

# 91. Georg-Maria Schwab, Dimitrios Zentelis und Georg Kassapoglou: Leitfähigkeitsstudien in konzentrierter Schwefelsäure\*)

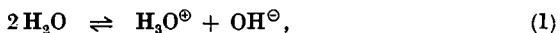
[Aus den Physikalisch-Chemischen Instituten der Universität München und der Technischen Hochschule Athen]

(Eingegangen am 14. Februar 1952)

Es wurde die spez. Leitfähigkeit von minimal leitender Schwefelsäure sowie die Änderung gemessen, die sie durch Zusatz von Natriumhydrogensulfat und von Wasser erleidet. Natriumhydrogensulfat bringt zunächst eine Erniedrigung der Leitfähigkeit und erst bei höheren Konzentrationen eine Zunahme hervor. Sowohl die Eigenleitfähigkeit der Schwefelsäure wie der Einfluß der Zusätze wird durch die Dissoziationsgleichungen der beteiligten Stoffe unter Bildung des gemeinsamen Anions  $\text{HSO}_4^{\ominus}$  beschrieben. Hierbei ergeben sich Werte für das Grenzleitvermögen der drei Stoffe bei unendlicher Verdünnung, deren Abstufung im Vergleich mit den Verhältnissen in wässriger Lösung diskutiert wird.

## Einleitung

Bekanntlich dissoziiert Wasser nach dem Schema

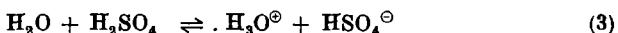


und in Wasser bezeichnet man als Säuren solche Stoffe, die das Kation des Lösungsmittels, und als Basen solche, die das Anion des Lösungsmittels liefern. Man kennt heute eine ganze Zahl von Lösungsmitteln, in denen eine entsprechende Nomenklatur möglich und fruchtbar ist, und die man als wasserähnlich bezeichnet (Fluorwasserstoff, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, wasserfreie Salpetersäure, Schwefeldioxyd, Essigsäureanhydrid<sup>1)</sup>).

Wenig Aufmerksamkeit ist in dieser Beziehung bisher der konz. Schwefelsäure zugewandt worden, obgleich auch hier ein Dissoziationschema nach



anzunehmen ist, wonach Säureanaloge in Schwefelsäure jene (offenbar nicht existierenden) Wasserstoffverbindungen wären, die Protonen an Schwefelsäure abgeben könnten, Basenanaloge aber alle Hydrogensulfate. Insbesondere müßte sich Wasser in konz. Schwefelsäure nach



als Base verhalten, nämlich als Hydroxoniumhydrogensulfat.

Die besondere Schwierigkeit bei der konduktometrischen Prüfung solcher Ansätze liegt in der hohen Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels. Auch die minimal leitende Schwefelsäure hat noch eine spez. Leitfähigkeit von 0.01  $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  nach F. Bergius<sup>2)</sup> und A. Hantzsch<sup>3)</sup>, 0.0108  $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$

\*) Heinrich Wieland zum 75. Geburtstage in verehrungsvoller Freundschaft zugeeignet.

<sup>1)</sup> Vergl. G. Jander, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer, Berlin und Heidelberg 1949.

<sup>2)</sup> Ztschr. physik. Chem. 72, 338 [1910]. <sup>3)</sup> Ztschr. physik. Chem. 61, 257 [1901].

nach unseren eigenen Messungen, gegenüber  $10^{-7} - 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  für die anderen oben genannten wasserähnlichen Lösungsmittel. Nur die wasserfreie Salpetersäure mit  $10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  kommt ihr nahe. Deshalb ist es auch nicht möglich, Äquivalent-Leitfähigkeiten von in Schwefelsäure gelösten Elektrolyten durch Abzug der Eigenleitfähigkeit von der gemessenen spez. Leitfähigkeit der Lösung und Division der Differenz durch die Konzentration zu erhalten; die von Bergius<sup>2)</sup> so erhaltenen Zahlen für Natrium- und Kaliumhydrogensulfat<sup>4)</sup>, die nahezu konstant sind und nach hohen Konzentrationen hin eher steigen, sind offenbar sinnlos. Auch unsere eigenen Messungen für Wasser als gelösten Elektrolyten geben bei dieser Art der Behandlung Werte des Äquivalentleitvermögens, die bei 0.055  $n$  durch ein Maximum von 87 gehen und bei unendlicher Verdünnung nach negativen Werten tendieren.

