

Verteilungsgleichgewichte und Eigenschaften der organischen Phase im System Salzsäure—Wasser—Diisobutylcarbinol

HANS-LUDWIG SCHERFF * und GÜNTER HERRMANN

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

(Z. Naturforschg. 22 a, 1190—1198 [1967]; eingegangen am 16. März 1967)

The distribution of hydrochloric acid, water and diisobutylcarbinol (DIBC) between the aqueous and organic phase has been studied at 20 °C as a function of acid concentration ranging from 0 to 12 N in the aqueous phase. The density, viscosity, electric conductivity, and dielectric constant of the organic phase have also been measured at 20 °C as a function of acid concentration. The acid is extracted as an undissociated ion pair $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DIBC})_2$ whose composition is derived from the distribution data. The molecular volume of the extracted species obtained from both densities and viscosities, as well as the center-to-center distance of the ion pair derived from conductivities and dielectric constants are in agreement with this formula. With increasing acid concentration, the organic phase behaves more and more like a strongly polar solvent. Hence, the dissociation constant of the acid in that phase increases by more than 20 orders of magnitude. Beyond 8 N aqueous acid, a second species of lower DIBC-content is extracted in addition to the former one.

Zweiphasensysteme aus wäßrigen Lösungen starker Säuren und organischen Substanzen mit polaren Heterogruppen sind von Bedeutung für die Lösungsmittlextraktion anorganischer Verbindungen. In solchen Systemen verteilen sich Metallionen Me^{n+} durch Ionenassoziation^{1, 2}, das heißt, sie bilden mit dem Säureanion X^- eine in der organischen Phase lösliche Komplexsäure HMeX_{n+1} . Die organische Phase wirkt dabei aktiv mit: Tertiäre Amine beispielsweise reagieren mit wäßrigen Mineralsäuren zu Ammoniumsalzen, die ihr Anion gegen negativ geladene Metallkomplexionen MeX_{n+1}^- austauschen können, ganz analog den festen Anionenaustauschern.

Als flüssige Anionenaustauscher³ reagieren aber nicht nur die stark basischen Amine, sondern auch Verbindungen mit Heterogruppen, die im üblichen Sinne nicht mehr als basisch gelten, wie Äther, Ketone, Phosphorsäureester oder Phosphinoxide^{4–9}. DIAMOND et al.^{5–9} wiesen an einer Reihe von Bei-

spielen nach, daß in solchen Systemen Wasser und organisches Lösungsmittel um die Säureprotonen konkurrieren. Während aber die stark basischen Amine das Proton des hydratisierten Hydroniumions $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3^{+}$ ^{5, 10–15} direkt addieren und so diesen Komplex zerstören, reicht die Basizität der sauerstoffhaltigen Lösungsmittel hierfür nicht aus. Sie vermögen lediglich die äußere Hydrathülle ganz oder teilweise zu ersetzen.

Wir berichten hier über eine analoge Studie mit dem sekundären Alkohol Diisobutylcarbinol ($\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{CHOH}$, abgekürzt DIBC, als organische und Salzsäure als wäßrige Phase. Dieser Alkohol gehört zu einer bisher noch nicht untersuchten Verbindungsklasse geringer Basizität. Veranlaßt wurde unsere Studie durch Verteilungsmessungen von Protactinium zwischen Salzsäure und Diisobutylcarbinol¹⁶, aus denen sich die Protactiniumspezies ermittelten ließen, sobald die Salzsäurespezies bekannt war.

* Aus einer Dissertation, Mainz 1962. Gegenwärtige Anschrift: Chemistry Department, CCR Euratom, Ispra, Italien.

¹ G. H. MORRISON u. H. FREISER, Solvent Extraction in Analytical Chemistry, J. Wiley & Sons, New York 1957.

² G. H. MORRISON u. H. FREISER, Anal. Chem. 30, 632 [1958].

³ F. L. MOORE, Oak Ridge Natl. Labor. Bericht ORNL 1314 [1952].

⁴ R. M. DIAMOND u. D. G. TUCK, Progr. Inorg. Chem. 2, 150 [1960].

⁵ D. G. TUCK u. R. M. DIAMOND, J. Phys. Chem. 65, 193 [1961].

⁶ D. C. WHITNEY u. R. M. DIAMOND, J. Phys. Chem. 67, 209 [1963].

⁷ D. C. WHITNEY u. R. M. DIAMOND, J. Phys. Chem. 67, 2583 [1963].

⁸ M. I. TOCHER, D. C. WHITNEY u. R. M. DIAMOND, J. Phys. Chem. 68, 368 [1964].

⁹ T. J. CONOCCHIOLI, M. I. TOCHER u. R. M. DIAMOND, J. Phys. Chem. 69, 1106 [1965].

¹⁰ E. WICKE, M. EIGEN u. T. ACKERMANN, Z. Physik. Chem. Frankfurt 1, 340 [1954].

¹¹ E. GLUECKAUF, Trans. Faraday Soc. 51, 1235 [1955].

¹² E. GLUECKAUF u. G. P. KITT, Proc. Roy. Soc. London A 228, 322 [1955].

¹³ K. N. BASCOMBE u. R. P. BELL, Discussions Faraday Soc. 24, 158 [1957].

¹⁴ P. A. H. WYATT, Discussions Faraday Soc. 24, 162 [1957].

¹⁵ H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. 14 a, 712 [1959].

¹⁶ H. L. SCHERFF u. G. HERRMANN, Radiochim. Acta 6, 53 [1966].



Experimentelles

Als Reagenzien wurden Salzsäure p. A. von Merck und Diisobutylcarbinol pract. von Fluka verwendet. Das DIBC war siedepunktsrein und zeigte im IR-Spektrum keine Verunreinigungen, z. B. durch Keton.

Die Verteilungsgleichgewichte wurden durch mechanisches Schütteln bei Zimmertemperatur, in einigen Fällen durch Rühren bei $(20,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ eingestellt. Unmittelbar danach wurden die beiden Phasen durch Zentrifugieren getrennt und analysiert. Die Salzsäurekonzentration wurde durch Titration, in der organischen Phase durch Zweiphasentitration gemessen und der Wassergehalt organischer Phasen durch Titration nach K. FISCHER bestimmt. Die Löslichkeit des DIBC in der wässrigen Phase wurde durch Zutropfen von DIBC aus einer Bürette bis zur Trübung ermittelt. Dabei wird zwar übertitriert; es darf aber angenommen werden, daß der Überschuß konstant ist und somit die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Salzsäurekonzentration hinreichend genau erhalten wird.

