

Zur Thermochemie des schweren Wassers: Mischwärmern von D_2O bzw. H_2O mit Dioxan.

Von Wilhelm Birnthal und Erich Lange.

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität Erlangen.

Kurzbericht über den in der Sitzung am 25. 1. 1938 gehaltenen Vortrag
von E. Lange.

Seit der Entdeckung des schweren Wasserstoffisotopes mit der Masse 2, des Deuteriums D , und insbesondere, seitdem man schweres Wasser, D_2O , zu verhältnismäßig billigem Preis (1,60 RM. je 1 g, gegenüber früher 600 Dollar) beziehen kann, hat sich ein immer größer werdendes eigenes Gebiet der Deuteriumforschung¹⁾ entwickelt. An der größeren Masse des Deuteriums oder seiner Verbindungen erkennbar, kann man den Verlauf von stofflichen Vorgängen, z. B. von chemischen oder biologischen Reaktionen, oder sonstige Eigenschaften von Wasserstoffverbindungen u. U. genauer erforschen, als es an gewöhnlichen H -Verbindungen möglich ist. Trotz der hierbei vorausgesetzten, in erster Näherung erfüllten Gleichheit der chemischen Eigenschaften der H - und D -Verbindungen bestehen aber bei genauerer Untersuchung mehr oder weniger große Unterschiede, sogenannte „Isotopenunterschiede“.

Ganz allgemein läßt sich theoretisch — auf Grund der Ungenauigkeitsbeziehung von Heißenberg — erwarten, daß jeweils ein D -Atom etwas fester als ein H -Atom an den Molekülrest gebunden ist. So sind zum Dissoziieren einer D_2 -Molekel in die Atome 104,52 kcal, bei der H_2 -Molekel aber nur 102,72 kcal aufzuwenden²⁾. Dies sollte aber nicht nur für die Valenzkräfte in isotopischen Einzelmolekülen, sondern auch für vergleich-

1) S. z. B. Bericht über die Deuteriumtagung Leipzig 1937, Z. El Chem. **44** (1938) S. 3.

2) H. Beutler, Z. f. phys. Chem. B. **29** (1935) S. 315.

bare Kräfte zwischen den Molekülen gelten. Tatsächlich ist z. B. die Verdampfungswärme von D_2O deutlich größer als die von H_2O bei derselben Temperatur¹⁾.

Auch für das hierher gehörende wichtige Gebiet der Lösungen hat die Deuteriumforschung schon erhebliche Bedeutung gewonnen. Die hier im Vordergrund des Interesses stehenden Lösungskräfte z. B. zwischen einem gelösten Molekül und den umgebenden Lösungsmittelmolekülen, die sogenannten Solvatationskräfte, zeigen z. T. erhebliche Unterschiede

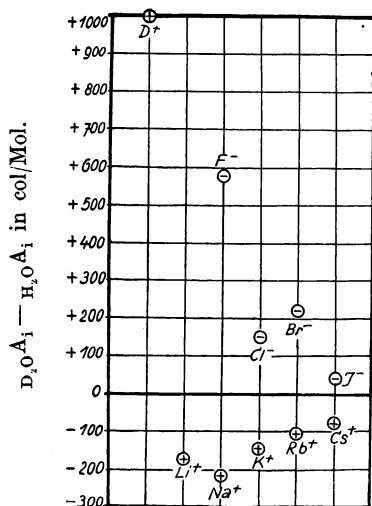


Fig. 1.
Isotopenunterschiede
der Anhaftwärmen einiger Ionen,
 $D_2O A_i - H_2O A_i$.

zwischen D- und H-Systemen. So sind die negativen Halogenionen an die ihnen in der wässrigen Lösung zugekehrte positive D-Seite der umgebenden D_2O -Moleküle um mehrere 100 cal fester gebunden als an die H-Seite der umgebenden H_2O -Moleküle²⁾ (Fig. 1). Daß dagegen die positiven Alkaliionen an D_2O weniger fest gebunden sind als an H_2O , hängt offenbar damit zusammen, daß ihnen nicht die positive Wasserstoffseite, sondern die isotopisch nicht verschiedene O-Seite der Wassermoleküle zugekehrt ist. Hieraus leiten sich die z. T. erheblichen Unterschiede in den Lösungswärmen³⁾ und Löslichkeiten³⁾ der Alkalihalogenide ab. Entsprechend

ist z. B. die Löslichkeit von $AgMnO_4$ in D_2O im Verhältnis 3 : 4 kleiner als in H_2O .

Einfachere Solvatationsverhältnisse als in Ionenlösungen lassen sich in Mischungen von H_2O bzw. D_2O mit einem nichtpolaren Nichtelektrolyten erwarten. Die Klärung der Größe der Isotopenunterschiede bei diesen nur auf van der Waalsche Kräfte zurückgehenden Solvatationsenergien erschien

1) Siehe Zusammenstellung bei E. Lange, Z. El. Chem. **44** (1938) S. 33.

2) E. Lange, Z. El. Chem. **44** (1938) S. 44.

