

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **V**, 11.

---

DIE DISSOZIATIONSKONSTANTE  
VON METHYLALKOHOL

VON

NIELS BJERRUM, AUGUSTA UNMACK

UND

LÁSZLÓ ZECHMEISTER



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1924



## 1. Übersicht.

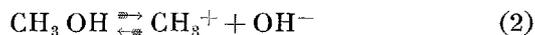
Der elektrolytische Dissoziationsgrad von Methylalkohol ist bisher nicht ermittelt worden. Die klassischen Methoden von ARRHENIUS und OSTWALD zur Bestimmung der Dissoziation des Wassers können indessen auch für Methylalkohol angewandt werden. Nach diesen Methoden ist die Dissoziationskonstante des Methylalkohols in der vorliegenden Arbeit zu  $10^{-17,01}$  bei  $18^\circ$  bestimmt worden. Sie ist also etwa 500 mal kleiner als die Konstante des Wassers.

Die Dissoziation des Methylalkohols geschieht nach dem Schema:



Wird Natriummethylat mit methylalkoholischer Salzsäure gemischt, so verläuft eine, der Dissoziation nach (1) reziproke Reaktion, indem sich Methylat-Ionen  $\text{CH}_3\text{O}^-$  mit Wasserstoffionen zu Methylalkohol vereinigen. Aus dem augenblicklichen Verlauf dieses Neutralisationsprozesses darf man schliessen, dass das Dissoziationsgleichgewicht nach (1) sich sehr schnell einstellt. Aus der sehr geringen Leitfähigkeit von reinem Methylalkohol geht weiter hervor, dass die Dissoziation nur klein sein kann.

Eine Dissoziation nach dem Schema:



kommt neben (1) nicht in Betracht. Wir kennen überhaupt keine Lösungen mit nachweisbaren Mengen von positiven Me-

thylionen. Verbindungen wie Methylchlorid und Methylnitrat machen nicht Methylalkohol leitend, und selbst methylalkoholische Lösungen von starken Säuren enthalten nicht nachweisbare Mengen von Methylionen  $\text{CH}_3^+$ . Stellte sich eine, wenn auch sehr geringe, Dissoziation nach (2) mit messbarer Geschwindigkeit ein, so müssten Methyläther und Wasser gebildet werden, indem die nach (1) und (2) entstapdenen Ionen sich vereinigen. Da aber erfahrungsgemäss Methyläther und Wasser in Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur nicht gebildet werden, muss eine Dissoziation nach (2), wenn sie überhaupt stattfinden sollte, sehr langsam verlaufen. Unter den Umständen, wo eine nachweisbare Ätherbildung stattfindet, spielt vielleicht die Dissoziation nach (2) eine Rolle und kann zu einer Theorie für die Ätherbildung angewandt werden.

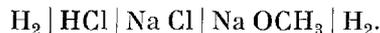
Durch die Messungen in dieser Arbeit ist gezeigt worden, dass die Dissoziation nach (1) zu einem wohl definierten Gleichgewicht führt. Den Dissoziationsgrad haben wir nach zwei verschiedenen Verfahren bestimmt, deren Ergebnisse gut übereinstimmen.

Am leichtesten berechnet man die Dissoziationskonstante des Methylalkohols aus der elektromotorischen Kraft eines Säure-Alkali-Elementes in ähnlicher Weise, wie OSTWALD<sup>1</sup> und ARRHENIUS<sup>2</sup> 1893 die Dissoziationskonstante des Wassers aus elektrometrischen Messungen berechneten.

Es wurde gemessen die Spannungsdifferenz zwischen Wasserstoffelektroden in methylalkoholischer Salzsäure und in Natriummethylat, mit methylalkoholischem Natriumchlorid eingeschaltet:

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 521 (1893). Vgl. Ostwalds Handbuch d. allgem. Chemie II, **1**, 907 (1892).

<sup>2</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 805 (1893).



Haben alle drei Lösungen dieselbe Molarität, so lassen sich die Diffusionspotentiale leicht berechnen. Die Dissoziationskonstante ( $K_M$ ) wurde nach folgender Formel berechnet:

$$-\log K_M = \frac{F \log e}{RT} (E + D) + \log [\text{CH}_3 \text{O}^-] + \log [\text{H}^+] \quad (3)$$

( $E$  = gemessenes Potential,  $D$  = Diffusionspotential).

In dieser Weise wurde gefunden:

Tabelle 1.

	-log $K_M$ (elektrometrisch)		
	18°	25°	37°
In 0,1 molaren Lösungen . . .	16,50	16,29	(15,96)
In 0,01 — — . . . . .	16,75	16,48	(16,06)
Extrapoliert zu Konz. 0 . . . . .	16,97	16,66	(16,15)

Die Änderung von  $K_M$  mit der Konzentration rührt davon her, dass in (3) mit Konzentrationen statt mit Aktivitäten gerechnet wurde. Wird  $K_M$  bis zur Konzentration Null extrapoliert, erhält man die wahre Dissoziationskonstante,  $K_M^0$ . Diese Extrapolation geschah in der Weise, dass die Änderung von  $\log K_M$  der Kubikwurzel der Konzentration proportional gesetzt wurde.

Aus der Änderung von  $K_M$  mit der Temperatur kann man die Wärmetönung bei der Reaktion  $\text{CH}_3 \text{O}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3 \text{OH}$  (in 0,1 molarer Lösung) zu ca. 12 000 Kal. berechnen. Dieser Wert liegt von der Neutralisationswärme in wässriger Lösung (13 700 Kal.) nicht weit entfernt.

Das zweite Verfahren, das zur Bestimmung der Dissoziationskonstante des Methylalkohols angewandt wurde, war das folgende.

Nach ARRHENIUS<sup>1</sup> lässt sich die Dissoziationskonstante

<sup>1</sup> Zeitschr. physik. Chem. 5, 16 (1890).

des Wassers durch Messung des Hydrolysengrades eines Salzes bestimmen. Diese Methode wurde auf Methylalkohol übertragen.

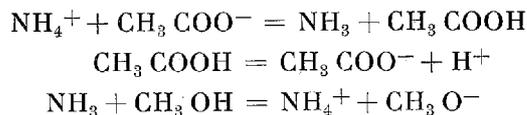
Ein Salz wie Ammoniumazetat ist in Methylalkohol teilweise in Ammoniak und Essigsäure gespalten (alkoholyisiert):



Es seien:  $K_A$  die Gleichgewichtskonstante dieser Alkohololyse und  $K_{\text{Ess}}$  und  $K_{\text{NH}_3}$  die Dissoziationskonstanten von Essigsäure und Ammoniak. Nach ARRHENIUS gilt dann:

$$K_A \cdot K_{\text{Ess}} \cdot K_{\text{NH}_3} = K_M \quad (5)$$

Aus der Alkoholysengleichung, und den Dissoziationsgleichungen der Säure und Base:



erhält man nämlich durch Addition die Dissoziationsgleichung des Methylalkohols:



Aus den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten muss man dann auch durch Multiplikation die Dissoziationskonstante des Methylalkohols erhalten.

Die etwa 10%ige Alkohololyse des Ammoniumazetats wurde bestimmt durch Messung der Leitfähigkeitsvergrößerung des Salzes durch Zusatz von Essigsäure, bzw. Ammoniak. Da diese Stoffe hier keine merkbare Leitfähigkeit besitzen, wird die Vergrößerung der Leitfähigkeit allein durch die Zurückdrängung der Alkohololyse verursacht. Wir haben also ein interessantes Beispiel, wo diese BREDIG'sche

Methode<sup>1</sup> sowohl durch Zusatz von Säure wie von Base ausgeführt werden kann.

Nach unseren Messungen kann man setzen:

$$-\log K_A = 1,48 + 1,80 \cdot \sqrt[3]{C} \text{ bei } 18^\circ. \quad (6)$$

Dieser Ausdruck wurde aus den Versuchen mit Essigsäurezusatz berechnet. Die Messungen mit Ammoniakzusatz haben ein ähnliches, aber doch etwas abweichendes Resultat ergeben. Da diese Messungen indessen ein wenig dadurch beeinflusst sind, dass Kohlensäure nicht vollständig ferngehalten war, sind sie bei der Festlegung des definitiven Wertes nicht berücksichtigt worden.