Die Dichten wurden bei Zimmertemperatur mit einem Pyknometer von 25 ml Inhalt gemessen. Die Viskositäten wurden bei $(20,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ mit Pipetten nach UBBELOHDE bestimmt, die gegen das reine Lösungsmittel geeicht waren; einige Messungen wurden auch bei Zimmertemperatur vorgenommen. Die Leitfähigkeiten der organischen Phase wurden in einer auf $(20,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ temperierten Meßzelle, Fabrikat WTW, mit einer WTW-Wechselstrommeßbrücke bei 2 kHz gemessen. Die Dielektrizitätskonstanten wurden mit einer SCHERING-Verlustmeßbrücke der Firma Rohde & Schwarz in einem Meßkondensator ermittelt, dessen Platten von der Flüssigkeit durch einen Glasüberzug isoliert waren. Die Meßfrequenz betrug 10 kHz; identische Resultate wurden bei 50 kHz erhalten. Oberhalb einer Salzsäurekonzentration von 1 n in der organischen Phase steigt infolge anwachsender Leitfähigkeit der Verlustwinkel $\text{tg } \delta$ auf über 0,1 an; dann ließen sich genaue Dielektrizitätskonstanten nicht mehr erhalten.

Ergebnisse

Wie sich die Salzsäure zwischen beiden Phasen verteilt, ist in Abb. 1 a in Abhängigkeit von ihrer Gleichgewichtsaktivität in der wässrigen Phase dargestellt. Ein Teil der Punkte ist aus mehreren Meßwerten gemittelt. Die Aktivitäten a_{\pm} wurden aus den Konzentrationen mit tabellierten Aktivitätskoeffizienten für 20°C ¹⁷ berechnet. Bei niedrigen Säurekonzentrationen — bis zu 2,5 n in der wässrigen Phase — ergibt sich im doppellogarithmischen Maßstab eine Gerade mit dem Anstieg 2,0. Oberhalb dieser Konzentration steigt die Salzsäurekonzentration in der

¹⁷ H. S. HARNED u. B. B. OWEN, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3rd ed., Reinhold Publ. Co., New York 1958.

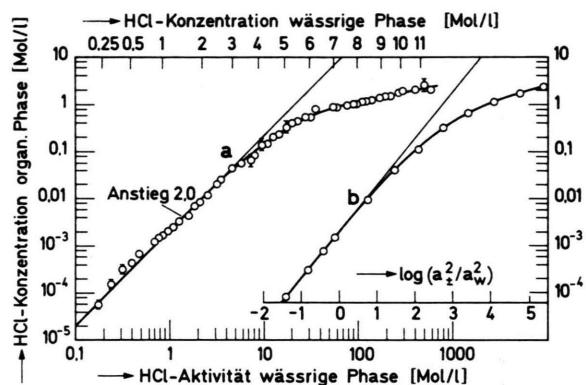


Abb. 1. Verteilung von Salzsäure zwischen Diisobutylcarbinol und Wasser bei 20°C . In a) ist die Säurekonzentration $c_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ in der organischen Phase gegen ihre Aktivität a_{\pm} in der wässrigen Phase, in b) ist $c_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ gegen die Funktion a_{\pm}^2/a_w^2 aufgetragen, wobei a_w die Wasseraktivität in der wässrigen Phase ist.

organischen Phase langsamer an als nach der Geraden erwartet wird, insbesondere nimmt sie oberhalb von 7 n Salzsäure nur noch wenig zu; die höchste in der organischen Phase gemessene Konzentration beträgt 3,4 n.

Der Wassergehalt der organischen Phase wächst, wie Abb. 2 zeigt, proportional zu ihrem Salzsäuregehalt mit einem Proportionalitätsfaktor von 1,8 an. Berücksichtigt man, daß reines Diisobutylcarbinol

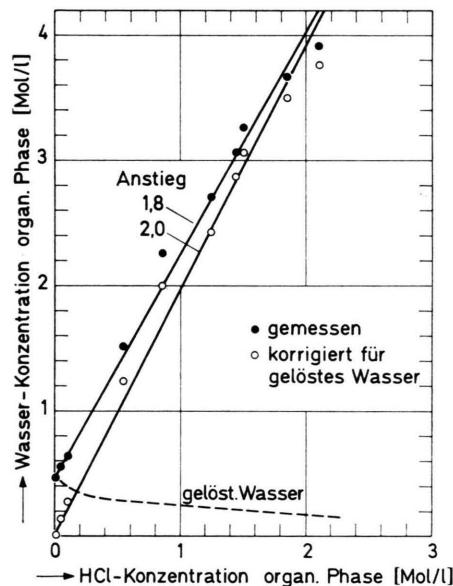


Abb. 2. Extraktion von Wasser in Diisobutylcarbinol als Funktion der Säurekonzentration in der organischen Phase mit und ohne Korrektur für gelöstes Wasser, dessen Konzentration durch die gestrichelte Kurve gegeben ist.

etwa 0,5 Mol/l Wasser löst und daß dieser Anteil mit wachsender Säurekonzentration infolge abnehmender Wasseraktivität proportional zu dieser sinken sollte, so werden 2,0 Moleküle Wasser pro Salzsäuremolekül in die organische Phase überführt.

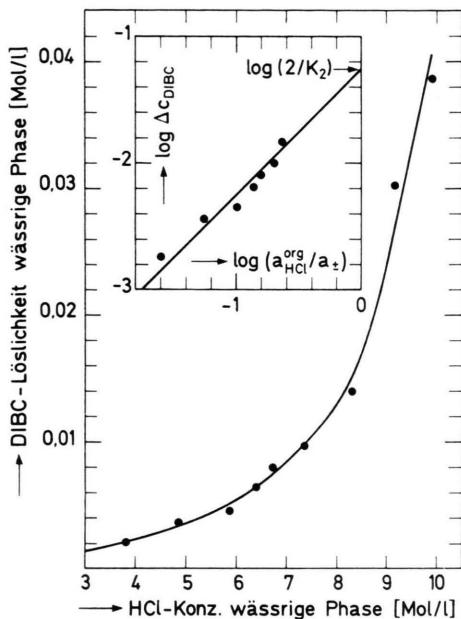


Abb. 3. Löslichkeit von Diisobutylcarbinol in Salzsäure in Abhängigkeit von der Säurekonzentration in der wässrigen Phase. Aufgetragen ist der über die Löslichkeit in Wasser hinausgehende Überschuß Δc_{DIBC} . Im Einsatz sind dieselben Daten nach Gl. (21) dargestellt; $a_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ ist die Aktivität der Salzsäurespezies in der organischen Phase.

