

Über die Austauschgeschwindigkeit von Protonen und Deuteronen zwischen den Molekülen des Wassers.

Von K. Wirtz in Leipzig.

(Eingegangen am 16. Dezember 1936.)

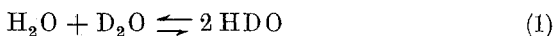
Die Geschwindigkeit der Austauschreaktion: $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HDO}$ in einem Wassergemisch ist nicht bekannt. Man kann vermuten, daß sie sehr groß ist. Es wurden deswegen Versuche gemacht, die Reaktionsgeschwindigkeit durch automatische Registrierung des Entstehens einer für das HDO-Molekül charakteristischen Ultrarotabsorption festzustellen. Es zeigt sich, daß die Reaktion nach 20 Sekunden — dies ist die Zeit, die vom Ansetzen der Reaktion bis zum Beginn der Beobachtung aus experimentellen Gründen verstreicht — schon vollständig zu Ende ist. Auf Grund der Theorien von Hückel und von Bernal und Fowler für die anomale Beweglichkeit der H^+ - und OH^- -Ionen läßt sich eine obere Grenze für die Reaktionszeit von etwa $1/100$ Sekunde angeben. Gewisse Vorstellungen über die Struktur des flüssigen Wassers deuten jedoch die Möglichkeit noch kürzerer Reaktionszeiten an.

1. Eine der frühesten chemischen Erfahrungen, die mit Hilfe des schweren Wasserstoffes gewonnen wurden, war die leichte gegenseitige Ersetzbarkeit der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome in Lösungen¹⁾. Die Geschwindigkeit solcher Austauschreaktionen schien sehr groß zu sein. Jedenfalls wurden Anzeichen für eine verzögerte Einstellung des Gleichgewichtes nicht beobachtet. Versuche²⁾, auf chemischem Wege durch Vermischen und nachfolgendes Trennen von Substanzen, die leichten bzw. schweren an Sauerstoff gebundenen Wasserstoff enthielten (z. B. leichter Zucker und schweres Wasser), einen Anhalt für die Reaktionsgeschwindigkeit zu gewinnen, zeigten, daß innerhalb der Versuchszeit von der Größenordnung einiger Minuten das Gleichgewicht stets erreicht war. Lediglich Orr³⁾ gibt an, beim Austausch zwischen Äthylalkohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) und schwerem Wasser Austauschzeiten von einigen Stunden beobachtet zu haben, einen Effekt, den Jungers und Bonhoeffer²⁾ auf anderem experimentellem Wege als dem von Orr eingeschlagenen nicht reproduzieren konnten. Orr erklärt seine Beobachtung dadurch, daß der Austausch nur zwischen den ionisierten Formen vor sich gehe, so daß die Austauschgeschwindigkeit durch die Ionisierungsgeschwindigkeit bestimmt würde.

¹⁾ K. F. Bonhoeffer u. G. W. Brown, ZS. phys. Chem. (B) **23**, 171, 1933. —
²⁾ M. Harada u. T. Titani, Bull. Chem. Soc. Jap. **11**, 55, 1936. Vgl. auch die Bemerkungen bei J. C. Jungers u. K. F. Bonhoeffer, ZS. phys. Chem. (A) **177**, 460, 1936. Ferner J. C. Jungers u. K. Wirtz, Bull. Soc. Chim. Belg. **45**, 679, 1936. Dort wird der Austausch zwischen festem $\text{Ca}(\text{OD})_2$ und Äthylalkoholdampf beobachtet. — ³⁾ W. J. C. Orr, Trans. Far. Soc. **32**, 1033, 1936.

Diese Auffassung wurde schon von Jungers und Bonhoeffer einer Kritik unterzogen, die darauf hinwies, daß die Ionen nicht nur untereinander, sondern auch mit den neutralen Molekülen des Alkohols und des Wassers zu reagieren imstande sind.