Die Dissoziationskonstante des Ammoniaks nach



haben wir durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Dadurch wurde gefunden:

$$-\log K_{\text{NH}_3}^0 = 5,92 \text{ bei } 18^\circ. \quad (7)$$

Die Dissoziationskonstante der Essigsäure wurde elektrometrisch bestimmt durch Messung der Spannungsdifferenz zwischen Wasserstoffelektroden in Salzsäure und in Mischungen von Essigsäure und Natriumacetat. In dieser Weise wurde gefunden:

$$-\log K_{\text{Ess}} = 9,65 - 1,77 \cdot \sqrt[3]{C} \text{ bei } 18^\circ. \quad (8)$$

Aus  $K_A^0$ ,  $K_{\text{NH}_3}^0$  und  $K_{\text{Ess}}^0$  berechnet sich:

$$-\log K_M^0 = 17,05 \quad (9)$$

in genügender Übereinstimmung mit dem elektrometrischen Wert 16,97.

<sup>1</sup> Zeitschr. physik. Chem. **13**, 214, 321 (1894). Die Methode ist neuerlich zur Bestimmung von Alkoholysen in Äthylalkohol von H. GOLDSCHMIDT angewandt worden. Zeitschr. physik. Chem. **99**, 116 (1921).

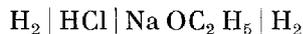
Diese Übereinstimmung bietet eine wertvolle Kontrolle der durch zwei ganz verschiedene Methoden erhaltenen Werte. Als wahrscheinlichster Mittelwert ergibt sich:

$$-\log K_M^0 = 17,01. \quad (10)$$

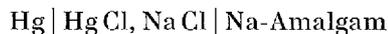
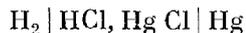
Trotzdem 30 Jahre verlaufen sind, seitdem ARRHENIUS und OSTWALD ihre Methoden zur Bestimmung der Dissoziationskonstante des Wassers entwickelten, sind dieselben merkwürdigerweise erst im letzten Jahre zur Bestimmung der Dissoziation von Alkoholen benutzt worden, als HILDEBRAND und DANNER<sup>1</sup> zwei Arbeiten über die Ionisation des Äthylalkohols veröffentlichten. Als ihre Abhandlungen erschienen, waren die Vorarbeiten zu dieser Untersuchung bereits im Gange.

In ihrer ersten Arbeit suchten HILDEBRAND und DANNER den Dissoziationsgrad des Alkohols durch Messung der Leitfähigkeit von reinem Alkohol zu bestimmen. Dieses Verfahren führte nicht zum Ziele. Es gelang nicht den Alkohol so rein herzustellen, dass seine Eigenleitfähigkeit gemessen werden konnte.

Dagegen gelang es DANNER in einer zweiten Arbeit die Dissoziation elektrometrisch zu bestimmen. Er mass nicht direkt das Element:

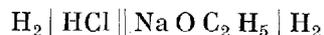


weil er die Unsicherheit bei der Bestimmung des Diffusionspotentials fürchtete. Er berechnete vielmehr aus Messungen der drei folgenden Kombinationen:



<sup>1</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2824, 2832 (1922).

die Spannung des Elementes



Der Doppelstrich bedeutet, dass das Diffusionspotential eliminiert worden ist. In dieser Weise fand DANNER für die Dissoziationskonstante des Äthylalkohols,  $K_{\bar{A}}$ :

$$-\log K_{\bar{A}} = 19,14 \text{ bei } 18^\circ. \quad (11)$$

Der Vorteil des DANNER'schen Verfahrens erscheint uns recht problematisch. Die Annahmen, die er über die Aktivität der Ionen machen muss, um seine Berechnung durchzuführen, sind unserer Meinung nach unsicherer als die Berechnung der Diffusionspotentiale bei dem von uns gewählten Verfahren, und in experimenteller Beziehung ist seine Methode beschwerlicher.

## 2. Über das zur Formulierung der Ionengleichgewichte angewandte Verfahren.

In neueren Arbeiten über starke Elektrolyte wird gewöhnlich angenommen, dass diese Elektrolyte vollständig oder fast vollständig ionisiert sind. Die Abnahme der osmotischen Wirkung, der molaren Leitfähigkeit und des Aktivitätskoeffizienten (Verhältnis zwischen Aktivität und Konzentration), mit steigender Konzentration wird nicht wie früher als Folge unvollständiger Dissoziation, sondern als Folge der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen erklärt.

In Übereinstimmung mit dieser Anschauung werden wir annehmen, dass Körper, wie Salzsäure, Natriummethylat, Natrium- und Ammoniumazetat in methylalkoholischer Lösung vollständig ionisiert sind (insofern sie nicht wie z. Beisp. Ammoniumazetat etwas alkoholysiert sind). In Methylalkohol nimmt zwar die molare Leitfähigkeit ( $\mu$ ) und

der Aktivitätskoeffizient ( $f$ ) von Elektrolyten mit steigender Konzentration noch schneller ab als in Wasser. Da die Dielektrizitätskonstante des Methylalkohols bedeutend kleiner als die des Wassers (33 statt 80) ist, muss man aber auch erwarten, dass die elektrischen Kräfte hier grösser sind und sich kräftiger geltend machen werden.

Die Gesetze, nach welchen der Aktivitätskoeffizient und die Leitfähigkeit der Ionen sich mit der Konzentration auf Grund der interionischen Kräfte ändern, sind noch nicht vollständig bekannt. Formeln, die den Verlauf genau wiedergeben, werden sicher sehr kompliziert sein. Es hat sich indessen herausgestellt, dass man eine in den meisten Fällen brauchbare Interpolationsformel erhält, wenn man die Logarithmen des Aktivitätskoeffizienten ( $f$ ) und der molaren Leitfähigkeit ( $\mu$ ) der Kubikwurzel der totalen Ionennormalität ( $C_{\text{Ion}}$ ) proportional setzt<sup>1</sup>:

$$-\log f = k_f \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \quad (12) \quad -\log \mu = k_\mu \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \quad (13)$$

Die Proportionalitätskonstanten  $k_f$  und  $k_\mu$  werden wir Aktivitätskonstante bzw. Leitfähigkeitskonstante nennen. Solche Formeln wurden von Bjerrum<sup>2</sup> für den Aktivitätskoeffizienten und von GHOSH<sup>3</sup> für die molare Leitfähigkeit vorgeschlagen. Die Werte der Proportionalitätskonstanten variieren etwas von Ion zu Ion. Sie sind angenähert dem Quadrat der Ionenvalenz proportional und der absoluten

<sup>1</sup> Sind mehrwertige Ionen vorhanden, so ist es besser, die Grösse  $\Sigma cn^2$  anzuwenden ( $c$  = molare Konzentration und  $n$  Valenz der verschiedenen Ionen). Vgl. LEWIS und RANDALL Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1140 (1921) sowie DEBYE und HÜCKEL, Physik. Zeitschr. **24**, 185 (1923).

<sup>2</sup> Fysisk Tidsskrift (Kopenhagen) **15**, 59 (1916). Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 321 (1918).

<sup>3</sup> Journ. Chem. Soc. **113**, 449, 627, 707 (1918). Zeitschr. physik. Chem. **98**, 211 (1921).

Temperatur sowie der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels umgekehrt proportional.

Es muss betont werden, dass (12) und (13) nur Interpolationsformeln mit beschränkter Gültigkeit sind. In stark verdünnten Lösungen ( $C_{\text{Ion}} \leq 0,001$ ) scheint ein entsprechender Quadratwurzel Ausdruck besser zu stimmen<sup>1</sup>, im Gebiet 0,1 bis 0,01 normal ist jedoch die Kubikwurzelformel weitaus vorzuziehen.

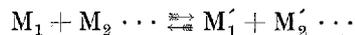
Wenn man statt mit Konzentrationen mit Aktivitäten rechnet, so gilt bekanntlich das Massenwirkungsgesetz exakt und zwar mit thermodynamischer Notwendigkeit. Wir werden die Aktivitäten in solchen Einheiten ausdrücken, dass sie bei unendlicher Verdünnung mit den Konzentrationen zusammenfallen und werden den Wert des entsprechenden Massenwirkungsausdruckes  $K^0$  nennen.