In Abb. 3 ist die Löslichkeit des Carbinols in der wässrigen Phase dargestellt. Auch diese nimmt mit wachsender Säurekonzentration zu; sie folgt allerdings nicht einer so einfachen Gesetzmäßigkeit wie die Wasserlöslichkeit in der organischen Phase.

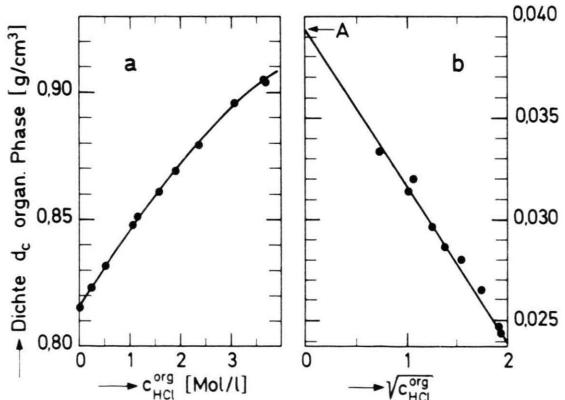


Abb. 4. Dichte d_c der organischen Phase bei 20 °C als Funktion der Säurekonzentration (a) und gemäß Gl. (22) aufgetragen (b); d_0 ist die Dichte des reinen Lösungsmittels.

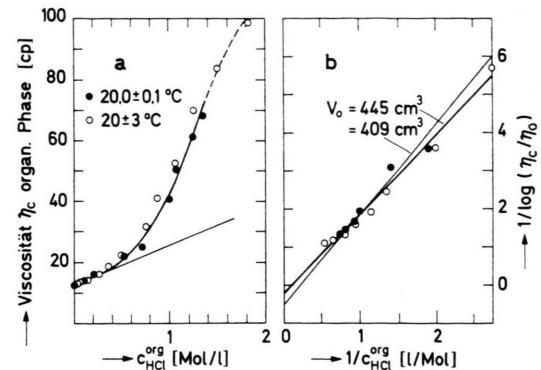


Abb. 5. Viskosität η_c der organischen Phase bei 20 °C als Funktion der Säurekonzentration (a); die Gerade entspricht Gl. (24) mit einem Molvolumen V_0 der extrahierten Spezies von 400 cm³. Teil (b) zeigt dieselben Daten nach Gl. (25) aufgetragen. Die dick gezeichnete Gerade ergibt sich durch Ausgleichsrechnung, die dünn gezeichnete entspricht dem erwarteten Molvolumen von 409 cm³; η_0 ist die Viskosität des reinen Lösungsmittels.

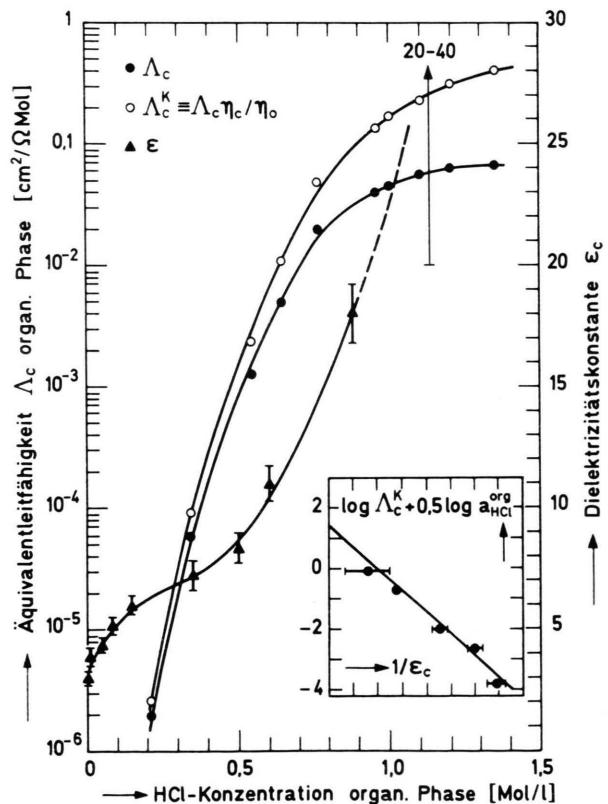


Abb. 6. Äquivalentleitfähigkeit A_c (linke Skala) und Dielektrizitätskonstante ϵ_c (rechte Skala) der organischen Phase bei 20 °C in Abhängigkeit von der Säurekonzentration; $A_c \eta_c/\eta_0$ ist die für die Viskosität korrigierte Leitfähigkeit. Der Einsatz zeigt eine Auftragung gemäß Gl. (31).

Mit zunehmendem Gehalt an Salzsäure und Wasser ändern sich die physikalischen Eigenschaften der organischen Phase beträchtlich: Dichte (Abb. 4 a), Viskosität (Abb. 5 a), elektrische Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante (Abb. 6) steigen zum Teil um ein Vielfaches an. Daß dabei gewisse Gesetzmäßigkeiten gelten, wird im nächsten Kapitel gezeigt.

Auswertung und Interpretation

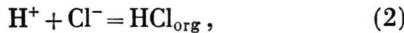
Zunächst sei erörtert, was die Verteilungsdaten über die Zusammensetzung der extrahierten Spezies aussagen; dabei kommen wir nicht ohne gewisse Annahmen aus. Wir werden aber zeigen, daß auch die physikalischen Eigenschaften der organischen Phase — Dichte, Viskosität, Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante — durch dieselbe Salzsäurespezies erklärt werden können. Im folgenden werden auf die organische Phase bezogene Größen durch den hoch- oder tiefgestellten Index „org“ gekennzeichnet, während Größen ohne Index für die wäßrige Phase zu treffen.