### Natriumhydrogensulfat

Die oben besprochenen Widersprüche sind verständlich, sobald man die hohe Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels nicht, wie gewöhnlich, einer unbekannten und ionenfremden Verunreinigung zuschreibt, sondern der Eigen-dissoziation der Schwefelsäure selbst nach Gl. (2). Dann muß ja der Zusatz eines basenanalogen Stoffes die Eigendissoziation und Eigenleitfähigkeit herabsetzen, statt sie unverändert zu lassen. Wir haben dann unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten von der Konzentration nach Debye-Hückel-Onsager<sup>5)</sup> für „reine“ Schwefelsäure zu schreiben:

$$1000 \alpha_0 = \alpha' c [\Lambda_\infty - (A + B\Lambda_\infty) \sqrt{\alpha' c}] \quad (4)$$

und nach Zusatz eines völlig dissozierten basenanalogen Stoffes wie Natriumhydrogensulfat für die neue Eigenleitfähigkeit der Schwefelsäure:

$$1000 \alpha' = \alpha' c [\Lambda'_\infty - (A + B\Lambda'_\infty) \sqrt{\alpha' c + c'}]. \quad (5)$$

Die spez. Teilleitfähigkeit des Gelösten wird danu:

$$1000 \alpha'' = c' [\Lambda'_\infty - (A + B\Lambda'_\infty) \sqrt{\alpha' c + c'}] \quad (6)$$

und die gemessene spez. Leitfähigkeit der ganzen Lösung:

$$1000 \alpha = 1000(\alpha' + \alpha'') = \alpha' c [\Lambda_\infty - (A + B\Lambda_\infty) \sqrt{\alpha' c + c'}] + c' [\Lambda'_\infty - (A + B\Lambda'_\infty) \sqrt{\alpha' c + c'}]. \quad (7)$$

Hier bedeutet  $\alpha_0$  den Dissoziationsgrad der reinen Schwefelsäure,  $\alpha'$  denjenigen nach Zusatz der Base von der Konzentration  $c'$ ,  $c$  die Konzentration der Schwefelsäure ( $c = 1.84 \cdot 1000/98 = 18.8$ ),  $\Lambda_\infty$  die Grenzleitfähigkeit der Schwefelsäure bei volliger Dissoziation,  $\Lambda'_\infty$  diejenige der zugesetzten Base. Ferner ist in jedem Falle<sup>5)</sup>:

$$A = \frac{82.4}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} = 2.12, \quad (8)$$

$$B = \frac{8.2 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}} = 0.208. \quad (9)$$

<sup>4)</sup> Landolt-Börnstein, Hauptwerk Bd. II, S. 1108.

<sup>5)</sup> G. Kortüm, Elektrolyt-Lösungen, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1939.

Es müßte also möglich sein, mit Hilfe von zwei Konstanten  $\Lambda_\infty$  und  $\Lambda'_\infty$  die ganze Leitfähigkeits-Konzentrationskurve einer Base in Schwefelsäure durch Gl. (7) zu beschreiben, wenn für jede Konzentration der Base das  $\alpha'$  der Schwefelsäure bekannt wäre.

Zur Erlangung dieser Kenntnis gehen wir näherungsweise folgendermaßen vor: Für „reine“, d. i. schlechtleitende Schwefelsäure, muß die Konstanz des Ionenprodukts gelten:

$$K = \alpha_0^2 c^2 \quad \text{oder} \quad \alpha_0 c = \sqrt{K} ; \quad (10)$$

daraus folgt

$$1000 x_0 = \sqrt{K} [A_\infty - (A + B\Lambda_\infty) \sqrt[4]{K}] \quad (11)$$

oder

$$\Lambda_\infty = (1000 x_0 / \sqrt{K} + A \sqrt[4]{K}) / (1 - B \sqrt[4]{K}). \quad (12)$$

Nach Gl. (12) gehört also zu jedem angenommenen Wert des Ionenprodukts der Schwefelsäure  $K$  ein bestimmter Wert ihrer Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_\infty$ . Wir nehmen nun ferner an, daß  $K$  unabhängig von der gesamten Ionenkonzentration der Lösung sei.