Rechnet man mit Konzentrationen, so wird der Wert des Massenwirkungsausdruckes, den wir in diesem Falle mit  $K$  bezeichnen, etwas konzentrationsabhängig. Solange man bloss Gleichgewichte betrachtet, in welchen keine Ionen teilnehmen, ändert sich  $K$  jedoch nur wenig und hält sich selbst bei recht grossen Konzentrationen in der Nähe von  $K^0$ . Ganz anders liegen die Verhältnisse bei Ionengleichgewichten. Hier wird der Wert von  $K$  sich mit der Ionenkonzentration stark ändern. Bei abnehmender Ionenkonzentration nähert er sich  $K^0$  und nimmt bei genügend kleiner Ionenkonzentration diesen Wert an.

Sind die Logarithmen der einzelnen Ionenaktivitätskoeffizienten der Kubikwurzel der Ionenkonzentration proportional, so wird auch die Differenz  $\log K - \log K^0$  der

<sup>1</sup> Vgl. BRÖNSTED: Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 938 (1922). DEBYE und HÜCKEL: Physik. Zeitschr. **24**, 185 (1923).

Kubikwurzel der Ionenkonzentration proportional sein. Betrachten wir nämlich das Gleichgewicht,



und nennen die Konzentrationen der Stoffe:

$$C_1, C_2 \cdots \quad C'_1, C'_2 \cdots$$

ihre Aktivitätskoeffizienten:

$$f_1, f_2 \cdots \quad f'_1, f'_2 \cdots$$

und ihre Aktivitätskonstanten:

$$k_1, k_2 \cdots \quad k'_1, k'_2 \cdots$$

dann gilt:

$$\frac{C_1 \cdot C_2 \cdots}{C'_1 \cdot C'_2 \cdots} = K. \quad (14) \quad \frac{C_1 f_1 \cdot C_2 f_2 \cdots}{C'_1 f'_1 \cdot C'_2 f'_2 \cdots} = K^0. \quad (15)$$

Aus (14) und (15) folgt:

$$\log K - \log K^0 = \log f_1 + \log f_2 \cdots - \log f'_1 - \log f'_2 \cdots \quad (16)$$

Werden nun Kubikwurzelformeln wie (12) eingeführt, so erhält man aus (16):

$$\log K^0 - \log K = (k_1 + k_2 \cdots - k'_1 - k'_2 \cdots) \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \quad (17)$$

Die Grösse  $k_1 + k_2 \cdots - k'_1 - k'_2 \cdots$  werden wir Aktivitätskonstante von  $K$  nennen und mit  $k$  bezeichnen. Sind von den Stoffen einige nicht Ionen, kann man für sie  $f = 1$  und  $k = 0$  setzen.

Hat man  $K$  bei verschiedenen Ionenkonzentrationen experimentell bestimmt und wünscht  $K^0$  und  $k$  zu berechnen, kann man in folgender Weise vorgehen. Man zeichnet die Werte von  $\log K$  mit der Kubikwurzel der Total-Ionenkonzentration als Abscisse in ein Diagramm ein und zieht eine Gerade durch die erhaltenen Punkte. Der Schnittpunkt dieser Linie mit der Ordinatenachse gibt  $\log K^0$  und ihre Neigung  $k$ .

Mit Hilfe der zwei Konstanten  $K^0$  und  $k$  lassen sich Messungen von Ionengleichgewichten mit einer ähnlichen Genauigkeit ausdrücken wie diejenige, mit welcher es möglich ist, Gleichgewichte zwischen Nicht-Elektrolyte mit Hilfe einer einzigen Massenwirkungskonstante auszudrücken<sup>1</sup>.

Solange man für Nicht-Elektrolyte noch mit Konzentrationen statt mit Aktivitäten rechnet, kann es bei Berechnung von Elektrolytgleichgewichten nicht als nötig angesehen werden, Aktivitätsformeln zu benutzen, die komplizierter sind als die hier empfohlenen Kubikwurzelformeln.

Über die Genauigkeit, die man mit Kubikwurzelformeln erwarten darf, kann man sich orientieren, indem man untersucht, wie genau die experimentell bestimmten Punkte der  $\log K - \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}}$  Kurven auf einer Geraden liegen. Die Genauigkeit beträgt gewöhnlich einige Einheiten in der zweiten Dezimalstelle von  $\log K$ .

Schwierig ist es hingegen zu beurteilen, mit welcher Genauigkeit man durch diese Formeln zu  $\log K^0$  extrapolieren kann. In den meisten Fällen wird jedoch der eventuelle Fehler keine praktische Rolle spielen, da der extrapolierte Wert nur dazu benutzt wird, rückwärts Werte von  $\log K$  für endliche Ionenkonzentrationen zu berechnen.

In Anbetracht der ziemlich geringen Präzision, mit welcher die meisten Messungen von Ionengleichgewichten ausgeführt worden sind, wird die mit den Kubikwurzelformeln erreichte Genauigkeit fast immer genügend sein. Nur bei besonderen

<sup>1</sup> Wegen Anwendungen von diesen Prinzipien, siehe z. B. GJALDBÆK u. BJERRUM, Aarsskrift for den kgl. Vet. og Landbohøjskole, Kopenhagen 1919, 64. GJALDBÆK, ebenda 1921, 245; LARSSON, Zeitschr. f. allg. u. anorg. Ch. **125**, 281 (1922), SCHREINER, ebenda **115**, 181 (1920); **122**, 201 (1922). WIDMARK, Acta medica scandinavica **55**, 415 (1920), WARBURG, Biochem. Journ. **16**, 233 (1922); FAURHOLT, Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. Mat. Fys. Medd. **3**, Heft 20, 50—60 (1921), BRÖNSTED, ebenda **2**, Heft 10 (1919). Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2265 (1921).

Präzisionsmessungen (z. B. genauen Löslichkeitsbestimmungen) wird man mit Vorteil kompliziertere Formeln anwenden können.

Tabelle 2 enthält die von uns ermittelten  $k$ -Werte (Aktivitätskonstanten).

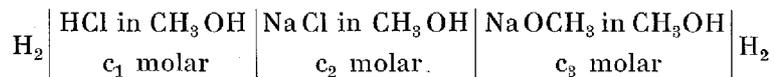
Tabelle 2.

Werte von Ionenaktivitätskonstanten ( $k$ ) in Methylalkohol.

Temp.	18°	25°	37°
$k_{\text{H}^+} + k_{\text{CH}_3\text{O}^-}$	1,01	(0,74)	(0,41)
$k_{\text{H}^+} + k_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$	1,77	1,97	2,28
$k_{\text{NH}_4^+} + k_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$	1,80	—	—

### 3. Bestimmung der Dissoziationskonstante von Methylalkohol.

Es wurde das Potential von Ketten folgender Zusammensetzung gemessen:



Die Konzentrationen  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  wurden immer annähernd gleich gross gehalten.

Der angewandte Methylalkohol war mit Magnesium entwässert<sup>1</sup> und durch Destillation über Weinsäure von flüchtigen Basen befreit. Er enthielt weniger als 0,1%<sub>00</sub> Wasser und seine spezifische Leitfähigkeit war kleiner als  $10^{-6}$  recipr. Ohm. Bei seiner Aufbewahrung und Umgiessen wurde darauf geachtet, dass er nur mit getrockneter Luft in Berührung kam.

Der Alkohol wurde im Elektrodengefäss eingewogen und aus Mikrobureten mit der gewünschten Menge von Chlorwasserstoff oder Natriummethylat in Form von titrierten, etwa 1 oder 0,1 molaren methylalkoholischen Lösungen ver-

<sup>1</sup> BJERRUM und ZECHMEISTER: Ber. d. deut. chem. Ges. **56**, 894 (1923).

setzt. Die Lösungen von Natriummethylat waren bei Abschluss von Kohlendioxyd und Feuchtigkeit ausgezeichnet haltbar. Dagegen verminderte sich der Titer der 1 molaren Chlorwasserstofflösung um etwa 1% pro Tag wegen Esterifikation. Eine 0,1 molare Lösung hielt sich viel besser: bei 18° änderte sie sich in 4 Tagen um ca. 1%; bei 37° war die Schwächung schon in 5 Stunden 1%. Die Stärke der Chlorwasserstofflösung wurde stets nach der endgültigen Potentialablesung durch Titrierung der Elektrodenlösung bestimmt.