Verteilungsdaten

Die Gerade mit dem Anstieg 2,0 in Abb. 1 a bedeutet, daß die Salzsäure gemäß

$$c_{\text{HCl}}^{\text{org}} \sim a_{\pm}^2 \quad (1)$$

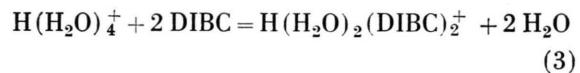
verteilt wird; c ist die Konzentration, a die Ionenaktivität. Dieser Beziehung entspricht die Reaktion



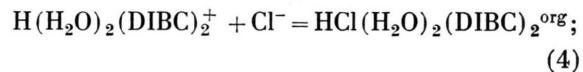
vorausgesetzt, daß der Aktivitätskoeffizient der Säure in der organischen Phase gleich eins ist, was bei niedrigen Konzentrationen sicher zutrifft. Bei höheren Konzentrationen ist dies offenbar nicht mehr gegeben, denn die Verteilungskurve weicht immer stärker von der Geraden ab.

Aus Abb. 2 folgt, daß pro Säuremolekül zwei Wassermoleküle in die organische Phase überführt werden. Es liegt nahe anzunehmen, daß von den vier Wassermolekülen, welche die primäre Hydrathülle des Hydroniumions bilden^{5, 10–15}, zwei Moleküle durch das organische Lösungsmittel ersetzt werden. Da der Alkohol dieselbe aktive Gruppe — die OH-Gruppe — enthält wie Wasser, treten vermutlich zwei Carbinolmoleküle an Stelle der beiden Wassermoleküle. Die Verteilung der Salzsäure läßt sich daher durch folgende Reaktionen beschreiben: Das

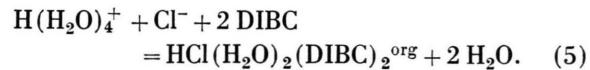
Hydroniumion wird zunächst umsolvatisiert (zur Vereinfachung der Formeln schreiben wir das Hydroniumion $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ statt $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3^+$)



und bildet dann ein in der organischen Phase lösliches, undissoziertes Ionenpaar



zusammengefaßt ergibt sich die Verteilungsgleichung



Für die Aktivität $a_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ der Säure in der organischen Phase folgt dann, wenn man die Solvatation durch den Alkohol zunächst einmal unberücksichtigt läßt,

$$a_{\text{HCl}}^{\text{org}} = K a_{\pm}^2 / a_w^2; \quad (6)$$

a_w ist die Wasseraktivität in wäßriger Salzsäure. Durch Einführen eines formalen Aktivitätskoeffizienten $g_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ für die Säure in der organischen Phase erhält man eine Gleichung, die direkt mit den experimentellen Daten verglichen werden kann:

$$c_{\text{HCl}}^{\text{org}} = K a_{\pm}^2 / a_w^2 g_{\text{HCl}}^{\text{org}}. \quad (7)$$

In Abb. 1 b sind die gefundenen Salzsäurekonzentrationen $c_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ gegen a_{\pm}^2 / a_w^2 in doppeltlogarithmischem Maßstab aufgetragen; Werte für a_w wurden nach RANDALL und YOUNG¹⁸ berechnet. Wiederum ergibt sich für niedrige Säurekonzentrationen eine Gerade, weil $g_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ gleich eins ist. Für höhere Konzentrationen kann $g_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ aus der Abweichung von der extrapolierten Geraden erhalten werden. Diese Funktion ist in Tab. 1 in molaren wie molalen Konzentrationseinheiten gegeben; dazu wurden die gemessenen molaren Daten mit den Dichten (Abb. 4 a) in molale Daten umgerechnet.

Aus der Aktivitätsfunktion $g_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ kann mittels der GIBBS-DUHEM-Gleichung die entsprechende Funktion $g_{\text{DIBC}}^{\text{org}}$ für das Lösungsmittel berechnet werden. Der Ansatz lautet (die Indizes „org“ sind hier weggelassen):

$$N_{\text{HCl}} d \ln a_{\text{HCl}} + N_{\text{DIBC}} d \ln a_{\text{DIBC}} = 0. \quad (8)$$

Die Molzahlen N können den Molalitäten m gleichgesetzt werden; in molalen Einheiten ist für das Lö-

¹⁸ M. RANDALL u. L. E. YOUNG, J. Am. Chem. Soc. **50**, 1002 [1928].

c_{HCl} (molar)	$m_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ (molal)	$c_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ (molar)	$g_{\text{DIBC}}^{\text{org}}$	$g_{\text{HCl}}^{\text{org}}$	$\gamma_{\text{DIBC}}^{\text{org}}*$	n_{org}^{**}
4,40	0,20	0,16	0,964	2,69	1,02	2,00
5,10	0,40	0,32	0,916	4,26	1,035	2,00
5,60	0,60	0,48	0,873	5,75	1,055	2,00
6,05	0,80	0,64	0,824	7,59	1,07	2,00
6,35	1,00	0,78	0,773	10,2	1,09	2,00
6,70	1,25	0,96	0,703	14,4	1,11	2,00
7,05	1,50	1,14	0,634	20,6	1,12	2,00
7,35	1,75	1,30	0,562	29,5	1,135	2,00
7,70	2,00	1,47	0,493	41,7	1,165	2,00
8,30	2,50	1,81	0,366	93,3	1,31	(1,21)
8,90	3,00	2,12	0,264	151	1,97	(1,25)
9,40	3,50	2,41	0,190	276		(1,295)
9,90	4,00	2,71	0,131	473		(1,335)
10,70	5,00	3,23	0,055	1445		(1,42)
						1,33

* In Klammern: extrapolierte Werte.

** Werte oberhalb $m_{\text{HCl}}^{\text{org}} = 2,0$ Mol/kg sind mit den extrapolierten Werten für $\gamma_{\text{DIBC}}^{\text{org}}$ berechnet.

Tab. 1. Aktivitätsfunktionen in der organischen Phase.

sungsmittel stets m gleich 6,93 Mol/kg. Weiterhin gilt

$$d \ln a = d \ln m + d \ln g, \quad (9)$$

wobei dm_{DIBC} gleich Null ist. Es folgt

$$\log g_{\text{DIBC}}^{\text{org}} = -\frac{m_{\text{HCl}}^{\text{org}}}{16} - \frac{1}{6,93} \int_0^m m_{\text{HCl}}^{\text{org}} d \log g_{\text{HCl}}^{\text{org}}. \quad (10)$$

Das Integral kann graphisch in einer Kurve $\log g_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ gegen $m_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ gelöst werden. In Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Wie diese Tabelle zeigt, nimmt die Aktivitätsfunktion $g_{\text{DIBC}}^{\text{org}}$ des Lösungsmittels mit zunehmender Säurekonzentration ab, während die Funktion $g_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ der gelösten Säure um mehrere Größenordnungen ansteigt. Dieses Verhalten ist typisch für eine starke Solvationswechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff. Die Aktivitätsfunktion des Lösungsmittels sinkt, weil ein wachsender Anteil zur Solvatisierung des gelösten Stoffs verbraucht wird.