Diese Ansicht wird bestärkt durch die Analogie jenes Austauschvorganges mit dem, der zwischen Wassermolekülen selbst vor sich geht, und der sich z. B. in der Austauschreaktion



manifestiert. Für die Geschwindigkeit dieses Vorganges nämlich kann man unter Zugrundelegung der bekannten Anschauungen¹⁾ über die Ursachen der anomalen Beweglichkeit der H^+ - und OH^- -Ionen in wässrigen Lösungen aussagen, daß der Gleichgewichtszustand sicherlich in Bruchteilen einer Sekunde erreicht ist. Auf die hierzu führenden Überlegungen kommen wir in Abschnitt 3 zurück. Da die Ergebnisse von Orr und die im Zusammenhang mit ihnen geäußerten Überlegungen auch in diese Auffassungen Unsicherheiten hineinragen, dürfte ein Versuch nicht überflüssig sein, die Geschwindigkeit der Reaktion (1) zwischen leichtem und schwerem Wasser mit Hilfe einer möglichst schnell arbeitenden Methode zu verfolgen. Hierzu erschien die im folgenden Abschnitt 2 beschriebene automatische Registrierung der Ultrarotabsorption von Banden des HDO-Moleküls besonders geeignet. Das Resultat der Versuche sei schon hier vorweggenommen. Das Gleichgewicht der Reaktion (1) ist nämlich nach längstens 20 Sekunden — das ist die Zeit, die die Ausführung der Mischung und ihre Beobachtung erfordert — schon vollständig erreicht. Die Orrsche Überlegung vom „Ionenmechanismus“, die sich auf den vorliegenden Fall wörtlich übertragen läßt und auch hier zu einer mehrstündigen Reaktionszeit führt, trifft also beim Wasser sicher nicht zu.

2. Zur Verfolgung des uns interessierenden Vorganges wurde folgender Weg eingeschlagen. Reines leichtes und reines schweres Wasser werden miteinander vermischt. In dieser Mischung wird gleichzeitig das Entstehen einer für das HDO-Molekül charakteristischen Absorption beobachtet. Die größte Konzentration von HDO, d. h. den deutlichsten Effekt, erhält man durch Mischen gleicher Anzahlen von H_2O - und D_2O -Molekülen, was praktisch gleichen Volumina entspricht²⁾. Da die Gleichgewichtskonstante

¹⁾ Vgl. z. B. E. Hückel, ZS. f. Elektrochem. **34**, 546, 1928; J. D. Bernal u. R. H. Fowler, Journ. Chem. Phys. **1**, 515, 1933; Hückel hebt die Analogie der Verhältnisse in alkoholischen Lösungen ausdrücklich hervor: l. c. S. 561. —

²⁾ Die Gleichgewichtskonstante von (1) dürfte praktisch unabhängig von der D-Konzentration sein.

der Reaktion (1) etwa gleich 3,3 ist bei Zimmertemperatur¹⁾, enthält die Lösung im Gleichgewicht etwa 26% H_2O , 26% D_2O und 48% HDO . Dies ist die größte erzielbare HDO -Konzentration überhaupt.

Wasser absorbiert im Gebiet seiner Grundschrwingungen²⁾ äußerst stark. Die Beobachtung kann dort nur in sehr dünnen Schichten erfolgen, so daß die Ausführung eines Mischversuches in einem entsprechenden Absorptionsgefäß große experimentelle Schwierigkeiten bereiten würde. Dagegen erwies sich das Gebiet zwischen 1,4 und 1,9 μ , in dem sich die Oberschrwingungen der zwischen 2,8 und 3,8 μ gelegenen Grundschrwingungen der Moleküle H_2O , HDO und D_2O befinden, als geeignet für die beabsichtigten Versuche. Die Messungen von Ellis und Sorge²⁾ zeigten, daß die Absorption von H_2O , D_2O und einer 50%igen Mischung hier sehr verschieden ist. Der stärkste Unterschied ist bei etwa 1,7 μ . Hierauf ist Herr Dr. Matossi in Breslau aufmerksam geworden, der die Freundlichkeit hatte, die Ultrarotspektren des leichten und schweren Wassers im Hinblick auf die Bedürfnisse der vorliegenden Arbeit zu untersuchen und die folgenden Messungen zusammen mit Herrn cand. phil. Bluschke auszuführen. Die verwendete Apparatur ist früher ausführlicher beschrieben worden³⁾. Die Intensität der Strahlung wurde mit einer Mollschen Thermosäule in Verbindung mit einem Zernike-Galvanometer gemessen. Die spektrale Zerlegung geschah aus Intensitätsgründen durch ein Steinsalzprisma. Die Ausschläge des Galvanometers wurden mit Hilfe einer automatischen Registriervorrichtung photographisch aufgezeichnet.