Wasserstoff wurde elektrolytisch aus Kalilauge unter Anwendung von Kupferkathoden und Nickelanoden entwickelt, mit alkalischer Pyrogallollösung gewaschen und mit Kalziumchlorid und Phosphorpenoxyd getrocknet.

Die Elektrodengefäße hatten die in Fig. 1 angegebene Form und waren in einem Wasserthermostat, auf 0,1° konstant, angebracht. Als Elektroden dienten platinierte Platinbleche. Die Potentialmessungen wurden mit einem Kompensationsapparat von WOLFF und einem Spiegelgalvanometer von SIEMENS und HALSKE ausgeführt.

Tabelle 4 enthält die Messungsergebnisse. Die E-Werte der 5. Kolumne sind die direkt gemessenen Potentiale. In der

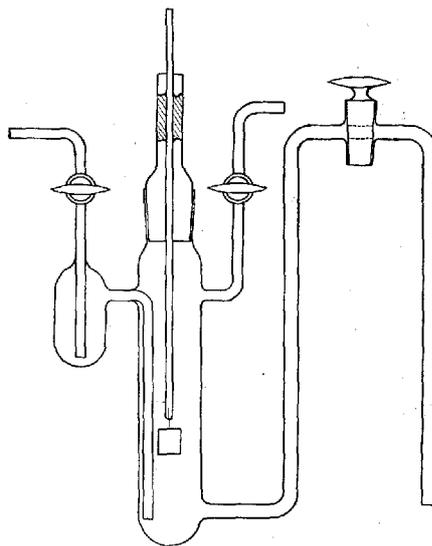


Fig. 1.

6. Kolumne (D) stehen die Summen der Diffusionspotentiale, berechnet nach der Formel:

$$D = \frac{RT}{F} \ln \frac{\mu_{\text{HCl}}}{\mu_{\text{NaOCH}_3}} \quad (20)$$

Hier ist  $\mu_{\text{HCl}}$  die molare Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff und  $\mu_{\text{NaOCH}_3}$  die von Natriummethylat.

Zwischen gleich konzentrierten Lösungen von HCl und NaCl hat das Diffusionspotential die folgende Grösse:

$$D_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{\mu_{\text{HCl}}}{\mu_{\text{NaCl}}} \quad (21)$$

Zwischen gleich konzentrierten Lösungen von NaCl und NaOCH<sub>3</sub> beträgt es:

$$D_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{\mu_{\text{NaCl}}}{\mu_{\text{NaOCH}_3}} \quad (22)$$

Daraus erhält man:

$$D = D_1 + D_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{\mu_{\text{HCl}}}{\mu_{\text{NaOCH}_3}} \quad (23)$$

Die für (20) notwendigen Leitfähigkeitswerte wurden nach den folgenden Formeln berechnet:

$$-\log \mu_{\text{HCl}} = 2,286 - 0,55 \cdot \sqrt[3]{C} \quad (24)$$

$$-\log \mu_{\text{NaOCH}_3} = 1,955 - 0,53 \cdot \sqrt[3]{C} \quad (25)$$

In Tabelle 3 sind die beobachteten mit den nach diesen Formeln berechneten Werten zusammengestellt:

Tabelle 3.

Molare Leitfähigkeiten in Methylalkohol bei 18°.

Stoff	C(Mol/L)	beob.	ber.
HCl	0,00185	165,7	165,2
	0,00971	146	147,6
	0,0103	147,3	146,6

	C (Mol/L)	beob.	ber.
HCl	0,0131	143,6	143,2
	0,0484	122	121,9
	0,0936	109,1	109,0
NaOCH <sub>3</sub>	0,00111	79,3	79,5
	0,00788	71,1	70,8
	0,0102	69,6	69,1
	0,0510	57,0	57,4
	0,0864	53,0	52,5

Es wurde angenommen, dass bei 25° und 37° das Verhältnis der Leitfähigkeiten dasselbe ist wie bei 18°.

In der letzten Kolumne der Tabelle 4 stehen die Werte von  $-\log K_M$ , dem Dissoziationsexponenten des Methylalkohols, berechnet nach folgender Formel:

$$-\log K_M = \frac{F \cdot 0,4343}{RT} (E + D) - \log c_1 - \log c_3. \quad (26)$$

Tabelle 4.

Temp.	H <sub>2</sub>   HCl in CH <sub>3</sub> OH   NaCl in CH <sub>3</sub> OH   NaOCH <sub>3</sub> in CH <sub>3</sub> OH   H <sub>2</sub>			E	D	-log K <sub>M</sub>
	c <sub>1</sub> mol.	c <sub>2</sub> mol.	c <sub>3</sub> mol.			
18	0,0100	0,0100	0,0100	0,7184	0,0175	16,746
25	0,0100	0,0100	0,0100	0,7203	0,0179	16,485
37	0,0100	0,0100	0,0100	0,7232	0,0186	16,060
18	0,0970	ca. 0,100	0,0972	0,8145	0,0209	16,495
25	0,0961	- 0,100	0,0973	0,8219	0,0214	16,291
37	0,0958	- 0,100	0,0971	0,8343	0,0223	15,958

Die Werte von  $-\log K_M$  können durch folgende Kubikwurzelformeln wiedergegeben werden:

$$-\log K_M = 16,963 - 1,01 \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \text{ bei } 18^\circ \quad (27)$$

$$-\log K_M = 16,644 - 0,74 \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \text{ bei } 25^\circ \quad (28)$$

$$-\log K_M = 16,148 - 0,41 \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \text{ bei } 37^\circ \quad (29)$$

Die Grösse  $-\log K_M^0$  (Dissoziationsexponent bei unendlicher Verdünnung) und die entsprechende Aktivitätskonstante  $k$  haben somit die folgenden Werte:

Tabelle 5.

	18°	25°	37°
$-\log K_M^0$	16,963	16,644	16,148
$k = k_{\text{H}^+} + k_{\text{CH}_3\text{O}^-}$	1,01	(0,74)	(0,41)

Die Verminderung der  $k$ -Werte mit steigender Temperatur rührt vielleicht nur davon her, dass die Messungen in 0,01 molaren Lösungen bei höheren Temperaturen ziemlich unsicher sind. Diese  $k$ -Werte sind nur mit Vorsicht anzunehmen und sind deshalb eingeklammert.

Der  $k$ -Wert bei 18° ist recht plausibel. Für Wasser ist bei 18° die entsprechende Konstante zu 0,4 gefunden worden<sup>1</sup>. Diese  $k$ -Werte verhalten sich annähernd umgekehrt wie die Dielektrizitätskonstanten (1,01/0,4, bzw. 80/33).

Aus der Variation von  $-\log K_M$  mit der Temperatur kann man die Neutralisationswärme von starken Säuren und stark dissoziierten Methylaten in Methylalkohol mit Hilfe der Formel

$$Q = 4,57 \cdot T^2 \cdot \frac{d \log K}{dT} \quad (30)$$

berechnen.

Tabelle 6.

Wärmeentwicklung bei der Reaktion  $\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{O}^- = \text{CH}_3\text{OH}$

	18°—25°	25°—37°
0,1 molar	11540 cal.	11710 cal.
0,01 molar	14760 -	14940 -

<sup>1</sup> Unveröffentlichte Messung von AUGUSTA UNMACK.

Die Änderung der berechneten Wärmeentwicklung mit der Konzentration ist kaum reell, sondern eher durch die Ungenauigkeit der Potentialmessungen in 0,01 molarer Lösung bei höheren Temperaturen verursacht. Aus den Messungen in 0,1 molaren Lösungen berechnet sich als Mittelwert 11640 Kalorien.

In Wasser ist die Neutralisationswärme bekanntlich etwas grösser (ca. 13700 kal.).