Nimmt man nun an, daß die Funktion $g_{\text{DIBC}}^{\text{org}}$ die Wirkung des freien, nicht an der Solvation beteiligten Lösungsmittels beschreibt, so kann der Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\text{DIBC}}^{\text{org}}$ des freien Lösungsmittels berechnet werden. Der freie Anteil ist gleich

$$(6,93 - 2 m_{\text{HCl}}^{\text{org}}) / 6,93,$$

also gilt

$$\gamma_{\text{DIBC}}^{\text{org}} = g_{\text{DIBC}}^{\text{org}} \cdot 6,93 / (6,93 - 2 m_{\text{HCl}}^{\text{org}}). \quad (11)$$

Die so erhaltenen Werte für $\gamma_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt. Bis zu einer Säurekonzentration

von etwa 2,0 molal unterscheiden sie sich nur geringfügig von eins, dann steigen sie an und ergeben oberhalb von 3,0 molal sogar unreelle, nämlich negative Werte. Dies ist dadurch bedingt, daß oberhalb von 3,5 molal nicht mehr jedes extrahierte Säuremolekül durch zwei Moleküle Carbinol solvatisiert werden kann. Ab etwa 2,5 molal tritt deshalb eine niedriger solvatisierte Spezies, vermutlich $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DIBC})$, auf. Die mittlere Solvationszahl \bar{n}_{org} läßt sich abschätzen, wenn man in Gl. (11) für den gebundenen Anteil $\bar{n} m_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ setzt und zu höheren Konzentrationen extrapolierte $\gamma_{\text{DIBC}}^{\text{org}}$ -Werte benutzt, die in Tab. 1 eingeklammert sind. Die erhaltenen Solvationszahlen — Tab. 1 — zeigen, daß auch bei höheren Konzentrationen die Spezies $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DIBC})_2$ noch stark vertreten ist. Aus den \bar{n} -Werten läßt sich abschätzen, daß ihre Konzentration bei 2,4 molal stehenbleibt und darüber hinausgehende Gehalte in Form der neuen Spezies vorliegen. Deren Zusammensetzung kann nicht exakt ermittelt werden, weil — wie noch gezeigt wird — in jenem Bereich die Salzsäure in der organischen Phase merklich dissoziiert, wodurch die Analyse kompliziert wird.

Nun kann das vollständige Verteilungsgleichgewicht formuliert werden. Den Reaktionen Gl. (3) und (4) entsprechen die Gleichgewichte

$$[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DIBC})_2^+] = K_1 a_{\pm} a_{\text{DIBC}}^2 / a_{\text{w}}^2 \quad (12)$$

und

$$\begin{aligned} [\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DIBC})_2]_{\text{org}} &\equiv a_{\text{HCl}}^{\text{org}} \\ &= K_2 [\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DIBC})_2^+] a_{\pm} \end{aligned} \quad (13)$$

mit den Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 ; eckige Klammern stehen für Aktivitäten. Die Reaktion Gl. (3) läuft — wie die mit der Salzsäurekonzentration steigende Löslichkeit des Carbinols in der wässrigen Phase ausweist (Abb. 3) — in der wässrigen Phase ab. Das Verteilungsgleichgewicht Gl. (5) lautet jetzt

$$a_{\text{HCl}}^{\text{org}} = K_1 K_2 a_{\pm}^2 a_{\text{DIBC}}^2 / a_{\text{w}}^2. \quad (14)$$

Mit $a_{\text{HCl}}^{\text{org}} = m_{\text{HCl}}^{\text{org}} \gamma_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ (15)

und $a_{\text{DIBC}} = a_{\text{DIBC}}^{\text{org}} / \lambda_{\text{DIBC}} = 6,93 \cdot g_{\text{DIBC}}^{\text{org}} / \lambda_{\text{DIBC}}$ (16)

folgt $m_{\text{HCl}}^{\text{org}} = \frac{K_1 K_2 \cdot 6,93^2 \cdot a_{\pm}^2 (g_{\text{DIBC}}^{\text{org}})^2}{a_{\text{w}}^2 \gamma_{\text{HCl}}^{\text{org}} \lambda_{\text{DIBC}}^2}; \quad (17)$

hierin ist λ_{DIBC} der NERNSTSche Verteilungskoeffizient für Diisobutylcarbinol.

Gl. (17) ist identisch mit Gl. (6), wenn man dort alle Größen ebenfalls in molaren Einheiten angibt. Dies führt zu

$$K \gamma_{\text{HCl}}^{\text{org}} = K_1 K_2 \cdot 6,93^2 \cdot (g_{\text{DIBC}}^{\text{org}})^2 g_{\text{HCl}}^{\text{org}} / \lambda_{\text{DIBC}}^2. \quad (18)$$

Die Konstanten lassen sich leicht eliminieren. Wenn nämlich die Konzentration gegen Null geht, werden sämtliche Aktivitätskoeffizienten g und γ gleich eins; die Konstanten auf beiden Seiten der Gl. (18) müssen sich deshalb gegenseitig aufheben. Es verbleibt somit

$$\gamma_{\text{HCl}}^{\text{org}} = (g_{\text{DIBC}}^{\text{org}})^2 g_{\text{HCl}}^{\text{org}}. \quad (19)$$

Die aus den g -Werten (Tab. 1) berechneten Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ der organischen Salzsäurespezies sind in Abb. 7 a gegen die molare und molale

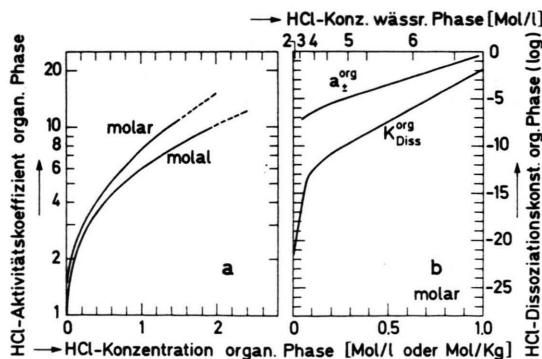


Abb. 7. Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\text{HCl}}^{\text{org}}$ (a) und Dissoziationskonstante $K_{\text{Diss}}^{\text{org}}$ (b) der Salzsäure in der organischen Phase als Funktion der Säurekonzentration; b) zeigt außerdem die Aktivität a_{\pm}^{org} der freien Wasserstoff- und Chloridionen in der organischen Phase.

Konzentration aufgetragen. Der Koeffizient steigt mit der Konzentration zunächst steil, dann langsamer an. Werte oberhalb 1,5 molar oder 2,0 molal können so nicht mehr berechnet werden, weil nur die mit zwei Molekülen Carbinol solvatisierte Spezies berücksichtigt ist, die dann nicht mehr allein vorliegt.

Auch die in Abb. 3 gezeigte Löslichkeit des Carbinols in wässriger Salzsäure lässt sich nun interpretieren, wenn man annimmt, daß der über die Löslichkeit in Wasser hinausgehende Überschuß durch das Protonensolvat $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DIBC})_2^+$ bedingt ist. Dann gilt angenähert

$$[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DIBC})_2^+] = 0,5 \Delta c_{\text{DIBC}} \quad (20)$$

mit Δc_{DIBC} als der beobachteten Überschußlöslichkeit. Kombination mit Gl. (13) ergibt

$$\Delta c_{\text{DIBC}} = 2 a_{\text{HCl}}^{\text{org}} / K_2 a_{\pm}. \quad (21)$$

Danach sollte $\log \Delta c_{\text{DIBC}}$ gegen $\log (a_{\text{HCl}}^{\text{org}} / a_{\pm})$ eine Gerade vom Anstieg eins ergeben. Wie der Einsatz in Abb. 3 zeigt, wird dies von allen Meßwerten im Gültigkeitsbereich dieser Betrachtung — $c_{\text{HCl}} < 8 \text{ n}$ — erfüllt. Aus dem Achsenabschnitt für den Abszissenwert Null folgt

$$K_2 = 36 \pm 4.$$

Auch die übrigen Konstanten in Gl. (17) lassen sich leicht ermitteln. Der Verteilungskoeffizient λ_{DIBC} folgt aus der Löslichkeit des Carbinols in Wasser, welche $2,08 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ beträgt¹⁹, zu

$$\lambda_{\text{DIBC}} = 5,60 / 0,00208 = 2690;$$

5,60 ist die molare Konzentration des wassergesättigten Carbinols. Die Konstante K_1 ergibt sich schließlich, wenn man in Gl. (17) z. B. $a_{\pm} = 1$ wählt, aus Abb. 1 a die zugehörige Salzsäurekonzentration in der organischen Phase zu $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ molar}$ abliest und alle Größen in molaren Einheiten einsetzt; die Aktivitätskoeffizienten in der organischen Phase dürfen dabei gleich eins gesetzt werden. Es folgt

$$K_1 = 2690^2 \cdot 0,953^2 \cdot 2,2 \cdot 10^{-3} / 36 \cdot 5,60^2 = 13 \pm 1,5.$$

Dichte der organischen Phasen

Nach einer von Root²⁰ abgeleiteten Beziehung läßt sich die Konzentrationsabhängigkeit der Dichte wässriger Salzlösungen durch

$$(d - d_0) / c = A - B c^{1/2} \quad (22)$$

¹⁹ F. H. STROSS, C. M. GABLE u. G. C. ROUNDS, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1629 [1947].

²⁰ W. C. ROOT, J. Am. Chem. Soc. **55**, 850 [1933].

beschreiben; d_0 ist die Dichte des reinen Lösungsmittels, A und B sind Systemkonstanten. Wie Abb. 4 b zeigt, genügen die Meßwerte dieser Formel. Durch Ausgleichsrechnung ergeben sich die Konstanten A zu 0,0392 und B zu 0,00757. Zwischen A und dem Molvolumen V_0 der gelösten Verbindung bei unendlicher Verdünnung besteht die Beziehung²¹

$$V_0 = (M - 1000 A) / d_0; \quad (23)$$

M ist das Molekulargewicht der gelösten Spezies. Setzt man das Molekulargewicht 361 der Spezies $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DIBC})_2$ und die Dichte 0,815 g/cm³ des wassergesättigten Lösungsmittels ein, so erhält man für V_0 einen Wert von 395 cm³. Addiert man die Molvolumina der Komponenten, nämlich 18 cm³ für Salzsäure und Wasser und 177,5 cm³ für den Alkohol¹⁷, so ergibt sich hingegen V_0 gleich 409 cm³. Die Differenz von etwa 3,5% dürfte reell sein, da man erwartet, daß der Solvatkomplex wegen der Wechselwirkung zwischen den Komponenten etwas dichter gepackt ist.

Viskosität der organischen Phasen

Die Viskositäten wurden innerhalb desjenigen Konzentrationsbereichs bestimmt, in dem alle Säuremoleküle als Spezies $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DIBC})_2$ vorliegen. Wie erwartet, steigt die Viskosität mit zunehmender Konzentration dieses voluminösen Moleküls erheblich an. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in anderen Systemen – z. B. mit Tri-n-butylphosphat und Diisopropylketon als Lösungsmittel²² – beobachtet. Nach EINSTEIN²³ gilt für verdünnte Lösungen von Nichtelektrolyten

$$\eta_c = \eta_0 + 2,5 \eta_0 V_0 c; \quad (24)$$

hierin bedeuten η_c bzw. η_0 die Viskositäten der Lösung bzw. des reinen Lösungsmittels. Mit $\eta_0 = 12,5$ cP für wassergesättigtes DIBC und $V_0 = 400$ cm³ ergibt sich die in Abb. 5 a gezeichnete Gerade, der sich die Meßwerte für verdünnte Lösungen gut anpassen.

Gl. (24) liegt die Annahme zugrunde, daß die Moleküle sich als starre Kugeln in einem viskosen Kontinuum bewegen. Für höhere Konzentrationen führt dieses Modell zu einer von VAND^{24, 25} abgeleiteten Formel

$$\ln(\eta_c / \eta_0) = 2,5 \cdot V_0 c / (1 - q V_0 c), \quad (25)$$

²¹ D. O. MASON, Phil. Mag. **8**, 219 [1929].

²² D. G. TUCK, J. Chem. Soc. **1963**, 3905.

²³ A. EINSTEIN, Ann. Phys. **19**, 289 [1906].