3) Schrifttum bei E. Lange, a. a. O. S. 39.

deshalb wichtig, weil jedes Ion außer durch seine elektrische Überschußladung auch schon durch seine Elektronenhüllen, wie ein neutrales Molekül, anziehende Kräfte ausübt, seine Gesamtanziehung also van der Waals'sche Anteile enthalten muß. Hierzu wurden am Stoffsystem Wasser-Dioxan die Mischungswärmen gemessen (Fig. 2). Eigentümlicherweise weisen diese

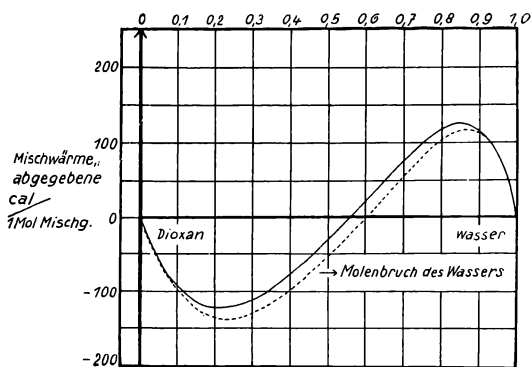


Fig. 2.

Mischungswärmen M der Stoffsysteme
Dioxan — D_2O (. . .) bzw. Dioxan — H_2O (—)
bei 25° .

je nach der erreichten Endkonzentration positives oder negatives Vorzeichen auf. Vor allem liegen die Kurven für das D_2O -System immer etwas negativer als für das H_2O -System. Scheinbar widerspricht dies den oben erwähnten theoretischen Erwartungen. Da aber diese Mischwärmen Bruttobeträge sind, können sie zur Prüfung dieser Frage nicht selbst herangezogen werden. Geeigneter hierfür sind vielmehr die daraus durch Aufteilung erhältlichen Anhaftwärmen¹⁾, die frei werden, wenn man sich ein freies, gasförmiges Molekül des zu lösenden Stoffes in eine große Menge des Lösungsmittels hineingebracht denkt, in dessen Innern der zur Aufnahme des Moleküls notwendige Raum — durch Aufwand der sogenannten Lückenbildungswärme¹⁾ — schon vorgebildet ist. Rechnet man diese Anhaftwärmen sowohl für das Einbringen von 1 Mol D_2O bzw. H_2O in eine Wasserdioxan-Mischung als auch umgekehrt für 1 Mol Dioxan aus, dann ergeben sich erwartungsgemäß für

1) E. Lange, Z. El. Chem. 43 (1937) S. 689.

das D-System stets etwas größere Energiebeträge als für den entsprechenden Versuch des H-Systems (Fig. 3).

Damit ist aber nicht nur die Richtigkeit der obigen allgemeinen Regel über die stärkeren Bindungskräfte im D-System auch in diesem Falle der Solvatationsvorgänge bestätigt, vielmehr ist hiermit auch bewiesen, daß ganz allgemein Solva-

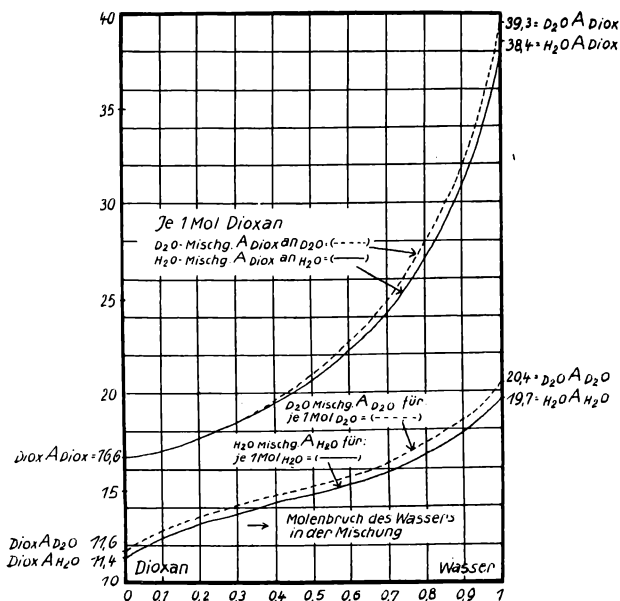


Fig. 3.

Partielle molare Anhaftwärmen A der Stoffsysteme Dioxan — D_2O und Dioxan — H_2O bei $25^\circ C$.

tationskräfte theoretisch erst richtig verständlich sind, wenn die Bruttosolvationsenergien in die entsprechenden Lückenbildungs- und Anhaftenergien aufgeteilt werden.

So wie in diesem Sonderfall haben die Untersuchungen von Isotopenunterschieden fast immer auch wertvolle Aufschlüsse über die betreffenden Vorgänge selbst ermöglicht.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1938

Band/Volume: [70](#)

Autor(en)/Author(s): Birnthaler Wilhelm

Artikel/Article: [Zur Thermochemie des schweren Wassers: Mischwärmen von D20 bzw. H20 mit Dioxan. 1-4](#)