#### 4. Die Dissoziationskonstante von Ammoniak in Methylalkohol.

Ammoniak macht Methylalkohol leitend, indem es sich damit zu den Ionen  $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{NH}_4^+$  verbindet. Als Dissoziationskonstante von Ammoniak in Methylalkohol werden wir die folgende Grösse bezeichnen

$$K_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CH}_3\text{O}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (31)$$

Der Wert dieser Konstante wurde durch Leitfähigkeitsbestimmungen festgelegt.

Für diese Bestimmungen wurde Methylalkohol zuerst wie auf Seite 14 angegeben gereinigt, und dann mit einem trocknen, kohlendioxidfreien Luftstrom von Kohlendioxid vollständig befreit. Das Wegblasen des Kohlendioxids ist für die Messung von entscheidender Bedeutung. Bei Versuchen ohne diese Vorsichtsmassregel variierte die berechnete Dissoziationskonstante mit der Ammoniakkonzentration stark und ergab zu hohe Werte.

Die Leitfähigkeiten wurden nach dem KOHLRAUSCH'schen Verfahren gemessen unter Anwendung einer kalibrierten Walzenbrücke von HARTMANN und BRAUN. Es wurden zwei Messungsreihen ausgeführt, deren Resultate Tabelle 8 enthält (c = mol. Konz.,  $\mu$  = molare Leitfähigkeit).

Um aus der gefundenen molaren Leitfähigkeit den Dissoziationsgrad zu berechnen, muss man mit der Leitfähigkeit des vollständig dissoziierten Ammoniummethylates dividieren. Diese Grösse  $\mu_{\text{NH}_4\text{OCH}_3}$  wurde nach dem KOHLRAUSCH'schen Gesetz der unabhängigen Wanderung von Ionen aus der Leitfähigkeit von Ammoniumchlorid, Natriummethylat und Natriumchlorid nach der folgenden Formel berechnet:

$$\mu_{\text{NH}_4\text{OCH}_3} = \mu_{\text{NH}_4\text{Cl}} + \mu_{\text{NaOCH}_3} - \mu_{\text{NaCl}} \quad (32)$$

Für die molaren Leitfähigkeiten dieser Stoffe bei 18° wurden folgende Formeln angewandt:

$$\log \mu_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 2,078 - 0,70 \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \quad (33)$$

$$\log \mu_{\text{NaOCH}_3} = 1,955 - 0,53 \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \quad (34)$$

$$\log \mu_{\text{NaCl}} = 1,955 - 0,66 \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \quad (35)$$

Die Formel für Natriummethylat wurde schon auf Seite 11 mit Versuchsdaten belegt. Die Daten, auf welche die zwei anderen Formeln sich stützen, sind in Tabelle 7 gegeben.

Tabelle 7.

Molare Leitfähigkeiten in Methylalkohol bei 18°.

	c	$\mu$
NH <sub>4</sub> Cl	0,0418	68,4
	0,0823	59,4
NaCl	0,0101	71,2
	0,0427	58,1

Nach (32) berechnet sich die molare Leitfähigkeit von NH<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> bei  $C_{\text{Ion}} = 0$  zu 109,7 und bei  $C_{\text{Ion}} = 0,001$  zu 96,0. Daraus folgt für die Leitfähigkeit des vollständig dissoziierten Ammoniummethylates:

$$\log \mu_{\text{NH}_4\text{OCH}_3} = 2,040 - 0,58 \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \quad (36)$$

Um  $\mu_{\text{NH}_4\text{OCH}_3}$  nach Formel (36) zu ermitteln, ist für  $C_{\text{Ion}}$  die Ionenkonzentration in der Ammoniaklösung zu setzen. Mit genügender Genauigkeit kann man sie nach folgender Formel berechnen:

$$C_{\text{Ion}} = c \cdot \frac{\mu}{100} \quad (37)$$

Tabelle 8.

Leitfähigkeit von Ammoniak in Methylalkohol bei 18°.

1. Versuchsreihe.

c	$\mu$	$C_{\text{Ion}} (= c \frac{\mu}{100})$	$\mu_{\text{NH}_4\text{OCH}_3}$	$\gamma$	$-\log K_{\text{NH}_3}$	$-\log K_{\text{NH}_3}^0$
0,00903	1,20	0,000109	103,0	0,0116	5,907	5,964
0,0439	0,57	0,00025	100,9	0,0057	5,848	5,921
0,0787	0,44	0,00035	99,8	0,0044	5,812	5,896
0,534	0,155	0,00083	96,8	0,0016	5,863	5,976

Mittel 5,939

2. Versuchsreihe.

0,00886	1,27	0,000113	102,8	0,0125	5,853	5,911
0,0431	0,60	0,00026	100,1	0,0060	5,807	5,884
0,0773	0,45	0,00035	99,8	0,0045	5,807	5,891
1,306	0,089	0,00116	95,3	0,0009	5,976	(6,102)

Mittel 5,895

In Kolumne 4 Tabelle 8 stehen die so berechneten Werte von  $\mu_{\text{NH}_4\text{OCH}_3}$ . Mit ihrer Hilfe sind die in Kolumne 5 und 6 aufgeführten Werte von Dissoziationsgrad ( $\gamma$ ) und Dissoziationsexponent ( $-\log K_{\text{NH}_3}$ ) berechnet.

$$\gamma = \frac{\mu}{\mu_{\text{NH}_4\text{OCH}_3}} \quad (38); \quad -\log K_{\text{NH}_3} = -\log \frac{c\gamma^2}{1-\gamma} \quad (39)$$

Die Werte von  $-\log K_{\text{NH}_3}$  sind etwas konzentrationsabhängig. Um aus den gefundenen Werten auf  $-\log K_{\text{NH}_3}^0$  (den Wert von  $-\log K_{\text{NH}_3}$  bei der Konzentration Null) zu

extrapolieren, ist für die Summe der Aktivitätskonstanten des Ammoniumions und des Methylations in Methylalkohol 1,2 gesetzt.

Hierbei ist für die Aktivitätskonstante der einwertigen Ionen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{CH}_3\text{O}^-$  in Methylalkohol 0,6 angenommen. Da die Extrapolation nur klein ist, hat es wenig Bedeutung, ob man einen etwas höheren oder niedrigeren Wert benutzt.

Da weiter  $C_{\text{Ion}} = c \cdot \gamma$ , folgt:

$$-\log K_{\text{NH}_3}^0 = -\log K_{\text{NH}_3} + 1,2 \cdot \sqrt[3]{c \cdot \gamma}. \quad (41)$$

Als Mittelwerte von  $-\log K_{\text{NH}_3}^0$  fanden wir in zwei Versuchsreihen 5,939 und 5,895<sup>1</sup>, also im Mittel:

$$-\log K_{\text{NH}_3}^0 = 5,917 \text{ in } \text{CH}_3\text{OH} \text{ bei } 18^\circ. \quad (42)$$

Hätte man mit Aktivitätskonstanten 1 statt 0,6 gerechnet, so würde man 5,960 gefunden haben.

### 5. Die Dissoziationskonstante von Essigsäure in Methylalkohol.

Essigsäure ist in Methylalkohol eine so schwache Säure, dass es schwierig ist, ihre Dissoziationskonstante durch Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmen. Die durch die Verunreinigungen des Methylalkohols verursachte Leitfähigkeit ist von derselben Grössenordnung wie die Leitfähigkeit der zugefügten Essigsäure. In der folgenden Tabelle 9 sind die Resultate einiger Leitfähigkeitsmessungen zusammengestellt.

Tabelle 9.

Leitfähigkeit von Essigsäure in Methylalkohol bei 18°.

c	%	$\mu$	$-\log K_{\text{Ess}}$
0,00984	$0,78 \cdot 10^{-6}$	0,044	9,32
0,0102	$0,99 \cdot 10^{-6}$	0,063	8,99

<sup>1</sup> Hierbei ist der etwas abweichende Wert bei der grössten Ammoniakkonzentration nicht berücksichtigt.