²⁴ V. VAND, J. Phys. Chem. **52**, 277 [1948].

worin q eine Systemkonstante ist. Zur Prüfung experimenteller Daten wird diese Formel umgeformt zu

$$1 / \log(\eta_c / \eta_0) = (0,92 / V_0 c) - 0,92 q. \quad (26)$$

Eine entsprechende Auftragung ist in Abb. 5 b gezeigt. Durch Ausgleichsrechnung findet man hier $V_0 = 445$ cm³ und $q = 0,23$. Es ergibt sich also ein größeres Molvolumen als durch Addition der Einzelseminaria sowie aus den Dichtedaten. Die Abweichung liegt hier allerdings noch innerhalb der Fehlergrenzen. Sie könnte dennoch reell sein, da die Gl. (25) für Nichtelektrolyte gilt, während im hier untersuchten System ein Ionenpaar vorliegt; Dipolwechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen könnten bei hohen Konzentrationen ein größeres Molvolumen vortäuschen.

Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante der organischen Phasen

Bisher haben wir angenommen, daß die Salzsäure in der organischen Phase als undissoziiertes Ionenpaar vorliegt. Die Verteilungskurve (Abb. 1) bei niedrigen Säurekonzentrationen stützt diese Annahme; sie liegt auch wegen der niedrigen Dielektrizitätskonstante des Carbinols nahe, die mit 3,0 für das wassergesättigte Lösungsmittel den Werten von Kohlenwasserstoffen vergleichbar ist. Dementsprechend wird die Leitfähigkeit der organischen Phase erst dann meßbar, wenn die Dielektrizitätskonstante mit wachsender Säurekonzentration ansteigt (Abb. 6). Im Gegensatz zum üblichen Verhalten schwächer Elektrolyte durchläuft die Äquivalentleitfähigkeit kein Minimum, sondern steigt stetig an. Die Dielektrizitätskonstante erreicht schließlich beträchtliche Werte; die organische Phase nimmt also zunehmend die Eigenschaften eines stark polaren Lösungsmittels an. Deshalb muß die Dissoziationskonstante der extrahierten Spezies mit der Konzentration stark ansteigen.

Nach Fuoss²⁶ hängt die Dissoziationskonstante K_{Diss} eines Ionenpaares von der Dielektrizitätskonstante ϵ des Mediums gemäß

$$K_{\text{Diss}} = 3000 / 4 \pi L \alpha^3 e^b \quad (27)$$

$$\text{mit} \quad b = z_1 z_2 q_e^2 / \epsilon k T \alpha \quad (28)$$

²⁵ R. A. ROBINSON u. R. H. STOKES, Electrolytic Solutions, 2nd ed., Butterworth, London 1959, S. 305.

²⁶ R. M. FUOSS, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5059 [1958].

ab; hierin bedeuten L die Loschmidttsche Zahl, k die Boltzmann-Konstante, q_e die Elementarladung, z_1 , z_2 die Ladungszahlen des Kations und Anions, α den Abstand der Ladungsschwerpunkte und T die absolute Temperatur. Da ϵ im Exponenten steht, wirken sich kleine Änderungen der Dielektrizitätskonstante stark auf die Dissoziation aus. Mit den Zahlenwerten für L , k , q_e , z_1 und z_2 ergibt sich für 293 °K, wenn α in Å eingesetzt wird,

$$\log K_{\text{Diss}}^{\text{org}} = 2,60 - 3 \log \alpha - (246/\epsilon_c \alpha). \quad (29)$$

Die Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von der Säurekonzentration kann für niedrige Dissoziationsgrade durch das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz beschrieben werden:

$$\log K_{\text{Diss}}^{\text{org}} = 2 \log \Lambda_c - 2 \log \Lambda_\infty + \log a_{\text{HCl}}^{\text{org}}, \quad (30)$$

mit Λ_∞ als Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Kombination von Gl. (29) und (30) führt dann zur folgenden, einfachen Beziehung zwischen den Meßgrößen Λ_c , ϵ_c und $a_{\text{HCl}}^{\text{org}}$:

$$\log \Lambda_c + 0,5 \cdot \log a_{\text{HCl}}^{\text{org}} = D - E(1/\epsilon_c), \quad (31)$$

mit

$$D = 1,30 - 1,5 \log \alpha + \log \Lambda_\infty, \\ E = 123/\alpha.$$

Der Einsatz in Abb. 6 zeigt die Meßwerte in dieser Form; innerhalb der Fehlergrenzen ergibt sich die nach Gl. (31) erwartete Gerade. Aus dem Ordinatenabschnitt $D = 1,42$ und dem Anstieg $E = 36,25$ folgen

$$\Lambda_\infty = 8,3 \text{ cm}^2/\Omega \text{ Mol} \quad \text{und} \quad \alpha = 3,4 \text{ Å}.$$

Multipliziert man Λ_∞ mit der Viskosität des wasser gesättigten Carbinols, so erhält man das Waldensche Produkt²⁷

$$\Lambda_\infty \eta_0 = 8,3 \cdot 12,5 = 104.$$

Wie Tab. 2 zeigt, stimmt dieses Produkt gut mit den Werten überein, die man für verwandte Systeme aus Literaturdaten²⁸ erhält.

Substanz	$\Lambda_\infty [\text{cm}^2/\Omega \text{ Mol}]^*$	$\eta_0 [\text{cP}]^{**}$	$\Lambda_\infty \eta_0$
Methylalkohol	196,7	0,591	116
Äthylalkohol	83,6	1,118	94
n-Propylalkohol	46,6	2,234	104
i-Butylalkohol	30,6	4,034	123
Diisobutylcarbinol	8,3	12,50	104

* Bei 25 °C, ausgenommen DIBC, dort für 20 °C. — ** Bei 20 °C.

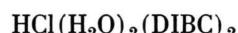
Tab. 2. Waldensches Produkt für Lösungen von Salzsäure in einigen Alkoholen.

²⁷ P. WALDEN, Z. Physik. Chem. 55, 214 [1906].

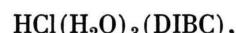
Schließlich kann nach Gl. (29) die Dissoziationskonstante der Salzsäure in der organischen Phase berechnet werden. Wie Abb. 7 b zeigt, steigt $K_{\text{Diss}}^{\text{org}}$ im untersuchten Bereich um über 20 Größenordnungen an. Dieselbe Abbildung enthält außerdem die Aktivität der freien Wasserstoff- und Chloridionen in der organischen Phase.

Diskussion und Folgerungen

Als wesentliches Ergebnis kann gefolgert werden: Salzsäure wird aus wässrigen Lösungen durch unverdünntes Diisobutylcarbinol in Form des Solvates



extrahiert. Diese Spezies erklärt nicht nur die Verteilungsdaten, sondern — über ihr Molvolumen — auch die Dichte und Viskosität der organischen Phasen. Oberhalb 8 n wässriger Salzsäure tritt eine zweite, niedriger solvatisierte Spezies auf, vermutlich



in Einklang mit Beobachtungen an ähnlichen Systemen⁶⁻⁹; ihre genaue Zusammensetzung ließ sich jedoch nicht ermitteln.

Unsere Resultate bestätigen die Auffassung von DIAMOND et al.⁴⁻⁹ über den wesentlichen Schritt bei der Extraktion starker Säuren durch polare organische Lösungsmittel: die organischen Moleküle treten an Stelle von Wasser in die Solvationshülle des Hydroniumions ein. Diisobutylcarbinol vermag aber wegen seiner geringen Basizität nur einen Teil des Hydratwassers zu verdrängen. Die extrahierte Säurespezies liegt bei niedrigen und mittleren Konzentrationen als praktisch undissoziiertes Ionenpaar vor. Mit wachsender Säurekonzentration steigt die Dielektrizitätskonstante der organischen Phase derart an, daß die Dissoziation drastisch zunimmt. Dies ist eine Besonderheit des hier untersuchten Systems, denn solche Effekte werden sonst nur beim Wechsel des Mediums beobachtet; Perchlorsäure wird beispielsweise durch mit Benzol verdünntes Tri-n-butylphosphat undissoziert extrahiert, während sie in konzentriertem Tri-n-butylphosphat vollständig dissoziert⁷.

²⁸ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, Bd. II, 7, No. 27642 [1960] und Bd. IV, 1, No. 42221 [1955].

Der zu 3,4 Å gefundene Abstand der Ladungsschwerpunkte $H_3^+O - Cl^-$ in der Salzsäurespezies ist wesentlich kleiner als der aus dem Molvolumen folgende mittlere Radius von 5,4 Å eines kugelförmigen Moleküls. Eine sterische Betrachtung zeigt, daß die vier Isobutylreste das zentrale Hydroniumion H_3^+O nicht vollständig umhüllen; das Chloridion kann also nahe an die positive Ladung herantreten. Wahrscheinlich liegen das zentrale Hydroniumion und die Hydroxylgruppen der beiden Carbinolmoleküle sowie das verbleibende Wassermolekül in einer Ebene, über und unter der sich die vier Isobutylreste befinden. Legt man das Chloridion ebenfalls in die zentrale Ebene und setzt als O–H-Abstand 1,4 Å,

als Cl^- -Ionenradius 1,8 Å ein, so sind die Ladungsschwerpunkte 3,5 Å voneinander entfernt, in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert. Somit stützen auch die Leitfähigkeitsdaten den hier abgeleiteten Mechanismus der Salzsäureextraktion durch Diisobutylcarbinol.

Herrn Prof. F. STRASSMANN danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. H. J. EICHHOFF für die Aufnahme von IR-Spektren und Frau D. SCHMIDT für ihre Mitarbeit. Besonderer Dank gebührt Herrn Dr. F. HUFNAGEL, der die Dielektrizitätskonstanten bestimmt hat. Die finanzielle Unterstützung durch das Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung sei ebenfalls dankbar vermerkt.

On the Lattice-cell-volume Dependence in the Calculation of the Two-point Function in Quantum Mechanics by the Method of Functional Integration

M. HOFFMANN

Theoretisch-Physikalisches Institut der Universität Leipzig, 701 Leipzig, Linnéstr. 5

(Z. Naturforschg. 22 a, 1198–1204 [1967]; received 25 March 1967)

It is shown that the transition from lattice space, where the two-point functions were calculated by means of functional integration, to continuous space $\varepsilon \rightarrow 0$, which requires in field theories some kind of renormalization, is practicable in quantum mechanics after reordering of series without renormalization. An ambiguity, which occurs, is discussed.

In the calculation of two-point functions for models of field theory by means of functional integration the transition from lattice space, where the functional integrals were calculated, to continuous space was practicable only with difficulties. These difficulties were overcome by means of some kind of renormalization^{1–5}. In this connection the question occurs, if also in quantum mechanics in calculations by means of functional integration the mentioned transition requires renormalization or if the ε -dependence is of another kind than in field theory and permits the transition $\varepsilon \rightarrow 0$ (ε is the volume of an elementary cell in the lattice space, in quantum mechanics the corresponding space is the time axis and ε is a time difference). To clarify this question we calculate the two-point function

$$\chi(u_1, z_1) = \chi(u_1 - z_1) = \langle \psi_0 | T(x(u_1) x(z_1)) | \psi_0 \rangle \quad (1)$$

¹ G. HEBER and H. J. KAISER, Z. Naturforschg. **19 a**, 828 [1964].

² G. HEBER and A. KÜHNEL, Z. Naturforschg. **19 a**, 1245 [1964].

³ G. HEBER, A. KÜHNEL, and H. J. KAISER, Z. Naturforschg. **20 a**, 498 [1965].

in analogy to the mentioned field theory works by functional integration and examine the ε -dependence. By standard methods we get the FOURIER transform $\tilde{\chi}(\omega)$ of $\chi(u_1 - z_1)$

$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \chi(u_1 - z_1) e^{-i\omega(u_1 - z_1)} d(u_1 - z_1) \\ = \frac{2i}{\sqrt{2\pi}} \sum_n \frac{|\langle \psi_0 | x | \psi_n \rangle|^2 \omega_{n0}}{\omega^2 - \omega_{n0}^2}. \quad (2)$$

ψ_n are the stationary states of the quantum mechanical system and ω_{n0} are the transition-frequencies between the states ψ_n and ψ_0 . $x(t)$ in (1) is the position-operator in the HEISENBERG-picture, x in (2) is the position-operator in the SCHRÖDINGER-picture. u_1 and z_1 are fixed times. The formulation of (1) by functional integrals yields

$$\chi(u_1, z_1) = \frac{\int x(u_1) x(z_1) \exp\{i \int L dt\} \delta x}{\int \exp\{i \int L dt\} \delta x}, \quad (3)$$

⁴ G. HEBER, M. HOFFMANN, and G. RÖPKE, Z. Physik **190**, 191 [1966].

⁵ A. KÜHNEL, Habilitationsschrift, Leipzig 1966, to be published in Soviet Phys.—JETP, Moskow.