Dies ist natürlich unrichtig, da in Wahrheit nach der Debye-Hückelschen Theorie eine Veränderlichkeit der Form

$$\log K = \log K_0 - \beta \sqrt{\alpha' c + c'} \quad (13)$$

geltet muß. Jedoch würde die Berücksichtigung dieser Veränderlichkeit die Rechnungen bis zur Durchführbarkeit komplizieren, und so sehen wir von dieser Verfeinerung ab. Bis zu  $0.1 n$  Lösungen dürfte das noch erlaubt sein; darüber hinaus bis  $0.5 n$  beanspruchen wir keine Wiedergabe der Experimente mehr durch die vereinfachte Theorie.

Wir setzen also für die Dissoziation der Schwefelsäure in Anwesenheit eines Basenanalogen

$$K = (\alpha' c + c') \alpha' c \quad (14)$$

oder

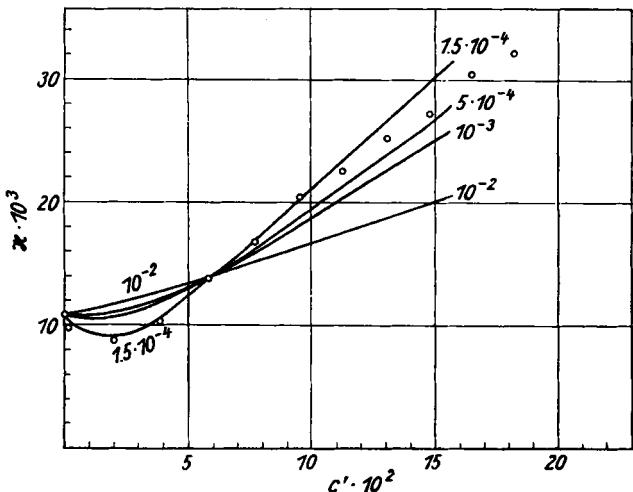
$$\alpha' c = \frac{1}{2} (\sqrt{c'^2 + 4 K} - c'). \quad (15)$$

Somit gehört zu jedem angenommenen Wert von  $K$  bei jeder Konzentration der Base  $c'$  ein Wert für die Dissoziation der Schwefelsäure  $\alpha' c$ . Dieser kann dann in Gl. (7) eingesetzt und diese nach  $\Lambda'_\infty$  aufgelöst werden. Das ergibt:

$$\Lambda'_\infty = \frac{1000 x - \alpha' c [\Lambda_\infty - (A + B\Lambda_\infty) \sqrt{\alpha' c + c'}] + A c' \sqrt{\alpha' c + c'}}{c' (1 - B \sqrt{\alpha' c + c'})}. \quad (16)$$

Ein einmal angenommener Wert von  $K$  legt somit  $\Lambda_\infty$  und  $\Lambda'_\infty$  für einen ausgewählten Meßpunkt  $c' - x$  fest, und es muß nun durch Probieren derjenige Wert von  $K$  gefunden werden, der dann gleichzeitig Gl. (7) für alle solchen Meßpunkte erfüllt.

Die gemessenen Wertepaare  $x$  (unkorrigiert!) gegen  $c'$  für Natriumhydrogensulfat sind in der Abbild. 1 aufgetragen. Legt man den Punkt  $x = 0.01385$



Abbild. 1. Spez. Leitfähigkeit von Lösungen von Natriumhydrogensulfat in konz. Schwefelsäure, beobachtet und berechnet

bei  $c' = 0.0582$  als Bezugspunkt zugrunde, so ergeben sich folgende zusammengehörigen Werte aus den Gleichungen (10), (12) und (16):

K	$\alpha_0 c$	$\alpha_0 \%$	$\alpha' c$	$\Lambda_\infty$	$\Lambda'_\infty$
$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.0123	0.065	0.0025	900	213
$5 \cdot 10^{-4}$	0.0224	0.119	0.00765	499	186
$10^{-3}$	0.0316	0.168	0.0139	356	169
$10^{-2}$	0.100	0.53	0.0749	116.5	111

Die vier mit diesen K-Werten nach Gl. (7) berechneten theoretischen  $x$ -Kurven sind in der Abbild. 1 eingezeichnet. Man sieht, daß bis zu Konzentrationen von  $0.1 \text{ n}$ , wo die Vernachlässigung von Gl. (13) noch statthaft sein dürfte, nur die zu  $K = 1.5 \cdot 10^{-4}$  gehörige Kurve durch alle Meßpunkte geht, während alle anderen mit höheren K-Werten weder die Leitfähigkeiten oberhalb des Bezugspunktes, noch vor allem das Minimum bei  $0.02 \text{ n}$  wiedergeben. Dieses Minimum, das den bisherigen Untersuchern entgangen ist, ist ein besonders bezeichnender Beweis für die Eigendissoziation der Schwefelsäure, denn es bedeutet die Zurückdrängung der Dissoziation nach Gl. (2) durch das zugesetzte Anion  $\text{HSO}_4^-$ , und die Schwefelsäure kann keine höhere Dissoziationskonstante als  $1.5 \cdot 10^{-4}$  haben, damit das Minimum in der gemessenen Tiefe zustande kommt.

### Wasser

Ähnliche Überlegungen müssen auch für die Leitfähigkeit von Lösungen des Wassers als Basenanalogen in Schwefelsäure gemäß Gl. (3) gelten, mit dem Unterschied, daß Wasser nicht wie Natriumhydrogensulfat von vornherein als

völlig dissoziierte Base, sondern als schwache Base zu behandeln sein dürfte. Dann gelten an Stelle von Gl. (14) die zwei Massenwirkungsgleichungen für die Dissoziation der Schwefelsäure (17) und des Wassers (18):

$$K = \alpha' c(\alpha' c + \alpha'' c'') = 1.5 \cdot 10^{-4}, \quad (17)$$

$$K' = \frac{\alpha'' c''(\alpha' c + \alpha'' c'')}{c''(1 - \alpha'')}, \quad (18)$$

wobei  $c$  wieder die Konzentration der Schwefelsäure ist,  $\alpha'$  ihr Dissoziationsgrad in Gegenwart von Wasser der Konzentration  $c''$  und  $\alpha''$  der Dissoziationsgrad des Wassers.  $K'$  ist die basische Dissoziationskonstante des Wassers in Schwefelsäure nach Gl. (3). Daraus folgt:

$$(\alpha' c)^3 + (\alpha' c)^2 \left( \frac{1.5 \cdot 10^{-4}}{K'} + c'' \right) - 1.5 \cdot 10^{-4}(\alpha' c) - \frac{2.25 \cdot 10^{-8}}{K'} = 0 \quad (19)$$

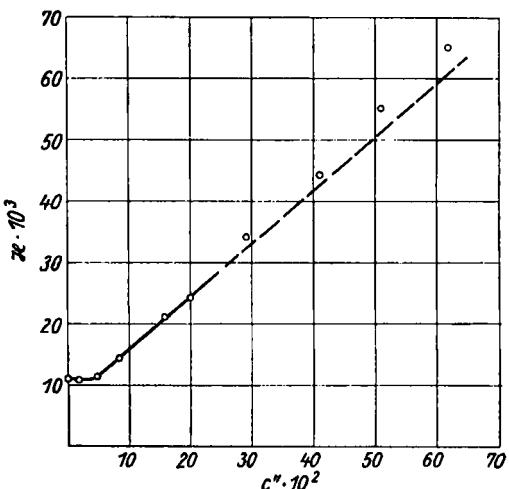
und

$$\alpha'' c'' = \frac{1.5 \cdot 10^{-4}}{\alpha' c} \alpha' c. \quad (20)$$

Somit ist wieder durch Annahme eines gewählten Wertes für  $K'$  die dissoziierte Menge der Schwefelsäure  $\alpha' c$  und des Wassers  $\alpha'' c''$  bei einem bestimmten Zusatz  $c''$  festgelegt. Durch die Gleichung für die Gesamtleitfähigkeit

$$1000x = 1000(x' + x'') = \alpha' c[\Lambda_\infty - (A + B\Lambda_\infty) \sqrt{\alpha' c + \alpha'' c''}] + \alpha'' c'' [\Lambda''_\infty - (A + B\Lambda''_\infty) \sqrt{\alpha' c + \alpha'' c''}] \quad (21)$$

ergibt dann wieder der gewählte Wert von  $K'$  bei Verwendung eines gemessenen Bezugspunktes einen Wert für  $\Lambda''_\infty$ , die Grenzleitfähigkeit des Wassers



Abbild. 2. Spez. Leitfähigkeit von Schwefelsäure mit verschiedenem Wassergehalt, beobachtet und berechnet

in Schwefelsäure.  $K'$  muß dann durch Probieren so gefunden werden, daß die dazu gehörigen Werte von  $\alpha'$  und  $\alpha''$  und  $\Lambda''_\infty$  die gesamte gemessene Kurve  $x - c''$  nach Gl. (21) befriedigen. Die gemessenen Punkte sind in der Abbild. 2

wiedergegeben, und die ausgezogene Kurve ist berechnet mit  $K' = 0.13$ , was über den Bezugspunkt ( $c'' = 0.0484$ ;  $x = 0.0113$ ) auf  $\Lambda''_\infty = 230$  geführt hatte. Man sieht, daß so innerhalb des Debye-Gebietes die ganze Kurve mit guter Annäherung wiedergegeben werden kann.

### Diskussion der Ergebnisse

Es seien zunächst die wesentlichen zahlenmäßigen Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengestellt:

#### 1.) Dissoziationskonstanten

Ionenprodukt der konz. Schwefelsäure . . . . .	0.00015
Dissoziationskonstante von $H_2O$ in $H_2SO_4$ . . . . .	0.13

#### 2.) Dissoziationsgrade

Reine Schwefelsäure . . . . .	0.065 %
Schwefelsäure mit $0.0484 n H_2O$ . . . . .	0.02 %
Schwefelsäure mit $0.05 n NaHSO_4$ . . . . .	0.015 %
Wasser $0.084 n$ in Schwefelsäure . . . . .	76 %

#### 3.) Grenzleitfähigkeiten

Schwefelsäure in Schwefelsäure . . . . .	900
Wasser in Schwefelsäure . . . . .	230
Natriumhydrogensulfat in Schwefelsäure . . . . .	213

Die Fehlergrenzen dieser Werte abzuschätzen, dürfte wegen der verwickelten Gleichungen, aus denen sie durch Probieren gefunden wurden, schwierig sein. Jedoch scheint es, daß die Werte durchaus vernünftig sind. Für die Dissoziationskonstante der reinen Schwefelsäure stellte kürzlich R. A. Reinhardt<sup>6)</sup> eine Reihe von Werten zusammen, von denen die etwa übereinstimmenden, aus Leitfähigkeitsmessungen und Gefrierpunktniedrigungen gewonnenen, ebenfalls in der Größenordnung  $10^{-4}$  liegen. Das hohe Eigenleitvermögen der Schwefelsäure kommt also von ihrer die des Wassers um 5 Zehnerpotenzen übersteigenden Dissoziation (wenn man  $-\log (H_3SO_4^\ominus)$  als  $pH$  bezeichnen darf, würde  $pH = 1.9$  resultieren) in Verbindung mit der hohen Grenzleitfähigkeit, auf die wir noch zurückkommen. Diese Dissoziation der Schwefelsäure wird durch Natriumhydrogensulfat als starke Base in  $0.05 n$  Lösung auf den 4. Teil zurückgedrängt, wodurch das Minimum der spez. Leitfähigkeit bei  $c' = 0.02$  seine Erklärung findet. Wasser als mittelstarker Elektrolyt mit 76 % Dissoziation in  $0.05 n$  Lösung erniedrigt die Schwefelsäuredissoziation entsprechend etwas weniger, nämlich auf den 3. Teil. Das Grenzleitvermögen der Schwefelsäure von 900 erscheint vielleicht überraschend hoch, jedoch sind die in wasserfreier Salpetersäure beobachteten Werte<sup>1)</sup> teilweise von derselben Größenordnung.  $Na^\ominus$  und  $H_3O^\ominus$  als lösungsmittelfremde Ionen haben offenbar untereinander ähnliche Beweglichkeiten, und wenn diese entsprechend der hohen inneren Reibung der Schwefelsäure klein sind, wird man vorläufig schätzen dürfen, daß die Beweglichkeit von  $HSO_4^\ominus$  etwa 200

<sup>6)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 72, 3359 [1950].

und dementsprechend die von  $H_3SO_4^{\oplus}$  etwa 700 beträgt. Daß diese Werte trotz der hohen inneren Reibung größer sind als die von  $H_3O^{\oplus}$  und  $OH^{\ominus}$  in Wasser, dürfte damit zusammenhängen, daß es sich bei den lösungsmittel-eigenen Ionen ja nicht um stoffliche Wanderung, sondern um Protonenaustausch mit Lösungsmittel-Molekülen (Grothussche Leitfähigkeit) handelt, und daß bei einem Einzelaustausch die Ladung in Wasser über einen geringeren Abstand bewegt wird als in Schwefelsäure mit ihrem größeren Abstand der Protonenhaftstellen. Daß ferner in Schwefelsäure ebenso wie in Wasser, wenn auch in stärkerem Maße, das lösungsmittelleigene Kation eine höhere Beweglichkeit aufweist als das Anion, erklärt sich damit, daß das Kation auf die Neutralmolekel stärker deformierend wirkt als das Anion (Fajans) und daß damit bei einem Kontakt Kation-Molekel die Wasserstoffbindung fester und die Übergangswahrscheinlichkeit größer sein muß als bei einem Kontakt Molekel-Anion.

#### Beschreibung der Versuche

Die „konduktometrisch reine“, d.h. schlechtest leitende Schwefelsäure wurde aus azeotroper Schwefelsäure (98.3%) durch konduktometrische Titration mit rauchender Schwefelsäure bis zum Minimum hergestellt. Der Zusatz von Natriumhydrogensulfat und von Wasser wurde so durchgeführt, daß Lösungen dieser Stoffe in schlechtest leitender Schwefelsäure gewichtsmäßig hergestellt und zu der reinen Schwefelsäure aus einer Mikrobürette anteilweise zugesetzt wurden. Alle Materialien waren „Merck-p.A.“. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit einer Tauchelekrode nach F. H. Constable<sup>7)</sup>), mit der gleichzeitig die Lösung gerührt wurde. Bei der dadurch möglichen Schnelligkeit der Reihenmessungen erwies sich ein allzu peinlicher Ausschluß der Atmosphäre als entbehrlich. Das 20–30 ccm fassende Meßgefäß befand sich in einem Thermostaten von 25°. Die elektrische Anordnung war die gewöhnliche mit Summer, Schleifdraht und Telefon.

### 92. Hans Heinrich Schlubach und Almuth Faltings: Über Polymerisation, II. Mitteil.: Über die Photopolymerisation des Biphenylen-äthylen\*) \*\*)

[Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Hamburg, Universität]  
(Eingegangen am 27. Februar 1952)

Von H. Wieland ist beobachtet worden, daß das Biphenylen-äthylen durch kurzwelliges Licht außerordentlich leicht polymerisiert wird. Es wird gezeigt, daß halogenfreies Biphenylen-äthylen bei Ausschluß von Sauerstoff sich bei Belichtung nicht polymerisiert, sondern nur dimerisiert. Dagegen bildet es mit Sauerstoff bei Belichtung sehr leicht ein aktives Peroxyd, das sich entweder selbst polymerisiert oder mit überschüssigem Biphenylen-äthylen ein Mischpolymerisat bildet. Die Polymerisation von Styrol wird durch Biphenylen-peroxyd nicht beschleunigt, sondern gehemmt.

Gelegentlich der Feststellung von Beziehungen zwischen thermischer Vinylpolymerisation und Radikaldissoziation wurde beobachtet, daß die Geschwindigkeit der thermischen Polymerisation des Biphenylen-äthylen bei 100° nahezu die gleiche ist wie diejenige des Styrols unter gleichen Bedingungen.

<sup>7)</sup> Review Faculty Science University Istanbul, A 13, 303 [1948].

<sup>\*)</sup> Herrn Geheimrat Professor Dr. H. Wieland zu seinem 75. Geburtstag in Verehrung gewidmet. <sup>\*\*) I. Mitteil.: A. 568, 159 [1950].</sup>