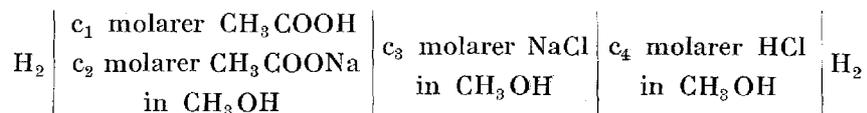
c	$\kappa$	$\mu$	$-\log K_{\text{Ess}}$
0,0485	$2,11 \cdot 10^{-6}$	0,036	8,80
0,0908	$3,39 \cdot 10^{-6}$	0,033	8,61
0,900		0,0195	8,07
2,945		0,0075	8,38

Bei der Umrechnung der spezifischen Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) auf molare ( $\mu$ ) wurde die Eigenleitfähigkeit des Methylalkohols ( $0,35 \cdot 10^{-6}$ ) abgezogen. Die Zahlen für die zwei konzentrierten Lösungen sind einer älteren Arbeit von K. HERTWIG<sup>1</sup> entnommen. Die dort gegebenen Zahlen sind auf die jetzt gebräuchlichen Einheiten umgerechnet.

Die in der letzten Kolonne angeführten Werte für den Dissoziationsexponenten der Essigsäure  $-\log K_{\text{Ess}}$  sind unter der Annahme berechnet, dass die Leitfähigkeit einer vollständig dissoziierten Essigsäure 200 ist, was annäherungsweise zutrifft. Die Zahlen zeigen durch allzu starke Abnahme mit steigender Konzentration ihre Unzuverlässigkeit an. Der wahre Wert des Dissoziationsexponenten liegt nach unseren elektrometrischen Versuchen bei den obigen Ionenkonzentrationen zwischen 9,50 und 9,45.

Die Dissoziationskonstante der Essigsäure in Methylalkohol wurde dagegen mit gutem Resultat nach einer elektrometrischen Methode bestimmt. Es wurde das Potential von Wasserstoffelektroden in Mischungen von Essigsäure und Natriumacetat gemessen.

Die untersuchten Ketten hatten die folgende Zusammensetzung:



<sup>1</sup> Wied. Ann. **43**, 840 (1891).

Die Konzentrationen  $c_2$ ,  $c_3$  und  $c_4$  (übrigens auch  $c_1$ ) wurden immer annähernd gleich gross gehalten, um leicht die Diffusionspotentiale berechnen zu können. Die Messungen wurden mit etwa 0,1 und 0,01 molaren Lösungen bei 18°, 25° und 37° ausgeführt.

Die Mischungen von Essigsäure und Natriumazetat wurden aus einer Lösung von Essigsäure hergestellt, die mit der Hälfte der zur Neutralisation notwendigen Natrium-methylatlösung versetzt wurde. Die in der Wasserstoffelektrode vorhandene Chlorwasserstofflösung wurde nach Ausführung der Potentialmessung titriert.

Die Resultate sind in Tabelle 10 zusammengestellt:

Tabelle 10.

Temp.	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	E	D	$-\log K_{\text{Ess}}$
18	0,1	0,1	0,1	0,098	0,4407	0,0110	8,83
25	0,1	0,1	0,1	0,0966	0,4452	0,0113	8,74
37	0,1	0,1	0,1	0,0926	0,4536	0,0117	8,60
18	0,01	0,01	0,01	0,00956	0,4052	0,0130	9,27
25	0,01	0,01	0,01	0,00976	0,4080	0,0134	9,23
37	0,01	0,01	0,01	0,00859	0,5228	0,0139	9,17

In den 5 ersten Kolumnen sind die Temperaturen und die Konzentrationen von Essigsäure ( $c_1$ ), Natriumazetat ( $c_2$ ), Natriumchlorid ( $c_3$ ), Salzsäure ( $c_4$ ) angeführt; dann kommen in der 6. Kolumne (E) die gemessenen Potentialwerte und in der 7. (D) die Summen der beiden Diffusionspotentiale. Die Diffusionspotentiale wurden, ähnlich wie auf S. 16 beschrieben, berechnet nach:

$$D = \frac{RT}{F} \ln \frac{\mu_{\text{HCl}}}{\mu_{\text{NaCH}_3\text{COO}}} \quad (43)$$

Die Leitfähigkeitswerte wurden nach den folgenden Formeln ermittelt:

$$\log \mu_{\text{HCl}} = 2,286 - 0,55 \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \quad (44)$$

$$\log \mu_{\text{NaCH}_3\text{COO}} = 1,961 - 0,91 \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \quad (45)$$

Kolumne 8 enthält die Werte des Dissoziationsexponenten der Essigsäure ( $-\log K_{\text{Ess}}$ ), berechnet nach der Formel:

$$-\log K_{\text{Ess}} = \frac{F \cdot 0,4343}{RT} (E + D) - \log \frac{c_4 \cdot c_2}{c_1} \quad (46)$$

Will man die Konzentrationsabhängigkeit von  $-\log K_{\text{Ess}}$  durch Kubikwurzelformeln wiedergeben, kommt man zu folgenden Ausdrücken:

$$-\log K_{\text{Ess}} = 9,65 - 1,77 \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \text{ bei } 18^\circ. \quad (47)$$

$$-\log K_{\text{Ess}} = 9,65 - 1,97 \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \text{ bei } 25^\circ. \quad (48)$$

$$-\log K_{\text{Ess}} = 9,66 - 2,28 \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \text{ bei } 37^\circ. \quad (49)$$

Es bedeutet hier  $C_{\text{Ion}}$  die Ionenkonzentration. Sie wurde bei den Versuchen zu 0,1, bzw. 0,01 gesetzt, was für die Salzsäure nur annäherungsweise zutraf. Die Potentialmessungen sind aber besonders bei  $37^\circ$  nicht so genau, dass es sich lohnen würde, genauer zu rechnen.

Für  $-\log K_{\text{Ess}}^0$  (den auf Ionenkonzentration Null extrapolierten Dissoziationsexponenten der Essigsäure) gilt deshalb:

t	18°	25°	37°
$-\log K_{\text{Ess}}^0$	9,65	9,65	9,66

und für die Summe der Aktivitätskonstanten des Wasserstoffions und des Azetations:

t	18°	25°	37°
$k = k_{\text{H}^+} + k_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$	1,77	1,97	2,28

Für Essigsäure in Wasser ist  $-\log K_{\text{Ess}}^0$  gleich 4,75. Essigsäure ist also in Methylalkohol etwa 9000 mal schwächer als in Wasser.

## 6. Die Alkoholyse von Ammoniumazetat in Methylalkohol.

Misst man die Leitfähigkeit einer Lösung von Ammoniumazetat in Methylalkohol vor und nach Zusatz von Essigsäure (oder Ammoniak), findet man, dass die Leitfähigkeit des Azetates durch den Zusatz zugenommen hat. Da die Leitfähigkeit von Essigsäure (und Ammoniak) unter den vorliegenden Umständen verschwindend klein ist, so muss man die Zunahme der Leitfähigkeit als eine Folge der Zurückdrängung der Alkoholyse beim Zusatz einer der Alkoholysenprodukte betrachten.

Ammoniumazetat ist in methylalkoholischer Lösung etwas alkoholysiert nach der Gleichung:



Ein Zusatz von Essigsäure (oder von Ammoniak) wird diese Spaltung zurückdrängen, und somit die Menge der Ionen und die Leitfähigkeit vergrößern. Aus der Vergrößerung kann man den Grad der Alkoholyse bestimmen.

Bei der Ausführung der Messungen wurde etwa 35 cm<sup>3</sup> Methylalkohol in ein flaschenförmiges Widerstandsgefäß eingewogen und mit Essigsäure und Ammoniak (in Form von 1 oder 0,1 normalen Lösungen in Methylalkohol) versetzt. Diese Lösungen wurden aus Mikrobüretten zugesetzt, die 2 cm<sup>3</sup> fassten, in 0,02 cm<sup>3</sup> geteilt waren und ein angeschmolzenes Vorratsgefäß besaßen. Die Konzentration von Ammoniumazetat wurde so nicht viel genauer als auf 1 % festgelegt. Wichtig ist aber, dass die beim Zusatz von Essigsäure oder von Ammoniak zu einer schon dargestellten Lösung von Ammoniumazetat eintretenden Leitfähigkeitsänderungen trotzdem auf 1 ‰ ausgewerthet werden können, weil die durch den Zusatz eingetretene, relative Verminderung der Salzkonzentration weit genauer als die absolute Salzkonzentration bekannt ist.

