gleichgewichtskonstante für den Austausch der Wasserstoffisotope zwischen Wasser und der undissoziierten Säure



Die Abhängigkeit von n in Gl. (4) wird übersichtlicher, wenn wir schreiben

$$\frac{1}{\alpha_L} = n + \frac{1}{r q} \left[\frac{\alpha_A}{\alpha_w} \left(1 + \frac{r}{2} \right) - 1 \right] + \frac{1-q}{q} \cdot \frac{1}{K_A} \quad (6)$$

Außer n sind alle Größen auf der rechten Seite der Gleichung entweder bekannt oder können gemessen werden.

Um α_L zu berechnen, brauchen wir keine Annahme über n zu machen, denn unabhängig voneinander haben auch GOLD² und KRESGE und ALLRED³ mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz die Fraktionierung der Wasserstoffisotope zwischen Wasser und dem hydratisierten Wasserstoffion gemessen. In ihren Messungen wird eine Größe α_N bestimmt, die folgendermaßen definiert ist

$$\alpha_N = (\text{H/D})_{\text{hydr. H-Ion}} / (\text{H/D})_{\text{Wasser}} \quad (7)$$

α_N ist selbst eine Funktion von n und ist mit α_L verbunden durch die Beziehung

$$\alpha_L = \frac{2}{2n+1} \alpha_N \quad (8)$$

Aus dem Vergleich der beiden Größen läßt sich dann n und damit auch α_L bestimmen.

In der oben zitierten Arbeit¹ ist über die Messung von α_A/α_w für verschiedene Säurekonzentration berichtet worden. Unter Benutzung der Werte von HOOD und REILLY⁴ für den Dissoziationsgrad der Perchlorsäure (bestimmt durch kernmagnetische Resonanz), ergab sich, daß α_L nicht von der Konzentration abhing, wenn gleiches n für alle Säurekonzentrationen angenommen wurde. Ein Vergleich mit den Ergebnissen von GOLD und KRESGE und ALLRED zeigte, daß beide Messungen nur dann übereinstimmten, wenn wir $n=1$ annahmen. Daraus folgte $\alpha_L = 0,96 \pm 0,02$.

Nun haben neue Messungen des Dissoziationsgrades der Perchlorsäure mittels RAMAN-Spektrophotometrie⁵ ergeben, daß HClO_4 bis zu einer Konzentration von 8 Mole/Liter vollständig dissoziiert ist. Dadurch ist eine Korrektur in der Auswertung der Meßergebnisse erforderlich geworden. Da die stärkste für die Messungen benutzte Konzentration von HClO_4 7,125 Mole/Liter war, können wir eine vereinfachte Gleichung für die Auswertung benutzen. Sie ergibt sich aus Gl. (6), wenn wir $q=1$ setzen.

$$\frac{1}{\alpha_L} = n + \frac{1}{r} \left[\frac{\alpha_A}{\alpha_w} \left(1 + \frac{r}{2} \right) - 1 \right] \quad (9)$$

Wir finden im Gegensatz zu früher eine Abhängigkeit des α_L von der Säurekonzentration. In Abb. 1 ist α_L als Funktion von n entsprechend Gl. (9) für die verschiedenen Säurekonzentrationen aufgetragen (ausgezogene Linien).

Zum Vergleich unserer Ergebnisse mit den kernmagnetischen Resonanzmessungen benutzen wir nur die Arbeit von KRESGE und ALLRED³, weil die Angaben dort ausführlicher sind als bei GOLD². Diese Messungen zeigen zwar auch eine Abhängigkeit von der Säurekonzentration, aber in dem uns interessierenden Bereich $n=1/2$ bis $n=3/2$ ist die Konzentrationsabhängigkeit nicht eindeutig und liegt außerdem innerhalb der Fehlergrenzen. Wir benutzen zum Vergleich einen Mittelwert (unterbrochene Linie in Abb. 1).

² V. GOLD, Proc. Chem. Soc. **1963**, 141.

³ A. J. KRESGE u. A. L. ALLRED, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1541 [1963].

⁴ G. C. HOOD u. C. A. REILLY, J. Chem. Phys. **32**, 127 [1960].

⁵ K. HEINZINGER u. R. E. WESTON JR., J. Chem. Phys., im Druck.