Das hier interessierende Ergebnis der Vorversuche war, daß bei einer Wellenlänge von 1,7 μ und einer spektralen Spaltbreite von 0,15 μ die Durchlässigkeit einer 6 mm dicken in einem Glastrog befindlichen Flüssigkeitsschicht, gemessen in mm Ausschlag des Galvanometers (1,9 m Abstand von der Registriertrommel), für H_2O = 13, für D_2O = 36, für eine längere Zeit sich selbst überlassene Mischung von je 50% H_2O und D_2O aber 17,5 war⁴⁾. Der Mittelwert der beiden ersteren Substanzen ist 24,5, ist also sehr verschieden von 17,5, so daß der Ausschlag 17,5 als für die Gleichgewichtsmischung $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} + \text{HDO}$ charakteristisch angesehen werden kann. Die Ausschläge waren innerhalb 1 bis 2 mm sehr gut reproduzierbar.

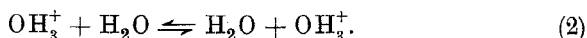
¹⁾ B. Topley u. H. Eyring, Journ. Chem. Phys. **2**, 217, 1934. — ²⁾ J. W. Ellis u. B. W. Sorge, ebenda **2**, 559, 1934; E. Bartholomé u. K. Clusius, Naturwiss. **22**, 420, 1934; ZS. f. Elektrochem. **40**, 529, 1934. — ³⁾ F. Matossi u. H. Krüger, ZS. f. Phys. **99**, 1, 1936. — ⁴⁾ J. W. Ellis u. B. W. Sorge finden eine genau umgekehrte Reihenfolge der Absorptionsstärke bei dieser Wellenlänge. Die Ursache dieses hier nebensächlichen Sachverhaltes liegt in der geringen Dispersion unserer Apparatur.

Bei den hieran anschließenden Hauptversuchen blieb das Prisma fest auf $1,7 \pm 0,02 \mu$ eingestellt. In den Absorptionstrog wurden aus zwei Pipetten gleiche Volumina H_2O und D_2O gleichzeitig zusammengossen und unmittelbar danach der den Strahlengang unterbrechende Klappschirm geöffnet sowie der Ausschlag des Galvanometers registriert. Nach einer kurzen noch von dem Hantieren an der Apparatur herrührenden thermischen Störung stellte sich in wenigen Sekunden der der Gleichgewichtsmischung entsprechende Wert des Ausschlages ein. Vom Beginn der Mischung bis zur völligen Einstellung des Gleichgewichtsausschlages waren insgesamt weniger als 20 Sekunden vergangen. Schnellere Messungen können mit der Apparatur nicht ausgeführt werden. Der Ausschlag wurde noch über 7 Minuten weiter registriert und blieb während dieser Zeit völlig unverändert. Eine Wiederholung des Versuches hatte dasselbe Ergebnis. Es kann also mit Sicherheit gesagt werden, daß *die Reaktion (1) in weniger als 20 Sekunden vollständig beendet ist.*

Das verwendete schwere Wasser war reinstes Norsk-Hydro-Wasser (D-Gehalt $> 99\%$). Das leichte Wasser war mehrfach im Vakuum destilliertes gewöhnliches Wasser.

Bei einer noch stärkeren Herabsetzung der Versuchsdauer etwa auf Bruchteile einer Sekunde müßte besondere Aufmerksamkeit auf den Mischvorgang verwendet werden, um ein Vortäuschen von Reaktionsverzögerungen durch Diffusionserscheinungen auszuschließen. Dieses scheint uns die Hauptschwierigkeit zu sein für jeden Versuch, die wirkliche Reaktionsgeschwindigkeit zu messen.

3. Schon im ersten Abschnitt wurde erwähnt, daß der Ausgang des Experimentes erwartet werden mußte, wenn man von den Vorstellungen ausgeht, die man sich zur Erklärung der anomalen Beweglichkeiten der Ionen H^+ und OH^- in wässrigen Lösungen gemacht hat. Die Grundannahme ist, daß ein nacktes Proton in der Lösung nicht existieren kann, sondern immer hydratisiert ist, also mit einem H_2O -Molekül ein OH_3^+ -Ion bildet. In diesem OH_3^+ -Ion sind die drei Protonen gleichberechtigt. Ein solches mit einem überschüssigen Proton beladenes Teilchen soll jedoch nur eine sehr kleine Lebensdauer haben. Sobald es in einer geeigneten Weise mit einem anderen Wassermolekül zusammentrifft, geht das günstigste Proton ohne Energietönung an dieses über:



Die Angaben über die Lebensdauer τ des OH_3^+ stimmen bei den verschiedenen Autoren nicht überein und werden von diesen selbst nicht als endgültig

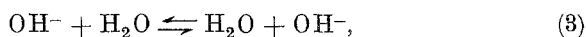
bezeichnet. Die Werte von Hückel¹⁾ liegen zwischen 10^{-10} und 10^{-11} , die von Bernal und Fowler²⁾ zwischen 10^{-12} und 10^{-13} Sekunden. Dieses entspricht Übergangsfrequenzen $\nu = 1/\tau$. Einem überschüssigen Proton entsprechen ν Sprünge in der Sekunde, die aber nach dem Gesagten nicht von einem einzigen Individuum ausgeführt werden.

Aus der bekannten Anzahl der in der Lösung überhaupt vorhandenen H-Atome und der ebenfalls bekannten Zahl der OH_3^+ -Ionen ($\sim 10^{-7}$ Mol/Liter bei 25°C) folgt bei gleichmäßiger Verteilung²⁾ der Sprünge auf alle vorhandenen H-Atome, daß für die Hückelschen Werte von ν nach 10^{-1} bis 10^{-2} , für die Bernal-Fowlerschen nach 10^{-3} bis 10^{-4} Sekunden alle vorhandenen Protonen einmal gesprungen sind.

Für schweres Wasser ändern sich nach der Hückelschen Theorie die Lebensdauern τ nur um einen Faktor $\sqrt{2}$ ³⁾. Bernal und Fowler geben den Faktor 20 an⁴⁾. Für Mischungen von H_2O und D_2O werden sich mittlere Werte für die durchschnittliche Lebensdauer ergeben.

In der Zeit, in der alle in der Lösung vorhandenen Protonen und Deuteronen einmal gesprungen sind, wird auch die Austauschreaktion (1) spätestens beendet sein, d. h. nach der Hückelschen Theorie in $1/10$ bis $1/100$ Sekunde, nach der Bernal-Fowlerschen in $1/100$ bis $1/1000$ Sekunde. Hierbei handelt es sich, abgesehen von möglichen in der Theorie liegenden Unsicherheiten, gewiß um obere Grenzen.

Auch für das Hydroxylion OH^- hat man eine sehr kleine Lebensdauer anzunehmen. Es gibt seinerseits zu Protonsprüngen mit den neutralen Molekülen Anlaß nach dem Schema:



wenn auch mit einer kleineren Frequenz, wie man aus seiner geringeren Beweglichkeit unmittelbar schließen kann. Auch dieser Mechanismus trägt zur Austauschreaktion bei, allerdings ohne die Größenordnung ihrer Geschwindigkeit zu ändern.

¹⁾ Siehe Fußnote 1, S. 614. — ²⁾ Diese Annahme ist, soweit ich sehe, mit den theoretischen Anschauungen nicht in Widerspruch. — ³⁾ Dies ist nur richtig, wenn die Arbeit [bei Hückel ψ genannt, l. c., Formel (24)], die notwendig ist, um ein Proton von seinem Platz loszulösen, gleich der für das Deuteron erforderlichen ist. Wegen der Nullpunktsenergieunterschiede trifft dieses nicht zu. Die Lebensdauer τ wird also im Falle des Deuterons auch hierdurch noch etwas vergrößert. — ⁴⁾ Auf Grund dieses Ergebnisses sagen J. D. Bernal und R. H. Fowler (l. c.), daß die Beweglichkeit des OD_3^+ -Ions um einen Faktor 5 kleiner sei als die des OH_3^+ . Nach den Experimenten von W. N. Baker u. V. K. LaMer, Journ. Chem. Phys. **3**, 406, 1935, unterscheiden sie sich jedoch nur um einen Faktor $\sqrt{2}$.

Aber darüber hinaus scheint ein direkter Austausch von Protonen bzw. Deuteronen zwischen den neutralen Molekülen ohne jede Beteiligung von aus der Dissoziation herrührenden Ionen nicht außerhalb des Möglichen zu liegen. Dieser Gedanke wird nahegelegt durch die Vorstellungen, die man sich über die Assoziation der Wassermoleküle im flüssigen Zustand machen kann¹⁾. Danach hat die Flüssigkeit in gewissen unstabilen örtlichen Bereichen eine Art kristalliner Struktur, innerhalb derer eine deutliche Zuordnung der Protonen zu bestimmten Sauerstoffatomen wahrscheinlich keinen eigentlichen Sinn hat. Wenn dieses der Wirklichkeit entspricht, so könnte dadurch die Geschwindigkeit der Austauschreaktion (1) entscheidend beeinflußt werden.

Der geeignetste Weg zur Bestimmung großer Reaktionsgeschwindigkeiten ist wohl die Methode der „strömenden Reaktionssysteme“²⁾. Mit ihrer Hilfe lassen sich Halbwertszeiten von einigen tausendstel Sekunden noch bestimmen. Es besteht also eine gewisse Hoffnung, auf diesem Wege gelegentlich zu zuverlässigeren Aussagen über die Geschwindigkeit der Reaktion (1) zu gelangen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dozent F. Matossi und Herrn cand. phil. Bluschke, Breslau, für die Ausführung der beschriebenen Versuche herzlich danken. Ihre Hilfe allein hat diese Arbeit ermöglicht. Herrn Professor Schaefer, Breslau, danke ich für die freundliche Bereitwilligkeit, mit der er die Mittel seines Instituts zur Verfügung stellte. Es sei ferner dankbar hervorgehoben, daß der Plan zu der vorstehenden Untersuchung und manche der darin angestellten Betrachtungen bei dem Verfasser im Anschluß an Unterhaltungen mit Herrn Professor Bonhoeffer entstanden sind.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, Dez. 1936.

¹⁾ Vgl. z. B. J. D. Bernal u. R. H. Fowler, l. c. — ²⁾ Vgl. u. a.: H. Hartridge u. F. J. W. Roughton, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 376, 1923; V. K. La Mer u. C. L. Read, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 3098, 1930; G. A. Millikan, Journ. Physiol. **79**, 158, 1933; H. v. Halban u. H. Eisner, Helv. chim. Acta **18**, 724, 1935; A. Thiel u. H. Logemann, Sitz.-Ber. Ges. Naturw. Marburg **69**, 49, 1934.