In Tabelle 11 und 12 sind die Messungsergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 11.

Leitfähigkeit von Ammoniumazetat in Methylalkohol bei 18°,  
ohne und mit Zusatz von Essigsäure.

Nr.	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> Mol/L	CH <sub>3</sub> COOH Mol/L	$\kappa$	$\mu$	$\kappa'$	$\mu'$
1	0,00904		0,000586	64,8		
1 a	0,00825	0,0784	597	72,4	0,000599	72,6
2	0,0500		0,00246	49,2		
2 a	0,0473	0,0480	251	53,1	0,00252	53,2
3	0,1004		4031	40,2		
3 a	0,0978	0,0234	4103	42,0	0,004107	42,0
3 b	0,0953	0,0461	4036	42,4	4044	42,5
3 c	0,0913	0,0817	3926	43,0	3940	43,1
3 d	0,0890	0,500	3755	42,2	3838	43,1

Tabelle 12.

Leitfähigkeit von Ammoniumazetat in Methylalkohol bei 18°,  
ohne und mit Zusatz von Ammoniak.

Nr.	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> Mol/L	NH <sub>3</sub> Mol/L	$\kappa$	$\mu$
4	0,00971		0,000621	64,0
4 a	0,00960	0,00979	681	71,0
4 b	0,00888	0,0754	650	73,2
5	0,0893		0,00372	41,7
5 a	0,0870	0,0226	379	43,6
5 b	0,0840	0,0446	374	44,2
5 c	0,0803	0,0881	361	45,0

Die Numerierung der Versuche ist in der Weise geschehen, dass z. B. 3 a, 3 b, 3 c, 3 d Versuche bezeichnen, in welchen zu der in Versuch 3 gemessenen Salzlösung Essigsäure nach und nach zugesetzt wurde.  $\kappa$  ist die spezifische Leitfähig-

keit in reziproken Ohm;  $\mu$  die daraus berechnete molare Leitfähigkeit für Ammoniumazetat;  $\kappa'$  und  $\mu'$  sind die Leitfähigkeiten, korrigiert für die durch Zusatz der Essigsäure hervorgerufene Viskositätsänderung. Diese Korrektur ist besonders von Bedeutung bei Versuch 3 d, wo die Essigsäure 0,5 molar ist.

Durch einen Versuch wurde gefunden, dass die innere Reibung in 1,07 molarer methylalkoholischer Essigsäure bei  $18^\circ$  4,7 % grösser als in reinem Methylalkohol war; bei der Berechnung der Korrektur haben wir angenommen, dass die Viskositätsänderung der Essigsäurekonzentration proportional gesetzt werden kann.

Die in der 5. Kolumne der Tabellen 11 und 12 stehenden molaren Leitfähigkeiten zeigen deutliche Steigerungen bei Zusatz von Essigsäure und von Ammoniak.

Mit Annäherung kann man als Mass der Alkoholyse das Verhältnis zwischen der maximalen Vergrößerung von  $\mu$  und dem Maximumswert von  $\mu$  setzen.

Genauer, wenn auch beschwerlicher, lässt sich die Rechnung wie folgt durchführen.

Es seien  $c_0, x_0, \mu_0, \kappa_0$  molare Konzentration, Alkoholysegrad, Ionenbeweglichkeit und spezifische Leitfähigkeit von Ammoniumazetat vor Zusatz von Essigsäure (oder Ammoniak) und  $c_1, x_1, \mu_1, \kappa_1$  dieselben Grössen nach Zusatz von Essigsäure (oder Ammoniak) in einer Konzentration  $c_1'$ .  $\mu_0$  und  $\mu_1$  sind als die molaren Leitfähigkeiten des nicht alkoholysierten Ammoniumazetates zu verstehen, und  $\kappa_1'$  ist die für den viscositätsändernden Einfluss des Essigsäurezusatzes korrigierte Leitfähigkeit. Es gilt dann:

$$c_0 (1 - x_0) \mu_0 = 1000 \kappa_0 \quad (50)$$

$$c_1 (1 - x_1) \mu_1 = 1000 \kappa_1' \quad (51)$$

Daraus erhält man:

$$\frac{1-x_0}{1-x_1} = \frac{\kappa_0}{\kappa_1'} \cdot \frac{c_1'}{c_0} \cdot \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (52)$$

Zur Berechnung von  $(1-x_0) : (1-x_1)$  nach dieser Formel sind  $\kappa_0/\kappa_1'$  und  $c_1/c_0$  aus den Versuchsdaten bekannt.  $\mu_1/\mu_0$  kann in folgender Weise berechnet werden. Nimmt man vorläufig an, dass die Alkoholyse in den Versuchen mit den grössten Zusätzen vollständig zurückgedrängt war, so kann aus diesen Versuchen die Ionenbeweglichkeit des nicht alkoholysierten Ammoniumazetates ermittelt werden.

Tabelle 13 enthält 5 solche Versuche. In der 5. und 6. Kolumne findet man die beobachteten und die nach der Interpolationsformel

$$\log \mu_{\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}} = 2,049 - 0,911 \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \quad (53)$$

berechneten Werte zusammengestellt ( $C_{\text{Ion}}$  = Konzentration von Ammoniumazetat).

Tabelle 13.

Leitfähigkeit von Ammoniumazetat, dessen Alkoholyse durch Zusatz von Essigsäure oder Ammoniak zurückgedrängt worden ist, in Methylalkohol bei 18°.

Nr.	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> Mol/L	CH <sub>3</sub> COOH Mol/L	NH <sub>3</sub>	$\mu_{\text{beob.}}$	$\mu_{\text{ber.}}$
1 a	0,00825	0,0784		72,6	73,3
4 b	0,00888		0,0754	73,2	72,5
2 a	0,0473	0,0480		53,2	52,4
5 c	0,0803		0,0881	45,0	45,3
3 d	0,0890	0,500		43,1	43,9

Aus den Zahlen der Tabelle 13 sieht man, dass die Formel (53) die Messungen in brauchbarer Weise wiedergibt.

Aus (53) ergibt sich

$$\begin{aligned} \log \mu_1/\mu_0 &= 0,911 \cdot (\sqrt[3]{c_0(1-x_0)} - \sqrt[3]{c_1(1-x_1)}) = \\ &= 0,911 \cdot \sqrt[3]{c_1(1-x_1)} \cdot \left( \sqrt[3]{\frac{c_0(1-x_0)}{c_1(1-x_1)}} - 1 \right). \end{aligned} \quad (54)$$

Mit guter Annäherung kann man für (54) setzen:

$$\log \mu_1/\mu_0 = 0,911 \cdot \sqrt[3]{c_1} \cdot \left( \sqrt[3]{\frac{x_0}{x_1}} - 1 \right). \quad (55)$$

$\mu_1/\mu_0$  liegt ja bei den Versuchen nahe bei 1, und es handelt sich deshalb nur um die Berechnung eines kleinen Korrektionsgliedes.

Die nach (52) und (55) berechneten Werte von  $(1-x_0)$ :  $(1-x_1)$  sind in Tabelle 14 und 15 (5. Kolumne) aufgeführt.

Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt:

$$\frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_A. \quad (56)$$

Zwischen  $x_0$   $x_1$   $c_1$  und  $c_1'$  ergibt sich daraus die folgende Relation

$$\frac{x_0^2}{(1-x_0)^2} = \frac{x_1(x_1 + c_1'/c_1)}{(1-x_1)^2} = K_A. \quad (57)$$

Durch Probieren wurden die Werte von  $x_0$  und  $x_1$  bestimmt, die für  $(1-x_0) : (1-x_1)$  den richtigen Wert ergeben und (57) zufriedenstellen. Die in dieser Weise erhaltenen Alkoholysengrade sind in 6. und 7. Kolumne der Tabellen 14 und 15 zusammengestellt.

Tabelle 14.

Alkoholysengrad von Ammoniumazetat in Methylalkohol bei 18°. Nach Leitfähigkeitmessungen mit Zusatz von Essigsäure.