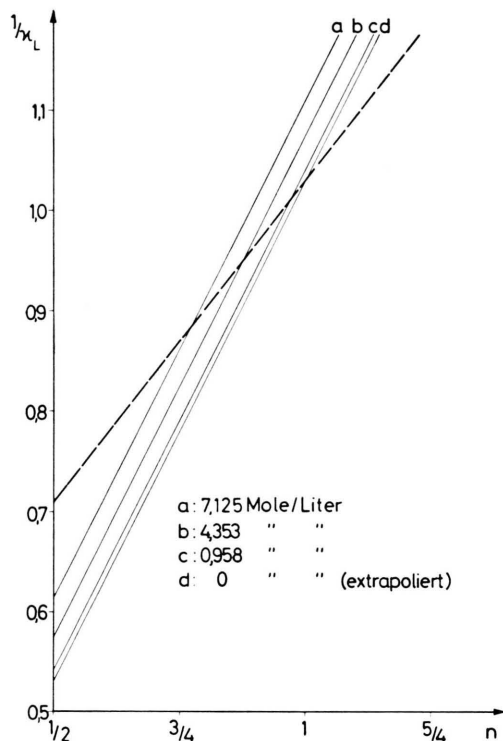


Abb. 1. Vergleich der Ergebnisse zweier verschiedener Meßmethoden für die Gleichgewichtskonstante α_L . Nach KRESGE und ALLRED³ (unterbrochene Gerade) und nach Gl. (9) (ausgezogene Geraden).

HClO ₄ Mole/Liter	n	α_L	λ
0 (extrapoliert)	1	0,97	9,5
0,958	1	0,96	8,9
4,353	7/8	1,05	7,5
7,125	3/4	1,14	5,9

Tab. 1. Die Konzentrationsabhängigkeit von n, α_L und λ .

Die Schnittpunkte der unterbrochenen Linie mit den ausgezogenen Geraden sind die gesuchten Ergebnisse für n und α_L . Sie sind in Tab. 1 zusammengestellt und die entsprechenden λ -Werte hinzugefügt.

Für die Extrapolation zur Säurekonzentration Null ergibt sich mit n = 1 ein α_L von 0,97. Dieser α_L -Wert liegt innerhalb der Fehlergrenzen des früher angegebenen Wertes von $0,96 \pm 0,02$. Für Säurekonzentrationen bis etwa 1 Mol/Liter braucht also die ausführliche Diskussion der Meßergebnisse in der vorausgegangenen Arbeit¹ nicht verändert zu werden. Für höhere Konzentrationen verkleinert sich n erwartungsgemäß. Diese Verkleinerung von n be-

wirkt natürlich eine starke Verschiebung des Wertes für α_L .

Einige Bemerkungen zur Hydrathülle des Wasserstoffions sollen an dieser Stelle noch hinzugefügt werden. Nach EIGEN⁶ ist das H₃O⁺ durch 3 stabile Wasserstoffbrücken an 3 weitere Wassermoleküle gebunden. Das Proton ist innerhalb dieses H₉O₄⁺ praktisch frei beweglich. Das H₃O⁺ ist nur dadurch ausgezeichnet, daß für das Proton im Innern des H₉O₄⁺-Komplexes ein Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit vorliegt. Unsere Ergebnisse erfordern eine stärkere Unterscheidung zwischen den H-Atomen des H₃O⁺ und denen der 3 Wassermoleküle der zweiten Hydrathülle. Wir können jedenfalls sagen, daß in bezug auf Isotopieeffekte nur drei gleichwertige H-Atome im Hydratkomplex existieren. Die drei Wassermoleküle der zweiten Hydrathülle haben das gleiche Isotopenverhältnis wie das freie Wasser.

Das gilt für niedrige Säurekonzentrationen. Im Falle starker Säurekonzentrationen findet man ein n kleiner als 1. Das Ergebnis kann dadurch erklärt werden, daß neben dem H₃O⁺ noch Hydratkomplexe existieren, in denen das Verhältnis Protonen zu Wassermolekülen größer als 1 ist, derart, daß z. B. für 7,125 Mole/Liter HClO₄ eine Mittelung über alle Hydratkomplexe ein n = 3/4 ergibt. Die Frage, welche Struktur diese Hydratkomplexe haben, kann aus unseren Messungen nicht beantwortet werden.

Es muß noch erwähnt werden, daß diese Messungen bei 13,5 °C durchgeführt wurden. Eine Umrechnung auf andere Temperaturen kann nur grob abgeschätzt werden, wie in der oben zitierten Arbeit¹ gezeigt wurde. Da die Umrechnung auf Zimmertemperatur wahrscheinlich innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen liegen würde, ist die Umrechnung unterblieben. Für die zum Vergleich herangezogenen kernmagnetischen Resonanzmessungen³ liegt keine Temperaturangabe vor.

Die gleichen Messungen wurden an Stelle von Perchlorsäure auch mit Alkalihydroxiden durchgeführt⁷. Die Ergebnisse der entsprechenden kernmagnetischen Resonanzmessungen liegen noch nicht vor. Ein Vergleich mit anderen Arten von Messungen ergibt, daß das OH⁻ in bezug auf Isotopieeffekte nicht hydratisiert ist.

HERRN DR. RALPH E. WESTON JR. vom Brookhaven National Laboratory, Upton, L. I., N. Y., USA, bin ich für nützliche Diskussionen zu Dank verpflichtet.

⁶ M. EIGEN, Angew. Chem. 75, 489 [1963].

⁷ K. HEINZINGER u. R. E. WESTON JR., J. Phys. Chem. 68, 2179 [1964].