Nr.	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ Mol/L	$\text{CH}_3\text{COOH}$ Mol/L	$x'$	$\frac{1-x_0}{1-x_1}$	$x_0$	$x_1$	$-\log K_A$	$C_{\text{Ion}}$
1	0,00904	0,000586						
1a	0,00825	0,0784	599	0,8935	0,1082	0,0015	1,834	0,0081

Nr.	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ Mol/L	$\text{CH}_3\text{COOH}$ Mol/L	$\alpha'$	$\frac{1-x_0}{1-x_1}$	$x_0$	$x_1$	$-\log K_A$	$C_{\text{Ion}}$
2	0,0500		0,00246					
2a	0,0473	0,0480	252	0,9224	0,085	0,008	2,142	0,046
3	0,1004		0,004031					
3a	0,0978	0,0234	4107	0,9506	0,067	0,019		
3b	0,0953	0,0461	4044	0,9450	0,065	0,010		
3c	0,0913	0,0817	3940	0,9376	0,068	0,006		
3d	0,0890	0,500	3838	0,9460	(0,055)	0,001		
				Mittel: 0,067			2,288	0,093

Tabelle 15.

Alkoholsengrad von Ammoniumazetat in Methylalkohol bei 18°. Nach Leitfähigkeitsmessungen mit Zusatz von Ammoniak.

Nr.	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ Mol/L	$\text{NH}_3$ Mol/L	$\alpha$	$\frac{1-x_0}{1-x_1}$	$x_0$	$x_1$	$-\log K_A$	$C_{\text{Ion}}$
4	0,00971		0,000621					
4a	0,00960	0,00979	681	0,8896	0,128	0,020		
4b	0,00888	0,0754	650	0,8682	0,134	0,003		
				Mittel: 0,131			1,644	0,0084
5	0,0893		0,00372					
5a	0,0870	0,0226	379	0,9508	0,065	0,017		
5b	0,0847	0,0446	374	0,9414	0,068	0,010		
5c	0,0803	0,0881	361	0,9348	0,070	0,005		
				Mittel: 0,068			2,274	0,083

Aus den angegebenen Werten für  $x_0$  (Alkoholsengrad ohne Zusatz von Essigsäure oder Ammoniak) sieht man, dass die durch verschieden grosse Zusätze für eine und dieselbe Lösung bestimmten  $x_0$ -Werte gut übereinstimmen (3a, 3b, 3c, 3d; 4a, 4b; 5a, 5b, 5c). Nur der in 3d gefundene  $x_0$ -Wert stimmt nicht ganz mit den andern überein. In diesem Versuch ist aber auch der Essigsäurezusatz

bis zu 0,5 normal gestiegen. Bei der Mittelwertbildung ist dieser Versuch nicht mitgenommen.

In der 8. und 9. Kolumne von Tabellen 14 und 15 stehen die Werte von  $-\log K_A$  und die entsprechenden Ionenkonzentrationen. Zur Berechnung von  $K_A$  hat man die Formel:

$$K_A = \left( \frac{x_0}{1-x_0} \right)^2. \quad (58)$$

Wie man erwarten konnte, sind die Werte von  $-\log K_A$  nicht konstant, sondern mit der Ionenkonzentration steigend. Die Versuche mit Essigsäurezusatz lassen sich durch die folgende Kubikwurzelformel gut wiedergeben:

$$-\log K_A = 1,48 + 1,80 \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}}. \quad (59)$$

Hätte man auch die Versuche mit Ammoniakzusatz berücksichtigt, würde man die folgende Formel erhalten

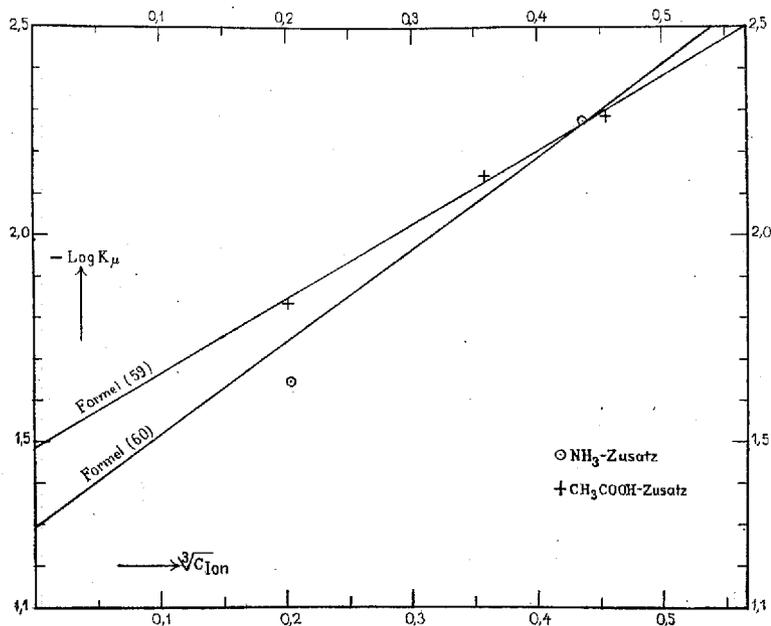


Fig. 2.

haben

$$-\log K_A = 1,29 + 2,38 \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \quad (60)$$

Da die Ammoniak-Versuche, besonders die in verdünnter Lösung, wegen Anwesenheit von Kohlendioxyd nicht so vertrauenswert sind wie die Essigsäure-Versuche, haben wir vorgezogen mit Formel (59) zu rechnen. In Figur 2 sind die gefundenen und die den Formeln (59) und (60) entsprechenden Werte eingezeichnet.

Für  $-\log K_A^0$  werden wir 1,48 und für  $k = k_{\text{NH}_4^+} + k_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ , die Summe der Aktivitätskonstanten des Ammonium- und des Azetations, 1,80 setzen.

Bei den vorangehenden Berechnungen haben wir die Eigenleitfähigkeit der zugesetzten Essigsäure, bzw. Ammoniak vernachlässigt. Da Ammoniak in Methylalkohol weit mehr als Essigsäure dissoziiert ist, genügt es die Zulässigkeit dieser Vernachlässigung für Ammoniak zu zeigen.

Der Einfluss muss am grössten sein in Versuch 4b (0,00888 m  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} + 0,0754$  m  $\text{NH}_3$ ). Setzt man hier die Dissoziationskonstante des Ammoniaks nach (41) und (42) zu  $10^{-5,5}$ , so berechnet sich die molare Konzentration der von  $\text{NH}_3$  stammenden  $\text{NH}_4^+$ - und  $\text{OCH}_3^-$ -Ionen zu  $3 \cdot 10^{-5}$ . Setzt man die Summe der Beweglichkeit dieser Ionen zu 100, so werden sie  $3 \cdot 10^{-6}$  zu der spezifischen Leitfähigkeit beitragen, d. h. nur ein halbes Procent. In den anderen Versuchen mit Ammoniak wird der Einfluss kleiner und in den Essigsäureversuchen ganz verschwindend. Dass 4a und 4b einen zu kleinen Wert für  $-\log K_A$  ergeben haben, kann ausser durch die Anwesenheit von etwas Kohlendioxyd auch teilweise dadurch erklärt werden, dass die Eigenleitfähigkeit des Ammoniaks hier nicht ganz verschwindend klein gewesen ist. Bei diesen Versuchen ist jene Fehlerquelle nämlich am grössten.

Bei den Berechnungen wurde nicht berücksichtigt, dass der Zusatz von Essigsäure (bzw. Ammoniak) die Aktivitätskoeffizienten der Ionen ein wenig ändert, weil dadurch die Ionenkonzentration verschoben wird. Es ist daher nicht ganz exakt (57) zu benutzen. Versuchsweise wurde für die Ionenaktivitätskoeffizienten mit folgender Gleichung gerechnet  $-\log f = 1 \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}}$ . Dabei wurde gefunden, dass es unnötig war die Änderung von  $f$  zu berücksichtigen, da sie nur eine Änderung von 1 oder 2 ‰ in dem Alkoholysegrad verursachte.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Kgl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule.