

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.  
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IX**, 1.

---

ELEKTROMETRISCHE MESSUNGEN  
MIT WASSERSTOFFELEKTRODEN IN  
MISCHUNGEN VON SÄUREN UND BASEN  
MIT SALZEN

DIE DISSOZIATIONSKONSTANTEN VON WASSER,  
PHOSPHORSÄURE, CITRONENSÄURE UND GLYCIN

VON

NIELS BJERRUM UND AUGUSTA UNMACK



KØBENHAVN

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

1929



## Bezeichnungen.

- [X] molare Konzentration (Mol pro Liter bei 18°) der Molekülsorte X. Für solvatisierte Moleküle (und Ionen) die Summe der Konzentrationen der solvatisierten und der unsolvatisierten Moleküle (und Ionen).
- $A_X$  Aktivität der Molekülsorte X (Skala definiert durch  $A_X = [X]$  in unendlich verdünnter Lösung).
- $f_X$  Aktivitätskoeffizient von X ( $= A_X/[X]$ ).
- $c_X$  Gesamtkonzentration (analytisch bestimmbar) des Atoms oder der Atomgruppe X (Grammatome pro Liter bei 18°).
- c Ionennormalität der Lösung.
- $\mu$  Ionenstärke der Lösung.
- N Neutralisationsgrad einer Säure (Äquivalente Base anwesend pro Mol Säure).
- $K_0$  vollständige Dissoziationskonstante einer Säure, berechnet aus den Aktivitäten der betreffenden Stoffe ( $K'_0, K''_0, K'''_0$  1., 2. und 3. Dissoziationskonstante der betreffenden Säure).
- $K_c$  Konzentrationsdissoziationskonstante, berechnet aus den molaren Konzentrationen der betreffenden Stoffe.
- K unvollständige Dissoziationskonstante berechnet aus der Aktivität  $A_H$  der Wasserstoffionen und den molaren Konzentrationen der übrigen Stoffe.
- $E_{760}$  Potential (in Volt) einer Kette, umgerechnet auf trocknen Wasserstoff von 760 mm Quecksilberdruck (positiv, falls die linksstehende Elektrode positiv ist).
- $K_{Fl}$  Korrektur (in Volt) für die Flüssigkeitspotentiale.
- E Potential (in Volt) einer Kette umgerechnet auf trocknen Wasserstoff von 760 mm Druck und korrigiert für die Flüssigkeitspotentiale.
- $E_0$  Potential (in Volt) der 0,1 molaren KCl-Kalomelektrode gegen eine Normalwasserstoffelektrode (Wasserstoff von 760 mm Druck gegen eine Lösung mit Wasserstoffionenaktivität  $A_H = 1$ , Flüssigkeitspotentiale eliminiert).

- $E_{0,c,c_H}$  vorläufiger  $E_0$ -Wert berechnet aus  $E$  unter Annahme von  $A_H = c_H$  in der betreffenden Lösung von Ionennormalität  $c$  und Wasserstoffionenkonzentration  $c_H$ .
- $E_{0,c}$  Grenzwert von  $E_{0,c,c_H}$  für  $c_H \rightarrow 0$ .
- $p_{..}$   $= -\log_{10} \dots$  ( $pK = -\log_{10} K$  u. s. w.).
- $p_H$  Wasserstoffionenexponent, berechnet mit dem konventionellen Sørensen-Clarkschen  $E_0$ -Wert.

---

### Berichtigung.

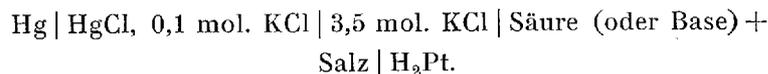
Zu Seite 35, 5. Linie von oben:

Die Elektroden der angegebenen Kette wurden mit Kupferdraht verbunden. Der Temperaturfall lag also in Kupfer und nicht in Quecksilber. Die Lage des Temperaturfalles ist indessen recht unwesentlich, da die thermoelektrische Kraft Quecksilber/Kupfer nur etwa 0,0075 Millivolt pro Grad beträgt.

---

## I. Übersicht.

1. Die unten besprochenen Untersuchungen sind in der Hauptsache experimenteller Natur. Sie bestehen in Messungen der elektromotorischen Kraft von Ketten, die in folgender Weise zusammengestellt sind:



Der eine von uns hat schon früher Messungen dieser Art ausgeführt<sup>1</sup>. Eine umfassende Untersuchung solcher Ketten wurde 1909 von S. P. L. SØRENSEN<sup>2</sup> veröffentlicht, und diese Untersuchung ist später durch eine Arbeit von S. P. L. SØRENSEN und K. LINDERSTRØM-LANG<sup>3</sup> ergänzt worden. Auch von vielen anderen Seiten wurden solche Messungen ausgeführt. Namentlich durch HARNEDS<sup>4</sup> Untersuchungen haben wir ein wichtiges Versuchsmaterial erhalten.

In der Hauptsache sind es die schon von SØRENSEN und von HARNED untersuchten Säuren und Basen, die wir einer

<sup>1</sup> N. BJERRUM, Zeitschr. physik. Ch. **53** (1905), 428; **59** (1907), 336; **72** (1910), 724. Studier over basiske Kromiforbindeiser, Diss. Kopenhagen 1908.

<sup>2</sup> S. P. L. SØRENSEN, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **8** (1909—10).

<sup>3</sup> S. P. L. SØRENSEN und K. LINDERSTRØM-LANG, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **15**, Heft 6 (1924).

<sup>4</sup> H. S. HARNED, Journ. Amer. Chem. Soc. **37** (1915), 2460, Journ. Physic. Chem. **30** (1926), 434.

erneuten und erweiterten Untersuchung unterzogen haben. Wir haben dabei darauf Gewicht gelegt, die untersuchten Mischungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen zu messen.

2. Bei den Messungen wurden Wasserstoffelektroden gegen eine Kalomelelektrode gemessen. Wir haben deshalb (im II. Teil) verschiedene Kalomelektroden einer sorgfältigen Untersuchung in Bezug auf Reproduzierbarkeit und Haltbarkeit unterworfen. Folgt man den von uns gemachten Angaben, so sind diese Elektroden bei 18° auf 0,1—0,2 Millivolt reproduzierbar und monatelang haltbar. Bei 25° und 37° zeigten sie sich etwas weniger haltbar (vgl. Tabelle 7 und 8).

Wir haben vorgezogen unsere Messungen mit einer 0,1 molaren KCl-Kalomelelektrode auszuführen. Um Messungen gegen andere Kalomelektroden auf diese Elektrode umrechnen zu können, haben wir in den Tabellen 9 und 10 eine Zusammenstellung der Spannungsunterschiede zwischen Kalomelektroden mit 0,1 mol., 1 mol., 3,5 mol. und gesättigter KCl-Lösung bei den Temperaturen 0°, 18°, 25°, 37° gegeben.

3. In den gemessenen Ketten ist die elektromotorische Kraft die Summe der Elektrodenpotentiale und der Flüssigkeitspotentiale. Bestimmt man durch Berechnung die Flüssigkeitspotentiale, so kann man aus den Kettenpotentialen die reinen Elektrodenpotentiale berechnen. Aus den Elektrodenpotentialen kann man dann weiter nach der Nernst'schen Formel relative Werte für die Wasserstoffionenaktivitäten in den untersuchten Lösungen berechnen.

Das Verfahren, das bei der Berechnung der Flüssigkeitspotentiale von uns angewandt wurde, ist in III. Teil näher beschrieben. Bei der Berechnung wurde Hender-

sons Formel angewandt. Es wurde angenommen, dass die anwesenden starken Elektrolyte vollständig dissoziiert waren. Die interionischen Kräfte wurden insofern berücksichtigt, als die für die betreffende Lösung geltenden Ionenbeweglichkeiten eingesetzt wurden.

4. Die in dieser Weise erhaltenen  $H^+$ -Aktivitäten bedürfen einer näheren Erklärung. Auf rein thermodynamischem Wege ist es unmöglich aus Messungen von Ketten ohne oder mit Flüssigkeitspotentialen individuelle Aktivitäten von einzelnen Ionen zu bestimmen. Diese Tatsache wird durch die Untersuchungen von H. S. HARNED<sup>1</sup> beleuchtet und ist namentlich von P. B. TAYLOR<sup>2</sup> deutlich ausgesprochen und diskutiert worden<sup>3</sup>. Thermodynamisch ist es nicht möglich, die Flüssigkeitspotentiale in einer Kette zu berechnen ohne die individuellen Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen zu kennen, und umgekehrt kann man die individuellen Aktivitätskoeffizienten aus Kettenpotentialen nicht berechnen ohne die Flüssigkeitspotentiale zu kennen.

Nur wenn man eine thermodynamisch nicht begründete Annahme einführt, ist es möglich bestimmte individuelle Ionenaktivitätskoeffizienten und Flüssigkeitspotentiale zu erhalten. Eine solche Annahme kann bis zu einem gewissen Grad willkürlich gemacht werden. Prinzipiell ist es erlaubt die Flüssigkeitspotentiale aller anderen Lösungen bei Berührung mit einer bestimmten, ausgewählten Lösung gleich Null zu setzen. Man konnte z. Beispiel festsetzen, dass eine 3,5 molare KCl-Lösung in Wasser gegen alle anderen Lösungen das Flüssigkeitspotential Null besitzt, oder

<sup>1</sup> H. S. HARNED, Journ. Physical Chem. **29** (1926), 433.

<sup>2</sup> P. B. TAYLOR, Journ. Physical Chem. **31** (1927), 1478.

<sup>3</sup> Vgl. auch zwei unter Druck befindlichen Arbeiten von E. A. GUGGENHEIM (Journ. physic. Chem. **33** (1929) und Journ. Amer. Chem. Soc.).

dass die Elimination des Flüssigkeitspotentials durch Extrapolation aus Messungen mit 3,5 und mit 1,75 mol. KCl-Lösung als genau betrachtet wird. Eine dieser Annahmen wird hinreichend sein, um die Berechnung aller anderen Flüssigkeitspotentiale und aller individuellen Ionenaktivitätskoeffizienten zu ermöglichen.

Die mit diesen Annahmen erhaltenen Ionenaktivitätskoeffizienten werden aber in einer gewissen Beziehung unpraktisch sein. Die Kalium- und die Chlorionen in Kaliumchlorid wandern (diffundieren) nicht genau gleich schnell. Deshalb werden die erhaltenen individuellen Ionenaktivitäten mit steigender Verdünnung fortlaufend Abweichungen von der Proportionalität mit den Ionenkonzentrationen zeigen. Wir werden nicht Ionenaktivitätskoeffizienten erhalten, die mit steigender Verdünnung gegen einen bestimmten Grenzwert konvergieren. Berechnet man aber die Flüssigkeitspotentiale zwischen der 3,5 molaren KCl-Lösung und den anderen Lösungen nach Hendersons Formel in der oben angedeuteten Weise, so fällt diese Unannehmlichkeit weg<sup>1</sup>.

Die in dieser Abhandlung berechneten Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten von einzelnen Ionen sind also mit dem von uns angewandten Verfahren zur Bestimmung von Flüssigkeitspotentialen aufs innigste verknüpft. Zusammen bilden sie ein zwar willkürliches, aber in sich konsequentes und thermodynamisch widerspruchsfreies System. Alle mit diesem System berechneten Grössen, die ohne der oben genannten willkürlich gewählten Hilfsannahme bestimmbar

<sup>1</sup> In Lösungen, in welchen die mittleren Aktivitätskoeffizienten der anwesenden Elektrolyte alle gleich gross sind, können unsere individuellen Ionenaktivitätskoeffizienten trotzdem Abweichungen von diesem gemeinsamen Wert zeigen, die durch ungleich grosse Ionenbeweglichkeiten bedingt werden (E. A. GUGGENHEIM l. c.).

sind (vollständige Dissoziationskonstanten, Konzentrationskonstanten, mittlere Ionenaktivitätskoeffizienten für Elektrolyte,  $E_0$ -Werte), sind ganz zuverlässig. Die Willkürlichkeit des Systems macht sich nur geltend bei Zahlenwerten, die einer thermodynamischen Kontrolle unzugänglich sind (einzelne Ionenaktivitätskoeffizienten, unvollständige Dissoziationskonstanten u. dergl.).

5. Die Skala, in welcher die Aktivitäten angegeben werden, wird gewöhnlich in der Weise definiert, dass Aktivität und Konzentration bei genügend grossen Verdünnungen zusammenfallen. Um unsere relativen  $H^+$ -Aktivitäten nach dieser Skala umrechnen zu können, haben wir im IV. Teil Messungen von  $H^+$ -Aktivitäten in verdünnten Salzsäuren ohne und mit Zusatz von Alkalichloriden vorgenommen. Wir haben dabei unsere Messungen auf sehr verdünnte Lösungen ausgedehnt, um so nahe wie möglich an das Gebiet zu kommen, in welchem Aktivität und Konzentration einander proportional werden, so dass nur eine kleine Extrapolation nötig ist, um die Aktivitätsskala festzulegen.

Bei Messungen in stark verdünnten Lösungen stösst man indessen auf zwei Schwierigkeiten. Erstens können die Kettenpotentiale in diesen Lösungen nicht so genau wie in den konzentrierteren gemessen werden. Zweitens wird die Berechnung der Flüssigkeitspotentiale in Ketten mit stark verdünnten Lösungen in beträchtlichem Grade unsicher, weil die Überföhrungszahl des Kaliumions in Kaliumchlorid nicht genügend genau bekannt ist. Aus diesen zwei Gründen ist es nicht gelungen die  $H^+$ -Aktivitäten mit so grosser Sicherheit in der gewünschten Skala anzugeben, wie ursprünglich gehofft wurde.

Praktisch gesprochen bedeuten diese Umstände, dass

das Potential ( $E_0$ ) der angewandten 0,1 mol. KCl-Kalomel-elektrode gegen eine Normalwasserstoffelektrode nicht mit so grosser Sicherheit, wie wir zuerst gehofft hatten, bestimmt werden konnte.

Bei der Extrapolation auf unendliche Verdünnung haben wir angenommen, dass der Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffions,  $f_H = A_H/[H^+]$ , sich mit zunehmender Verdünnung dem Grenzwert 1 nach dem DEBYE-HÜCKEL'schen Quadratwurzelgesetz nähert, und bei der Berechnung der Flüssigkeitspotentiale haben wir mit der Überföhrungszahl 0,497 für Kaliumion in Kaliumchlorid gerechnet. Mit diesen Annahmen kommt man zu folgenden Werten für  $E_0$ , das Potential einer 0,1 mol. KCl-Kalomelektrode gegen eine Normalwasserstoffelektrode (Wasserstoffpartialdruck 760 mm Hg, Wasserstoffionenaktivität 1):

t	0°	18°	25°	37°
$E_0$	0,3351	0,3360	0,3360	0,3354

Hätten wir mit einer 0,005 niedrigeren Überföhrungszahl gerechnet, so wären die Werte etwa um 1 Millivolt kleiner ausgefallen. Diese an und für sich bedauerliche Unsicherheit spielt glücklicherweise keine grössere Rolle bei den nachfolgenden Berechnungen der Dissoziationskonstanten. Da die Messungen, aus welchen diese Dissoziationskonstanten berechnet werden, in ähnlicher Weise wie die Messungen in Salzsäure gehandhabt werden, so heben sich die eventuellen Fehler gegenseitig auf. Misst man nur in genügend verdünnten Lösungen (und experimentell genügend genau), so kann man trotz der vorhandenen Unsicherheit in der Bestimmung von  $E_0$  Bestimmungen der Dissoziationskonstanten von jeder gewünschten Genauigkeit erhalten.

Die mit den oben für  $E_0$  angegebenen Werten berechneten  $H^+$ -Aktivitäten werden wir mit  $A_H$  und die entsprechen-

den  $H^+$ -Exponenten mit  $-\log A_H$  oder  $pA_H$  bezeichnen. Mit dem Symbole  $p_H$  bezeichnen wir nur  $H^+$ -Exponenten, die mit SØRENSENS und CLARKS konventionell festgelegten  $E_0$ -Werten berechnet sind. Am Schluss des IV. Teils wird eine Übersicht über die bisher vorgeschlagenen Werte von  $E_0$  gegeben, und wir gehen dabei auf den Unterschied zwischen  $pA_H$  und  $p_H$  etwas näher ein.

6. Aus unseren Messungen in  $HCl$ , in  $HCl + NaCl$  und in  $HCl + KCl$  haben wir Formeln für den individuellen Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions in  $HCl$ ,  $NaCl$  und  $KCl$  berechnet. Diese Formeln sind wertvoll bei der Berechnung von  $H^+$ -Konzentrationen in Lösungen mit bekannten  $H^+$ -Aktivitäten, bzw. mit gemessenen Wasserstoffelektrodenpotentialen.

7. Um die Dissoziationskonstanten von Wasser, von Phosphorsäure, von Citronensäure und von Glycin zu bestimmen, haben wir Ketten mit alkalischen Lösungen (in Teil V), mit Phosphatgemischen (in Teil VI), mit Citratgemischen (in Teil VII), und mit Glycingemischen (in Teil VIII) gemessen.

Aus diesen Messungen wurden erstens die  $p_H$ -Werte in den untersuchten Lösungen berechnet (siehe die Tabellen 54—65, 75—86, 95—110).

Zweitens wurden aus diesen Messungen Dissoziationskonstanten, Ionenaktivitätskoeffizienten und Dissoziationswärmen berechnet.

8. Bei der Berechnung der Dissoziationskonstanten wurde zwischen drei verschiedenen Arten von Konstanten unterschieden. Betrachtet man die Dissoziation einer Säure  $HS$ , so kann man eine Dissoziationskonstante  $K_0$  definieren:

$$K_0 = \frac{A_H \cdot A_S}{A_{HS}} \quad (I, 1)$$

( $A_X$  = Aktivität der Molekülsorte X). Der Zahlenwert dieser Konstante muss infolge seiner Definition unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung sein. Man hat diese Konstante die Aktivitätskonstante oder die thermodynamische Konstante genannt. Wir werden sie die vollständige Dissoziationskonstante nennen.

Als Konzentrationskonstante werden wir die Grösse  $K_c$  bezeichnen:

$$K_c = \frac{[H^+][S^-]}{[HS]}. \quad (I, 2)$$

( $[X]$  = mol. Konz. (in Mol pro Liter) der Molekülsorte X). Als unvollständige Dissoziationskonstante bezeichnen wir endlich eine Grösse  $K$  definiert durch

$$K = \frac{A_H \cdot [S^-]}{[HS]}. \quad (I, 3)$$

Bei der Definition der unvollständigen Konstante wird also mit der Aktivität der Wasserstoffionen und mit molaren Konzentrationen der übrigen Reaktionsteilnehmer gerechnet.

Die Konzentrationskonstante und die unvollständige Konstante ändern sich beide mit der Zusammensetzung der Lösung. Führen wir den Aktivitätskoeffizienten ( $f_X$ ) ein:

$$f_X = \frac{A_X}{[X]} \quad (I, 4)$$

so gilt:

$$K_0 = K \frac{f_{S^-}}{f_{HS}} = K_c \frac{f_{H^+} f_{S^-}}{f_{HS}}. \quad (I, 5)$$

Da die Aktivitätskoeffizienten nach der gewöhnlich angewandten Definition der Aktivitätsskala mit zunehmender Verdünnung gegen 1 konvergieren, so müssen (I, 5) nach sowohl  $K$  wie  $K_c$  bei zunehmender Verdünnung gegen  $K_0$  konvergieren.

Bei der Dissoziation des Wassers rechnen wir mit einer vollständigen Dissoziationskonstante:

$$K_0(\text{H}_2\text{O}) = \frac{A_{\text{H}} \cdot A_{\text{OH}^-}}{A_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{I, 6})$$

( $A_{\text{H}_2\text{O}}$  = Aktivität des Wassers in einer Skala, in welcher die Aktivität des reinen Wassers gleich 1 ist), einer Konzentrationskonstante:

$$K_c(\text{H}_2\text{O}) = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (\text{I, 7})$$

und einer unvollständigen Dissoziationskonstante:

$$K(\text{H}_2\text{O}) = A_{\text{H}}[\text{OH}^-]. \quad (\text{I, 8})$$

9. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung unserer Werte, für die vollständigen Dissoziationskonstanten. Betreffens der Formeln für die unvollständigen Konstanten und für die Konzentrationskonstanten verweisen wir auf die späteren Abschnitte. Dort wird man auch unsere Werte mit den Resultaten älterer Messungen anderer Forscher zusammengestellt finden.

Tabelle 1.

Werte von  $\text{p}K_0 = -\log K_0$ .

( $K_0$  = vollständige Dissoziationskonstante).

	0°	18°	25°	37°
Wasser .....	14,926	14,222	13,980	13,590
Phosphorsäure 1 .....	—	2,120	2,161	2,232
— 2 .....	—	7,227	7,207	7,165
— 3 .....	—	12,465	12,325	12,180
Citronensäure 1 .....	—	3,087	3,057	3,042
— 2 .....	—	4,769	4,759	4,747
— 3 .....	—	6,398	6,400	6,424
Glyciniumion { 1 .....	2,420	2,347	2,332	2,276
(Aminoessigsäure) { 2 .....	10,478	9,965	9,779	9,466

Auf der Grundlage dieser Bestimmungen lassen sich folgende Formeln für die Temperaturabhängigkeit der  $pK_0$ -Werte aufstellen:

Wasser . . . . .	$pK_0 = 14,926 - 0,0420 t + 0,00016 t^2$	$(0^\circ - 37^\circ)$
Phosphorsäure . . . . .	$pK_0 = 2,120 + 0,0059 (t - 18)$	$(18^\circ - 37^\circ)$
	$pK_0'' = 7,228 - 0,0033 (t - 18)$	—
	$pK_0''' = 12,45 - 0,015 (t - 18)$	—
Citronensäure . . . . .	$pK_0 = 3,081 - 0,0024 (t - 18)$	—
	$pK_0'' = 4,769 - 0,0012 (t - 18)$	—
	$pK_0''' = 6,395 + 0,0014 (t - 18)$	—
Glyciniumion . . . . . (Aminoessigsäure)	$pK_0 = 2,420 - 0,0039 t$	$(0^\circ - 37^\circ)$
	$pK_0'' = 10,478 - 0,0295 t + 0,00006 t^2$	—

10. Aus den gefundenen Änderungen der unvollständigen Dissoziationskonstanten  $K$  mit der Zusammensetzung der Lösung haben wir die Ionenaktivitätskoeffizienten berechnet.

Nach Gleichung (I, 5) gilt

$$f_{S^-} = f_{HS} \cdot \frac{K_0}{K}. \quad (I, 9)$$

Wir setzen nun die Aktivitätskoeffizienten der ungeladenen Moleküle gleich eins. Diese Annahme ist gewiss etwas willkürlich; sie ist aber in mässig verdünnten Lösungen ( $c < 0,1$  mol.) sicher annähernd richtig. Mit ihrer Hilfe und mit Hilfe der Werte von  $K_0$  und  $K$  können wir dann die Aktivitätskoeffizienten der einfach geladenen Ionen und aus ihnen wieder in ähnlicher Weise die Aktivitätskoeffizienten der höher geladenen Ionen berechnen.

Wir haben die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der Zusammensetzung der Lösung durch zwei verschiedene Formelsysteme ausgedrückt.

In dem einen System werden die Aktivitätskoeffizienten als Funktionen der Ionenstärke mittels Quadratwurzelformeln folgender Form ausgedrückt:

$$pf^1 = -\log f = z^2 A \sqrt{\mu} - B\mu \quad (\text{I, 10})$$

( $z$  ist die Valenz des Ions,  $A$  eine durch die DEBYE-HÜCKEL'sche Theorie gegebene und  $B$  eine den Messungen angepasste Zahlenkonstante). Diese Art von Formeln ist für verdünnte Lösungen besonders geeignet und deshalb zur Extrapolation auf die Verhältnisse bei der Konzentration Null vortrefflich.

In einem anderen System von Formeln haben wir die Aktivitätskoeffizienten als Funktionen von der Ionen-normalität ausgedrückt und dabei Kubikwurzelformeln von folgender Form angewandt:

$$pf = A \sqrt[3]{c} - Bc + C \quad (\text{I, 11})$$

( $A$ ,  $B$  und  $C$  sind den Messungen angepasste Konstanten).

Sind die Messungen nicht auf höher als  $c = 0,1$  liegende Konzentrationen ausgedehnt, so haben wir die Kubikwurzelformel in der einfacheren Form

$$pf = A \sqrt[3]{c} + C \quad (\text{I, 12})$$

angewandt.

Die Kubikwurzelformeln sind ausgezeichnete Interpolationsformeln, die in dem ganzen untersuchten Konzentrationsgebiet von etwa 0,001 normal aufwärts bis 1,5 normal angewandt werden können.

Für beide Formelsysteme gilt, dass sie mit Vorsicht angewandt werden müssen, wenn die vorhandenen Ionen nicht dieselben sind, die bei unseren Messungen anwesend waren.

Wir haben davon Abstand genommen, Formeln von der komplizierteren HÜCKEL'schen<sup>2</sup> Form anzuwenden,

$$pf = \frac{z^2 A \sqrt{\mu}}{1 + b \sqrt{\mu}} - B\mu, \quad (\text{I, 13})$$

<sup>1</sup> Einem von L. MICHAELIS eingeführten Gebrauch folgend werden wir allgemein den Operator  $-\log_{10} \dots$  mit  $p \dots$  bezeichnen.

<sup>2</sup> E. HÜCKEL, Phys. Zeitschr. **26** (1925), 93.

Tabelle 2.

Werte von  $\text{pf} = -\log$ Die  $\text{pf}$ -Werte der ungeladenen Formen sind gleich Null gerechnet u  
Quadratwurz

	0°	18°	25°
$\text{pf}_{\text{H}} \dots\dots\dots$	$0,486 \sqrt{\mu} - 1,25 \mu$	$0,499 \sqrt{\mu} - 1,32 \mu$	$0,504 \sqrt{\mu} - 1,64 \mu$
$\text{pf}_{\text{OH}} \dots\dots\dots$	$0,486 \sqrt{\mu} - 0,54 \mu$	$0,499 \sqrt{\mu} - 0,56 \mu$	$0,504 \sqrt{\mu} - 0,56 \mu$
$\text{Pf}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \dots\dots\dots$	...	$0,499 \sqrt{\mu} + 0,34 \mu$	$0,504 \sqrt{\mu} + 0,44 \mu$
$\text{Pf}_{\text{HPO}_4^{--}} \dots\dots\dots$	...	$1,996 \sqrt{\mu} - 0,70 \mu$	$2,016 \sqrt{\mu} - 0,64 \mu$
$\text{Pf}_{\text{PO}_4^{---}} \dots\dots\dots$	...	$4,491 \sqrt{\mu} - 2,95 \mu$	$4,536 \sqrt{\mu} - 3,00 \mu$
$\text{Pf}_{\text{H}_2\text{Cl}^-} \dots\dots\dots$	...	$0,499 \sqrt{\mu} - 0,40 \mu$	$0,504 \sqrt{\mu} - 0,44 \mu$
$\text{Pf}_{\text{HCl}^{--}} \dots\dots\dots$	...	$1,996 \sqrt{\mu} - 1,64 \mu$	$2,016 \sqrt{\mu} - 1,64 \mu$
$\text{Pf}_{\text{Cl}^{---}} \dots\dots\dots$	...	$4,491 \sqrt{\mu} - 3,84 \mu$	$4,536 \sqrt{\mu} - 3,84 \mu$
$\text{Pf}_{\text{H}_2\text{Gl}^+} \dots\dots\dots$	$0,486 \sqrt{\mu} - 0,65 \mu$	$0,499 \sqrt{\mu} - 0,78 \mu$	$0,504 \sqrt{\mu} - 0,80 \mu$
$\text{Pf}_{\text{Gl}^-} \dots\dots\dots$	$0,486 \sqrt{\mu} - 0,86 \mu$	$0,499 \sqrt{\mu} - 0,71 \mu$	$0,504 \sqrt{\mu} - 0,64 \mu$

Tabelle 3.

Werte von  $\text{pf} = -\log$ Die  $\text{pf}$ -Werte der ungeladenen Formen sind gleich Null gerechnet u  
tels Kubikwurz

	0°	18°
$\text{pf}_{\text{H}} \text{ (in NaCl)} \dots\dots\dots$	$0,192 \sqrt[3]{c} - 0,207 c - 0,007$	$0,166 \sqrt[3]{c} - 0,185 c - 0,011$
$\text{pf}_{\text{H}} \text{ (in KCl)} \dots\dots\dots$	$0,225 \sqrt[3]{c} - 0,187 c - 0,007$	$0,196 \sqrt[3]{c} - 0,166 c - 0,011$
$\text{pf}_{\text{OH}} \text{ (in NaCl)} \dots\dots\dots$	$0,263 \sqrt[3]{c} + 0,008 c - 0,011$	$0,295 \sqrt[3]{c} - 0,031 c - 0,011$
$\text{pf}_{\text{OH}} \text{ (in KCl)} \dots\dots\dots$	$0,230 \sqrt[3]{c} - 0,069 c - 0,011$	$0,270 \sqrt[3]{c} - 0,100 c - 0,011$
$\text{Pf}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \text{ (in Na-Phosphat)} \dots\dots\dots$	.....	$0,52 \sqrt[3]{c} - 0,055$
$\text{Pf}_{\text{HPO}_4^{--}} \text{ ---} \dots\dots\dots$	.....	$1,48 \sqrt[3]{c} - 0,102$
$\text{Pf}_{\text{PO}_4^{---}} \text{ ---} \dots\dots\dots$	.....	$2,96 \sqrt[3]{c} - 0,139$
$\text{Pf}_{\text{H}_2\text{Cl}^-} \text{ (in Na-Citrat)} \dots\dots\dots$	.....	$0,30 \sqrt[3]{c} - 0,019$
$\text{Pf}_{\text{HCl}^{--}} \text{ ---} \dots\dots\dots$	.....	$1,16 \sqrt[3]{c} - 0,053$
$\text{Pf}_{\text{Cl}^{---}} \text{ ---} \dots\dots\dots$	.....	$2,69 \sqrt[3]{c} - 0,082$
$\text{pf}_{\text{H}_2\text{Gl}^+} \text{ (in GlH}_2\text{Cl)} \dots\dots\dots$	$0,188 \sqrt[3]{c} + 0,004$	$0,126 \sqrt[3]{c} + 0,022$
$\text{pf}_{\text{Gl}^-} \text{ (in GlNa)} \dots\dots\dots$	$0,094 \sqrt[3]{c} + 0,023$	$0,162 \sqrt[3]{c} + 0,010$

= Aktivitätskoeffizienten).

37°  
 pf-Werte der Ionen als Funktionen der Ionenstärke  $\mu$  mittels  
 Tafeln dargestellt.

37°	Bemerkungen:
$15 \sqrt{\mu} - 2,02 \mu$	In HCl, NaCl, KCl bis $\mu = 0,03$
$15 \sqrt{\mu} - 0,56 \mu$	In NaOH, KOH, NaCl, KCl bis $\mu = 0,1$
$15 \sqrt{\mu} + 0,54 \mu$	In $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaCl}$ bis $\mu = \text{etwa } 0,1$
$60 \sqrt{\mu} - 0,58 \mu$	In $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaCl}$ bis $\mu = \text{etwa } 0,15$
$35 \sqrt{\mu} - 3,21 \mu$	In $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ bis $\mu = \text{etwa } 0,18$
$15 \sqrt{\mu} - 0,42 \mu$	In Na-Citrat + NaCl bis $\mu = \text{etwa } 0,1$
$60 \sqrt{\mu} - 1,69 \mu$	In Na-Citrat bis $\mu = \text{etwa } 0,12$
$35 \sqrt{\mu} - 3,98 \mu$	In Na-Citrat bis $\mu = \text{etwa } 0,18$
$15 \sqrt{\mu} - 0,90 \mu$	In Glycin + NaCl + HCl bis $\mu = 0,1$
$15 \sqrt{\mu} - 0,63 \mu$	In Glycin + NaCl + NaOH bis $\mu = 0,1$

= Aktivitätskoeffizienten).

25°  
 pf-Werte der Ionen als Funktionen der Ionennormalität  $c$  mit-  
 Tafeln dargestellt.

25°	37°	Bemerkungen:
$1 \sqrt[3]{c} - 0,178 c - 0,003$	$0,143 \sqrt[3]{c} - 0,158 c - 0,005$	$0,001 < c < 1,5$
$8 \sqrt[3]{c} - 0,154 c - 0,003$	$0,156 \sqrt[3]{c} - 0,140 c - 0,005$	$0,001 < c < 1,5$
$0 \sqrt[3]{c} - 0,024 c - 0,019$	$0,320 \sqrt[3]{c} - 0,051 c - 0,025$	$0,001 < c < 1,5$
$5 \sqrt[3]{c} - 0,096 c - 0,019$	$0,310 \sqrt[3]{c} - 0,124 c - 0,025$	$0,001 < c < 1,5$
$9 \sqrt[3]{c} - 0,078$	$0,68 \sqrt[3]{c} - 0,099$	$0,003 < c < 0,1$
$6 \sqrt[3]{c} - 0,123$	$1,68 \sqrt[3]{c} - 0,157$	$0,003 < c < 0,1$
$6 \sqrt[3]{c} - 0,111$	$2,94 \sqrt[3]{c} - 0,127$	$0,003 < c < 0,1$
$1 \sqrt[3]{c} - 0,020$	$0,30 \sqrt[3]{c} - 0,018$	$0,003 < c < 0,1$
$3 \sqrt[3]{c} - 0,057$	$1,19 \sqrt[3]{c} - 0,059$	$0,003 < c < 0,1$
$3 \sqrt[3]{c} - 0,097$	$2,76 \sqrt[3]{c} - 0,092$	$0,003 < c < 0,1$
$1 \sqrt[3]{c} + 0,024$	$0,082 \sqrt[3]{c} + 0,035$	$0,01 < c < 0,1$
$3 \sqrt[3]{c} + 0,002$	$0,208 \sqrt[3]{c} + 0,001$	$0,001 < c < 0,1$

in welcher A eine theoretische und b und B variable Konstanten sind. Solche Formeln sind zwar von HÜCKEL, SCATCHARD und anderen mit gutem Erfolg angewandt worden. Unsere Messungen sind aber nicht genau genug, um b und B mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Ausserdem sind diese Formeln bei der Anwendung schwieriger zu handhaben. Sie sind namentlich bei der Bildung von Summen und Differenzen von  $pf$ -Werten weit beschwerlicher als die Potenzreihenformeln. Wir haben unser Versuchsmaterial zur Anwendung so komplizierter Formeln für nicht genau genug erachtet.

In der folgenden Zusammenstellung geben wir Formeln für die Aktivitätskoeffizienten in beiden Systemen an. Die für  $pf_H$  angegebenen Werte sind aus den Messungen in salzsauren Lösungen berechnet.

Wie schon früher besprochen sind unsere Aktivitätskoeffizienten für einzelne Ionen mittels einer ziemlich willkürlich eingeführten Annahme berechnet. Jeder unserer Aktivitätskoeffizienten für sich genommen besitzt keinen grossen Wert. Zusammen bilden sie aber ein wertvolles, thermodynamisch widerspruchsfreies System. Betrachten wir eine Reihe von Ionen mit den Valenzen  $z_1, z_2, z_3 \dots$  (mit Vorzeichen gerechnet) und den Aktivitätskoeffizienten  $f_1, f_2, f_3 \dots$ , und sind  $n_1, n_2, n_3 \dots$  Zahlen, die die folgende Bedingung erfüllen:

$$\sum_i z_i n_i = 0, \quad (\text{I, 14})$$

so ist die Grösse

$$\sum_i n_i \cdot pf_i \quad (\text{I, 15})$$

thermodynamisch definiert und lässt sich experimentell eindeutig bestimmen. Berechnet man mittels unserer Ak-

tivitätskoeffizienten den Zahlenwert einer solchen Grösse, so verschwindet die durch unsere Annahme eingeführte Willkürlichkeit restlos, und man erhält das thermodynamisch richtige Resultat. Deshalb sind die mit unseren individuellen Ionenaktivitätskoeffizienten berechneten mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten für Salze einwandfrei und ebenso die Verhältnisse zwischen Aktivitätskoeffizienten von Ionen gleicher Ladung.

11. Aus der Temperaturabhängigkeit einer Dissoziationskonstante kann man die entsprechende Dissoziationswärme mittels folgender Formel berechnen

$$Q = -RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = 4,57 T^2 \frac{dpK}{dT}. \quad (\text{I, 16})$$

Benutzt man in dieser Formel  $pK_0$ -Werte, so erhält man die für unendlich verdünnte Lösungen geltenden Dissoziationswärmen. Auf diese Weise wurden folgende Werte erhalten:

Tabelle 4.

Dissoziationswärmen in (unendlich) verdünnten Lösungen in grossen Kalorien.

Wasser .....	— 14,22 kcal	0° bis 18°
— .....	— 13,73 —	18° bis 37°
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1. H <sup>+</sup> .....	2,43 —	18° bis 37°
— 2. H <sup>+</sup> .....	— 1,35 —	—
— 3. H <sup>+</sup> .....	— 6,20 —	—
Citronensäure 1. H <sup>+</sup> .....	— 1,02 —	18° bis 37°
— 2. H <sup>+</sup> .....	— 0,52 —	—
— 3. H <sup>+</sup> .....	0,60 —	—
Glyciniumion 1. H <sup>+</sup> .....	— 1,51 —	0° bis 37°
— 2. H <sup>+</sup> .....	— 10,57 —	—

Führt man in Gleichung (I, 16) dagegen Konzentrationsdissoziationskonstanten ein, so erhält man die Dissoziationswärmen in den betreffenden Salzlösungen. Für Wasser

und für Phosphorsäure können wir die in dieser Weise berechneten Werte mit einigen kalorimetrisch erhaltenen vergleichen (vgl. Tabelle 5 und 6). Die berechneten und die experimentellen Werte dürfen zwar nicht ganz identifiziert werden, da die ersteren differentiale und die letzteren integrale Werte repräsentieren. Es ist aber zu erwarten, dass die Abweichungen dieser Werte von einander nicht bedeutend sein werden, solange die Abweichungen beider Werte von dem Wert in unendlich verdünnter Lösung nicht gross sind.

Tabelle 5.

Neutralisationswärmen in etwa  $\frac{1}{4}$  normaler Lösung.  
Grosse Kalorien.

	Wörmann beobachtet	Bj. u. U. berechnet
9° NaOH + HCl .....	14,20 kcal	14,17 kcal
KOH + HCl .....	14,33 —	14,27 —
27,5° NaOH + HCl .....	13,19 —	13,58 —
KOH + HCl .....	13,41 —	13,53 —

Tabelle 6.

Die drei Dissoziationswärmen der Phosphorsäure in etwa  
0,1 normaler Na-Phosphat-Lösung. Grosse Kalorien.

	Bj. u. U. berechnet (18°—37°)	Nach Thomsens Messungen (18°)
Q' .....	1,46 kcal	1,55 kcal
Q'' .....	— 1,11 —	— 1,47 —
Q''' .....	— 5,15 —	— 4,27 —

12. Unsere Messungen sind schon vor längerer Zeit abgeschlossen gewesen. Die theoretische Behandlung des umfassenden Versuchsmaterial hat aber die Veröffentlichung des Materials verspätet. Gerade während der Ausführung der Messungen hat sich die Kenntnis von dem Aktivitätsverhalten der Ionen stark entwickelt. Wir haben deshalb

mehrmals die Form geändert, in welcher wir das Versuchsmaterial zu veröffentlichen wünschten, und noch zur Zeit liegen die Verhältnisse derartig, dass wir das Hauptgewicht auf das herausgearbeitete experimentelle Material und erst in zweiter Linie Gewicht auf die Berechnungsform, der das Material unterworfen wird, legen.

## II. Untersuchungen über Kalomel- elektroden.

### 1. Allgemeines über die Ausführung der Potential- messungen.

1. Die Potentialmessungen wurden ausgeführt mit Hilfe eines Potentiometers von WOLFF (20000  $\Omega$  Widerstand, auf 2 Volt 0,01 Millivolt angehend) und eines Spiegelgalvanometers von SIEMENS und HALSKE (bewegliche Spule, innerer Widerstand 700  $\Omega$ , Empfindlichkeit  $10^{-9}$  Amp.). Das angewandte Normalelement war ein »Internationales Weston Element« der Weston Instrument Co., Berlin mit angegebener Spannung 1,0186 bei 18°. Es wurde mehrmals mit Normalelementen in anderen Instituten in Kopenhagen verglichen, wobei die Abweichungen stets unter 0,1 Millivolt lagen. Das Zimmer, in welchem die Messungen ausgeführt wurden, war mit Thermoregulierung versehen. Die Temperatur des Normalelementes wurde dadurch Tag und Nacht auf  $18^{\circ} \pm 0,2$  gehalten.

2. Die Potentiale der Ketten wurden bei 0°, 18°, 25° und 37° gemessen. Die angewandten Thermostaten waren auf 0,1° konstant. Bei 0°, 18° und 25° wurden Wasser-, bei 37° Paraffinöl-Thermostaten benutzt. In den Thermostaten konnte eine Reihe von 6 Halbelementen neben einander angebracht werden. Wenn sie nicht gemessen

wurden, waren ihre Heberöhren in leere Proberöhren eingesteckt, die in einem Halter an der einen Seite des Thermostaten innerhalb der Thermostatflüssigkeit festgesteckt waren. Um zwei Halbelektroden zu verbinden, wurde eine 3,5 molare Kaliumchlorid-Brücke verwendet. Sie bestand aus zwei mit KCl-Lösung gefüllten proberohrförmigen Röhren (A und B,

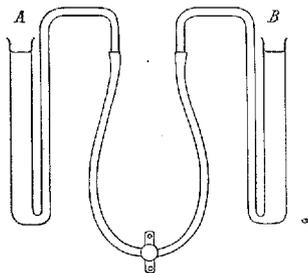


Fig. 1. KCl-Brücke zur Verbindung der Halbelemente.

Fig. 1.), an welchen unten schmale, nach oben gebogene Glasröhren angeschmolzen waren, die durch einen mit KCl-Lösung gefüllten Gummischlauch verbunden waren. Die Röhren A und B wurden in dem Thermostaten neben den Proberöhren, in welche die Heberöhren der zu messenden Halbelektroden gesteckt waren, ange-

bracht, während der verbindende Gummischlauch ausserhalb des Thermostaten blieb.

Wenn zwei Halbelemente gegen einander gemessen werden sollten, so wurden zuerst die beiden Heberöhre durch Abzapfen von etwas Flüssigkeit ausgespült, und danach in die Röhren A und B der KCl-Brücke eingesteckt. Die Messungen wurden mit offenen Heberhähnen ausgeführt, da sie sonst nicht genügend reproduzierbar waren. Es wurde immer dafür gesorgt, dass die KCl-Lösung in der KCl-Brücke etwas höher stand als die Lösungen in den Halbelementen. Wenn die Heberhähne geöffnet wurden, so stieg deshalb die KCl-Lösung (zur Kennzeichnung mit etwas Methylorange gefärbt) ein wenig im Heberohr auf. Die Trennungsfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten war deutlich zu sehen und recht scharf, wenn der Hahn vorsichtig geöffnet wurde. Die Potentialmessung

wurde nun schnell ausgeführt, d. h. im Laufe von 1 bis 2 Minuten. Nach der Messung wurde die eingedrungene KCl-Lösung sogleich aus den Heberöhren der beiden Halbelemente abgezapft und die Elektroden wieder mit ihren Hebern in die entsprechenden leeren Röhren gebracht.

3. Bei kurz nach einander ausgeführten Messungen variierte das gefundene Potential in den Fällen, wo das Diffusionspotential sehr gross (z. Beisp. 5 Millivolt) war, bisweilen etwa 0,5 Millivolt und mehr. In den meisten Fällen konnte die Potentialmessung aber mit einer Genauigkeit von 0,1 bis 0,2 Millivolt reproduziert werden.

4. Die Potentiale sind positiv gerechnet, wenn die zuerst (links) angeführte Elektrode positiv ist. Dieses Verfahren steht in Übereinstimmung mit dem Verfahren in der Zusammenstellung von Messungen elektromotorischer Kräfte von ABEGG, AUERBACH und LÜTHER (Abhandl. Deut. Bunsenges. Nr. 5, 1911).

## 2. Herstellung der Kalomelelektroden.

1. Zur Herstellung der Kalomelelektroden wurde das angewandte Quecksilber zuerst in LOTHAR MEYERS Apparat mit Merkuronitrat gereinigt und dann im Vakuum in einem Strom von Kohlendioxyd destilliert.

Von Kaliumchlorid wurden 6 verschiedene Präparate angewandt:

1) Kaliumchlorid (A. R.) von The British Drug House 5 mal aus Wasser umkristallisiert und im Platintiegel über der Gebläseflamme geschmolzen. Das Präparat wird in den Tabellen 7 und 8 als »geschmolzen (1)« bezeichnet.

2) Kaliumchlorid von Kahlbaum (zur Analyse). Der Wassergehalt wurde durch Trocknen bei  $110^{\circ}$  bestimmt

und bei der Herstellung der Lösungen berücksichtigt. Bezeichnet als »zur Anal«.

3) Kaliumchlorid von Kahlbaum (zur Analyse) zweimal umkristallisiert, im elektrischen Trockenschrank bei 130° getrocknet. Bezeichnet als »umkrist«.

4) Nr. 3 im Platintiegel im elektrischen Tiegelofen geschmolzen. Bezeichnet als »geschmolzen (2)«.

5) und 6) Kaliumchlorid von Merck (pro anal.) zweimal umkristallisiert und im Platintiegel im elektrischen Tiegelofen geschmolzen. Bezeichnet als »geschmolzen (3)« und »geschmolzen (4)«.

Von Kalomel wurden 5 verschiedene Präparate angewandt. 4 waren aus Merkuronitrat durch Fällung mit Salzsäure dargestellt<sup>1</sup>, das 5. war durch Elektrolyse von Salzsäure mit Quecksilberanode nach ELLIS<sup>2</sup> gewonnen. Das letztere und eines von den gefällten Präparaten wurden uns gütigst von Herrn Apotheker GJALDBÄK überlassen. Die Präparate sind in den Tabellen als »gefällt (1)—(3)«, »gefällt (Gj.)« und »Ellis« bezeichnet.

2. Als Elektrodengefäß wurde das von LEWIS, BRIGHTON und SEBASTIAN<sup>3</sup> angegebene Modell angewandt, das eine Verunreinigung der KCl-Lösung durch Diffusion schwierig macht und die Ausspülung des Heberrohres erlaubt.

3. Die Elektroden wurden nach der Vorschrift von GJALDBÄK<sup>4</sup> in folgender Weise hergestellt. In einer Flasche (50 cm<sup>3</sup>) mit Glasstopfen wurden etwa 2 cm<sup>3</sup> Quecksilber

<sup>1</sup> Die Vorschrift wurde entnommen aus der Pharmacopée française nach HAGERS Handbuch der pharmaceutischen Praxis. Bd. 2, S. 41 (1902).

<sup>2</sup> J. H. ELLIS, Journ. Amer. Chem. Soc. **38** (1916), 737.

<sup>3</sup> G. N. LEWIS, T. B. BRIGHTON und R. L. SEBASTIAN, Journ. Amer. Chem. Soc. **39** (1917), 2245.

<sup>4</sup> J. K. GJALDBÄK, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. Kopenhagen **5**, Heft 9 (1924).

mit 1—2 Spatel voll Kalomel geschüttelt; dann wurden 3—4 cm<sup>3</sup> KCl-Lösung zugefügt und kräftig geschüttelt, so dass die ganze Masse eine Paste bildete; darauf wurde mehr KCl-Lösung zugefügt und wieder kräftig geschüttelt. Um Fehler, verursacht durch Feuchtigkeit im Kalomel oder ähnliches, zu vermeiden wurde diese erste Flüssigkeitsportion nach Absetzung des Niederschlages so vollständig wie möglich abgegossen, worauf die Flasche wieder mit KCl-Lösung gefüllt und in der Schüttelmaschine 2—3 Stunden geschüttelt wurde.

In das sorgfältig gereinigte und getrocknete Elektrodengefäß wurden nun einige Kubikzentimeter Quecksilber eingefüllt, eine Schicht von der dunkelgrauen Kalomelpaste von dem Boden der Flasche darüber gebracht, worauf das Elektrodengefäß mit kalomelhaltiger KCl-Lösung, die man durch leichtes Schütteln der Flasche erhält, vollständig gefüllt wurde, so dass keine Luftblase zurückblieb. Alle Schlitze wurden mit einem Fett von Kautschuck, Vaseline und Paraffin gedichtet.

### 3. Haltbarkeit der Kalomelelektroden.

Zu den meisten Messungen wurden Kalomelelektroden mit 0,1 molarer KCl-Lösung<sup>1</sup> benutzt. Anfänglich wurden auch Kalomelelektroden mit 3,5 mol. KCl-Lösung verwandt. Es wurde aber im Laufe der Arbeit gefunden, dass die 0,1 molare Elektrode etwas leichter reproduzierbar wie auch, namentlich bei höheren Temperaturen, etwas haltbarer als die 3,5 molare Elektrode, war. Sie wurde deshalb bei den späteren Messungen vorgezogen.

Um die Reproduzierbarkeit und die Haltbarkeit der Kalomelelektroden zur untersuchen, wurden die angewandten Elektroden in längeren Zeiträumen gelegentlich gegen

<sup>1</sup> Molare Konzentrationen bedeuten hier und im folgenden Mol pro Liter Lösung.

Tabelle 7 a.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | 0,01 mol. HCl, 0,09 mol. NaCl | H<sub>2</sub>Pt bei 18°.

Angewandte Präparate		Alter der Kalomelektrode							Endwert
KCl	HgCl	≤ 24 Stunden	1 Woche	2 Wochen	1 Monat	2 Monate	3 Monate	6 Monate	
geschmolzen (1)	gefällt (2)	0,4548	0,4548	0,4548	0,4544	0,4545	0,4546	—	0,4545 (5 Monate alt)
— (2)	—	0,4547	0,4544	0,4549	0,4548	0,4545	0,4545	—	0,4547 (4 — -)
umkrist.	—	0,4549	0,4550	0,4549	0,4549	0,4548	—	—	0,4548 (2 — -)
—	—	0,4549	0,4548	0,4548	0,4548	0,4548	—	—	0,4548 (2 — -)
geschmolzen (2)	—	0,4549	0,4549	0,4549	0,4548	—	—	—	0,4548 (1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> — -)
—	—	0,4550	0,4549	0,4549	—	—	—	—	0,4549 (1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> — -)
—	— (3)	—	0,4551	0,4548	0,4548	0,4548	0,4549	—	0,4548 (9 — -)
—	—	0,4549	—	0,4549	0,4548	0,4549	0,4549	—	0,4546 (6 — -)
—	gefällt (Gj.)	0,4548	—	0,4549	0,4548	0,4549	0,4549	—	0,4547 (8 — -)
—	Ellis	—	—	0,4549	0,4548	0,4548	0,4549	—	0,4547 (8 — -)
— (1)	gefällt (1)	0,4548	0,4550	0,4549	0,4548	—	—	0,4540	0,4531 (12 — -)
—	—	0,4548	0,4551	0,4549	0,4548	—	—	0,4546	0,4527 (12 — -)
—	—	0,4549	0,4548	0,4548	—	—	—	0,4548	0,4548 (7 — -)
z. Anal.	— (2)	—	—	—	0,4544	0,4545	0,4545	—	.....

Tabelle 7 b.

 Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | 0,01 mol. HCl, 0,09 mol. NaCl | H<sub>2</sub>Pt bei 25°.

Angewandte Präparate		Vorgeschichte der Elektrode bei 18°		Alter der Kalomelektrode bei 25°					
KCl	HgCl	Alter	Potential	24 Stunden	1 Woche	1 Monat	2 Monate	3 Monate	Endwert
geschmolzen (1)	gefällt (1)	7 Monate	0,4547	0,4576	—	0,4578	0,4564	0,4563	0,4559 (5 Monate alt)
umkrist.	— (2)	2 Tage	0,4544	—	0,4572	0,4572	0,4576	0,4574	0,4571 (4 — -)
geschmolzen (2)	— (3)	1 Woche	0,4549	0,4576	—	0,4575	0,4572	—	0,4572 (2 — -) <sup>1</sup>
—	Ellis	1 Tag	0,4552	0,4577	0,4576	0,4571	—	—	0,4571 (1 — -) <sup>2</sup>
—	gefällt (3)	13 Tage	0,4549	0,4576	—	—	—	—	0,4572 (4 — -)

<sup>1</sup> Nach Abschluss der Messungen bei 25° wurde bei 18° gefunden: 0,4547.  
<sup>2</sup> — — — — bei 25° — — — — : 0,4549.

eine Wasserstoffelektrode in 0,01 m HCl, 0,09 m NaCl gemessen. Die Resultate dieser Kontrollmessungen sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengestellt. Die angegebenen Werte sind die gemessenen Potentiale, auf einen Druck von 760 mm. trocknen Wasserstoff umgerechnet, aber ohne Korrektion für das Diffusionspotential.

Aus Tabelle 7 a ist zu ersehen, dass die 0,1 molare Elektrode bei 18° ausgezeichnet haltbar ist. Erst nach einmonatlichem Stehen fangen die Elektroden bisweilen an zu sinken. Bei 25° (Tabelle 7 b) und namentlich bei 37° (Tabelle 7 c) sind sie bedeutend weniger haltbar und auch weniger gut reproduzierbar. Nach den Tabellen 8 a, b, c zu urteilen, ist die 3,5 molare Elektrode bei allen Temperaturen etwas weniger gut reproduzierbar und haltbar als die 0,1 molare. Der Unterschied ist jedoch nur klein. Es scheint als ob die zuletzt hergestellten Elektroden (in den Tabellen zuletzt angeführt) durchschnittlich eine grössere Konstanz als die zuerst hergestellten zeigen. Vielleicht ist dies dadurch zu erklären, dass die Technik der Herstellung und der Behandlung nach und nach besser wurde. Die Güte der verschiedenen Präparate von Kalomel und Kaliumchlorid scheint dieselbe zu sein mit Ausnahme des zweiten Präparates von Kaliumchlorid (Kahlbaums zur Analyse). Vielleicht halten sich die Elektroden mit dem nach Ellis hergestellten Kalomel etwas besser als diejenigen mit gefälltem Kalomel.

Die eingetretene Potentialänderung geht fast immer in der Richtung, dass die Kalomelektrode mit der Zeit weniger positiv wird. Eine ähnliche Änderung wurde von LOOMIS & ACREE und von MYERS & ACREE<sup>1</sup> beobachtet.

<sup>1</sup> E. N. LOOMIS & S. F. ACREE, Amer. Chem. Journ. **46** (1911) 585.  
C. N. MYERS & S. F. ACREE, Amer. Chem. Journ. **50** (1913), 396.

Tabelle 7 c.

 $\text{Hg} | \text{HgCl}, 0,1 \text{ mol. KCl} | 3,5 \text{ mol. KCl} | 0,01 \text{ mol. HCl}, 0,09 \text{ mol. NaCl} | \text{H}_2\text{Pt}$  bei  $37^\circ$ .

Angewandte Präparate		Vorgeschichte der Elektrode bei $18^\circ$		Alter der Kalomelektrode bei $37^\circ$					
KCl	HgCl	Alter	Potential	$\leq$ 24 Stunden	1 Woche	1 Monat	2 Monate	3 Monate	Endwert
geschmolzen (1)	gefällt (1)	5 Monate	0,4548	—	0,4616	0,4613	0,4608	—	0,4613 (4 Monate alt) <sup>1</sup>
— (2)	— (2)	2 Wochen	0,4549	0,4623	0,4620	0,4614	0,4619	0,4606	
—	Ellis	1 Tag	0,4549	0,4618	0,4618	0,4613	0,4614	—	0,4614 (2 — -)
—	gefällt (3)	5 Tage	0,4548	0,4616	0,4614	0,4606	0,4609	—	0,4582 (6 — -)
—	Ellis	6 Wochen	0,4548	—	0,4613	—	—	0,4602	0,4598 (4 — -)
—	gefällt (3)	1 Tag	0,4549	—	0,4618	—	—	—	0,4597 (4 — -)

<sup>1</sup> Nach Abschluss der Messungen bei  $37^\circ$  wurde bei  $18^\circ$  gefunden: 0,4543.

Tabelle 8 a.

Hg | HgCl, 3,5 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | 0,01 mol. HCl, 0,09 mol. NaCl | H<sub>2</sub>Pt bei 18°.

Angewandte Präparate		Alter der Kalomelektrode							Endwert
KCl	HgCl	24 Stunden	1 Woche	2 Wochen	1 Monat	2 Monate	3 Monate	6 Monate	
geschmolzen (1)	gefällt (Gj.)	—	—	—	—	—	—	0,3718	0,3707 (22 Monate alt)
— (2)	— (2)	0,3717	0,3713	0,3713	0,3712	0,3711	0,3711	—	0,3709 (10 — -)
umkrist.	—	0,3717	0,3717	0,3715	0,3712	0,3711	—	—	0,3712 (4 — -)
—	—	0,3718	0,3718	0,3716	0,3713	0,3714	—	—	0,3714 (2 — -)
geschmolzen (2)	—	0,3721	0,3716	0,3719	0,3716	0,3717	0,3711	—	0,3713 (4 — -)
—	—	0,3718	0,3718	0,3718	0,3717	0,3717	0,3716	—	0,3716 (3 — -)
—	— (3)	0,3716	0,3716	0,3715	0,3715	0,3716	0,3716	—	0,3714 (8 — -)
—	— (Gj.)	0,3717	0,3718	—	—	—	—	—	0,3718 (1/4 — -)
—	Ellis	0,3717	0,3717	0,3719	0,3717	0,3717	0,3718	—	0,3717 (8 — -)
z. Anal.	gefällt (2)	—	0,3712	—	0,3712	—	—	—	0,3706 (3 — -)

Tabelle 8 b.

 $\text{Hg} | \text{HgCl}, 3,5 \text{ mol. KCl} | 3,5 \text{ mol. KCl} | 0,01 \text{ mol. HCl}, 0,09 \text{ mol. NaCl} | \text{H}_2\text{Pt}$  bei  $25^\circ$ .

Angewandte Präparate		Vorgeschichte der Elektrode bei $18^\circ$		Alter der Kalomelektrode bei $25^\circ$					
KCl	HgCl	Alter	Potential	$\leq 24$ Stunden	1 Woche	1 Monat	2 Monate	3 Monate	Endwert
umkrist.	gefällt (2)	2 Tage	0,3713	0,3719	0,3718	—	0,3716	0,3718	0,3714 (5 Monate alt) <sup>1)</sup>
geschmolzen (2)	— (3)	1 Woche	0,3717	0,3722	—	—	—	—	0,3721 (4 — -)

<sup>1)</sup> Nach Abschluss der Messungen bei  $25^\circ$  wurde bei  $18^\circ$  gefunden: 0,3710.

Tabelle 8 c.

 $\text{Hg} | \text{HgCl}, 3,5 \text{ mol. KCl} | 3,5 \text{ mol. KCl} | 0,01 \text{ mol. HCl}, 0,09 \text{ mol. NaCl} | \text{H}_2\text{Pt}$  bei  $37^\circ$ .

Angewandte Präparate		Vorgeschichte der Elektrode bei $18^\circ$		Alter der Kalomelektrode bei $37^\circ$					
KCl	HgCl	Alter	Potential	$\leq 24$ Stunden	1 Woche	1 Monat	2 Monate	3 Monate	Endwert
geschmolzen (1)	gefällt (1)	5 Monate	0,3710	—	0,3720	—	0,3716	0,3712	0,3703 (7 Monate alt)
—	— (3)	1 Woche	0,3718	0,3722	—	—	—	—	0,3724 (3 — -)

MICHAELIS und KAKINUMA<sup>1</sup> bemerken, dass Kalomelektroden ständig kontrolliert werden müssen.

Die von FALES und MUDGE<sup>2</sup> beobachtete unangenehme Diffusion von Kaliumchlorid in die 0,1 mol. KCl-Elektrode ist bei unserer Versuchsordnung ohne Bedeutung. Dagegen spielt vielleicht eine langsam eintretende Konzentrationsänderung durch Verdampfung eine gewisse Rolle.

#### 4. Spannungsunterschiede zwischen Kalomelektroden mit Kaliumchloridlösungen verschiedener Konzentration.

1. Um unsere Kalomelektroden zu kontrollieren, haben wir häufig Messungen vorgenommen, bei welchen 0,1 mol. KCl-Kalomelektroden gegen 3,5 mol. KCl-Kalomelektroden gemessen wurden. Als Mittelwerte vieler gut mit einander übereinstimmender Messungen neuer (d. h. einige Tage alter) Elektroden wurden folgende Werte gefunden:

Tabelle 9.

Hg   HgCl, 0,1 mol. KCl   3,5 mol. KCl, HgCl   Hg.			
t°	E	K <sub>Fl</sub>	E <sub>korr.</sub>
18°	0,0831 <sup>3</sup>	0,0005	0,0836
25°	0,0854 <sup>3</sup>	0,0005	0,0859
37°	0,0896	0,0005	0,0901

In der ersten Spalte stehen die Temperaturen. Bei 0° ist eine 3,5 molare KCl-Lösung übersättigt, und die Kette konnte deshalb bei dieser Temperatur nicht gemessen wer-

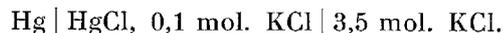
<sup>1</sup> L. MICHAELIS & K. KAKINUMA, Biochem. Zeitschr. **140**, 394 (1923).

<sup>2</sup> H. A. FALES und W. A. MUDGE, Journ. Amer. Chem. Soc. **42** (1920), 2434.

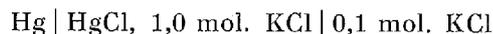
<sup>3</sup> Bei 18° findet I. K. GJALDBÄK 0,08313 (Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat.-fys. Meddelelser, Kopenhagen **5**, Nr. 9 (1924)) und S. P. L. SÖRENSEN und K. LINDERSTRÖM-LANG 0,0830 (Comp. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **15**, Nr. 6 (1924)). Bei 25° berechnet sich aus GJALDBÄKS Messungen 0,0854. Für das Temperaturintervall 15°—30° empfehlen SÖRENSEN und LINDERSTRÖM-LANG die Formel:  $0,0831 + (t - 18) 0,00033$ .

den. In der zweiten Spalte stehen die direkt gemessenen Werte ( $E$ ), in der dritten die Korrekturen ( $K_{F1}$ ) für das Flüssigkeitspotential in der Kette. Sie wurden nach HENDERSON'S Formel berechnet, wie in dem folgenden Abschnitt III näher entwickelt wird. In der vierten Spalte stehen endlich die für das Flüssigkeitspotential korrigierten Elektrodenpotentialdifferenzen ( $E_{\text{korrr}}$ ).

2. Wenn man die 0,1 mol. KCl-Kalomelektrode als Vergleichselektrode benutzt und eine 3,5 mol. KCl-Lösung einschaltet, so ist es notwendig anzugeben, ob man bei der Berechnung der Flüssigkeitspotentiale das Flüssigkeitspotential zwischen 0,1 mol. und 3,5 mol. KCl berücksichtigt oder vernachlässigt hat. Wir haben uns entschieden, überall die Korrektur für dieses Potential vorzunehmen. Setzt man die Korrektur für dieses Potential nicht ein, so bezeichnet man in Wirklichkeit als 0,1 mol. KCl-Kalomelektrode die folgende Kombination:



In entsprechender Weise haben LEWIS<sup>1</sup> und seine Mitarbeiter früher die 1 mol. KCl-Kalomelektrode als



definiert.

3. Messungen gegen eine 3,5 mol. KCl-Kalomelektrode werden auf eine 0,1 mol. KCl-Kalomelektrode mit zwischengeschalteter 3,5 mol. KCl-Lösung einfach durch Subtraktion der in Tabelle 9 unter  $E$  angegebenen Potentialwerte umgerechnet. Wenn man dagegen für Flüssigkeitspotentiale korrigierte Messungen gegen eine 3,5 molare KCl-Kalomelektrode auf die 0,1 mol. KCl-Kalomelektrode umzurech-

<sup>1</sup> G. N. LEWIS und M. RANDALL, Journ. Amer. Chem. Soc. **36** (1914), 1969; G. N. LEWIS, T. B. BRIGHTON und R. L. SEBASTIAN, *ibid.* **39** (1917), 2245.

nen hat um auch gegen diese Elektrode für Flüssigkeitspotentiale korrigierte Elektrodenpotentiale zu erhalten, so hat man die  $E_{\text{korr}}$ -Werte in der letzten Spalte der Tabelle 9 zu subtrahieren.

4. Ausser den Kalomelelektroden mit 0,1 mol. und 3,5 mol. KCl-Lösung werden in der Litteratur oft Elektroden mit 1 mol. KCl-Lösung und mit gesättigten KCl-Lösungen angewandt. Bei der Umrechnung der Messungen anderer Forscher haben wir, wo anderes nicht ausdrücklich bemerkt ist, folgende Potentialwerte zu Grunde gelegt:

Tabelle 10.

Hg   HgCl, 0,1 mol. KCl   1 mol. KCl, HgCl   Hg.				
t	0°	18°	25°	37°
E	0,0484 <sup>1</sup>	0,0516 <sup>1 2</sup>	0,0529 <sup>3</sup>	0,0550 <sup>1</sup>
Hg   HgCl, 0,1 mol. KCl   gesättigte KCl-Lösung, HgCl   Hg.				
t	0°	18°	25°	37°
E	0,0768 <sup>4</sup>	0,0875 <sup>5</sup>	0,0912 <sup>6</sup>	0,1003 <sup>7</sup>

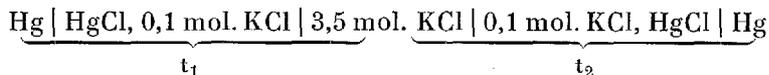
<sup>1</sup> Berechnet aus dem Wert 0,0529 für 25° mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten gemessen von T. W. RICHARDS zwischen 0° und 30° (Zeitschr. physik. Chem. **24** (1897), 49). SÖRENSEN und LINDERSTRÖM-LANG haben aus diesen Daten die folgende Formel abgeleitet:  $E = 0,0516 + (t - 18) 0,00018$  (Compt. rend. Lab. Carlsberg, **15**, Nr. 6 (1924), 12). Bei der Berechnung wird vorausgesetzt, dass die thermoelektrischen Kräfte in 0,1 mol. und 1 mol. KCl-Lösung gleich gross sind.

<sup>2</sup> L. SAUER fand bei 18° 0,0514 (Zeitschr. physik. Chem. **47** (1904), 174).

<sup>3</sup> H. S. HARNED, Journ. Amer. Chem. Soc. **38** (1916), 1990, findet 0,05287; G. N. LEWIS, TH. B. BRIGHTON und R. L. SEBASTIAN, Journ. Amer. Chem. Soc. **39** (1917), 2255, finden 0,0529, siehe auch G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamics, New-York 1923, 406. W. M. CLARK (Determination of Hydrogen Ions 2. Ed., Baltimore 1922, S. 284) findet bei 20° 0,0519 und bei 30° 0,0536 und interpoliert hieraus 0,05275 bei 25°. H. A. FALES und W. C. VOSBURGH (Journ. Amer. Chem. Soc. **40** (1918), 1312) finden bei 25° 0,0524 und H. A. FALES und W. A. MUDGE (Journ. Amer. Chem. Soc. **42** (1920), 2443) bei 25° 0,0533. Der letzte Wert ist unzweifelhaft zu hoch. Die Werte derselben Forscher bei höheren Temperaturen sind, vermutlich durch Diffusion, ganz entstellt.

### 5. Temperaturkoeffizient der Kalomelektroden.

Um den Temperaturkoeffizienten der 0,1 mol. KCl-Kalomelektrode zu bestimmen, wurde folgende Kette gemessen:



In der Kette lag also der Temperatursprung in der 3,5 molaren KCl-Lösung. Die Elektrode mit der höchsten Temperatur war positiv. Die Messungen gaben folgende Resultate:

Tabelle 11.

$t_1$	$t_2$	E	$\Delta E/\Delta t$
18°	0°	0,0146	0,00080
25°	18°	0,0056	0,00080
37°	25°	0,0097	0,00081

Der Temperaturkoeffizient ( $\Delta E/\Delta t$ ) scheint in dem ganzen Gebiet von 0° bis 37° konstant und gleich 0,00080 zu sein (vgl. letzte Kolumne).

Die Messungen sind streng genommen mit zwei kleinen Fehlerquellen behaftet. Erstens ist es möglich, dass ein Soret-Effekt Konzentrationsänderungen in der 3,5 molaren KCl-Lösung hervorbringt, was eine zeitliche Potential-

<sup>4</sup> Bestimmt von uns.

<sup>5</sup> Bestimmt von E. A. GUGGENHEIM in unserem Laboratorium (nicht publiziert). Nach den Angaben von L. MICHAELIS in Die Wasserstoffionen-konzentration, Berlin 1914, S. 157 berechnet sich 0,0874. Für 20° finden MICHAELIS und SMOLCZYK (Zeitschr. physik. Chem. **110** (1924), 101) 0,0884.

<sup>6</sup> Bestimmt von E. A. GUGGENHEIM in unserem Laboratorium. Nach den Angaben in L. MICHAELIS, Die Wasserstoffionen-konzentration, Berlin 1914, S. 157 berechnet sich auch 0,0912. H. A. FALES und W. A. MUDGE (Journ. Amer. Chem. Soc. **42** (1920) 2443) geben 0,0918 an. Dieser Wert verdient kein grösseres Zutrauen (Vgl. Fussnote<sup>5</sup> und F. AUERBACH und E. SMOLCZYK, Zeitschr. physik. Chem. **110** (1924), 100).

<sup>7</sup> Berechnet nach den Angaben in L. MICHAELIS, Die Wasserstoffionen-konzentration, Berlin 1914, S. 157—158.

änderung bedingen wird. Diese theoretisch mögliche Änderung ist doch bei diesen Versuchen sicher so klein, dass sie keine Rolle spielt. Eine andere Fehlerquelle wird dadurch bedingt, dass die 3,5 molare KCl-Lösung bei 0° übersättigt ist und Kaliumchlorid ausscheidet, wodurch ein kleiner Potentialsprung in der 3,5 molaren KCl-Lösung entstanden sein kann. Die Konstanz der Temperaturkoeffizienten deutet jedoch an, dass auch dieser Fehler ohne Bedeutung gewesen ist. Aus den obigen und den im vorigen Abschnitt besprochenen Messungen der 0,1 mol. KCl-Kalomelektrode gegen der 3,5 mol. KCl-Kalomelektrode berechnet sich der Temperaturkoeffizient der 3,5 molaren Elektrode zu 0,00047 zwischen 18° und 25° und zu 0,00046 zwischen 25° und 37°. Wie die Tabelle 12 zeigt, stimmen diese Werte mit früheren Messungen von RICHARDS<sup>1</sup>, GJALDBÄK<sup>2</sup> und SÖRENSEN & LINDERSTRÖM-LANG<sup>3</sup> gut überein.

Tabelle 12.

## Temperaturkoeffizienten von Kalomelektroden.

	mit 0,1 mol. KCl	mit 1,0 mol. KCl	mit 3,5 mol. KCl	mit gesätt. KCl
Richards.....	0,00079	0,00061	—	—
Kolthoff und Tekelen- burg <sup>4</sup> .....	—	0,00059	—	—
Gjaldbäk.....	0,00077	—	0,00045	—
Sørensen und Linder- ström-Lang.....	0,00079	—	0,00047	—
Fales und Mudge <sup>5</sup> .....	—	—	—	0,00022
Bjerrum und Unmack..	0,00080	—	0,00046	0,00022

<sup>1</sup> TH. W. RICHARDS, Zeitschr. physik. Chem. **24** (1897), 49.<sup>2</sup> I. K. GJALDBÄK, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Meddelelser **5** (1924), Heft 9.<sup>3</sup> S. P. L. SÖRENSEN und K. LINDERSTRÖM-LANG, Comp. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **15** (1924), Heft 6.<sup>4</sup> I. M. KOLTHOFF und F. TEKELENBURG, Rec. trav. chim. Pays-Bas **46** (1927), 18.<sup>5</sup> H. A. FALES und W. A. MUDGE, Journ. Amer. Chem. Soc. **42** (1920), 2445.

Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 12 die Temperaturkoeffizienten der Elektroden mit 1,0 mol. und mit gesättigter KCl-Lösung mit angeführt.

### III. Untersuchungen über Flüssigkeitspotentiale.

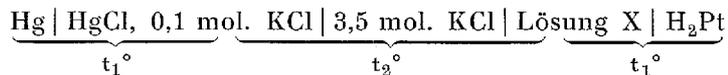
#### 1. Herstellung der leitenden Verbindung zwischen den Lösungen.

1. Bei Messungen von Ketten mit verschiedenen sich berührenden Lösungen rufen die Flüssigkeitspotentiale zwischen den sich berührenden Lösungen bekanntlich bedeutende Schwierigkeiten hervor. Sind diese Flüssigkeitspotentiale gross, ist es überhaupt schwierig gut reproduzierbare Werte zu erhalten, da die gefundenen Werte von der Bildungsweise und von dem Alter der Berührungsfläche abhängen. Und gelingt es auch eine hinreichende Reproduzierbarkeit zu erlangen, so ist es nicht möglich die wirkliche Grösse des Flüssigkeitspotentials zu bestimmen und in Rechnung zu bringen.

Wir haben schon auf Seite 22 das von uns bei der Herstellung der Berührungsfläche angewandte Verfahren beschrieben. Ein Heberrohr von einigen Millimeter Durchmesser, gefüllt mit der verdünnteren (leichteren) Lösung, wurde in das Gefäss mit 3,5 mol. KCl-Lösung hineingesteckt. Die Flüssigkeitsniveaux waren im Voraus so eingestellt, dass beim Öffnen des Hahns des Heberrohres die 3,5 mol. KCl-Lösung langsam einige Centimeter in das Heberrohr eindrang, und die Potentialmessung wurde schnell in Laufe von einigen Minuten ausgeführt. Es wurde darauf Gewicht gelegt, dass nicht nur die Elektroden selbst, sondern auch die Berührungsflächen zwischen den Lösungen die richtige Temperatur besaßen. Sonst entstehen leicht bedeutende thermoelektrische Kräfte.

2. Zur Orientierung über die Grösse der thermoelektrischen Kräfte zwischen elektrolytischen Lösungen haben wir folgende Messungen vorgenommen.

Einige Ketten von folgender Art wurden zusammengestellt und gemessen:



Das Potential dieser Ketten änderte sich bei festgehaltenem  $t_1$  mit  $t_2$  in folgender Weise:

Lösung X	$\Delta E/(t_2 - t_1)$
0,1 mol. HCl	+ 0,00035 Volt pro Grad
0,1 mol. NaOH	- 0,00045 - -
0,01 mol. HCl, 0,09 mol. NaCl	+ 0,00001 - -

$t_1$  war bei diesen Versuchen  $25^\circ$  oder  $37^\circ$ ,  $t_2$   $0^\circ$  oder  $18^\circ$ . In Salzsäure und in Lauge war die thermoelektrische Kraft somit etwa 0,4 Millivolt pro Grad. Dagegen war sie in Salzlösungen klein.

3. In den letzten Jahren haben namentlich amerikanische Forscher vielfach die zuerst von LAMB und LARSON<sup>1</sup> vorgeschlagene »fliessende Verbindung« statt des einfachen Eintauchverfahrens angewandt. Wir haben bei einigen orientierenden Messungen mit den von uns angewandten Lösungen ungefähr dieselben Resultate nach beiden Verfahren erhalten und haben es deshalb vorgezogen bei unseren Messungen das ältere und leichtere Eintauchverfahren zu benutzen<sup>2</sup>.

## 2. Berechnung der Flüssigkeitspotentiale.

1. Um unsere Messungen für die Flüssigkeitspotentiale zu korrigieren haben wir vorgezogen, diese nach der Formel

<sup>1</sup> A. B. LAMB und A. T. LARSON, Journ. Amer. Chem. Journ. **42**(1920), 229.

<sup>2</sup> Vgl. auch S. P. L. SÖRENSEN und K. LINDERSTRÖM-LANG, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **15**, Nr. 6 (1924), 16.

von HENDERSON zu berechnen. Die Ableitung dieser Formel ist basiert auf der Annahme der Bildung von Mischungsschichten, die durch Diffusion noch nicht verändert sind. Diese Annahme ist bei unseren, schnell nach der Herstellung der Verbindung ausgeführten Messungen wahrscheinlich mit guter Annäherung erfüllt.

Für Lösungen, die Ionen verschiedener Valenz enthalten, besitzt HENDERSONS Formel nach PFLEIDERER<sup>1</sup> die folgende Form:

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{F \log e} \cdot \left. \begin{array}{l} \frac{\sum_2 \frac{uc}{m} - \sum_1 \frac{uc}{m} - \sum_2 \frac{vc'}{m'} + \sum_1 \frac{vc'}{m'}}{\sum_2 uc - \sum_1 uc + \sum_2 vc' - \sum_1 vc'} \cdot \\ \log \frac{\sum_2 uc + \sum_2 vc'}{\sum_1 uc + \sum_1 vc'} \end{array} \right\} \text{(III, 1)}$$

(c, Äquivalentkonzentration eines Kations, m, seine Valenz, u, seine Äquivalentleitfähigkeit, c', m' v die entsprechenden Grössen für Anionen. Die Indices 1 und 2 beziehen sich auf die beiden sich berührenden Lösungen).

Diese Gleichung ist unter der Annahme einer vollständigen Dissoziation und ohne Berücksichtigung der interionischen Kräfte aufgestellt. Um hierfür wenigstens eine teilweise Korrektur anzubringen, wurde sie in folgender Weise angewandt. Für c und c' sind die stöchiometrischen Konzentrationen (Grammäquiv. pro Liter), für u und v die Ionenbeweglichkeiten bei der betreffenden totalen Ionenkonzentration eingesetzt. Die angewandten Leitfähigkeitswerte und Überföhrungszahlen sind dem Buch von KOHLRAUSCH und HOLBORN über die Leitfähigkeit der Elektrolyte, 2. Ausg.

<sup>1</sup> A. STÄHLERS Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie III (1914), 863.

(1916) entnommen. Die Werte für 18° wurden auch bei den anderen Temperaturen angewandt. Dies ist erlaubt, wenn die verschiedenen Ionenleitfähigkeiten denselben Temperaturkoeffizienten besitzen, was annähernd der Fall ist. Für das Kaliumion in Kaliumchlorid ist bei allen Konzentrationen mit der Überführungszahl 0,497 gerechnet.

Auf dieser Grundlage sind folgende Formeln abgeleitet:

Für das Potential: willkürliche Lösung | 3,5 mol. KCl:

$$\frac{RT}{F \log e} \left( -1,81 - \sum \frac{uc}{m} + \sum \frac{vc'}{m'} \right) \frac{\log 302 - \log (\sum uc + \sum vc')}{302 - (\sum uc + \sum vc')}, \quad (\text{III, 2})$$

und für das Potential: willkürliche Lösung | 1,75 mol. KCl:

$$\frac{RT}{F \log e} \left( -0,98 - \sum \frac{uc}{m} + \sum \frac{vc'}{m'} \right) \frac{\log 164 - \log (\sum uc + \sum vc')}{164 - (\sum uc + \sum vc')}. \quad (\text{III, 3})$$

Positives Vorzeichen bedeutet, dass die betreffende Lösung gegen die KCl-Lösung positiv ist.

Für  $RT/F \log e$  wurden folgende Werte benutzt:

t	0°	18°	25°	37°
RT/F log e	0,0542	0,0577	0,0591	0,0615

2. Nach einer von BJERRUM<sup>1</sup> vorgeschlagenen Methode eliminiert man das Flüssigkeitspotential, indem man die Kette nicht nur mit 3,5 mol. KCl-Lösung ( $E_{3,5}$ ), sondern auch mit 1,75 mol. KCl-Lösung ( $E_{1,75}$ ) misst, und das korrigierte Potential ( $E_{\text{korrt}}$ ) nach folgender Gleichung berechnet:

$$E_{\text{korrt}} = E_{3,5} - \Delta E, \quad (\text{III, 4})$$

wo

$$\Delta E = E_{1,75} - E_{3,5}. \quad (\text{III, 5})$$

Dieses Verfahren ist berechtigt unter der Annahme, dass das Flüssigkeitspotential gegen 1,75 mol. KCl doppelt so gross wie gegen 3,5 mol. KCl ist.

<sup>1</sup> N. BJERRUM, Zeitschr. physik. Chem. **53** (1905) 428; Zeitschr. f. Elektroch. **17** (1911), 389.

Das Flüssigkeitspotential zwischen einer verdünnten Elektrodenflüssigkeit und einer konzentrierten KCl-Lösung kann in zwei Teilen aufgelöst werden<sup>1</sup>. Der eine Teil wird durch die mehr oder weniger verschiedene Beweglichkeit der Ionen der verdünnten Elektrodenlösung, der andere Teil durch den (kleinen) Unterschied in der Beweglichkeit der Ionen der konzentrierten KCl-Lösung verursacht. Wenn 3,5 mol. KCl durch 1,75 mol. KCl ersetzt wird, so wird der erste Teil annäherungsweise verdoppelt, während der zweite Teil ziemlich unverändert bleibt. Je verdünnter die Elektrodenlösung ist, um so genauer sind diese Regeln erfüllt. Wir dürfen aus diesen Regeln folgern, dass die Extrapolationsmethode fähig ist den Einfluss der ungleichen Beweglichkeit der Ionen der verdünnten Lösung zu eliminieren. Dagegen erlaubt diese Methode nicht den Einfluss der ungleichen Beweglichkeit der  $K^+$ - und  $Cl^-$ -Ionen zu korrigieren. Da der Unterschied in der Beweglichkeit von  $K^+$ - und  $Cl^-$ -Ionen indessen klein ist, so spielt dieser Mangel gewöhnlich nur eine kleine Rolle. Er ist indessen vorhanden, und deshalb haben wir vorgezogen, das Diffusionspotential rechnerisch nach HENDERSONS Formel zu eliminieren.

### 3. Eine Prüfung der Formel von Henderson.

1. Eine experimentelle Kontrolle der Formel von HENDERSON in ihrer Anwendung auf so konzentrierte Lösungen wie 3,5 mol. KCl ist wünschenswert. Wir haben diese Kontrolle in folgender Weise erhalten. Die Potentiale einer Reihe von Ketten wurden unter Zwischenschaltung sowohl von 3,5 mol. KCl wie von 1,75 mol. KCl gemessen und die

<sup>1</sup> Vgl. N. BJERRUM, l. c.

experimentell gefundenen Differenzen  $\Delta E = E_{1,75} - E_{3,5}$  mit den nach HENDERSON berechneten verglichen.

Das Material ist in den Tabellen 13—16 gesammelt. Es wurde immer eine 0,1 mol. KCl-Kalomelektrode gegen eine Wasserstoffelektrode in einer sauren oder basischen Alkalichloridlösung (X) gemessen. In der 1. und 2. Zahlenkolumne sind die Flüssigkeitspotentiale  $E_{3,5}$  und  $E_{1,75}$ , berechnet nach HENDERSON, angegeben (dabei sind auch die Potentiale zwischen 0,1 mol. KCl und 3,5, bzw. 1,75 mol. KCl berücksichtigt). Die aus diesen Werten erhaltenen Differenzen  $\Delta E_{\text{ber}} = E_{1,75} - E_{3,5}$  kommen dann in der 3. Kolumne. In der 4. und 5. Kolumne stehen die von SÖRENSEN und LANG<sup>1</sup>, bzw. von uns experimentell gefundenen Werte ( $\Delta E_{\text{exp}}$ ) für diese Differenz. In der 6. Kolumne findet man endlich die Abweichung zwischen den experimentell beobachteten und den nach HENDERSON berechneten  $\Delta E$ -Werten ( $\Delta E_{\text{exp}} - \Delta E_{\text{ber}}$ ). Diese Abweichung zwischen Versuch und Berechnung beträgt im allgemeinen nur wenige Zehntel Millivolt, abgesehen von Lösungen, in welchen die Salzsäurekonzentration gleich 0,05 oder höher ist. HENDERSONS Formel findet durch das hier zusammengestellte Versuchsmaterial eine Stütze.

Man darf jedoch nicht vergessen, dass diese Stütze nur unvollständig ist. Ein Fehler in der Überföhrungszahl des Kaliumions in Kaliumchlorid übt nämlich annähernd denselben Einfluss auf die Flüssigkeitspotentiale gegen 3,5 und 1,75 mol. KCl aus und beeinflusst somit  $\Delta E$  nur wenig. Wir haben deshalb in der Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten von  $\Delta E$  keine

<sup>1</sup> S. P. L. SÖRENSEN und K. LINDERSTRÖM-LANG, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen, 15, Heft 6 (1924).

Tabelle 13.

Flüssigkeitspotentiale in der Kette: 0,1 mol. KCl | 3,5 oder 1,75 mol. KCl | Lösung X.

Potentiale in zehntel Millivolt. Temp. = 18°.

Die X-Lösungen enthalten NaCl + eine kleine Menge HCl.

Zusammensetzung der Lösung X		$E_{3,5}$	$E_{1,75}$	$\Delta E_{\text{ber.}}$ nach Henderson	$\Delta E_{\text{exp.}}$		$\Delta E_{\text{exp.}}$ - $\Delta E_{\text{ber.}}$	$E_{3,5}$ - $\Delta E_{\text{exp.}}$
		berechnet nach Henderson			nach S. u. L.	nach Bj. u. U.		
NaCl	HCl							
2,000 m.	0,005 m.	-47	-64	-17	-17	..	0	-30
1,600 -	0,005 -	-41	-56	-15	-14	..	1	-27
1,578 -	0,010 -	-39	-54	-15	..	-12	3	-27
1,200 -	0,005 -	-36	-49	-13	-13	..	0	-23
0,800 -	0,005 -	-27	-37	-10	-9	..	1	-18
0,400 -	0,005 -	-16	-22	-6	-7	..	-1	-9
0,200 -	0,005 -	-8	-12	-4	-2	..	2	-6
0,095 -	0,005 -	-2	-3	-1	1	..	2	-3
0,090 -	0,010 -	2	3	1	3	3	2	-1
0,015 -	0,015 -	12	18	6	..	4	-2	8
0,005 -	0,005 -	8	11	3	..	1	-2	7
0,0015 -	0,0015 -	6	7	1	..	1	0	5
0,001 -	0,001 -	6	7	1	..	1	0	5
0,000 -	0,001 -	8	8	0	..	1	1	7

Tabelle 14.  
 Flüssigkeitspotentiale in der Kette: 0,1 mol. KCl | 3,5 oder 1,75 mol. KCl | Lösung X.  
 Potentiale in zehntel Millivolt. Temp. = 18°.   
 Die X-Lösungen enthalten NaCl + 0,1 mol. HCl.

Zusammensetzung der Lösung X		$E_{3,5}$	$E_{1,75}$	$\Delta E_{\text{ber.}}$ nach Henderson	$\Delta E_{\text{exp.}}$		$\Delta E_{\text{exp.}}$ $-\Delta E_{\text{ber.}}$	$E_{3,5}$ $-\Delta E_{\text{exp.}}$
		berechnet nach Henderson			nach S. u. L.	nach Bj. u. U.		
NaCl	HCl							
1,488 m.	0,100 m. ....	-14	-18	-4	..	5	9	-19
1,070 -	0,100 - .....	-5	-5	0	..	9	9	-14
0,100 -	0,100 - .....	38	57	19	..	18 <sup>1</sup>	-1	20
0,000 -	0,100 - .....	47	70	23	(43) <sup>2</sup>	20 <sup>2</sup>	-3	27

<sup>1</sup> Werte variierend von 13 bis 23.

<sup>2</sup> Meistens wurde 20 gefunden. Gelegentlich wurden Werte von 19 bis 39 beobachtet.

<sup>3</sup> Nicht mitgerechnet.

Tabelle 15.

Flüssigkeitspotentiale in der Kette: 0,1 mol. KCl | 3,5 oder 1,75 mol. KCl | Lösung X.

Potentiale in zehntel Millivolt. Temp. = 18°.

Die X-Lösungen enthalten KCl+HCl.

Zusammensetzung der Lösung X		E <sub>3,5</sub>	E <sub>1,75</sub>	$\Delta E_{\text{ber.}}$ nach Henderson	$\Delta E_{\text{exp.}}$		$\Delta E_{\text{exp.}}$ — $\Delta E_{\text{ber.}}$	E <sub>3,5</sub> — $\Delta E_{\text{exp.}}$
					nach S. u. L.	nach Bj. u. U.		
KCl	HCl							
2,100 m.	0,001 m. ....	—4	—4	0	0	..	0	—4
1,578 -	0,010 - .....	—2	—1	1	..	2	1	—4
1,500 -	0,003 - .....	—3	—3	0	0	..	0	—3
0,600 -	0,003 - .....	—1	—1	0	0	..	0	—1
0,400 -	0,001 - .....	—1	0	1	0	..	—1	—1
0,098 -	0,002 - .....	1	2	1	1	..	0	0
1,488 -	0,100 - .....	17	25	8	..	13	5	4
0,400 -	0,025 - .....	8	13	5	8	..	3	0
0,400 -	0,010 - .....	2	4	2	3	..	1	—1
0,400 -	0,005 - .....	—1	—1	0	1	..	1	—2
0,090 -	0,010 - .....	6	10	4	6 <sup>2</sup>	5	1	1
0,050 -	0,050 - .....	26	41	15	25	..	10	1
0,020 -	0,080 - .....	39	59	20	37	..	17	2
0,000 -	0,100 - .....	47	70	23	43 <sup>2</sup>	20 <sup>1</sup>	—3	27

<sup>1</sup> Meistens wurde 20 gefunden. Gelegentlich wurden Werte von 19 bis 39 beobachtet.<sup>2</sup> Nicht mitgerechnet.

Tabelle 16.

Flüssigkeitspotentiale in der Kette: 0,1 mol. KCl | 3,5 oder 1,75 mol. KCl | Lösung X.

Potentiale in zehntel Millivolt. Temp. = 18°.

Die X-Lösungen enthalten NaCl + NaOH.

Zusammensetzung der Lösung X		$E_{3,5}$	$E_{1,75}$	$\Delta E_{\text{ber.}}$ nach Henderson	$\Delta E_{\text{exp.}}$		$\Delta E_{\text{exp.}}$ - $\Delta E_{\text{ber.}}$	$E_{3,5}$ - $\Delta E_{\text{exp.}}$
		berechnet nach Henderson			nach Sørensen <sup>1</sup>	nach Bj. u. U.		
NaCl	NaOH							
0,090 m.	0,010 m. ....	- 8	- 13	- 5	0	..	5	- 8
0,050 -	0,050 - .....	- 18	- 28	- 10	- 11	..	- 1	- 7
0,000 -	0,100 - .....	- 28	- 44	- 16	- 19	- 8	3	- 15
					- 13			
0,007 -	0,003 - .....	1	- 1	- 2	..	1	3	0
0,003 -	0,007 - .....	- 1	- 4	- 3	..	- 1	2	0
0,000 -	0,010 - .....	- 3	- 6	- 3	..	0	3	- 3

<sup>1</sup> S. P. L. Sørensen, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen 8 (1910), 31.

Kontrolle für die Richtigkeit der angewandten Überföhrungszahl von Kaliumchlorid.

2. Bei den ausgeföhrten Berechnungen wurde die Überföhrungszahl  $t_K$  des Kaliumions in Kaliumchlorid gleich 0,497 genommen. Dieser Wert ist nach der Meinung anderer Forscher zu hoch, namentlich in konzentrierten L6sungen. SCATCHARD<sup>1</sup> gibt an, dass die Formel

$$1 - 2t_K = 0,005 + 0,028 \sqrt{m} \quad (\text{III, 6})$$

wo  $t_K$  die Überföhrungszahl und  $m$  die Molalitat (Mol./1000 g. H<sub>2</sub>O) ist, mit den experimentellen Bestimmungen in 0,01, 0,1 und 1,25 molaren L6sungen in Übereinstimmung steht. Nach dieser Formel ist  $t_K$  in 0,1 molarer L6sung 0,493, wöhrend es in 3,5 mol. KCl, die 3,89<sup>2</sup> Mol. pro 1000 g. H<sub>2</sub>O enthält, 0,470 ist.

Für einige ausgewählte Ketten haben wir die Flüssigkeitspotentiale sowohl für  $t_K = 0,497$  wie für  $t_K$  nach SCATCHARDS Formel berechnet. Dabei ist  $m$  in der Formel für  $t_K$  gleich dem Mittelwert der Molalitat der zwei sich berührenden L6sungen gesetzt. Die Resultate der Berechnungen sind in Tabelle 17 zusammengestellt. Es ist schwierig bestimmte Schlüsse aus den Daten der Tabelle zu ziehen. Doch scheint jedenfalls die Anwendung von  $t_K = 0,497$  nicht schlechter zu stimmen als die Anwendung von  $t_K$  nach der SCATCHARD'schen Formel.

3. Nach HENDERSONS Formel ist das Potential zwischen einer konzentrierten KCl-L6sung und einer Salzsäurel6sung stark abhängig von der Konzentration der Salzsäure. FALES

<sup>1</sup> G. SCATCHARD, Journ. Amer. Chem. Soc. 47 (1925), 696.

<sup>2</sup> Dabei ist das apparente Molvolumen von KCl nach LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL 5. Ausg. S. 426 (1923) gleich 28 genommen.

Tabelle 17.

Abhängigkeit der Flüssigkeitspotentiale ( $E_1$  und  $E_2$ ) von der Überföhrungszahl ( $t_K$ ) des Kaliumions in Kaliumchloridlösungen. Die Potentiale sind in zehntel Millivolt angegeben, und die Zahlen gelten für 18° C.

Kette:	$t_K = 0,497$			$t_K$ nach Scatchard					$\Delta E_{\text{ber.}}$		$\Delta E_{\text{exp.}}$
	$E_1$	$E_2$	$E_1 + E_2$	$t_{K,1}$	$E_1$	$t_{K,2}$	$E_2$	$E_1 + E_2$	$t_K = 0,497$	$t_K$ nach Scatchard	
0,1 m. KCl   3,5 m. KCl   0,1 m. HCl ...	-5	52	47	0,478	-37	0,478	75	38	} 23	28	20 <sup>1</sup>
0,1 m. KCl   1,75 m. KCl   0,1 m. HCl ...	-4	74	70	0,486	-19	0,486	85	66			
0,1 m. KCl   3,5 m. KCl   0,1 m. NaOH.	-5	-24	-29	0,478	-37	0,478	3	-34	} -15	-13	-8
0,1 m. KCl   1,75 m. KCl   0,1 m. NaOH.	-4	-40	-44	0,486	-19	0,486	-28	-47			
0,1 m. KCl   3,5 m. KCl   0,001 m. HCl.	-5	13	8	0,478	-37	0,478	72	35	} 0	6	1
0,1 m. KCl   1,75 m. KCl   0,001 m. HCl.	-4	12	8	0,486	-19	0,486	60	41			

<sup>1</sup> Am häufigsten wurde 20 gemessen. Gelegentlich wurden Werte von 19 bis 39 beobachtet.

und VOSBURGH<sup>1</sup> behaupten indessen experimentell nachgewiesen zu haben, dass die Flüssigkeitspotentiale zwischen einer gesättigten KCl-Lösung und Salzsäuren, deren Konzentrationen zwischen 0,1 und 1 molar lagen, gleich Null sind. Dieses merkwürdige Resultat ist unserer Meinung nach dadurch künstlich hervorgerufen, dass die Verfasser bei ihren Überlegungen ohne Berechtigung angenommen haben, dass die Aktivitäten der Chlorionen und der Wasserstoffionen in genau gleicher Weise sich ändern, wenn die Konzentration der Salzsäure von 0,1 bis 1 molar variiert. Diese Annahme ist sicher nicht einwandfrei.

SCATCHARD<sup>2</sup> ist auch der Meinung, dass die Behauptung von FALES und VOSBURGH unhaltbar ist. Er meint aber doch, dass das Flüssigkeitspotential für Säurekonzentrationen gleich oder kleiner als 0,1 mol. unabhängig von der Säurekonzentration ist.

Für das Flüssigkeitspotential zwischen 0,1 mol. Salzsäure und gesättigter (etwa 4,1 mol.) KCl-Lösung berechnet SCATCHARD bei 25° einen Wert von 0,0047 Volt, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem von uns gegenüber 3,5 mol. KCl berechneten Wert von 0,0052 Volt bei 18°. Die Behauptung SCATCHARDS, dass derselbe Wert für alle niedrigeren Säurekonzentrationen gelten sollte, ist indessen sehr unwahrscheinlich. Sie wird experimentell nur durch zwei Messungen mit 0,05 molaren Lösungen gestützt, da SCATCHARDS eigene Messungen mit 0,01 molarer Salzsäure ausserhalb seiner Kurve fallen, und Messungen bei tieferen Konzentrationen nicht vorhanden sind. Nach HENDERSONS Formel

<sup>1</sup> H. A. FALES und W. C. VOSBURGH, Journ. Amer. Chem. Soc. **40** (1918), 1281.

<sup>2</sup> G. SCATCHARD, Journ. Amer. Chem. Soc. **47** (1925), 696.

soll das Potential für HCl-Konzentrationen unter 0,1 molar mit abnehmender Konzentration eine deutliche weitere Abnahme zeigen.

#### 4. Eine Prüfung des Extrapolationsverfahrens von Bjerrum.

1. Nimmt man an, dass HENDERSONS Formel für das Flüssigkeitspotential richtig ist, so kann man aus den Zahlen der Tabellen 13—16 etwas über die Genauigkeit des BJERRUM'schen Extrapolationsverfahrens herauslesen. Ist nämlich der experimentell gefundene  $\Delta E$ -Wert gleich dem nach HENDERSON berechneten Wert  $E_{3,5}$  für das Flüssigkeitspotential bei Einschaltung einer 3,5 mol. KCl-Lösung, so geben die beiden Verfahren dasselbe Resultat. Sind diese Werte dagegen verschieden, so bedeutet dies, dass die beiden Verfahren mit einander nicht übereinstimmen. In der letzten (7.) Kolonne der Tabellen sind die Werte von  $E_{3,5} - \Delta E_{\text{exp}}$  zusammengestellt. Nach diesen Zahlen zu urteilen ist der Fehler bei der BJERRUM'schen Extrapolation nicht unbeträchtlich. Er ist jedenfalls nicht klein gegen  $\Delta E$ .

Dieses Resultat stimmt vollständig überein mit den ursprünglichen Angaben von BJERRUM, der seine erste Abhandlung<sup>1</sup> mit folgenden Worten schliesst: »... es ist erlaubt anzunehmen ..., dass man ... aus dem Unterschiede zwischen den mit halbgesättigter und mit gesättigter Chlorkaliumlösung gefundenen Werten auf die Grössenordnung der Fehler schliessen darf, die man begeht, wenn man annimmt, dass eine gesättigte Chlorkaliumlösung das Diffusionspotential eliminiert. Und ich glaube weiter, dass man ... durch die kleine Extrapolation etwas bessere Werte bekommen kann«.

<sup>1</sup> N. BJERRUM, Zeitschr. physik. Chem. **53** (1905), 428.

## IV. Messungen in Mischungen von Salzsäure und Alkalichloriden.

### 1. Definition von Wasserstoffionenaktivität und von Normalwasserstoffelektrode.

1. Die Wasserstoffionenaktivität  $A_H$  ist nach G. N. LEWIS definiert durch die folgende Gleichung:

$$RT \ln A_H = W. \quad (\text{IV, 1})$$

Hier ist R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und W die Arbeit, die bei reversibler, isothermer Überführung von 1 Mol Wasserstoffion von der betreffenden Lösung in eine Lösung mit demselben elektrischen Potential und der  $H^+$ -Aktivität 1 gewonnen wird. Wir rechnen mit der Überführung von einem wasserfreien Wasserstoffion, trotzdem die Wasserstoffionen in wässriger Lösung sicher fast ausschliesslich in hydratisierter Form vorhanden sind.  $A_H$  ist deshalb die Aktivität der wasserfreien Wasserstoffionen. Sie ist auch als die apparente Wasserstoffionenaktivität bezeichnet worden<sup>1</sup>.

Bei der Definition der  $H^+$ -Aktivität nach Gleichung (IV, 1) ist es zuerst willkürlich, welcher Lösung man die  $H^+$ -Aktivität 1 zuerteilt. Es ist möglich diese Wahl in solcher Weise zu treffen, dass in genügend verdünnter wässriger Lösung  $H^+$ -Aktivität und  $H^+$ -Konzentration einander gleich werden:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{A_H}{[H^+]} = 1 \quad (\text{IV, 2})$$

$[H^+]$  bezeichnet die Gesamtkonzentration der mehr oder weniger hydratisierten Wasserstoffionen. In dieser gewöhn-

<sup>1</sup> N. BJERRUM, Zeitschr. anorg. u. allg. Ch. **109** (1920), 275 und Zeitschr. physik. Chem. **104** (1923), 424.

lich angewandten Weise werden wir auch hier die Aktivitätsskala festlegen.

Das Verhältnis  $A_{\text{H}}/[\text{H}^+]$  nennt man den Aktivitätskoeffizienten der  $\text{H}^+$ -Ionen. Wir werden diesen Koeffizienten mit  $f_{\text{H}}$  bezeichnen.

2. Die Normalwasserstoffelektrode ist eine Wasserstoffelektrode, in welcher der Partialdruck des Wasserstoffs 760 mm. Quecksilber beträgt, und die  $\text{H}^+$ -Aktivität in der umspülenden Lösung gleich 1 ist. Wir werden das Potential der 0,1 molaren KCl-Kalomelektrode, gemessen gegen eine solche Normalwasserstoffelektrode unter Elimination des Flüssigkeitspotentials, mit  $E_0$  bezeichnen. Bezeichnen wir mit  $E$  das entsprechende Potential der Kalomelektrode gegen eine Wasserstoffelektrode mit der  $\text{H}^+$ -Aktivität  $A_{\text{H}}$ , so gilt nach (IV, 1):

$$RT \ln A_{\text{H}} = (E_0 - E) F \quad (\text{IV, 3})$$

oder

$$E_0 = E + \frac{RT}{F} \ln A_{\text{H}}. \quad (\text{IV, 4})$$

Kennt man das Potential  $E_0$ , ist es mittels dieser Gleichung möglich nach einer experimentellen Bestimmung von  $E$  die  $\text{H}^+$ -Aktivität der Lösung zu berechnen.

3.  $E_0$  lässt sich nun in folgender Weise bestimmen. Es sei  $E$  das gemessene und für Flüssigkeitspotentiale korrigierte<sup>1</sup> Potential der Kalomelektrode gegen eine Wasserstoffelektrode in einer Mischung von Salzsäure und einem Chlorid. Wir können dann die Grösse  $E_{0, c, c_{\text{H}}}$  berechnen:

$$E_{0, c, c_{\text{H}}} = E + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}}. \quad (\text{IV, 5})$$

<sup>1</sup> Über die Bedeutung der dabei eingeführten willkürlichen Annahme, vgl. Teil I, S. 7.

Hier ist  $c_H$  die Konzentration der Salzsäure und  $c$  die gesamte Chlorionenkonzentration (Summe der HCl-Konzentration und der Chlorid-Konzentration).

Bei konstanter Chlorionenkonzentration  $c$  ändert sich der Wert von  $E_{0, c, c_H}$  nur wenig mit der  $H^+$ -Konzentration  $c_H$ , namentlich bei kleinen Werten von  $c_H$ . Es ist deshalb möglich mit guter Genauigkeit einen Grenzwert von  $E_{0, c, c_H}$ , der für salzsäurearme Lösungen gilt, anzugeben. Wir werden diesen Grenzwert mit  $E_{0, c}$  bezeichnen:

$$E_{0, c} = \lim_{c_H \rightarrow 0} E_{0, c, c_H}. \quad (\text{IV, 6})$$

$E_{0, c}$  ist eine Funktion der Chlorionenkonzentration, und der gesuchte Wert von  $E_0$  ist einfach gleich dem Grenzwert von  $E_{0, c}$  bei abnehmender Chlorionenkonzentration. Für genügend kleine Werte von  $c_H$  gilt nämlich nach (IV, 5)

$$E_{0, c} = E + \frac{RT}{F} \ln c_H. \quad (\text{IV, 7})$$

Aus (IV, 4) und (IV, 7) folgt:

$$E_0 - E_{0, c} = \frac{RT}{F} \ln \frac{A_H}{c_H}. \quad (\text{IV, 8})$$

Nach unserer Festlegung der  $A_H$ -Skala (IV, 2) ist

$$\lim_{c \rightarrow 0} \ln \frac{A_H}{c_H} = 0. \quad (\text{IV, 9})$$

Folglich hat man auch

$$\lim_{c \rightarrow 0} E_{0, c} = E_0. \quad (\text{IV, 10})$$

Hat man für eine Reihe von abnehmenden  $c$ -Werten  $E_{0, c}$  experimentell bestimmt, so kann man  $E_0$  als den Grenzwert von  $E_{0, c}$  bei unendlich kleinem  $c$  extrapolieren.

## 2. Messungen von Wasserstoffelektroden in Mischungen von Salzsäure und Kalium- oder Natriumchlorid gegen eine 0,1 molare KCl-Kalomelektrode.

### A. Ausführung der Messungen.

1. Die Ausführung der Potentialmessungen und die Herstellung der Kalomel-Elektroden sind schon in der

Einleitung besprochen worden. Hier ist nur folgendes zuzufügen.

Als Wasserstoffelektrodengefäß wurde das in Fig. 2 abgebildete Modell angewandt, und die Wasserstoffelektrode wurde mit der Kalomelektrode mittels einer KCl-Brücke, wie auf S. 22 beschrieben verbunden.

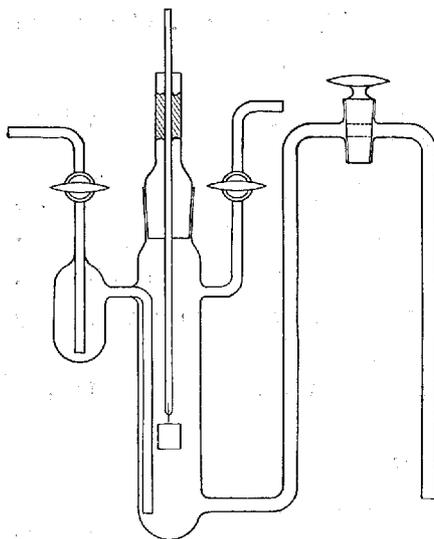


Fig. 2.

Das angewandte Natriumchlorid war von Kahlbaum (»geschmolzen zur Analyse«). In einer 1,5 molaren Lösung aus diesem Präparat wurde  $p_H$  zu etwa 9 bestimmt. Die Lösung enthielt eine säureverbrauchende Substanz, zu deren Neutralisation pro Liter  $0,4 \cdot 10^{-4}$  Mol der zugesetzten Säure verbraucht wurden. Diese Zahl wurde durch Titration nach dem von BJERRUM<sup>1</sup> zur Titration von sehr kleinen Säure- und Basemengen ausgebildeten Verfahren bestimmt. In den säurearmen ( $c_{HCl} = 0,001$ ), salzreichen ( $c_{Cl} \geq 0,1$ ) Lösungen

<sup>1</sup> N. BJERRUM, Ann. Acad. Scient. Fennicæ, A, 29, No. 1 (1927).

spielt dieser Säureverbrauch eine Rolle und wurde bei der Herstellung der Lösungen berücksichtigt.

Das angewandte Kaliumchlorid war aus einem Präparat von MERCK (»pro analysi«) durch zweimalige Umkrystallisation und nachfolgende Schmelzung im Platintiegel in einem elektrischen Ofen hergestellt. Eine 1,5 molare Lösung hatte einen  $p_H$ -Wert kleiner als 8,5 und eine darin enthaltene Verunreinigung verbrauchte von zugesetzter Säure  $0,2 \cdot 10^{-4}$  Mol pro Liter. Hierfür wurde korrigiert.

Zur Herstellung der Lösungen wurde eine 1 molare Salzsäure angewandt, die aus umdestillierter Salzsäure hergestellt und auf Natriumoxalat nach SØRENSEN<sup>1</sup> eingestellt wurde.

Das zur Herstellung der Lösungen angewandte Wasser wurde durch eine besonders sorgfältige Destillation gereinigt und besass fast immer eine Leitfähigkeit kleiner als  $0,2 \cdot 10^{-6}$ . Zu den säureärmsten Lösungen ( $c_{HCl} < 0,001$  m.) wurde Wasser angewandt, dessen spezifische Leitfähigkeit kleiner als  $0,1 \cdot 10^{-6}$  war.

Wasserstoff wurde elektrolytisch aus 30 %-iger Kaliumhydroxydlösung dargestellt und mit alkalischer Pyrogallollösung gewaschen.

Um sicher zu sein, dass die Säurekonzentration in dem Wasserstoffelektrodengefäß durch Adsorption von Salzsäure an der platinieren Elektrode nicht verkleinert worden war, wurde die Elektrodenlösung so lange erneuert, bis das Potential bei Erneuerung der Lösung sich nicht mehr änderte. In den säureärmsten Lösungen war hierzu eine 3- oder 4-malige Erneuerung notwendig.

### B. Messungsergebnisse.

Die Messungsergebnisse sind in den Tabellen 18—25 zusammengestellt.

<sup>1</sup> S. P. L. SØRENSEN u. A. C. ANDERSEN, Zeitschr. anal. Ch. 44 (1905), 156.

Die zwei ersten Kolonnen geben die Zusammensetzung der Wasserstoffelektrodenlösung. Die 3. Kolonne gibt unter der Bezeichnung  $E_{760}$  das Potential der 0,1 mol. KCl-Kalomel-elektrode gegenüber einer Wasserstoffelektrode, in welcher der Wasserstoffdruck (korrigiert für den Dampfdruck des Wassers) 760 mm beträgt.  $E_{760}$  wurde aus dem gemessenen Potential durch Addition einer Grösse  $E_{\text{Bar}}$  berechnet:

$$E_{\text{Bar}} = \frac{RT}{2F \log e} \log \frac{760}{B - p}. \quad (\text{IV, 11})$$

( $B$  = Barometerstand,  $p$  = Tension des Wasserdampfes).

In der 4. Kolonne ist die Korrektion  $K_{F1}$  für die zwei Flüssigkeitspotentiale angegeben, berechnet in der früher angegebenen Weise nach HENDERSON's Formel. Das für die Flüssigkeitspotentiale korrigierte Potential  $E$  ist in Kolonne 5 angeführt.

In der 6. Kolonne steht der Wert von  $E_{0, c, c_H}$ , berechnet nach der Formel IV, 5; in der 7. Kolonne der Wert der totalen Ionenkonzentration  $c$  (Summe der Chlorid- und der Salzsäurekonzentration), und endlich steht in der letzten Kolonne unter der Bezeichnung  $E_{0, c}$  der Mittelwert der  $E_{0, c, c_H}$ -Werte in salzsäurearmen Lösungen bei der betreffenden Ionenkonzentration.

In Tabelle 26 sind die in HCl, KCl und NaCl gefundenen  $E_{0, c}$ -Werte zusammengestellt. Die  $E_{0, c}$ -Werte in HCl sind den Tabellen 18--21 entnommen. In diesen Tabellen sind nämlich unsere Versuche mit reinen Salzsäurelösungen auch angeführt. Die  $E_{0, c, c_H}$ -Werte für diese Lösungen können natürlich direkt als  $E_{0, c}$ -Werte verwendet werden.

Tabelle 18.

Mol pro Liter		$E_{760}$	$K_{FI}^1$	E	$E_{0, c, c_H}$	c	$E_{0, c}$
HCl	NaCl						
0,01	1,49	0,4329	0,0037	0,4366	0,3282	1,5	0,3288
0,001	1,499	0,4880	0,0040	0,4920	0,3294		
0,01	0,99	0,4392	0,0028	0,4420	0,3336	1,0	0,3337
0,001	0,999	0,4932	0,0032	0,4964	0,3378		
0,01	0,29	0,4461	0,0009	0,4470	0,3386	0,3	0,3386
0,001	0,299	0,5000	0,0013	0,5013	0,3387		
0,01	0,09	0,4472	— 0,0002	0,4470	0,3386	0,1	0,3384
0,001	0,099	0,5003	0,0005	0,5008	0,3382		
0,003	0,027	0,4743	— 0,0003	0,4740	0,3373	0,03	0,3373
0,001	0,029	0,4999	— 0,0001	0,4998	0,3372		
0,01	0,000	0,4468	— 0,0011	0,4457	0,3373	0,01	0,3366
0,005	0,005	0,4619	— 0,0007	0,4612	0,3365		
0,001	0,009	0,4998	— 0,0004	0,4994	0,3368		
0,003	0,000	0,4744	— 0,0006	0,4738	0,3371	0,003	0,3356
0,0009	0,0021	0,5015	— 0,0006	0,5009	0,3359		
0,0003	0,0027	0,5268	— 0,0006	0,5262	0,3353		
0,001	0,0000	0,4993	— 0,0006	0,4987	0,3361	0,001	0,3356
0,0001	0,0009	0,5530	— 0,0006	0,5524	0,3356		
0,0003	0,0000	0,5272	— 0,0007	0,5265	0,3356		

<sup>1</sup> Die Werte sind berechnet für 3,5 mol. KCl. Die bei 0° gesättigte Lösung ist nur wenig schwächer.

Tabelle 19.

Mol pro Liter		$E_{760}$	$K_{FI}$	E	$E_{0, c, c_H}$	c	$E_{0, c}$
HCl	NaCl						
0,1	1,488	0,3850	0,0015	0,3865	0,3288	1,588	0,3294
0,01	1,578	0,4413	0,0040	0,4453	0,3299		
0,01	1,49	0,4412	0,0040	0,4452	0,3298	1,5	0,3304
0,001	1,499	0,4999	0,0042	0,5041	0,3310		
0,01	0,99	0,4471	0,0030	0,4501	0,3347	1,0	0,3350
0,001	0,999	0,5050	0,0034	0,5084	0,3353		

Tabelle 19 (Fortsetzung).

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + NaCl | H<sub>2</sub>Pt bei 18°.

Mol pro Liter HCl	Liter NaCl	E <sub>760</sub>	K <sub>FI</sub>	E	E <sub>0, c, c<sub>H</sub></sub>	c	E <sub>0, c</sub>
0,01	0,29	0,4539	0,0009	0,4548	0,3394	} 0,3	0,3397
0,001	0,299	0,5118	0,0014	0,5132	0,3400		
0,1	0,1	0,3991	— 0,0038	0,3953	0,3376		
0,10	0,00	0,3998	— 0,0047	0,3951	0,3374		
0,05	0,05	0,4154	— 0,0024	0,4130	0,3379		
0,04	0,06	0,4209	— 0,0019	0,4190	0,3382		
0,01	0,09	0,4549	— 0,0002	0,4547	0,3393	} 0,1	0,3393
0,001	0,099	0,5118	0,0005	0,5123	0,3392		
0,015	0,015	0,4450	— 0,0012	0,4438	0,3386	} 0,03	0,3385
0,003	0,027	0,4845	— 0,0003	0,4842	0,3386		
0,001	0,029	0,5115	— 0,0001	0,5114	0,3383		
0,010	0,000	0,4546	— 0,0012	0,4534	0,3380		
0,009	0,001	0,4576	— 0,0011	0,4565	0,3385		
0,007	0,003	0,4635	— 0,0009	0,4626	0,3383		
0,005	0,005	0,4717	— 0,0008	0,4709	0,3381	} 0,01	0,3381
0,003	0,007	0,4844	— 0,0006	0,4838	0,3382		
0,001	0,009	0,5116	— 0,0004	0,5112	0,3381		
0,0030	0,0000	0,4839	— 0,0007	0,4832	0,3376		
0,0015	0,0015	0,5004	— 0,0006	0,4998	0,3369		
0,0009	0,0021	0,5132	— 0,0006	0,5126	0,3369	} 0,003	0,3367
0,0003	0,0027	0,5403	— 0,0006	0,5397	0,3364		
0,0010	0,0000	0,5113	— 0,0008	0,5106	0,3375		
0,0003	0,0007	0,5408	— 0,0007	0,5401	0,3368	} 0,001	0,3369
0,0001	0,0009	0,5684	— 0,0007	0,5677	0,3369		
0,0003	0,0000	0,5412	— 0,0007	0,5405	0,3372		

Tabelle 20.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + NaCl | H<sub>2</sub>Pt bei 25°.

Mol pro Liter HCl	Liter NaCl	E <sub>760</sub>	K <sub>FI</sub>	E	E <sub>0, c, c<sub>H</sub></sub>	c	E <sub>0, c</sub>
0,1	1,488	0,3862	0,0015	0,3877	0,3286	} 1,588	0,3392
0,01	1,578	0,4439	0,0041	0,4480	0,3298		
0,01	1,49	0,4442	0,0040	0,4482	0,3300	} 1,5	0,3304
0,001	1,499	0,5038	0,0043	0,5081	0,3308		

Tabelle 20 (Fortsetzung).

 Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + NaCl | H<sub>2</sub>Pt bei 25°.

Mol pro Liter		E <sub>760</sub>	K <sub>Fl</sub>	E	E <sub>0, c, c<sub>H</sub></sub>	c	E <sub>0, c</sub>
HCl	NaCl						
0,01	0,99	0,4500	0,0031	0,4531	0,3349	} 1,0	0,3350
0,001	0,999	0,5090	0,0035	0,5125	0,3352		
0,01	0,29	0,4568	0,0009	0,4577	0,3395	} 0,3	0,3395
0,001	0,299	0,5153	0,0014	0,5167	0,3394		
0,1	0,1	0,4011	— 0,0039	0,3972	0,3381		
0,10	0,00	0,4009	— 0,0048	0,3961	0,3370		
0,05	0,05	0,4173	— 0,0025	0,4148	0,3379		
0,01	0,09	0,4574	— 0,0002	0,4572	0,3390	} 0,1	0,3392
0,001	0,099	0,5162	0,0005	0,5167	0,3394		
0,015	0,015	0,4471	— 0,0012	0,4559	0,3381	} 0,03	0,3382
0,001	0,029	0,5157	— 0,0001	0,5156	0,3383		
0,010	0,000	0,4568	— 0,0012	0,4556	0,3374		
0,007	0,003	0,4670	— 0,0009	0,4661	0,3387		
0,005	0,005	0,4752	— 0,0007	0,4745	0,3385		
0,003	0,007	0,4881	— 0,0005	0,4876	0,3385	} 0,01	0,3383
0,001	0,009	0,5157	— 0,0004	0,5153	0,3380		
0,0030	0,0000	0,4874	— 0,0007	0,4867	0,3376		
0,0015	0,0015	0,5047	— 0,0006	0,5041	0,3372		
0,0009	0,0021	0,5175	— 0,0006	0,5169	0,3369	} 0,003	0,3369
0,0003	0,0027	0,5456	— 0,0006	0,5450	0,3368		
0,0010	0,0000	0,5156	— 0,0007	0,5149	0,3376		
0,0003	0,0007	0,5456	— 0,0007	0,5449	0,3367	} 0,001	0,3370
0,0001	0,0009	0,5743	— 0,0007	0,5736	0,3372		
0,0003	0,0000	0,5461	— 0,0008	0,5453	0,3371		

Tabelle 21.

 Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + NaCl | H<sub>2</sub>Pt bei 37°.

Mol pro Liter		E <sub>760</sub>	K <sub>Fl</sub>	E	E <sub>0, c, c<sub>H</sub></sub>	c	E <sub>0, c</sub>
HCl	NaCl						
0,1	1,488	0,3880	0,0016	0,3896	0,3281	} 1,588	0,3289
0,01	1,578	0,4484	0,0043	0,4527	0,3297		
0,01	1,49	0,4486	0,0042	0,4528	0,3298	} 1,5	0,3302
0,001	1,499	0,5107	0,0045	0,5152	0,3307		

Tabelle 21 (Fortsetzung).

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + NaCl | H<sub>2</sub>Pt bei 37°.

Mol pro Liter		E <sub>760</sub>	K <sub>Fl</sub>	E	E <sub>0, c, c<sub>H</sub></sub>	c	E <sub>0, c</sub>
HCl	NaCl						
0,01	0,99	0,4542	0,0032	0,4574	0,3344	1,0	0,3350
0,001	0,999	0,5164	0,0036	0,5200	0,3355		
0,01	0,29	0,4607	0,0010	0,4617	0,3387	0,3	0,3389
0,001	0,299	0,5220	0,0015	0,5235	0,3390		
0,1	0,1	0,4024	— 0,0041	0,3983	0,3368		
0,10	0,00	0,4022	— 0,0050	0,3972	0,3357		
0,05	0,05	0,4194	— 0,0026	0,4168	0,3368		
0,01	0,09	0,4612	— 0,0002	0,4610	0,3380	0,1	0,3379
0,001	0,099	0,5217	0,0005	0,5222	0,3377		
0,015	0,015	0,4505	— 0,0012	0,4493	0,3371	0,03	0,3373
0,003	0,027	0,4926	— 0,0003	0,4923	0,3371		
0,001	0,029	0,5222	— 0,0001	0,5221	0,3376		
0,010	0,000	0,4610	— 0,0013	0,4597	0,3367		
0,007	0,003	0,4724	— 0,0010	0,4714	0,3389		
0,005	0,005	0,4805	— 0,0009	0,4796	0,3381	0,01	0,3372
0,003	0,007	0,4929	— 0,0006	0,4923	0,3371		
0,001	0,009	0,5212	— 0,0004	0,5208	0,3363		
0,003	0,000	0,4927	— 0,0007	0,4920	0,3368		
0,0015	0,0015	0,5111	— 0,0006	0,5105	0,3368	0,003	0,3363
0,0009	0,0021	0,5242	— 0,0006	0,5236	0,3363		
0,0003	0,0027	0,5530	— 0,0006	0,5524	0,3357		
0,0010	0,0000	0,5219	— 0,0007	0,5212	0,3367		
0,0003	0,0027	0,5541	— 0,0007	0,5534	0,3367	0,001	0,3365
0,0001	0,0029	0,5830	— 0,0007	0,5823	0,3363		
0,0003	0,0000	0,5541	— 0,0009	0,5532	0,3365		

Tabelle 22.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + KCl | H<sub>2</sub>Pt bei 0°.

Mol pro Liter		E <sub>760</sub>	K <sub>Fl</sub>	E	E <sub>0, c, c<sub>H</sub></sub>	c	E <sub>0, c</sub>
HCl	KCl						
0,01	1,49	0,4417	0,0002	0,4419	0,3335	1,5	0,3335
0,001	1,499	0,4958	0,0004	0,4962	0,3336		
0,01	0,99	0,4452	0,0001	0,4453	0,3369	1,0	0,3368
0,001	0,999	0,4989	0,0003	0,4492	0,3366		

Tabelle 22 (Fortsetzung).

 Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + KCl | H<sub>2</sub>Pt bei 0°.

Mol pro Liter HCl	Liter KCl	E <sub>760</sub>	K <sub>FI</sub>	E	E <sub>0, c, c<sub>II</sub></sub>	c	E <sub>0, c</sub>
0,01	0,29	0,4485	— 0,0002	0,4483	0,3399	} 0,3	0,3398
0,001	0,299	0,5022	0,0001	0,5023	0,3397		
0,01	0,090	0,4485	— 0,0006	0,4479	0,3395	} 0,1	0,3393
0,001	0,099	0,5018	— 0,0001	0,5017	0,3391		
0,01	0,02	0,4477	— 0,0008	0,4469	0,3385	} 0,03	0,3381
0,001	0,029	0,5006	— 0,0003	0,5003	0,3377		
0,01	0,000	0,4468	— 0,0011	0,4457	0,3373	} 0,01	0,3370
0,001	0,009	0,5000	— 0,0004	0,4996	0,3370		
0,003	0,000	0,4744	— 0,0006	0,4738	0,3371	} 0,003	0,3366
0,001	0,002	0,4998	— 0,0006	0,4992	0,3366		

Tabelle 23.

 Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + KCl | H<sub>2</sub>Pt bei 18°.

Mol pro Liter HCl	Liter KCl	E <sub>760</sub>	K <sub>FI</sub>	E	E <sub>0, c, c<sub>II</sub></sub>	c	E <sub>0, c</sub>
0,1	1,488	0,3922	— 0,0017	0,3905	0,3328	} 1,588	0,3335
0,01	1,578	0,4492	0,0003	0,4495	0,3341		
0,01	1,49	0,4491	0,0002	0,4493	0,3339	} 1,5	0,3341
0,001	1,499	0,5070	0,0004	0,5074	0,3343		
0,01	0,99	0,4527	0,0001	0,4528	0,3374	} 1,0	0,3375
0,001	0,999	0,5104	0,0004	0,5108	0,3377		
0,01	0,29	0,4560	— 0,0003	0,4557	0,3403	} 0,3	0,3403
0,001	0,299	0,5132	0,0002	0,5134	0,3403		
0,10	0,00	0,3998	— 0,0047	0,3951	0,3374	} 0,1	0,3397
0,01	0,09	0,4558	— 0,0006	0,4552	0,3398		
0,001	0,099	0,5128	— 0,0001	0,5127	0,3396		
0,01	0,02	0,4554	— 0,0009	0,4545	0,3391	} 0,03	0,3389
0,001	0,029	0,5123	— 0,0004	0,5119	0,3388		
0,010	0,000	0,4546	— 0,0012	0,4534	0,3380	} 0,01	0,3376
0,001	0,009	0,5111	— 0,0004	0,5107	0,3376		
0,003	0,000	0,4839	— 0,0007	0,4832	0,3376	} 0,003	0,3375
0,001	0,002	0,5112	— 0,0006	0,5106	0,3375		

Tabelle 24.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + KCl | H<sub>2</sub>Pt bei 25°.

Mol pro Liter		E <sub>760</sub>	K <sub>FI</sub>	E	E <sub>0, c, c<sub>H</sub></sub>	c	E <sub>0, c</sub>
HCl	KCl						
0,01	1,49	0,4517	0,0002	0,4519	0,3337	1,5	0,3338
0,001	1,499	0,5108	0,0004	0,5112	0,3339		
0,01	0,99	0,4553	0,0001	0,4554	0,3372	1,0	0,3372
0,001	0,999	0,5142	0,0004	0,5146	0,3373		
0,01	0,29	0,4586	— 0,0003	0,4583	0,3401	0,3	0,3401
0,001	0,299	0,5173	0,0002	0,5175	0,3402		
0,10	0,00	0,4009	— 0,0048	0,3961	0,3370		
0,01	0,09	0,4584	— 0,0006	0,4578	0,3396	0,1	0,3396
0,001	0,099	0,5170	— 0,0001	0,5169	0,3396		
0,01	0,02	0,4576	— 0,0009	0,4567	0,3385	0,03	0,3384
0,001	0,029	0,5161	— 0,0004	0,5157	0,3384		
0,010	0,000	0,4568	— 0,0012	0,4556	0,3374		
0,001	0,009	0,5153	— 0,0004	0,5149	0,3376	0,01	0,3376
0,003	0,000	0,4874	— 0,0007	0,4867	0,3376		
0,001	0,002	0,5154	— 0,0006	0,5148	0,3375	0,003	0,3375

Tabelle 25.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + KCl | H<sub>2</sub>Pt bei 37°.

Mol pro Liter		E <sub>760</sub>	K <sub>FI</sub>	E	E <sub>0, c, c<sub>H</sub></sub>	c	E <sub>0, c</sub>
HCl	NaCl						
0,01	1,49	0,4557	0,0002	0,4559	0,3329	1,5	0,3329
0,001	1,499	0,5169	0,0004	0,5173	0,3328		
0,01	0,99	0,4592	0,0001	0,4593	0,3363	1,0	0,3363
0,001	0,999	0,5203	0,0004	0,5207	0,3362		
0,01	0,29	0,4624	— 0,0003	0,4621	0,3391	0,3	0,3391
0,001	0,299	0,5234	0,0002	0,5236	0,3391		
0,10	0,00	0,4022	— 0,0050	0,3972	0,3357		
0,01	0,09	0,4624	— 0,0006	0,4618	0,3388	0,1	0,3386
0,001	0,099	0,5230	— 0,0001	0,5229	0,3384		
0,01	0,02	0,4617	— 0,0010	0,4607	0,3377	0,03	0,3375
0,001	0,029	0,5223	— 0,0004	0,5219	0,3374		
0,010	0,000	0,4610	— 0,0013	0,4597	0,3367		
0,001	0,009	0,5215	— 0,0004	0,5211	0,3368	0,01	0,3368
0,003	0,000	0,4927	— 0,0007	0,4920	0,3368		
0,001	0,002	0,5219	— 0,0006	0,5213	0,3368	0,003	0,3368

Tabelle 26.

$E_{0,c}$  in Lösungen von HCl, KCl und NaCl.

c	0,0003	0,001	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3	1,0	1,5
a) bei 0°:									
in HCl	0,3356	0,3361	0,3371	0,3373					
in KCl			0,3366	0,3370	0,3381	0,3393	0,3398	0,3368	0,3335
in NaCl		0,3356	0,3356	0,3366	0,3373	0,3384	0,3386	0,3337	0,3288
b) bei 18°:									
in HCl	0,3372	0,3375	0,3376	0,3380		0,3374			
in KCl			0,3375	0,3376	0,3389	0,3397	0,3403	0,3375	0,3341
in NaCl		0,3369	0,3367	0,3381	0,3385	0,3393	0,3397	0,3350	0,3304
c) bei 25°:									
in HCl	0,3371	0,3376	0,3376	0,3374		0,3370			
in KCl			0,3375	0,3376	0,3384	0,3396	0,3401	0,3372	0,3338
in NaCl		0,3370	0,3369	0,3383	0,3382	0,3392	0,3395	0,3350	0,3304
d) bei 37°:									
in HCl	0,3365	0,3367	0,3368	0,3367		0,3357			
in KCl			0,3368	0,3368	0,3375	0,3386	0,3391	0,3363	0,3329
in NaCl		0,3365	0,3363	0,3372	0,3373	0,3379	0,3389	0,3350	0,3302

Tabelle 27.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + KCl | H<sub>2</sub>Pt bei 18°.

Messungen von SÖRENSEN und LINDERSTRÖM-LANG. 1924.

Mol pro Liter		$E_{760}$	$K_{FI}$	E	$E_{0,c,c_H}$	c	$E_{0,c}$
HCl	KCl						
0,001	2,100	0,5040	0,0005	0,5045	0,3314	2,101	0,3314
0,0025	1,800	0,4824	0,0004	0,4828	0,3327	1,802	0,3327
0,003	1,500	0,4799	0,0004	0,4803	0,3347	} 1,50	0,3353
0,001	1,500	0,5087	0,0004	0,5091	0,3360		
0,0025	1,200	0,4865	0,0004	0,4869	0,3368	1,20	0,3368
0,001	0,900	0,5114	0,0004	0,5118	0,3387	0,90	0,3387
0,003	0,600	0,4853	0,0002	0,4855	0,3399	} 0,60	0,3404
0,001	0,600	0,5137	0,0003	0,5140	0,3409		
0,025	0,400	0,4335	— 0,0008	0,4327	0,3403	} 0,40	0,3407
0,010	0,400	0,4561	— 0,0002	0,4559	0,3405		
0,005	0,400	0,4735	0,0000	0,4735	0,3407		
0,004	0,400	0,4789	0,0001	0,4790	0,3406		
0,003	0,400	0,4863	0,0001	0,4864	0,3408		
0,0025	0,400	0,4911	0,0001	0,4912	0,3411		
0,002	0,400	0,4959	0,0002	0,4961	0,3404		
0,001	0,400	0,5142	0,0002	0,5144	0,3413		

Tabelle 27 (Fortsetzung).

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + KCl | H<sub>2</sub>Pt bei 18°.

Messungen von SÖRENSEN und LINDERSTRÖM-LANG. 1924.

Mol pro Liter HCl	Liter KCl	E <sub>760</sub>	K <sub>Fl</sub>	E	E <sub>0, c, c<sub>H</sub></sub>	c	E <sub>0, c</sub>
0,0025	0,200	0,4910	0,0000	0,4910	0,3409	0,20	0,3409
0,08	0,02	0,4067	— 0,0039	0,4028	0,3395		
0,06	0,04	0,4136	— 0,0030	0,4106	0,3401		
0,05	0,05	0,4177	— 0,0026	0,4151	0,3400		
0,04	0,06	0,4229	— 0,0022	0,4207	0,3400		
0,03	0,07	0,4296	— 0,0017	0,4279	0,3400		
0,02	0,08	0,4392	— 0,0012	0,4380	0,3400		
0,01	0,09	0,4562	— 0,0006	0,4556	0,3402	0,10	0,3402
0,003	0,10	0,4861	— 0,0002	0,4859	0,3403		
0,0025	0,10	0,4907	— 0,0001	0,4906	0,3405		

Tabelle 28.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + NaCl | H<sub>2</sub>Pt bei 18°.

Messungen von SÖRENSEN und LINDERSTRÖM-LANG. 1924.

Mol pro Liter HCl	Liter NaCl	E <sub>760</sub>	K <sub>Fl</sub>	E	E <sub>0, c, c<sub>H</sub></sub>	c	E <sub>0, c</sub>
0,005	2,000	0,4542	0,0047	0,4589	0,3261	2,00	0,3260
0,003	2,000	0,4667	0,0048	0,4615	0,3259		
0,005	1,600	0,4587	0,0038	0,4625	0,3301	1,60	0,3301
0,005	1,200	0,4630	0,0036	0,4666	0,3338	1,20	0,3337
0,003	1,200	0,4755	0,0037	0,4792	0,3336		
0,005	0,800	0,4673	0,0027	0,4700	0,3372	0,80	0,3372
0,005	0,400	0,4710	0,0016	0,4726	0,3398	0,40	0,3395
0,003	0,400	0,4832	0,0017	0,4849	0,3393		
0,005	0,200	0,4732	0,0008	0,4740	0,3412	0,2	0,3412
0,100	0,000	0,4011	— 0,0047	0,3964	0,3387	0,1 (HCl)	0,3387
0,010	0,090	0,4553	— 0,0002	0,4551	0,3397		
0,005	0,095	0,4725	0,0002	0,4727	0,3399	0,1	0,3399
0,003	0,100	0,4849	0,0003	0,4852	0,3396		
0,002	0,098	0,4953	0,0004	0,4957	0,3400		
0,005	0,080	0,4728	0,0001	0,4729	0,3401	0,085	0,3401

### C. Vergleich mit älteren Messungen.

In der Litteratur liegen mehrere Messungen vor, die zur Kontrolle der unsrigen dienen können.

SÖRENSEN und LINDERSTRÖM-LANG<sup>1</sup> haben bei 18° Mischungen von Salzsäure und Kaliumchlorid oder Natrium-

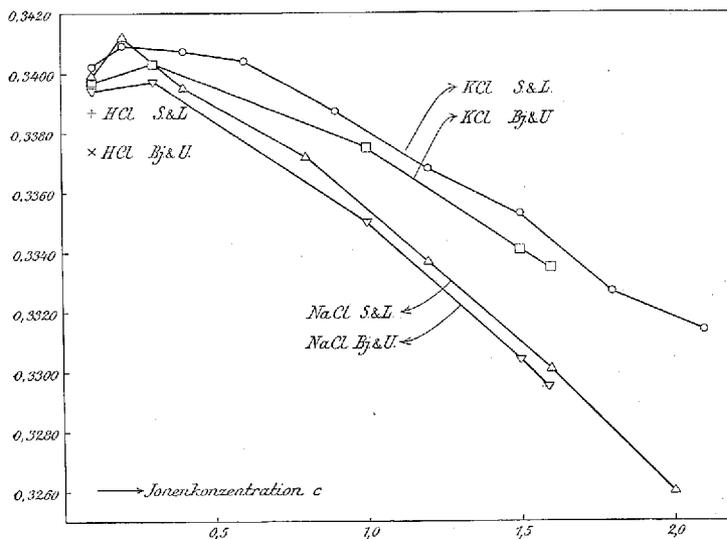


Fig. 3. Messungen von  $E_{0,c}$  in HCl, KCl und NaCl bei 18° von S. P. L. SÖRENSEN und LINDERSTRÖM-LANG und von BJERRUM und UNMACK.

chlorid gemessen. Aus ihren Daten haben wir in genau derselben Weise wie aus den unsrigen  $E_{0,c}$ -Werte berechnet (Tabelle 27 und 28).

Die aus ihren Messungen berechneten  $E_{0,c}$ -Werte sind in Fig. 3 mit den unsrigen verglichen. Sowohl in NaCl wie in KCl zeigen die beiden Messungsreihen einen ganz ähnlichen Verlauf. Unsere Messungen liegen aber durchschnittlich

<sup>1</sup> S. P. L. SÖRENSEN und K. LINDERSTRÖM-LANG, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **15**, Heft 6 (1924).

Tabelle 29.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | gesätt. KCl-Lösung | HCl + KCl | H<sub>2</sub>Pt bei 25°.

Messungen von BJERRUM 1905.

Mol pro Liter HCl	KCl	E <sub>760</sub>	E <sub>760</sub>	K <sub>FI</sub>	E	E <sub>0, c, c<sub>H</sub></sub> Bj. 1905	E <sub>0, c, c<sub>H</sub></sub> Bj. & U. 1928
		feuchter H <sub>2</sub>	trockner H <sub>2</sub>	(4,1 m. KCl)			
0,1		0,4012	0,4016	— 0,0044	0,3972	0,3381	0,3370
0,01	0,09	0,4588	0,4592	— 0,0006	0,4586	0,3404	0,3396
0,03		0,4305	0,4309	— 0,0020	0,4289	0,3389	
0,003	0,027	0,4881	0,4885	— 0,0004	0,4881	0,3390	} 0,3384 <sup>1</sup>
0,0003	0,0297	0,5465	0,5469	— 0,0002	0,5467	0,3385	
0,01		0,4582	0,4586	— 0,0011	0,4575	0,3393	0,3374

<sup>1</sup> 0,001 m. HCl in 0,029 m. KCl.

Tabelle 30.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | gesätt. KCl-Lösung | HCl + KCl | H<sub>2</sub>Pt bei 25°.

Messungen von HARNED 1915 und 1926.

Mol pro 1000g H <sub>2</sub> O		Mol pro Liter		E <sub>760</sub>	K <sub>FI</sub> (4,1 m. KCl)	E	E <sub>0, c, c<sub>H</sub></sub>
HCl	KCl	HCl	KCl				
0,1	3,473	0,0902	3,134	0,3835 <sup>1</sup>	— 0,0006	0,3829	0,3212
0,1	1,441	0,0955	1,376	0,3952 <sup>1</sup>	— 0,0016	0,3936	0,3333
0,1	1,141	0,0964	1,100	0,3968 <sup>1</sup>	— 0,0013	0,3950	0,3350
0,1	0,848	0,0973	0,825	0,3983 <sup>1</sup>	— 0,0022	0,3961	0,3363
0,1	0,560	0,0982	0,550	0,3992 <sup>1</sup>	— 0,0026	0,3966	0,3370
0,1	0,2775	0,0991	0,275	0,3999 <sup>1</sup>	— 0,0033	0,3966	0,3373
0,1	0,1380	0,0996	0,1375	0,4001 <sup>1</sup>	— 0,0037	0,3964	0,3372
0,1	0	0,1	0	0,4004 <sup>1</sup>	— 0,0044	0,3960	0,3369
0,01	3	0,00921	2,763	0,4465 <sup>2</sup>	0,0003	0,4468	0,3265
0,01	2	0,00946	1,892	0,4520 <sup>2</sup>	0,0002	0,4522	0,3326
0,01	1	0,00972	0,972	0,4575 <sup>2</sup>	0,0000	0,4575	0,3386
0,01	0,5	0,00986	0,493	0,4606 <sup>2</sup>	— 0,0001	0,4605	0,3419
0,01	0,2	0,00994	0,199	0,4612 <sup>2</sup>	— 0,0004	0,4608	0,3424
0,01	0,1	0,00997	0,0997	0,4606 <sup>2</sup>	— 0,0005	0,4601	0,3418
0,01	0,05	0,00999	0,0499	0,4599 <sup>2</sup>	— 0,0008	0,4591	0,3409
0,01	0,02	0,0100	0,0200	0,4594 <sup>2</sup>	— 0,0010	0,4584	0,3402
0,01	0	0,0100	0	0,4591 <sup>2</sup>	— 0,0011	0,4580	0,3398

<sup>1</sup> Umgerechnet von 1 mol KCl- auf 0,1 mol KCl-Kalomelektrode durch Addition von 0,0509, dem von HARNED gefundenen Unterschied, wenn er H<sub>2</sub> | 0,1 mol HCl gegen beide Kalomelektroden mass.<sup>2</sup> Umgerechnet von der gesättigten KCl- auf die 0,1 molare KCl-Kalomelektrode durch Addition von 0,0912.

Tabelle 31.

 Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | gesätt. KCl-Lösung | HCl + NaCl | H<sub>2</sub>Pt bei 25°.

Messungen von HARNED 1915 und 1926.

Mol pro 1000 g H <sub>2</sub> O		Mol pro Liter		E <sub>760</sub>	K <sub>Fl</sub> (4,1 m. KCl)	E	E <sub>0, c, c<sub>H</sub></sub>
HCl	NaCl	HCl	NaCl				
0,1	1,536	0,0969	1,488	0,3876 <sup>1</sup>	0,0014	0,3890	0,3290
0,1	0,614	0,0987	0,606	0,3963 <sup>1</sup>	—0,0011	0,3952	0,3358
0,1	0,564	0,0988	0,562	0,3963 <sup>1</sup>	—0,0012	0,3951	0,3357
0,1	0,1867	0,0996	0,186	0,3993 <sup>1</sup>	—0,0030	0,3963	0,3371
0,1	0	0,100	0	0,4004 <sup>1</sup>	—0,0044	0,3960	0,3369
0,01	3	0,00948	2,845	0,4337 <sup>2</sup>	0,0051	0,4388	0,3192
0,01	2	0,00965	1,930	0,4439 <sup>2</sup>	0,0042	0,4481	0,3290
0,01	1	0,00982	0,982	0,4533 <sup>2</sup>	0,0028	0,4561	0,3374
0,01	0,5	0,00991	0,495	0,4577 <sup>2</sup>	0,0015	0,4592	0,3408
0,01	0,2	0,00996	0,199	0,4591 <sup>2</sup>	0,0005	0,4596	0,3413
0,01	0,1	0,00998	0,0998	0,4596 <sup>2</sup>	—0,0001	0,4595	0,3412
0,01	0,05	0,00999	0,0499	0,4598 <sup>2</sup>	—0,0005	0,4593	0,3411
0,01	0,02	0,01000	0,0199	0,4593 <sup>2</sup>	—0,0008	0,4585	0,3403
0,01	0	0,01000	0	0,4591 <sup>2</sup>	—0,0011	0,4580	0,3398

<sup>1</sup> Vgl. Note 1 Tabelle 30.

<sup>2</sup> Vgl. Note 2 Tabelle 30.

etwa ein halbes Millivolt niedriger. Zwischen den Messungen in 0,1 molarer Salzsäure ist der Unterschied besonders gross (1,3 Millivolt).

Bei 25° liegen einige Messungen von BJERRUM<sup>1</sup> und von HARNED<sup>2</sup> vor. Aus diesen Messungen haben wir die E<sub>0, c, c<sub>H</sub></sub>-Werte berechnet und in den Tabellen 29—31 zusammengestellt. Bei der Umrechnung wurde berücksichtigt, dass wir die Konzentrationen in Mol pro Liter Lösung angeben, während HARNED die Konzentrationen in den älteren Abhandlungen teilweise und in den neueren vollständig in Mol pro 1000 g. Lösungsmittel angibt. HARNEDS ältere Messungen sind gegen die 1 mol. KCl-Kalomelektrode gemessen. Da er indessen die 0,1 molare Salzsäure auch

<sup>1</sup> N. BJERRUM, Zeitschr. physik. Chem. **53** (1905), 430.

<sup>2</sup> H. S. HARNED, Journ. Amer. Chem. Soc. **37** (1915), 2460; Journ. Phys. Chem. **30** (1926), 434.

gegen die 0,1 molare KCl-Kalomel­elektrode gemessen hat, ist es dadurch möglich seine Messungen auf diese Elektrode umzurechnen. Der aus HARNEDS Messungen berechnete Unterschied zwischen der 0,1 und der 1 mol. KCl-Kalomel­elektrode ist merkwürdig klein (0,0509 bei 25°; LEWIS, BRIGHTON und SEBASTIAN geben 0,0529 an). HARNEDS neuere Messungen von 1926 sind gegen eine Kalomel­elektrode mit gesättigter KCl-Lösung gemessen. Wir haben sie auf die 0,1 molare Elektrode durch Addition von 0,0912 umgerechnet.

Ausser den in den Tabellen 30 und 31 benutzten Messungen von 0,1 molaren salzsauren Lösungen, die aus dem Jahre 1915 stammen, hat HARNED 1926 einige neuere Messungen mit dieser Säurestärke veröffentlicht. Wir haben von einer Umrechnung dieser Daten Abstand genommen, da leicht zu konstatieren ist, dass sich die neuen Messungen mit seinen älteren in guter Übereinstimmung befinden.

Aus den zwei letzten Kolumnen der Tabelle 29 sieht man, das unsere Messungen nicht unwesentlich von BJERRUMS älteren Messungen abweichen (bis zu 2 Millivolt in 0,01 mol. HCl).

Um HARNEDS Messungen mit den unsrigen vergleichen zu können, haben wir in Fig. 4 die Messungen mit KCl und in Fig. 5 die Messungen mit NaCl eingezeichnet. Als Abscisse ist die totale Ionenkonzentration ( $c$ ) und als Ordinate sind die Werte von  $E_{0,c,c_H}$  nach HARNED, bzw. unsere Werte von  $E_{0,c}$  (d. h. unsere Werte von  $E_{0,c,c_H}$  für  $c_H$  klein gegen über  $c$ ) eingetragen. Ausserdem sind unsere Werte für  $E_{0,c,c_H}$  in reiner 0,01 und 0,1 molarer Salzsäure eingezeichnet. HARNEDS Messungen mit 0,1 molaren salzsauren Lösungen stimmen mit den unsrigen gut überein. Seine Messung mit der reinen Salzsäure stimmt auf 0,1 Millivolt

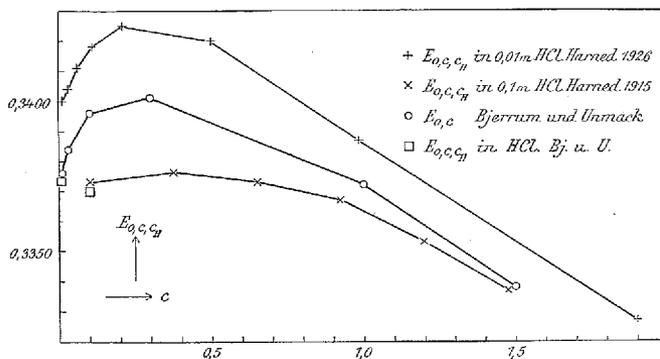


Fig. 4. Vergleich zwischen HARNEDS und unseren Messungen von  $H_2$ -Elektroden in  $HCl + KCl$  bei  $25^\circ$ . HARNEDS Messungen in Lösungen mit 0,1 m.  $HCl$  sind etwa 0,0003 Volt (1,3 mm.) zu hoch eingetragen.

mit der unsrigen überein, und seine Werte von  $E_{0,c,c_H}$  in salzhaltigen Lösungen nähern sich mit wachsendem Salz-

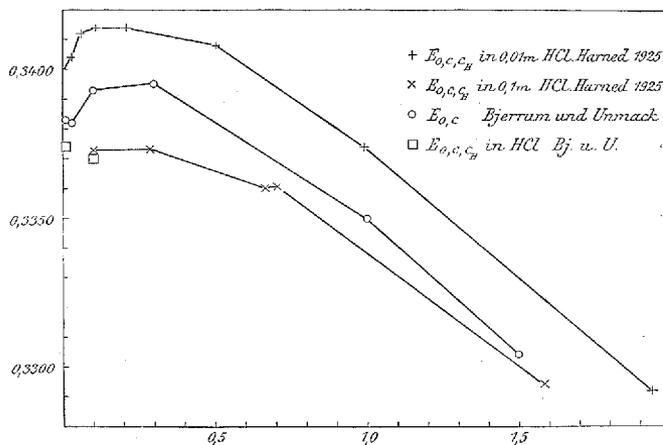


Fig. 5. Vergleich zwischen HARNEDS und unseren Messungen von  $H_2$ -Elektroden in  $HCl + NaCl$  bei  $25^\circ$ . HARNEDS Messungen in Lösungen mit 0,1 m.  $HCl$  sind etwa 0,0003 Volt (1,3 mm.) zu hoch eingetragen.

gehalt unserer  $E_{0,c}$ -Kurve, auf die sie ja auch fallen sollen, wenn die anwesende Salzsäure ( $c_H$ ) klein gegenüber der vorhandenen Ionenmenge ( $c$ ) wird.

HARNEDS Messungen mit 0,01 molaren salzsauren Lösungen stimmen dagegen nicht so gut mit den unsrigen überein. Seine  $E_{0,c,c_H}$ -Werte sollten für  $c > 0,1$  praktisch auf unsere  $E_{0,c}$ -Kurve fallen, liegen aber durchschnittlich etwa 2 Millivolt höher, und sein  $E_{0,c,c_H}$ -Wert in reiner 0,01 mol. HCl liegt 2,4 Millivolt höher als der unsrige. Hätten wir bei der Umrechnung von HARNEDS Messungen den Unterschied zwischen der 0,1 mol. und der gesättigten Kalomelektrode gleich 0,0892 statt 0,0912 gesetzt, so wäre die Übereinstimmung gut gewesen. Wir möchten hier daran erinnern, dass der Unterschied zwischen der 0,1 mol. und der 1 mol. Kalomelektrode, der bei der Umrechnung von HARNEDS Messungen mit 0,1 molaren salzsauren Lösungen angewandt wurde, auch 2 Millivolt kleiner als der sonst als richtig angesehen ist (0,0509 statt 0,0529).

### 3. Berechnung von $E_0$ .

1. Um aus den experimentell bestimmten  $E_{0,c}$ -Werten ihren Grenzwert  $E_0$  für  $c = 0$  mit einiger Sicherheit berechnen zu können, muss man das Grenzgesetz, nach welchem  $E_{0,c}$  sich diesem Grenzwert nähert, kennen. Nach Gleichung (IV, 8) gilt

$$E_0 - E_{0,c} = \frac{RT}{F} \ln \frac{A_H}{c_H} = \frac{RT}{F} \ln f_H. \quad (\text{IV, 12})$$

Nach DEBYE und HÜCKEL<sup>1</sup> gilt weiter für  $f_H$ , den Aktivitätskoeffizienten des einwertigen Wasserstoffions, folgendes Grenzgesetz:

$$\log_{10} f_H = -A\sqrt{\mu}, \quad (\text{IV, 13})$$

wo  $A$  eine Konstante:

<sup>1</sup> P. DEBYE und E. HÜCKEL, Physik. Zeitschr. **24** (1923), 185.

$$A = \sqrt{\frac{2\pi\epsilon^6 N^4}{1000 R^3 D^3 T^3}} \cdot \log e \quad (\text{IV, 14})$$

und  $\mu$  die Ionenstärke ist:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (\text{IV, 15})$$

( $\epsilon$  = elektrische Elementarladung,  $N$  = Avogadrosche Zahl,  $R$  = Gaskonstante,  $D$  = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels,  $T$  = abs. Temperatur,  $c_i$  molare Konzentration und  $z_i$  mit Vorzeichen gerechnete Valenz der Ionensorte  $i$ ). Aus (IV, 12) und (IV, 13) erhält man:

$$E_{0,c} = E_0 + \alpha \sqrt{\mu} \quad (\text{IV, 16})$$

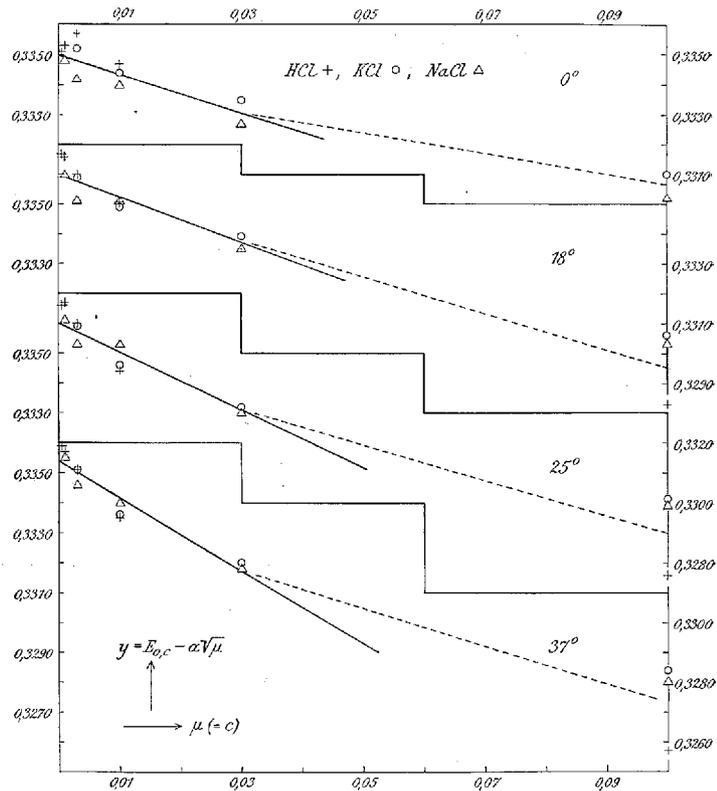
wo

$$\alpha = \frac{RT}{F \log e} A. \quad (\text{IV, 17})$$

Das Quadratwurzelgesetz (IV, 16) ist ein Grenzgesetz, das nur bei extremen Verdünnungen brauchbar ist. Fügt man aber hierzu ein lineares Glied  $-\beta\mu$  mit einer von den anwesenden Ionen abhängigen Konstante  $\beta$ , so erhält man eine Formel, die bei etwas höheren Konzentrationen brauchbar ist:

$$E_{0,c} = E_0 + \alpha \sqrt{\mu} - \beta\mu. \quad (\text{IV, 18})$$

Wir haben davon Abstand genommen, die komplizierteren Formeln von DEBYE und HÜCKEL zu verwenden, in welchen mit dem Ionenradius gerechnet wird. Diese Formeln haben sich zwar in den Händen anderer Forscher zur Wiedergabe experimenteller Daten geeignet erwiesen. Nach ihrer Ableitung können sie aber doch keine strenge Gültigkeit beanspruchen, und ausserdem halten wir unser Versuchsmaterial für nicht so genau, dass es sich lohnen würde auf dasselbe so beschwerliche Formeln anzuwenden.

Fig. 6. Graphische Bestimmung von  $E_0$ .

Rechnet man für die Dielektrizitätskonstante des Wassers,  $D$ , mit den DRUDE'schen Werten<sup>1</sup>, so erhält man für die Koeffizienten  $A$  und  $\alpha$  folgende Zahlenwerte:

Tabelle 32.

t.	0°	18°	25°	37°
$D$	88,2	81,3	78,8	74,7
$A$	0,486	0,499	0,504	0,515
$\alpha$	0,0263	0,0288	0,0298	0,0316

Die Bestimmung von  $E_0$  wurde graphisch durchgeführt, indem die Werte von  $y = E_0 c - \alpha \sqrt{\mu}$  gegen  $\mu$  als Abscisse

<sup>1</sup> P. DRUDE, Wied. Ann. 54 (1896), 50.

aufgetragen wurden (Fig. 6). Da in den untersuchten Lösungen die Ionen alle einwertig sind, können wir die Ionenstärke  $\mu$  gleich der Ionennormalität setzen. Vergleicht man nun die Lage der y-Punkte, berechnet für HCl-Lösungen (Kreuze), für KCl-Lösungen (Kreise) und für NaCl-Lösungen (Dreiecke), so gewinnt man die Überzeugung, dass bei niedrigen Konzentrationen ( $c \leq 0,03$ ) die gegenseitige Lage dieser Punkte unregelmässig ist, und dass alle Punkte durch eine einzige Kurve reproduziert werden können. Nach Gleichung (IV, 18) sollte diese Kurve eine gerade Linie sein. Bis  $c = 0,03$  ist es wirklich auch möglich mit genügender Genauigkeit die Lage der Punkte durch die gezogenen geraden Linien wiederzugeben. Die Schnittpunkte dieser Linien mit der Ordinatenachse geben die Werte von  $E_0$  und ihre Richtungskoeffizienten die Werte von  $\beta$  für die verschiedenen Temperaturen.

In dieser Weise wurden folgende Werte für  $E_0$  gefunden:

t	0°	18°	25°	37°
$E_0$	0,3351	0,3360	0,3360	0,3354

und folgende Formeln für  $E_{0,c}$  mit Gültigkeit bis  $\mu = 0,03$  in HCl, KCl und NaCl aufgestellt:

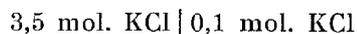
$$\left. \begin{aligned}
 t = 0^\circ: E_{0,c} &= 0,3351 + 0,0263 \sqrt{\mu} - 0,068 \mu. \\
 t = 18^\circ: E_{0,c} &= 0,3360 + 0,0288 \sqrt{\mu} - 0,076 \mu. \\
 t = 25^\circ: E_{0,c} &= 0,3360 + 0,0298 \sqrt{\mu} - 0,097 \mu. \\
 t = 37^\circ: E_{0,c} &= 0,3354 + 0,0316 \sqrt{\mu} - 0,124 \mu.
 \end{aligned} \right\} \text{(IV, 19)}$$

Diesen Formeln für  $E_{0,c}$  entsprechen folgende Formeln für  $\text{pf}_H$  ( $= -\log f_H$ ):

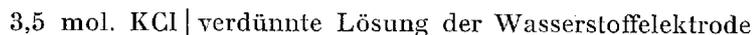
$$\left. \begin{aligned}
 t = 0^\circ: \text{pf}_H &= 0,486 \sqrt{\mu} - 1,25 \mu. \\
 t = 18^\circ: \text{pf}_H &= 0,499 \sqrt{\mu} - 1,32 \mu. \\
 t = 25^\circ: \text{pf}_H &= 0,504 \sqrt{\mu} - 1,64 \mu. \\
 t = 37^\circ: \text{pf}_H &= 0,515 \sqrt{\mu} - 2,02 \mu.
 \end{aligned} \right\} \text{(IV, 20)}$$

Für andere Elektrolyte als HCl, KCl und NaCl und namentlich für Elektrolyte mit mehrwertigen Ionen sind diese Formeln für  $E_{0,c}$ , und  $p_{\text{H}}$  nur mit Vorsicht anzuwenden, und dies gilt besonders, wenn man die Formeln für höhere Ionenstärken als 0,03 anwendet. In Ermangelung besserer Daten sind wir doch später mehrmals genötigt, diese Formeln unter solchen weniger sicheren Umständen zu verwenden.

2. Die für  $E_0$  gefundenen Zahlenwerte sind abhängig von der für Kaliumion in Kaliumchlorid angenommenen Überföhrungszahl. Doch spielt dabei die Überföhrungszahl in konzentrierten Lösungen ( $\mu > 0,1$ ) nur eine kleine Rolle. Die zwei Flüssigkeitspotentiale:



und



werden nämlich durch eine Änderung der Überföhrungszahl in konzentrierten Lösungen in ähnlicher Weise geändert, und in den gemessenen Ketten heben diese Änderungen sich deshalb gegenseitig auf. Dagegen spielt die Grösse der Überföhrungszahl in verdünnten Lösungen eine beträchtliche Rolle. Wäre die Überföhrungszahl des Kaliumions in verdünnten KCl-Lösungen statt 0,497 gleich 0,487, so würden die  $E_{0,c}$ -Werte in 0,0003 mol. HCl und in 0,001 mol. KCl und NaCl um etwa 0,0023 Volt kleiner ausfallen. In 0,1 mol. KCl und NaCl hätte man dieselben Werte erhalten.

Bei Anwendung der  $E_0$ -Werte zur Berechnung von Dissoziationskonstanten aus elektrometrischen Messungen in Elektrolytgemischen spielt diese Unsicherheit keine Rolle,

wenn die Elektrolytgemische in denselben Konzentrationsgebieten gemessen und die Flüssigkeitspotentiale mit derselben Überföhrungszahl berechnet werden wie bei der Bestimmung von  $E_0$ . Es heben sich dann nämlich die durch Anwendung einer unrichtigen Überföhrungszahl entstandenen Fehler gegenseitig auf.

3. Betrachtet man die oben für  $pf_H$  entwickelten Formeln etwas näher, so fällt auf, dass die Koeffizienten der linearen Glieder ungewöhnlich gross sind. Nach vorliegenden potentiometrischen Messungen von Ketten ohne Überföhrung und nach vorliegenden Löslichkeitsmessungen würde man Werte von der Grössenordnung 0,5 erwartet haben, während oben Werte von 1,25 bis 2,02 berechnet wurden. Hätten wir für Kaliumion in Kaliumchlorid mit einer kleineren Überföhrungszahl gerechnet, so wären die Koeffizienten normaler ausgefallen. Wird  $t_K$  um 0,01 kleiner angenommen, so vermindern sich die Koeffizienten des linearen Gliedes um etwa 0,8. Man würde zu Koeffizienten in der Nähe von 0,5 gekommen sein, wenn man mit den folgenden Überföhrungszahlen gerechnet hätte:

t	0°	18°	25°	37°
$t_K$	0,487	0,487	0,484	0,478

In Fig. 6 fallen die y-Punkte für 0,1 molare Lösungen ausserhalb die gezogenen geraden Linien. Hätten wir mit den obigen Überföhrungszahlen gerechnet, so wäre eine bedeutende Annäherung dieser y-Punkte an die durch die übrigen Punkte bestimmten geraden Linien erreicht worden, und man hätte die Anwendung einer Formel von der Form (IV, 18) bis zu höheren Konzentrationen als 0,03 molar erreicht.

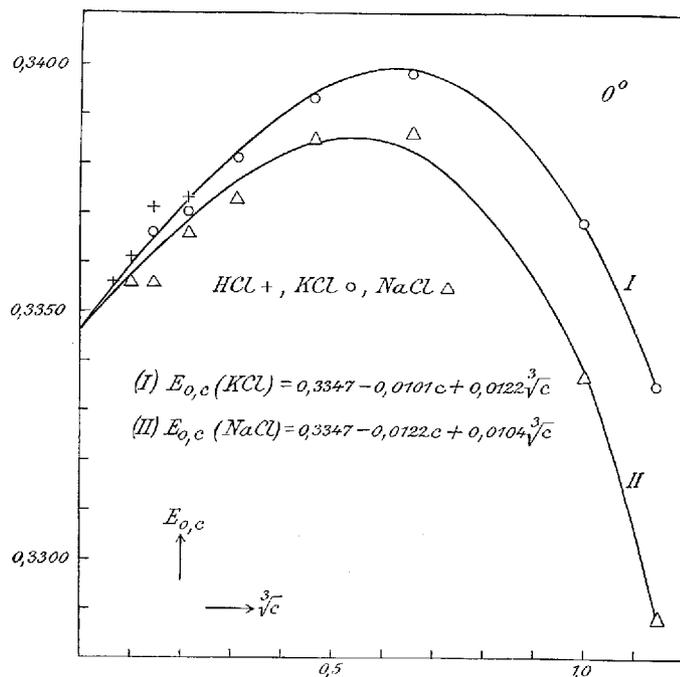


Fig. 7. Zeigt die Genauigkeit der Darstellung der experimentellen  $E_{0,c}$ -Werte als Funktion der Ionennormalität  $c$  durch Kubikwurzelformeln (bei  $0^\circ$ ).

#### 4. Praktische Interpolationsformeln für $E_{0,c}$ und $pf_H$ , geltend bis $c = 1,5$ normal.

1. Die Formeln (IV, 19) für  $E_{0,c}$  sind bei höheren Konzentrationen als 0,03 molar nicht mit Sicherheit anwendbar. Mit Kubikwurzel ausdrücken der folgenden Form:

$$E_{0,c} = \varepsilon + \alpha \sqrt[3]{c} - \beta c \quad (\text{IV, 21})$$

ist es dagegen möglich alle unsere Messungen darzustellen. Aus unseren Messungen haben wir folgende Formeln dieser Art abgeleitet:

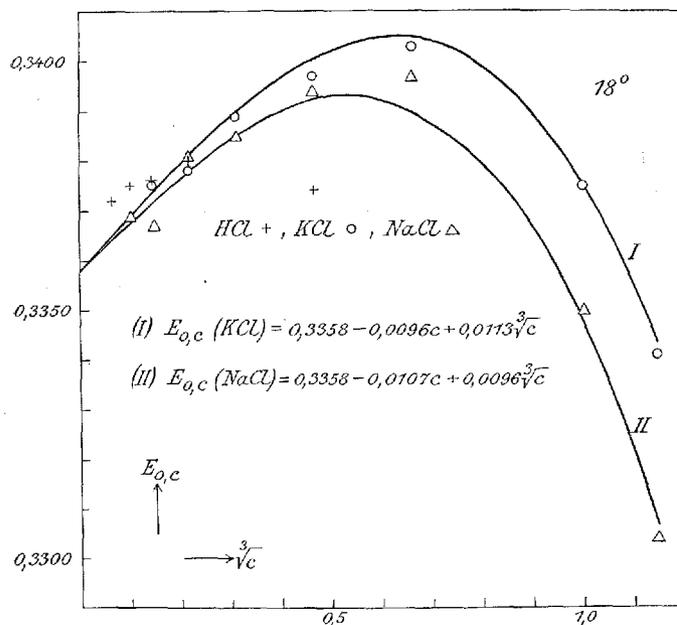


Fig. 8. Zeigt die Genauigkeit der Darstellung der experimentellen  $E_{0,c}$ -Werte als Funktion der Ionennormalität  $c$  durch Kubikwurzelformeln (bei  $18^\circ$ ).

$$\left. \begin{array}{l}
 t = 0^\circ \left\{ \begin{array}{l}
 KCl: E_{0,c} = 0,3347 + 0,0122\sqrt[3]{c} - 0,0101c \\
 NaCl: E_{0,c} = 0,3347 + 0,0104\sqrt[3]{c} - 0,0122c
 \end{array} \right. \\
 t = 18^\circ \left\{ \begin{array}{l}
 KCl: E_{0,c} = 0,3358 + 0,0113\sqrt[3]{c} - 0,0096c \\
 NaCl: E_{0,c} = 0,3358 + 0,0096\sqrt[3]{c} - 0,0107c
 \end{array} \right. \\
 t = 25^\circ \left\{ \begin{array}{l}
 KCl: E_{0,c} = 0,3358 + 0,0105\sqrt[3]{c} - 0,0091c \\
 NaCl: E_{0,c} = 0,3358 + 0,0095\sqrt[3]{c} - 0,0105c
 \end{array} \right. \\
 t = 37^\circ \left\{ \begin{array}{l}
 KCl: E_{0,c} = 0,3351 + 0,0096\sqrt[3]{c} - 0,0086c \\
 NaCl: E_{0,c} = 0,3351 + 0,0088\sqrt[3]{c} - 0,0097c
 \end{array} \right.
 \end{array} \right\} \quad (IV, 22)$$

(aufgestellt für  $0,001 < c < 1,5$ ).

In den Fig. 7—10 repräsentieren die eingezeichneten Kurven diese Ausdrücke. Diese Kurven sind im Stande die eingezeichneten, experimentell bestimmten Werte von  $E_{0,c}$

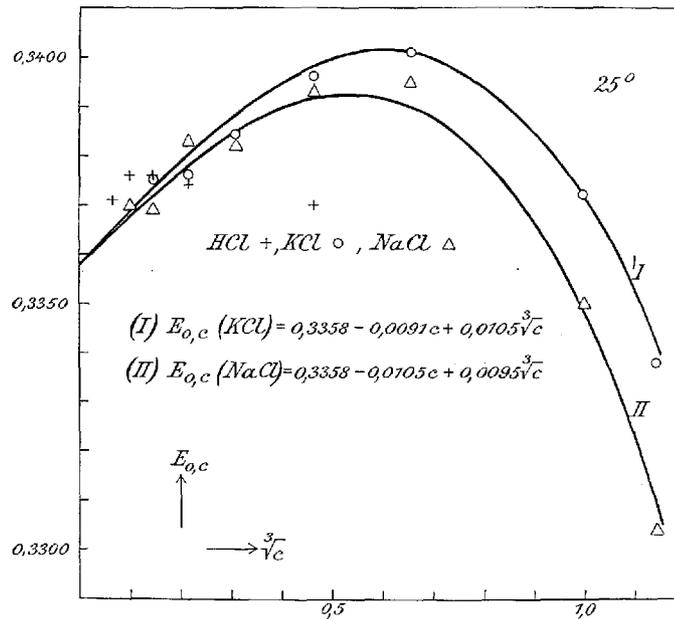


Fig. 9. Zeigt die Genauigkeit der Darstellung der experimentellen  $E_{0,c}$ -Werte als Funktion der Ionennormalität  $c$  durch Kubikwurzelformeln (bei 25°).

über das ganze untersuchte Konzentrationsgebiet von 0,001 bis 1,5 molar wiederzugeben. Die Kubikwurzelformeln geben aber das Verhalten in extrem verdünnten Lösungen nicht richtig wieder. Sie stehen ja nicht in Übereinstimmung mit dem DEBYE-HÜCKEL'schen Grenzgesetz. Es ist deshalb notwendig diese Formeln bei Konzentrationen unter 0,003 molar nur mit Vorsicht zu verwenden, und sie sind nicht zur Bestimmung der  $E_0$ -Werte brauchbar.

2. Für den Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffs  $f_H$  erhält man aus den Gleichungen (IV, 22) durch Subtraktion von  $E_0$  und Multiplikation mit  $\frac{F \log e}{RT}$  folgende Interpolationsformeln:

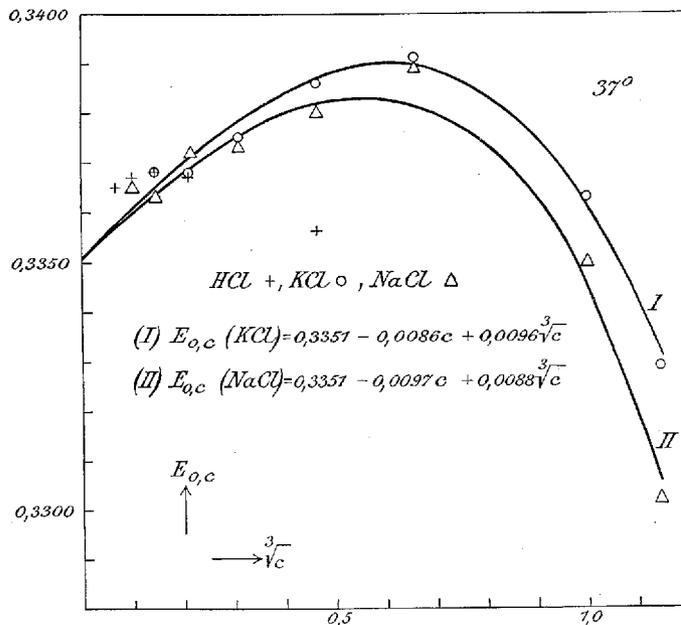


Fig. 10. Zeigt die Genauigkeit der Darstellung der experimentellen  $E_{0,c}$ -Werte als Funktion der Ionennormalität  $c$  durch Kubikwurzelformeln (bei  $37^\circ$ ).

$$t = \begin{matrix} 0^\circ \\ 18^\circ \\ 25^\circ \\ 37^\circ \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} \text{pf}_{\text{H}} = 0,225 \sqrt[3]{c} - 0,187 c - 0,007 \quad \text{in KCl} \\ \text{pf}_{\text{H}} = 0,192 \sqrt[3]{c} - 0,207 c - 0,007 \quad \text{in NaCl} \\ \text{pf}_{\text{H}} = 0,196 \sqrt[3]{c} - 0,166 c - 0,003 \quad \text{in KCl} \\ \text{pf}_{\text{H}} = 0,166 \sqrt[3]{c} - 0,185 c - 0,003 \quad \text{in NaCl} \\ \text{pf}_{\text{H}} = 0,178 \sqrt[3]{c} - 0,154 c - 0,003 \quad \text{in KCl} \\ \text{pf}_{\text{H}} = 0,161 \sqrt[3]{c} - 0,178 c - 0,003 \quad \text{in NaCl} \\ \text{pf}_{\text{H}} = 0,156 \sqrt[3]{c} - 0,140 c - 0,005 \quad \text{in KCl} \\ \text{pf}_{\text{H}} = 0,143 \sqrt[3]{c} - 0,158 c - 0,005 \quad \text{in NaCl} \end{array} \right\} \quad (\text{IV, 23})$$

(aufgestellt für  $0,001 < c < 1,5$ ).

Wir haben in den folgenden Abschnitten mehrmals die  $\text{H}^+$ -Konzentration unserer Lösungen aus gemessenen Wasserstoffelektrodenpotentialen zu berechnen. Diese Berechnung wird nach folgender Formel ausgeführt:

$$\log [H^+] = \frac{F \log e}{RT} (E_0 - E) + p_{fH}. \quad (\text{IV}, 24)$$

Für  $p_{fH}$  haben wir dabei vorgezogen die Kubikwurzelformeln anzuwenden und zwar für Natriumsalze die NaCl-Formeln und für Kaliumsalze die KCl-Formeln. Enthälten die Lösungen mehrwertige Ionen, so benutzen wir als  $c$ -Werte immer die Ionennormalität der Lösung.

### 5. Vergleich mit älteren Bestimmungen von $E_0$ .

1. In der Litteratur liegen viele Bestimmungen von  $E_0$ , das Potential der 0,1 molaren KCl-Kalomelektrode gegen eine Normal-Wasserstoffelektrode, vor. Eine Zusammenstellung dieser Werte wird im Folgenden gegeben. Dabei sind auch Angaben, die für andere Kalomelektroden gelten, mit einbezogen, indem sie auf die 0,1 molare Elektrode mit Hilfe der Angaben in Abschnitt II umgerechnet worden sind. Die unten angegebenen Werte gelten alle für trocknen Wasserstoff von 760 mm Hg-Druck.

N. T. M. WILSMORE 1900 <sup>1</sup> ...	25°: 0,336
N. BJERRUM 1905—08 <sup>2</sup> .....	0°: 0,3367    25°: 0,3371    75°: 0,3315
S. P. L. SØRENSEN 1909—12 <sup>3</sup> ..	{ 18°    20°    30°    40°    50°    60°
	{ 0,3380 0,3378 0,3370 0,3359 0,3344 0,3321
LOOMIS und ACREE 1911 <sup>4</sup> ...	25°: 0,3394 (bzw. 0,3359).
L. MICHAELIS 1914 <sup>5</sup> .....	{ 15°    18°    25°    37°
	{ 0,3384 0,3380 0,3374 0,3334
A. A. NOYES u. J. H. ELLIS 1917 <sup>6</sup>	25°: 0,3353
I. A. BEATTIE 1920 <sup>7</sup> .....	25°: 0,3355

(Messungen von NOYES u. ELLIS).

<sup>1</sup> N. T. M. WILSMORE, Zeitschr. physik. Chem. **35** (1900), 301.

<sup>2</sup> N. BJERRUM, Ibid. **53** (1905), 432; **59** (1907), 342. Studier over basiske Kromiforbindelser, Diss. Kopenhagen 1908, S. 91.

<sup>3</sup> S. P. L. SØRENSEN, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **8** (1909), 25; Ergebnisse d. Physiol. **12** (1912), 418.

<sup>4</sup> N. E. LOOMIS und S. F. ACREE, Amer. Chem. Journ. **46** (1911), 585.

<sup>5</sup> L. MICHAELIS, Die Wasserstoffionenkonzentration Berlin 1914, S. 157.

<sup>6</sup> A. A. NOYES und J. H. ELLIS, Journ. Amer. Chem. Soc. **39** (1917), 2541.

<sup>7</sup> I. A. BEATTIE, Ibid. **42** (1920), 1128.

Bei den bis jetzt referierten Bestimmungen von  $E_0$  wurde als  $H^+$ -Aktivität die  $H^+$ -Konzentration angewandt, die man nach ARRHENIUS aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet. Bei den nachfolgenden Bestimmungen wurde dagegen die  $H^+$ -Aktivität nach neueren Prinzipien berechnet. Die schon referierten Zahlen von NOYES und ELLIS (1917) und BEATTIE (1920) bilden in so fern einen Übergang zu der folgenden Gruppe, als bei ihrer Berechnung die  $H^+$ -Aktivität nur bei einer recht verdünnten Salzsäure (0,00378 m.) aus der Leitfähigkeit berechnet wurde.

LEWIS und RANDALL 1914 <sup>1</sup> .....	25°: 0,3309
LOOMIS 1915 <sup>2</sup> .....	25°: 0,3361
LEWIS, BRIGHTON u. SEBASTIAN 1917 <sup>3</sup> .....	25°: 0,3357
BJERRUM und GJALDBÄK 1919 <sup>4</sup> .....	{ 25°: 0,3348 (nach SÖRENSENS Messungen). 25°: 0,3346 (nach BJERRUMS Messungen).
LEWIS und RANDALL 1923 <sup>5</sup> .....	25°: 0,3351
SÖRENSEN u. LINDERSTRÖM-LANG 1924 <sup>6</sup> .....	18°: 0,3357
I. M. KOLTHOFF u. W. BOSCH 1927 <sup>7</sup> .....	18°: 0,3359
Y. KATSU 1927 <sup>8</sup> .....	{ 0°    18°    25°    37° 0,3371 0,3358 0,3351 0,3337
BJERRUM und UNMACK 1929 .....	0,3351 0,3360 0,3360 0,3354

2. Da die Bestimmung von  $E_0$  unsicher ist, so ist vorgeschlagen worden, für sie mit konventionell angenommenen Werte zu rechnen.

<sup>1</sup> G. N. LEWIS u. M. RANDALL, Journ. Amer. Chem. Soc. **36** (1914), 1975.

<sup>2</sup> N. E. LOOMIS, Journ. Physic. Chem. **19** (1915), 660.

<sup>3</sup> G. N. LEWIS, TH. B. BRIGHTON u. R. L. SEBASTIAN, Journ. Amer. Chem. Soc. **39** (1917), 2259.

<sup>4</sup> N. BJERRUM und I. K. GJALDBÄK, Kgl. Vet. og Landbohøjskoles Aarskrift, Kopenhagen 1919, S. 73.

<sup>5</sup> G. N. LEWIS u. M. RANDALL, Thermodynamics, New-York 1923, S. 406.

<sup>6</sup> S. P. L. SÖRENSEN u. K. LINDERSTRÖM-LANG, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **15** Heft 6 (1924), 36.

<sup>7</sup> J. M. KOLTHOFF u. W. BOSCH, Rec. trav. chim. Pays-Bas. **24** (1927), 430.

<sup>8</sup> Y. KATSU, Journ. Biophysics **2** (1927), 95. Ref. nach Chem. Zentralblatt 1928, II, 735. Der Verfasser gibt die folgende Formel an:

$$E_0 = 0,337096 - 0,000054 t - 0,000001 t^2.$$

Von F. AUERBACH<sup>1</sup> wurde 1912 die Anwendung von 0,337 zwischen 0° und 30° empfohlen.

W. M. CLARK<sup>2</sup> schlägt 1922 folgenden Wertesatz zur konventionellen Annahme vor:

0°	18°	20°	25°	30°	37°	37,5°	40°
(0,3376)	0,3380	0,3379	0,3376	0,3372	(0,3365)	0,3364	0,3360

Die eingeklammerten Werte wurden von uns nach denselben Annahmen Neuberechnet, die CLARK bei seiner Berechnung angewandt hat. Diese Annahmen führen zur folgenden Formel:

$$E_0 = 0,3380 - 0,0000278 (t - 18) - 0,0000029 (t - 18)^2$$

Der Wert für 30° wird von CLARK S. 285 richtig zu 0,3372, aber S. 287 unrichtig zu 0,3373 angegeben. Von SÖRENSEN und LINDERSTRÖM-LANG wird der Wert 0,3373 zitiert.

SÖRENSEN und LINDERSTRÖM-LANG (1924)<sup>3</sup> empfehlen die konventionelle Annahme dieser Werte.

Die mit diesen konventionellen Werten berechneten Wasserstoffionenexponenten werden am besten fortwährend mit  $p_H$  bezeichnet. Dagegen bezeichnet man nach einem Vorschlag von C. FAURHOLT<sup>4</sup> die Werte von  $-\log A_H$ , die mit dem im Augenblick wahrscheinlichsten Wert von  $E_0$  berechnet sind, besser als  $pA_H$ . Dieser Unterscheidung zwischen  $p_H$  und  $pA_H$  haben SÖRENSEN und LINDERSTRÖM-LANG sich angeschlossen.

<sup>1</sup> F. AUERBACH, Zeitschr. f. Elektroch. **18** (1912), 13.

<sup>2</sup> W. MANSFIELD CLARK, Determination of Hydrogen Ions, Baltimore 1923, S. 286, 196.

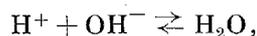
<sup>3</sup> S. P. L. SÖRENSEN u. K. LINDERSTRÖM-LANG, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **15** Heft 6 (1924) 36.

<sup>4</sup> C. FAURHOLT, Studier over vandige Opløsninger af Kuldioxyd og Kulsyre. Diss. Kopenhagen 1924, S. 20. Gedruckt in Kgl. Vet. og Landbohøjskoles Aarskrift 1924 mit kurzer deutscher Übersicht, französisch in Journ. de chimie physique **21** (1924), 413.

## V. Messungen in Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd. Die Dissoziationskonstante des Wassers.

### 1. Einleitung.

1. In einer wässrigen Lösung stellt sich das folgende Gleichgewicht augenblicklich ein:



und nach dem Massenwirkungsgesetz gilt deshalb:

$$\frac{A_{\text{H}} \cdot A_{\text{OH}}}{A_{\text{H}_2\text{O}}} = K_0. \quad (\text{V}, 1)$$

Hier ist  $A_{\text{H}}$  die im Teil IV, 1 definierte (apparente) Wasserstoffionenaktivität,  $A_{\text{OH}}$  die entsprechend definierte Aktivität von Hydroxylionen, und  $A_{\text{H}_2\text{O}}$  die Aktivität des Wassers. Für das Wasser werden wir die Aktivitätsskala in der Weise festsetzen, dass die Aktivität des Wassers in reinem Wasser gleich eins wird, und können dann für die Aktivität des Wassers in einer Lösung das Verhältnis  $p/p_0$  setzen, wobei  $p$  der Dampfdruck der Lösung und  $p_0$  der Dampfdruck des reinen Wassers ist.

Die Konstante  $K_0$  ist die (vollständige) Dissoziationskonstante des Wassers. Direkt können wir mittels (V, 1) diese Konstante nicht bestimmen. Wir können zwar  $A_{\text{H}}$  elektrometrisch bestimmen<sup>1</sup>,  $A_{\text{OH}}$  ist aber unmittelbar nicht bestimmbar. Wir kennen indessen in Lösungen von Alkali-hydroxyden  $c_{\text{OH}}$  die Konzentration der Hydroxylionen, (vollständige Ionisation vorausgesetzt) und können somit

<sup>1</sup> Über die Bedeutung der dazu notwendigen Annahmen vgl. I, S. 7—11.

für diese Lösungen eine unvollständige Dissoziationskonstante  $K$ ,

$$A_H \cdot c_H = K, \quad (V, 2)$$

bestimmen.

Aus (V, 1) und (V, 2) folgt

$$K_0 = K \frac{f_{OH}}{A_{H_2O}} \quad (V, 3)$$

( $f_{OH} = A_{OH}/c_{OH}$  ist der Aktivitätskoeffizient der Hydroxylionen).  $A_{H_2O}$  und  $f_{OH}$  nähern sich definitionsmässig bei zunehmender Verdünnung eins, und  $K_0$  ist somit der Grenzwert, an welchen  $K$  bei zunehmender Verdünnung sich nähert. Bestimmt man also  $K$ , die unvollständige Dissoziationskonstante des Wassers, bei verschiedenen Verdünnungen und berechnet durch Extrapolation ihren Wert bei unendlicher Verdünnung, so erhält man den Wert von  $K_0$ , der vollständigen Dissoziationskonstanten des Wassers.

## 2. Messungen von Wasserstoffelektroden in Mischungen von NaOH + NaCl, bzw. KOH + KCl gegen die 0,1 mol. KCl-Kalomelektrode.

### A. Ausführung der Messungen.

1. Die Messungen in den alkalischen Lösungen wurden in ähnlicher Weise ausgeführt wie die Messungen in den sauren Lösungen. Doch war es notwendig besondere Vorsichtsmassregeln gegen Verunreinigung durch Kohlendioxyd anzuwenden. Alle gebrauchten Flaschen und Elektrodengefässe wurden zuerst mit kohlendioxydfreier Luft gefüllt, und alle Umfüllungen der alkalischen Lösungen wurden mit Hilfe von Hebern und in kohlendioxydfreiem Luftstrom ausgeführt.

Um Verunreinigungen vom Glass zu vermeiden waren alle Flaschen, die zur Herstellung oder Aufbewahrung der alkalischen Lösungen angewandt wurden, paraffiniert. Die Elektrodengefäße selbst wurden nicht paraffiniert. Sie waren schwierig zu paraffinieren, und das Paraffin löste sich besonders bei 37° leicht von Glass ab. Bei einigen Vorversuchen wurden bei 18° und 25° selbst nach achtstündigem Stehen dieselben Resultate in paraffinierten und in nicht paraffinierten Gefäßen erhalten. Dagegen wurde bei 37° nach 2—3 Stunden eine schwache Wirkung der freien Glasoberfläche konstatiert. Um sicher zu sein, dass bei unseren Hauptversuchen die alkalischen Lösungen von der Glasoberfläche nicht merkbar verunreinigt worden waren, wurden Messungen zuerst bei 18°, dann bei 0°, 25° und 37° angestellt und zuletzt das Elektrodengefäß noch einmal auf 18° zurückgeführt und gemessen.

Von Natriumchlorid und Kaliumchlorid wurden dieselben Präparate wie bei den Säuremessungen angewandt. Die Güte des Wassers war auch dieselbe wie dort.

Die zur Herstellung der Lösungen angewandte karbonatfreie Lösung von Natriumhydroxyd wurde zuerst nach SÖRENSEN<sup>1</sup> gewonnen, indem die Schwerlöslichkeit von Natriumkarbonat in einer gesättigten Lösung von Natriumhydroxyd ausgenützt wurde. Es wurde gefunden, dass eine solche Lauge etwa ein halbes Äquivalent Karbonat pro 100 Äquivalente Lauge enthielt. Die Stammlösung von Kaliumhydroxyd und bei den letzten Versuchen mit Natriumhydroxyd auch die Stammlösung von Natriumhydroxyd wurden aus elektrolytisch hergestelltem Amalgam gewonnen. Die Amalgame wurden durch Elektrolyse von Karbonat-

<sup>1</sup> S. P. L. SÖRENSEN, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen 8 (1909), 36.

lösungen hergestellt, sorgfältig gewaschen und mit reinem Wasser zersetzt. Die in dieser Weise hergestellten Laugen enthielten weniger als 1 Äquivalent Karbonat pro 1000 Äquivalente Lauge.

### B. Die Messungsergebnisse.

1. In den Tabellen 33—40 sind die Messungsergebnisse gesammelt. In den zwei ersten Spalten ist die Zusammensetzung der alkalischen Lösung angegeben.  $E_{760}$  ist die gemessene elektromotorische Kraft, umgerechnet auf 760 mm. Wasserstoffdruck,  $K_{F1}$  die Korrektur für die zwei in der Kette vorhandenen Flüssigkeitspotentiale,  $E$  das für die Flüssigkeitspotentiale korrigierte Elektrodenpotential. In der 6. Spalte ist der negative Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität angegeben:

$$-\log A_H = (E - E_0) \frac{F \log e}{RT}. \quad (V, 4)$$

Für  $E_0$  wurden die durch Quadratwurzelextrapolation berechneten Werte angewandt (siehe IV, S. 73). In der 7. Spalte stehen die daraus berechneten Werte für die unvollständige Dissoziationskonstante des Wassers ( $-\log K = -\log c_{OH} - \log A_H$ ). In der 8. Spalte steht die totale Ionenkonzentration  $c$  und in der 9. Spalte die für die verschiedenen Ionenkonzentrationen berechneten Mittelwerte der unvollständigen Dissoziationskonstante ( $-\log K$ ). Bei ihrer Berechnung wurden überall nur die Messungsergebnisse, die mit Lösungen gewonnen wurden, die mehr Salz als freies Alkali enthielten, angewandt.

Tabelle 33.

Hg   HgCl, 0,1 mol. KCl   gesätt. KCl   NaOH + NaCl   H <sub>2</sub> Pt bei 0°.								
Mol pro Liter NaOH NaCl	E <sub>760</sub>	K <sub>Fl</sub>	E	-log A <sub>H</sub> (E <sub>0</sub> = 0,3351)	-log K	c	-log K Mittelwert	
0,01 1,49	1,0164	0,0044	1,0208	12,651	14,651	1,50	14,651	
0,01 0,99	1,0185	0,0035	1,0220	12,673	14,673	1,00	14,673	
0,01 0,29	1,0252	0,0017	1,0269	12,764	14,764	0,30	14,764	
0,10 0,00	1,0808	0,0031	1,0839	12,815	14,815			
0,03 0,07	1,0543	0,0013	1,0556	12,293	14,816	} 0,10	14,818	
0,01 0,09	1,0291	0,0008	1,0299	12,819	14,819			
0,030 0,000	1,0563	0,0012	1,0575	13,328	14,851	} 0,03	14,863	
0,015 0,015	1,0412	0,0008	1,0420	13,042	14,866			
0,009 0,021	1,0296	0,0004	1,0300	12,821	14,867			
0,003 0,027	1,0037	-0,0002	1,0035	12,332	14,855			
0,010 0,000	1,0326	0,0003	1,0329	12,875	14,875	} 0,01	14,882	
0,005 0,005	1,0172	0,0000	1,0172	12,585	14,886			
0,003 0,007	1,0021	-0,0001	1,0020	12,304	(14,827) <sup>1</sup>			
0,001 0,009	0,9790	-0,0001	0,9789	11,878	14,878			
0,0030 0,0000	1,0061	-0,0003	1,0058	12,375	14,898	} 0,003	14,896	
0,0009 0,0021	0,9776	-0,0004	0,9772	11,847	14,893			
0,0003 0,0027	0,9522	-0,0005	0,9517	11,376	14,899			
0,0010 0,0000	0,9811	-0,0006	0,9805	11,908	14,908			
0,0003 0,0007	0,9527	-0,0007	0,9520	11,382	14,905	0,001	14,905	
0,0001 0,0009	0,9235	-0,0007	0,9228	10,843	(14,843) <sup>1</sup>			
0,0003 0,0000	0,9512	-0,0008	0,9504	11,352	14,875			

<sup>1</sup> Diese abweichenden Werte sind bei der Mittelwertbildung von -log K nicht berücksichtigt worden.

Tabelle 34.

Hg   HgCl, 0,1 mol. KCl   3,5 mol. KCl   NaOH + NaCl   H <sub>2</sub> Pt bei 18°.								
Mol pro Liter NaOH NaCl	E <sub>760</sub>	K <sub>Fl</sub>	E	-log A <sub>H</sub> (E <sub>0</sub> = 0,3360)	-log K	c	-log K Mittelwert	
0,01 1,49	1,0223	0,0044	1,0267	11,971	13,971	1,50	13,971	
0,01 0,99	1,0243	0,0035	1,0278	11,990	13,993	1,00	13,993	
0,01 0,29	1,0302	0,0017	1,0319	12,061	14,061	0,30	14,061	

Tabelle 34 (Fortsetzung).

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | NaOH + NaCl | H<sub>2</sub>Pt bei 18°.

Mol pro Liter NaOH NaCl	E <sub>760</sub>	K <sub>Fl</sub>	E	-log A <sub>H</sub> (E <sub>0</sub> = 0,3360)	-log K	c	-log K Mittelwert
0,10	0,00	1,0900	0,0030	1,0930	13,120	14,120	
0,08	0,02	1,0849	0,0026	1,0875	13,024	14,021	
0,06	0,04	1,0783	0,0021	1,0804	12,901	14,123	
0,05	0,05	1,0738	0,0019	1,0757	12,820	14,121	
0,04	0,06	1,0682	0,0017	1,0699	12,719	14,117	} 0,10 14,113
0,03	0,07	1,0609	0,0014	1,0623	12,588	14,111	
0,02	0,08	1,0510	0,0011	1,0521	12,411	14,110	
0,01	0,09	1,0340	0,0009	1,0349	12,113	14,113	
0,03	0,00	1,0621	0,0011	1,0632	12,603	14,126	
0,015	0,015	1,0466	0,0008	1,0474	12,329	14,153	
0,009	0,021	1,0343	0,0004	1,0347	12,109	14,155	} 0,03 14,151
0,003	0,027	1,0069	-0,0002	1,0067	11,624	14,147	
0,01	0,00	1,0383	0,0003	1,0386	12,177	14,177	
0,008	0,002	1,0326	0,0002	1,0328	12,076	14,173	
0,007	0,003	1,0285	0,0001	1,0286	12,003	14,158	
0,006	0,004	1,0254	0,0001	1,0255	11,950	14,172	
0,005	0,005	1,0220	0,0000	1,0220	11,889	14,190	
0,004	0,006	1,0155	-0,0001	1,0154	11,775	14,173	} 0,01 14,157
0,003	0,007	1,0057	-0,0001	1,0056	11,605	14,128	
0,002	0,008	0,9970	-0,0002	0,9968	11,452	14,151	
0,001	0,009	0,9811	-0,0002	0,9809	11,177	14,177	
0,003	0,000	1,0098	-0,0003	1,0095	11,672	14,195	
0,0009	0,0021	0,9798	-0,0004	0,9794	11,151	14,197	} 0,003 14,200
0,0003	0,0027	0,9527	-0,0005	0,9522	11,679	14,202	
0,0010	0,0000	0,9834	-0,0006	0,9828	11,210	14,210	
0,0003	0,0007	0,9533	-0,0007	0,9526	10,686	14,209	} 0,001 14,194
0,0001	0,0009	0,9240	-0,0007	0,9233	10,179	14,179	
0,0003	0,0000	0,9525	-0,0010	0,9515	10,667	14,190	

Tabelle 35.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | NaOH + NaCl | H<sub>2</sub>Pt bei 25°.

Mol pro Liter NaOH NaCl	E <sub>760</sub>	K <sub>Fl</sub>	E	-log A <sub>H</sub> (E <sub>0</sub> = 0,3360)	-log K	c	-log K Mittelwert
0,01	1,49	1,0246	0,0045	1,0291	11,728	13,728	1,5 13,728
0,01	0,99	1,0267	0,0036	1,0303	11,748	13,748	1,0 13,748
0,01	0,29	1,0323	0,0017	1,0340	11,810	13,810	0,3 13,810

Tabelle 35 (Fortsetzung).

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | NaOH + NaCl | H<sub>2</sub>Pt bei 25°.

Mol pro Liter		E <sub>760</sub>	K <sub>Fl</sub>	E	-log A <sub>H</sub> (E <sub>0</sub> = 0,3360)	-log K	c	-log K Mittelwert
NaOH	NaCl							
0,10	0,00	1,0938	0,0031	1,0969	12,875	13,875		
0,05	0,05	1,0764	0,0019	1,0783	12,560	13,861		
0,03	0,07	1,0640	0,0014	1,0654	12,342	13,865	} 0,10	13,865
0,01	0,09	1,0363	0,0009	1,0372	11,865	13,865		
0,030	0,000	1,0666	0,0011	1,0677	12,381	13,904		
0,015	0,015	1,0490	0,0008	1,0498	12,078	13,902		
0,009	0,021	1,0371	0,0004	1,0375	11,870	13,916	} 0,03	13,910
0,003	0,027	1,0088	— 0,0002	1,0086	11,381	13,904		
0,010	0,000	1,0408	0,0003	1,0411	11,931	13,931		
0,007	0,003	1,0299	0,0001	1,0300	11,743	13,898		
0,005	0,005	1,0230	0,0000	1,0230	11,624	13,925	} 0,01	13,918
0,003	0,007	1,0081	— 0,0001	1,0080	11,371	13,894		
0,001	0,009	0,9825	— 0,0002	0,9823	10,936	13,936		
0,0030	0,0000	1,0120	— 0,0003	1,0117	11,433	13,956		
0,0009	0,0021	0,9813	— 0,0004	0,9809	10,912	13,958	} 0,003	13,962
0,0003	0,0027	0,9536	— 0,0005	0,9531	10,442	13,965		
0,0010	0,0000	0,9847	— 0,0006	0,9841	10,966	13,966		
0,0003	0,0007	0,9542	— 0,0007	0,9535	10,448	13,971	} 0,001	13,959
0,0001	0,0009	0,9245	— 0,0007	0,9238	9,946	13,946		
0,0003	0,0000	0,9535	— 0,0010	0,9525	10,431	13,954		

Tabelle 36.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | NaOH + NaCl | H<sub>2</sub>Pt bei 37°.

Mol pro Liter		E <sub>760</sub>	K <sub>Fl</sub>	E	-log A <sub>H</sub> (E <sub>0</sub> = 0,3354)	-log K	c	-log K Mittelwert
NaOH	NaCl							
0,01	1,49	1,0285	0,0047	1,0332	11,347	13,347	1,50	13,347
0,01	0,99	1,0305	0,0037	1,0342	11,363	13,363	1,00	13,363
0,01	0,29	1,0360	0,0018	1,0378	11,421	13,421	0,30	13,421
0,10	0,00	1,1000	0,0032	1,1032	12,485	13,485		
0,05	0,05	1,0824	0,0019	1,0843	12,197	13,478		
0,03	0,07	1,0692	0,0015	1,0707	11,956	13,479	} 0,10	13,481
0,01	0,09	1,0406	0,0010	1,0416	11,483	13,483		

Tabelle 36 (Fortsetzung).

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | NaOH + NaCl | H<sub>2</sub>Pt bei 37°.

Mol pro Liter		E <sub>760</sub>	E <sub>Fl</sub>	E	-log A <sub>H</sub> (E <sub>0</sub> =0,3354)	-log K	c	-log K Mittelwert
NaOH	NaCl							
0,03	0,00	1,0718	0,0012	1,0730	11,994	13,517		
0,015	0,015	1,0520	0,0009	1,0529	11,667	13,491		
0,009	0,021	1,0416	0,0004	1,0420	11,490	13,536	} 0,03	13,516
0,003	0,027	1,0120	-0,0002	1,0118	10,999	13,521		
0,01	0,00	1,0447	0,0003	1,0450	11,538	13,538		
0,007	0,003	1,0317	0,0001	1,0318	11,324	13,479		
0,005	0,005	1,0269	0,0000	1,0269	11,244	13,545		
0,003	0,007	1,0112	-0,0001	1,0111	11,987	13,510	} 0,01	13,536
0,001	0,009	0,9846	-0,0002	0,9844	10,553	13,553		
0,0030	0,0000	1,0148	-0,0003	0,0145	11,043	13,566		
0,0009	0,0021	0,9835	-0,0004	0,9831	10,532	13,578	} 0,003	13,585
0,0003	0,0027	0,9551	-0,0005	0,9546	10,069	13,592		
0,0010	0,0000	0,9867	-0,0006	0,9861	10,581	13,581		
0,0003	0,0007	0,9558	-0,0007	0,9551	10,077	13,600	} 0,001	13,588
0,0001	0,0009	0,9250	-0,0007	0,9243	9,576	13,576		
0,0003	0,0000	0,9548	-0,0011	0,9537	10,054	13,577		

Tabelle 37.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | KOH + KCl | H<sub>2</sub>Pt bei 0°.

Mol pro Liter		E <sub>760</sub>	K <sub>Fl</sub>	E	-log A <sub>H</sub> (E <sub>0</sub> =0,3351)	-log K	c	-log K Mittelwert
KOH	KCl							
0,01	1,49	1,0286	0,0006	1,0292	12,806	14,806	1,50	14,806
0,01	0,99	1,0279	0,0005	1,0284	12,791	14,791	1,00	14,791
0,010	0,290	1,0290	0,0003	1,0293	12,808	14,808	} 0,30	14,803
0,001	0,299	0,9744	0,0002	0,9746	11,799	14,799		
0,01	0,09	1,0305	0,0003	1,0308	12,836	14,836	} 0,10	14,838
0,001	0,099	0,9768	0,0000	0,9768	11,839	14,839		
0,010	0,020	1,0323	0,0002	1,0325	12,867	14,867	} 0,03	14,870
0,001	0,029	0,9787	-0,0001	0,9786	11,873	14,873		
0,010	0,000	1,0333	0,0001	1,0334	12,884	14,884		
0,001	0,009	0,9807	-0,0003	0,9804	11,906	14,906	0,01	14,906
0,001	0,002	0,9808	-0,0005	0,9803	11,904	14,904	0,003	14,904
0,001	0,000	0,9810	-0,0006	0,9804	11,906	14,906		

Tabelle 38.

 Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | KOH + KCl | H<sub>2</sub>Pt bei 18°.

Mol pro Liter KOH	Liter KCl	E <sub>760</sub>	K <sub>Fl</sub>	E	-log A <sub>H</sub> (E <sub>0</sub> =0,3360)	-log K	c	-log K Mittelwert
0,01	1,49	1,0338	0,0006	1,0344	12,104	14,104	1,5	14,104
0,01	0,99	1,0328	0,0005	1,0333	12,085	14,085	1,0	14,085
0,010	0,290	1,0336	0,0004	1,0340	12,097	14,097	} 0,3	14,091
0,001	0,299	0,9754	0,0002	0,9756	11,085	14,085		
0,100	0,000	1,0914	0,0025	1,0939	13,135	14,135	} 0,1	14,125
0,010	0,090	1,0352	0,0003	1,0355	12,123	14,123		
0,001	0,099	0,9780	0,0000	0,9780	11,127	14,127		
0,010	0,020	1,0374	0,0002	1,0376	12,157	14,159	} 0,03	14,161
0,001	0,029	0,9802	— 0,0001	0,9801	11,163	14,163		
0,010	0,000	1,0385	0,0001	1,0336	12,177	14,177		
0,001	0,009	0,9824	— 0,0003	0,9821	11,198	14,198	0,01	14,198
0,001	0,002	0,9827	— 0,0005	0,9822	11,199	14,199	0,003	14,199
0,001	0,000	0,9831	— 0,0006	0,9825	11,205	14,205		

Tabelle 39.

 Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | KOH + KCl | H<sub>2</sub>Pt bei 25°.

Mol pro Liter KOH	Liter KCl	E <sub>760</sub>	K <sub>Fl</sub>	E	-log A <sub>H</sub> (E <sub>0</sub> =0,3360)	-log K	c	-log K Mittelwert
0,01	1,49	1,0361	0,0006	1,0367	11,856	13,856	1,50	13,856
0,01	0,99	1,0350	0,0005	1,0355	11,835	13,835	1,00	13,835
0,010	0,290	1,0358	0,0004	1,0362	11,848	13,848	} 0,30	13,835
0,001	0,299	0,9754	0,0002	0,9756	10,822	13,822		
0,100	0,000	1,0955	0,0026	1,0981	12,895	13,895	} 0,10	13,878
0,010	0,090	1,0375	0,0003	1,0378	11,875	13,875		
0,001	0,099	0,9790	0,0000	0,9790	10,880	13,880		
0,010	0,020	1,0398	0,0002	1,0400	11,912	13,912	} 0,03	13,906
0,001	0,029	0,9803	— 0,0001	0,9802	10,900	13,900		
0,010	0,000	1,0433	0,0001	1,0434	11,970	13,970		
0,001	0,009	0,9836	— 0,0003	0,9833	10,953	13,953	0,01	13,953
0,001	0,002	0,9838	— 0,0005	0,9833	10,953	13,953	0,003	13,953
0,001	0,000	0,9839	— 0,0006	0,9833	10,953	13,953		

Tabelle 40.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | KOH + KCl | H<sub>2</sub>Pt bei 37°.

Mol pro Liter		E <sub>760</sub>	K <sub>F1</sub>	E	-log A <sub>H</sub> (E <sub>0</sub> =0,3354)	-log K	c	-log K Mittelwert
KOH	KCl							
0,01	1,49	1,0399	0,0006	1,0405	11,465	13,465	1,50	13,465
0,01	0,99	1,0391	0,0005	1,0396	11,451	13,451	1,00	13,451
0,010	0,290	1,0394	0,0004	1,0398	11,454	13,454	} 0,30	13,446
0,001	0,299	0,9771	0,0002	0,9773	10,438	13,438		
0,100	0,000	1,1008	0,0027	1,1035	12,490	13,490	} 0,10	13,481
0,010	0,090	1,0413	0,0003	1,0416	11,483	13,483		
0,001	0,099	0,9799	0,0000	0,9799	10,480	13,480		
0,010	0,020	1,0437	0,0002	1,0439	11,521	13,521	} 0,03	13,521
0,001	0,029	0,9825	— 0,0001	0,9824	10,521	13,521		
0,010	0,000	1,0448	0,0001	1,0449	11,537	13,537	} 0,01	13,560
0,001	0,009	0,9851	— 0,0003	0,9848	10,560	13,560		
0,001	0,002	0,9850	— 0,0005	0,9845	10,555	13,555		
0,001	0,000	0,9855	— 0,0006	0,9849	10,561	13,561		

Tabelle 41.

Die unvollständige Dissoziationskonstante des Wassers ( $-\log K = pK$ ) in Lösungen von NaOH, NaCl, KOH, KCl. Bei der Berechnung sind die durch Quadratwurzelextrapolation gewonnenen E<sub>0</sub>-Werte angewandt worden.

Ionen- konz. }	0,0003	0,001	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3	1,0	1,5
a) bei 0°:									
in NaOH	14,875	14,908	14,898	14,875	14,851	14,815			
in NaCl		14,905	14,896	14,882	14,863	14,818	14,764	14,673	14,651
in KOH		14,906		14,884					
in KCl			14,904	14,906	14,870	14,838	14,803	14,791	14,806
b) bei 18°:									
in NaOH	14,190	14,210	14,195	14,177	14,126	14,120			
in NaCl		14,194	14,200	14,157	14,151	14,113	14,061	13,993	13,971
in KOH		14,205		14,177		14,135			
in KCl			14,199	14,198	14,161	14,125	14,091	14,085	14,104
c) bei 25°:									
in NaOH	13,954	13,966	13,956	13,931	13,904	13,875			
in NaCl		13,959	13,962	13,918	13,910	13,865	13,810	13,748	13,728
in KOH		13,953		13,970		13,895			
in KCl			13,953	13,953	13,906	13,878	13,835	13,835	13,856

Tabelle 41 (Fortsetzung).

Ionen- konz. } d) bei 37°:	0,0003	0,001	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3	1,0	1,5
in NaOH	13,577	13,581	13,566	13,538	13,517	13,485			
in NaCl		13,588	13,585	13,536	13,516	13,481	13,421	13,363	13,347
in KOH		13,561		13,537		13,490			
in KCl			13,555	13,560	13,521	13,481	13,446	13,451	13,465

2. In Tabelle 41 sind die Werte für die unvollständige Dissoziationskonstante des Wassers in NaOH, in NaCl, in KOH und in KCl zusammengestellt. Die Werte, die für reine Lösungen von NaOH und KOH gelten, sind den Kolumnen 7 der Tabellen 33—40 entnommen.

### C. Vergleich mit älteren Messungen.

1. Unter den älteren Messungen von Wasserstoffelektroden in alkalischen Lösungen sind namentlich einige Messungen von SÖRENSEN<sup>1</sup> und von HARNED<sup>2</sup> mit den unsrigen vergleichbar.

SÖRENSEN hat eine Reihe Mischungen von Natriumhydroxyd und Natriumchlorid, die alle 0,1 molar in Bezug auf Natrium waren, bei 18° gemessen. In Tabelle 42 sind seine Messungen mit den unsrigen zusammengestellt. Abgesehen von einer Messung in 0,05 m NaOH + 0,05 m NaCl ist die Übereinstimmung gut (mittlere Abweichung 0,0003 Volt).

2. HARNEDS Messungen sind nicht direkt mit den unsrigen vergleichbar. Erstens benutzt HARNED gesättigte KCl-Lösung, wo wir 3,5 mol. KCl-Lösung einschalten, und zweitens untersucht er nicht dieselben Mischungen wie wir. Von

<sup>1</sup> S. P. L. SÖRENSEN, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen 8, 31 (1909).

<sup>2</sup> H. S. HARNED, Journ. Amer. Chem. Soc. 37 (1915), 2460; Journ. Phys. Chem. 30 (1926), 434.

Tabelle 42.

SÖRENSENS Messungen aus dem Jahre 1909.

Hg   HgCl, 0,1 mol. KCl   3,5 mol. KCl   NaOH + NaCl   H <sub>2</sub> Pt bei 18°.					
Mol pro Liter		E <sub>760</sub> <sup>1</sup>	E <sub>760</sub>	Differenz	
NaOH	NaCl	(Sörensen)	(Bj. u. U.)	Bj. u. U.—S.	
0,10	0,00	1,0894	1,0900	0,0006	
0,06	0,04	1,0781	1,0783	0,0002	
0,05	0,05	1,0713	1,0738	0,0025	
0,04	0,06	1,0685	1,0682	—0,0003	
0,02	0,08	1,0508	1,0510	0,0002	
0,01	0,09	1,0338	1,0340	0,0002	

<sup>1</sup> Die Zahlen sind Mittelwerte aus den vielen von SÖRENSEN angegebenen Messungsergebnissen. Da SÖRENSENS Zahlen für feuchten Wasserstoff von 760 mm. gelten, sind seine Zahlen auf trocknen Wasserstoff von 760 mm. durch Addition von 0,003 umgerechnet.

Tabelle 43.

Hg   HgCl, 0,1 mol. KCl   konz. KCl   NaOH + NaCl   H <sub>2</sub> Pt bei 25°.							
Mol pro 1000 g. H <sub>2</sub> O		Mol pro Liter		E <sub>760</sub>	E <sub>760</sub> für 0,01 Mol NaOH pro Liter		Differenz
NaOH	NaCl	NaOH	NaCl	Harned	Harned	Bj. u. U.	Harned
0,01	1,724	0,00970	1,672	1,0225	1,0233	1,0240	0,0007
0,01	1,288	0,00977	1,259	1,0240	1,0246	1,0254	0,0008
0,01	0,853	0,00985	0,840	1,0264	1,0268	1,0277	0,0009
0,01	0,572	0,00990	0,566	1,0280	1,0283	1,0297	0,0014
0,01	0,362	0,00993	0,360	1,0301	1,0303	1,0314	0,0011
0,01	0,302	0,00994	0,300	1,0303	1,0304	1,0321	0,0017
0,01	0,1462	0,00997	0,1458	1,0321	1,0322	1,0348	0,0026
0,01	0,0621	0,00999	0,0620	1,0343	1,0343	1,0373	0,0030
0,01	0	0,01000	0	1,0397	1,0397	1,0408	0,0011

Tabelle 44.

Hg   HgCl, 0,1 mol. KCl   konz. KCl   KOH + KCl   H <sub>2</sub> Pt bei 25°.							
Mol pro 1000 g. H <sub>2</sub> O		Mol pro Liter		E <sub>760</sub>	E <sub>760</sub> für 0,01 Mol KOH pro Liter		Differenz
KOH	KCl	KOH	KCl	Harned	Harned	Bj. u. U.	Harned
0,01	1,830	0,00951	1,740	1,0332	1,0345	1,0371	0,0026
0,01	1,051	0,00971	1,021	1,0322	1,0329	1,0350	0,0021
0,01	0,4889	0,00986	0,4822	1,0322	1,0326	1,0350	0,0024
0,01	0,1928	0,00994	0,1917	1,0336	1,0337	1,0364	0,0027
0,01	0,1026	0,00997	0,1023	1,0355	1,0356	1,0374	0,0018
0,01	0,0496	0,00998	0,0495	1,0367	1,0368	1,0384	0,0016
0,01	0	0,01000	0	1,0403	1,0403	1,0433	0,0030

HARNEDS Messungen mit 0,1 molarem NaOH und KOH werden wir nur die ohne Salzzusatz zur Vergleich heranziehen. Für die Kette

$\text{Hg} \mid \text{HgCl, gesätt. KCl-Lösung} \mid 0,1 \text{ mol. KOH} \mid \text{H}_2, \text{Pt bei } 25^\circ$   
findet HARNED 1926  $E_{760} = 1,0040$ .

Umgerechnet auf die 0,1 mol. KCl-Kalomelektrode erhält man hieraus für die Kette

$\text{Hg} \mid 0,1 \text{ mol. KCl} \mid \text{gesätt. KCl} \mid 0,1 \text{ mol. KOH} \mid \text{H}_2, \text{Pt bei } 25^\circ$   
 $1,0040 + 0,0912 = 1,0952$ . In guter Übereinstimmung damit finden wir für die Kette

$\text{Hg} \mid 0,1 \text{ mol. KCl} \mid 3,5 \text{ mol. KCl} \mid 0,1 \text{ mol. KOH} \mid \text{H}_2, \text{Pt bei } 25^\circ$   
 $1,0955$ . Entsprechend berechnet sich aus HARNEDS Messungen von 0,1 mol. NaOH  $1,0031 + 0,0912 = 1,0943$ , während wir  $1,0938$  finden.

In den Tabellen 43 und 44 sind HARNEDS Messungen in 0,01 molaren alkalischen Lösungen mit den unsrigen zusammengestellt. In der ersten und der zweiten Kolumne ist die Zusammensetzung der Lösungen in Mol pro 1000 g. Wasser nach HARNED angegeben. Diese Angaben haben wir in Kolumne 3 und 4 auf Mol pro Liter Lösung umgerechnet, indem die Molarvolumina von KCl und NaCl in den Lösungen gleich 28 und 18 angenommen wurden. Die  $E_{760}$ -Werte in Kolumne 5 wurden von HARNEDS gesättigter auf die von uns angewandte 0,1 molare KCl-Kalomelektrode durch Addition von 0,0912 umgerechnet. In der 6. Kolumne sind HARNEDS Werte von  $E_{760}$ , die für Lösungen mit etwas weniger als 0,01 Mol Hydroxyd pro Liter Lösung gelten, auf Lösungen mit genau 0,01 Mol Hydroxyd pro Liter nach NERNST'S Formel umgerechnet. Endlich stehen in der 7. Kolumne die entsprechenden

aus unseren Messungen durch graphische Interpolation berechneten Werte von  $E_{760}$ . Die in der 8. Kolumne berechneten Differenzen zwischen unseren und HARNEDS Resultaten sind zum Teil recht beträchtlich (bis 3 Millivolt). Sie können nicht dadurch erklärt werden, dass HARNED gesättigte (4,1 molare) KCl-Lösung einschaltet, während wir 3,5 molare KCl-Lösung als Zwischenlösung einschalten. Dieser Unterschied wird nämlich in den meisten Lösungen nur ganz geringfügige Unterschiede herbeiführen können.

### 3. Die Dissoziationskonstante des Wassers.

1. Nach Gleichung (V, 3) hat man den folgenden Zusammenhang zwischen der vollständigen Dissoziationskonstante,  $K_0$ , des Wassers und der unvollständigen Dissoziationskonstante  $K$ :

$$pK = pK_0 - pf_{OH} + pA_{H_2O}. \quad (V, 4 a)$$

Für  $pf_{OH}$  rechnen wir mit der folgenden Formel (vgl. Teil IV, S. 71):

$$pf_{OH} = A\sqrt{\mu} - B_1\mu. \quad (V, 5)$$

Hier bei ist  $A$  die DEBYE-HÜCKEL'sche Konstante, deren Zahlenwerte für verschiedene Temperaturen in Tabelle 32, S. 72 angegeben sind, und  $B$  ist eine aus unseren Messungen bestimmbare Konstante.  $pA_{H_2O}$  können wir in nicht zu konzentrierten Lösungen proportional der Gesamtkonzentration  $c$  von Alkali + Salz setzen, und diese Gesamtkonzentration ist in den untersuchten Lösungen gleich der Ionenstärke  $\mu$ . Wir können deshalb setzen:

$$pA_{H_2O} = B_2\mu \quad (V, 6)$$

und erhalten somit, indem wir für  $B_1 + B_2$   $B$  schreiben:

$$pK = pK_0 - A\sqrt{\mu} + B\mu \quad (V, 7)$$

Wir kennen A und die Werte von  $pK$  für verschiedene Werte von  $\mu$  und können deshalb  $pK_0$  und B graphisch bestimmen. Die Werte von  $pK + A\sqrt{\mu}$  werden als Ordinate gegen  $\mu$  als Abscisse eingezeichnet und eine gerade Linie

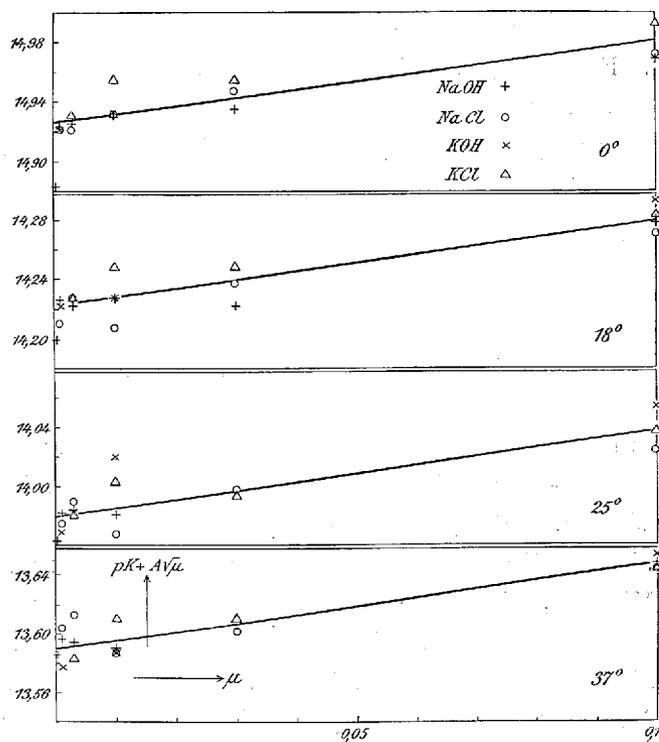


Fig. 11. Werte von  $pK + A\sqrt{\mu}$  in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke  $\mu$  ( $K$  = unvollständige Dissoziationskonstante des Wassers).

durch die eingezeichneten Punkte gezogen. Der Schnittpunkt dieser Linie mit der Ordinatenachse gibt uns den Wert von  $pK_0$  und ihr Richtungskoeffizient den Wert von B (vgl. Fig. 11). In dieser Weise wurden folgende Werte für die vollständige Dissoziationskonstante des Wassers erhalten:

t	0°	18°	25°	37°
pK <sub>0</sub>	14,926	14,222	13,980	13,590

Auf der Grundlage dieser Werte haben wir folgende Formel abgeleitet

$$pK_0 = 14,926 - 0,0420t + 0,00016t^2 \quad (\text{V, 7a})$$

2. Für die unvollständige Dissoziationskonstante, K, des Wassers wurden folgende Formeln erhalten, geltend von  $\mu = 0$  bis  $\mu = 0,1$  in Lösungen von NaOH, KOH, NaCl oder KCl:

$$\left. \begin{aligned} t = 0^\circ \quad pK &= 14,926 - 0,486 \sqrt{\mu} + 0,56 \mu \\ t = 18^\circ \quad pK &= 14,222 - 0,499 \sqrt{\mu} + 0,58 \mu \\ t = 25^\circ \quad pK &= 13,980 - 0,504 \sqrt{\mu} + 0,58 \mu \\ t = 37^\circ \quad pK &= 13,590 - 0,515 \sqrt{\mu} + 0,58 \mu \end{aligned} \right\} \quad (\text{V, 8})$$

Man kann bei der Anwendung dieser Formeln damit rechnen, pK-Werte mit zwei richtigen Decimalen zu erhalten (0,5 Millivolt entspricht 0,008 in pK).

3. Um die Konzentrationsdissoziationskonstante des Wassers, K<sub>c</sub> (= c<sub>H</sub>·c<sub>OH</sub>), zu erhalten, hat man die unvollständige Konstante K durch den Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions f<sub>H</sub> zu dividieren. Mit Hilfe der Formeln (IV, 20) für pf<sub>H</sub> und der obigen Gleichungen (V, 8) für pK erhält man folgende Formeln für die Konzentrationsdissoziationskonstante des Wassers, die von  $\mu = 0$  bis  $\mu = 0,03$  gelten:

$$\left. \begin{aligned} t = 0^\circ \quad pK_c &= 14,926 - 0,972 \sqrt{\mu} + 1,81 \mu \\ t = 18^\circ \quad pK_c &= 14,222 - 0,998 \sqrt{\mu} + 1,90 \mu \\ t = 25^\circ \quad pK_c &= 13,980 - 1,008 \sqrt{\mu} + 2,22 \mu \\ t = 37^\circ \quad pK_c &= 13,590 - 1,030 \sqrt{\mu} + 2,60 \mu \end{aligned} \right\} \quad (\text{V, 9})$$

#### 4. Interpolationsformeln für die unvollständige Dissoziationskonstante und für die Konzentrationsdissoziationskonstante des Wassers bis zu hohen Konzentrationen geltend.

1. Während die Formeln mit einem Quadratwurzelglied nach DEBYE und HÜCKEL selbst mit einem zugefügten linearen Glied nur für Lösungen mit bis zu etwa 0,1 molar anwendbar sind, so ist es möglich alle unsere Messungen bis zu den höchsten angewandten Konzentrationen (1,5 molar) mit befriedigender Genauigkeit mittels einer Interpolationsformel, die ein Kubikwurzelglied und ein lineares Glied enthält, auszudrücken.

Aus unseren Messungen haben wir folgende Kubikwurzelformeln für die unvollständige Dissoziationskonstante des Wassers (K) abgeleitet (c ist die Ionennormalität):

$$\begin{array}{l}
 t = 0^\circ \\
 t = 18^\circ \\
 t = 25^\circ \\
 t = 37^\circ
 \end{array}
 \left\{ \begin{array}{l}
 \text{NaCl: } pK = 14,937 - 0,263 \sqrt[3]{c} + 0,008 c \\
 \text{KCl: } pK = 14,937 - 0,230 \sqrt[3]{c} + 0,085 c \\
 \text{NaCl: } pK = 14,239 - 0,295 \sqrt[3]{c} + 0,047 c \\
 \text{KCl: } pK = 14,239 - 0,270 \sqrt[3]{c} + 0,116 c \\
 \text{NaCl: } pK = 13,999 - 0,290 \sqrt[3]{c} + 0,040 c \\
 \text{KCl: } pK = 13,999 - 0,275 \sqrt[3]{c} + 0,112 c \\
 \text{NaCl: } pK = 13,615 - 0,320 \sqrt[3]{c} + 0,067 c \\
 \text{KCl: } pK = 13,615 - 0,310 \sqrt[3]{c} + 0,140 c
 \end{array} \right. \quad (\text{V, } 10)$$

Diese Ausdrücke für pK sind infolge ihrer Ableitung in NaCl- und KCl-Lösungen in dem Konzentrationsintervall von etwa 0,001 bis 1,5 molar anwendbar.

Aus Tabelle 45 kann man die Genauigkeit beurteilen, mit welcher diese Formeln die gemessenen Werte reproduzieren (Mittelfehler 0,009, 0,5 Millivolt entsprechend). Da Messungen in 0,001 mol. KCl-Lösung nicht ausgeführt worden sind, so haben wir an ihrer Stelle in der Tabelle 45

Tabelle 45.

Werte von  $pK$  ( $K =$  die unvollständige Dissoziationskonstante des Wassers). Die berechneten Werte sind nach den Formeln (V, 10) berechnet.

Ionenkonz.	0,001	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3	1,0	1,5	
a) Bei 0°:									
In NaCl	gef.	14,905	14,896	14,882	14,863	14,818	14,764	14,673	14,652
	ber.	14,911	14,899	14,880	14,855	14,816	14,763	14,682	14,648
In KCl	gef.	(14,906)	14,904	14,906	14,870	14,838	14,803	14,791	14,806
	ber.	14,914	14,904	14,888	14,868	14,839	14,808	14,792	14,801
b) Bei 18°:									
In NaCl	gef.	14,194	14,200	14,157	14,151	14,113	14,061	13,993	13,971
	ber.	14,209	14,197	14,176	14,149	14,107	14,056	13,991	13,972
In KCl	gef.	(14,205)	14,199	14,198	14,161	14,125	14,091	14,085	14,104
	ber.	14,212	14,200	14,182	14,158	14,126	14,093	14,085	14,104
c) Bei 25°:									
In NaCl	gef.	13,959	13,962	13,918	13,910	13,865	13,810	13,748	13,728
	ber.	13,970	13,957	13,937	13,910	13,868	13,817	13,749	13,727
In KCl	gef.	(13,953)	13,953	13,953	13,906	13,878	13,835	13,835	13,856
	ber.	13,972	13,959	13,941	13,917	13,883	13,849	13,836	13,853
d) Bei 37°:									
In NaCl	gef.	13,588	13,585	13,536	13,516	13,481	13,425	13,363	13,347
	ber.	13,583	13,569	13,547	13,518	13,473	13,423	13,362	13,349
In KCl	gef.	(13,561)	13,555	13,560	13,521	13,481	13,446	13,451	13,465
	ber.	13,584	13,571	13,550	13,523	13,485	13,449	13,445	13,471

die Messungsergebnisse in 0,001 mol. KOH-Lösung eingefügt (eingeklammert). Bei so kleiner Konzentration ist ein merkbarer Unterschied zwischen Chlorid und Hydroxyd nicht zu erwarten.

2. Um Ausdrücke für die  $p$ -Werte der Konzentrationsdissoziationskonstante zu erhalten, hat man von den  $p$ -Werten der unvollständigen Konstante (Formeln (V, 10)) die Ausdrücke (IV, 23) für  $p_{H^+}$  (Seite 79) zu subtrahieren und erhält dadurch:

$$\begin{array}{l}
 t = 0^\circ \\
 t = 18^\circ \\
 t = 25^\circ \\
 t = 37^\circ
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 \text{NaCl: } pK_c = 14,944 - 0,455 \sqrt[3]{c} + 0,215 c \\
 \text{KCl: } pK_c = 14,944 - 0,455 \sqrt[3]{c} + 0,272 c \\
 \text{NaCl: } pK_c = 14,242 - 0,461 \sqrt[3]{c} + 0,232 c \\
 \text{KCl: } pK_c = 14,242 - 0,466 \sqrt[3]{c} + 0,282 c \\
 \text{NaCl: } pK_c = 14,002 - 0,451 \sqrt[3]{c} + 0,218 c \\
 \text{KCl: } pK_c = 14,002 - 0,453 \sqrt[3]{c} + 0,266 c \\
 \text{NaCl: } pK_c = 13,620 - 0,463 \sqrt[3]{c} + 0,225 c \\
 \text{KCl: } pK_c = 13,620 - 0,466 \sqrt[3]{c} + 0,280 c
 \end{array}
 \right. \quad (\text{V, 11})$$

Diese Ausdrücke sind nach ihrer Ableitung für NaCl- und KCl-Lösungen in dem ganzen Konzentrationsintervall von 0,001 bis 1,5 molar gültig.

## 5. Der Aktivitätskoeffizient des Hydroxylions.

1. Aus der Änderung der unvollständigen Dissoziationskonstante des Wassers mit der Konzentration kann man den Aktivitätskoeffizienten des Hydroxylions berechnen. Wir haben nämlich folgenden Zusammenhang:

$$p_{\text{fOH}} - p_{\text{A}_{\text{H}_2\text{O}}} = pK_0 - pK. \quad (\text{V, 12})$$

Wir werden für  $p_{\text{A}_{\text{H}_2\text{O}}}$ , das nur ein kleines Korrektionsglied ist, mit der Näherungsformel für ideale verdünnte Lösungen rechnen:

$$p_{\text{A}_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2\mu}{55,5} \log e = 0,016 \mu \quad (\text{V, 13})$$

(die Ionenmolarität kann hier gleich der doppelten Ionenstärke ( $2\mu$ ) gesetzt werden).

Rechnen wir weiter für  $pK$  mit den Quadratwurzelformeln (V, 9), so erhalten wir folgende Ausdrücke für den Aktivitätskoeffizienten des Hydroxylions:

$$\begin{array}{l}
 t = 0^\circ \\
 t = 18^\circ \\
 t = 25^\circ \\
 t = 37^\circ
 \end{array}
 \left.
 \begin{array}{l}
 p_{\text{fOH}} = 0,486 \sqrt{\mu} - 0,54 \mu \\
 p_{\text{fOH}} = 0,499 \sqrt{\mu} - 0,56 \mu \\
 p_{\text{fOH}} = 0,504 \sqrt{\mu} - 0,56 \mu \\
 p_{\text{fOH}} = 0,515 \sqrt{\mu} - 0,56 \mu
 \end{array}
 \right\} \quad (\text{V, 14})$$

(Aufgestellt für Lösungen von NaOH, KOH, NaCl, KCl mit  $0 < \mu < 0,1$ ). Rechnen wir für pK mit den Kubikwurzelformeln (V, 10), so erhalten wir die in Tabelle 45 a zusammengestellten Ausdrücke.

Tabelle 45 a.

Ausdrücke für  $\text{p}f_{\text{OH}}$  gültig in dem Konzentrationsintervall  $0,001 < c < 1,5$ .

t	in NaCl	in KCl
0°	$0,263 \sqrt[3]{c} + 0,008 c - 0,011$	$0,230 \sqrt[3]{c} - 0,069 c - 0,011$
18°	$0,295 \sqrt[3]{c} - 0,031 c - 0,017$	$0,270 \sqrt[3]{c} - 0,100 c - 0,017$
25°	$0,290 \sqrt[3]{c} - 0,024 c - 0,019$	$0,275 \sqrt[3]{c} - 0,096 c - 0,019$
37°	$0,320 \sqrt[3]{c} - 0,051 c - 0,025$	$0,310 \sqrt[3]{c} - 0,124 c - 0,025$

2. Wir haben in den folgenden Abschnitten mehrmals  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen in Lösungen aus gemessenen Wasserstoffelektrodenpotentialen (E) zu berechnen. Da

$$K = c_{\text{OH}} \cdot A_{\text{H}}, \quad (\text{V}, 15)$$

so können wir diese Berechnung nach folgender Formel ausführen:

$$\text{p}c_{\text{OH}} = \text{p}K - \frac{F \log e}{RT} (E - E_0). \quad (\text{V}, 16)$$

Für pK benutzen wir in diesen Rechnungen die Kubikwurzelausdrücke (V, 10) und zwar für alle Natriumsalze die für NaCl gültigen Ausdrücke. Auch wenn die Lösung mehrwertige Ionen enthalten, rechnen wir mit der Ionen-normalität (c).

## 5. Die Neutralisationswärme.

1. Aus der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstante des Wassers kann man die Neutralisationswärme von vollständig dissoziierten Säuren und Basen nach folgender Formel berechnen:

$$Q_c = -\frac{RT^2}{\log e} \frac{dpK_c}{dT} = -4,57 T^2 \frac{dpK_c}{dT}. \quad (\text{V}, 17)$$

Hier ist  $K_c$  die Konzentrationsdissoziationskonstante in einer bestimmten Salzlösung ( $c$ ) und  $Q_c$  die Neutralisationswärme in derselben Salzlösung (Säure und Base gelöst in grossen Mengen der Salzlösung).

Aus der Änderung von  $pK_c^1$  zwischen  $0^\circ$  und  $18^\circ$  und zwischen  $18^\circ$  und  $37^\circ$  nach den Formeln (V, 9) erhält man folgende Ausdrücke für  $Q_c$  (in Kilogrammkalorien):

$$\left. \begin{aligned} t = (0 + 18)/2 = 9^\circ : Q_c &= 14,22 + 0,53\sqrt{\mu} - 1,82 \mu \\ t = (18 + 37)/2 = 27,5^\circ : Q_c &= 13,73 + 0,70\sqrt{\mu} - 15,21 \mu \end{aligned} \right\} (\text{V}, 18)$$

Die Gleichungen dürfen wie die Gleichungen (V, 9), aus denen sie abgeleitet sind, nur für verdünnte Lösungen (bis  $\mu = 0,03$ ) angewandt werden. Für höhere Konzentrationen (bis  $c = 1,5$ ) erhält man aus den Formeln (V, 11):

$$\left. \begin{aligned} t = 9^\circ : & \left\{ \begin{array}{l} \text{NaCl: } Q_c = 14,18 + 0,12\sqrt[3]{c} - 0,34 c \\ \text{KCl: } Q_c = 14,18 + 0,22\sqrt[3]{c} - 0,20 c \end{array} \right\} \\ t = 27,5^\circ : & \left\{ \begin{array}{l} \text{NaCl: } Q_c = 13,52 + 0,04\sqrt[3]{c} + 0,15 c \\ \text{KCl: } Q_c = 13,52 \quad \quad \quad + 0,04 c \end{array} \right\} \end{aligned} \right\} (\text{V}, 19)$$

Wir können diese berechneten Neutralisationswärmen durch einige kalorimetrische Messungen kontrollieren, indem wir  $Q_c$  mit der Neutralisationswärme von  $c$  normalen Lösungen von Säure und Base vergleichen. Dies ist natürlich nur annäherungsweise erlaubt; die Annäherung ist aber wahrscheinlich gut, da die Erhöhung der Konzentration des gebildeten Salzes von  $c/2$  auf  $c$  normale Lösung nur mit einer kleinen Wärmetönung verbunden ist (beispielsweise von 0,1385 n auf 0,277 n 0,018 kcal für KCl und 0,020 kcal für NaCl nach RICHARDS und ROWE<sup>1</sup>).

<sup>1</sup> Vgl. N. BJERRUM, Zeitschr. physik. Chem. **119** (1926), 159.

A. WÖRMANN<sup>1</sup> hat die Neutralisationswärme von HCl mit NaOH und mit KOH bei 0°, 6°, 18° und 32° gemessen und dabei Säure- und Basenlösungen mit Normalitäten von  $\frac{1}{20}$  bis 1 angewandt. Seine Resultate sind in Tabelle 46 zusammengestellt.

Tabelle 46.

Neutralisationswärmen nach WÖRMANN in Kilogrammkalorien.					
Normalität der Säure und Base	}				
	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{2}$	1
NaOH + HCl					
0°	14,604	14,580			14,984
6°		14,331	14,359	14,352	
18°	13,631	13,693		13,714	
32°	12,980	12,922		12,974	
KOH + HCl					
0°	14,709	14,707		14,805	
6°		14,448	14,463	14,473	
18°	13,887	13,957		13,937	
32°	13,160	13,171		13,155	

WÖRMANN'S Messungen zeigen, dass sich die Neutralisationswärme mit der Konzentration nur wenig ändert. Dieses Resultat steht in guter Übereinstimmung mit unseren Berechnungen. Die Koeffizienten in den Ausdrücken (V, 19) sind ja auch nur klein. Weder WÖRMANN'S Messungen noch unsere Berechnungen sind so genau, dass man etwas Sicheres über die Änderung mit der Konzentration in verdünnter Lösung aussagen kann.

Aus WÖRMANN'S Messungen haben wir Mittelwerte für das Konzentrationsintervall  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{2}$  normal gebildet und daraus Werte für 9° und 27,5° interpoliert. Diese Werte sind in Tabelle 47 mit den aus unseren Formeln

<sup>1</sup> A. WÖRMANN, Ann. d. Physik. (4) 18 (1905), 775. In WÖRMANN'S Tabelle 43, Seite 791 sind die Konzentrationen bei den Temperaturen 6°, 18° und 32° fehlerhaft halbiert angegeben. Dieser Fehler ist in LANDOLT-BÖRNSTEIN'S Tabellenwerk 5. Aufl. 1923 übergegangen.

(V, 19) für  $\frac{1}{4}$  normale Lösungen berechneten Neutralisationswärmen zusammengestellt. Die Übereinstimmung ist so gut, wie man nach der Genauigkeit der Messungen erwarten durfte.

Tabelle 47.

 Die Neutralisationswärme in etwa  $\frac{1}{4}$  normalen Lösungen.

		Nach Wörmann Mittelwerte für $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{2}$ n Lösungen	Nach Bj. u. U. Werte in $\frac{1}{4}$ n Lösung
9°	NaOH + HCl	14,20 kcal	14,17 kcal
	KOH + HCl	14,33 —	14,27 —
27,5°	NaOH + HCl	13,19 —	13,58 —
	KOH + HCl	13,41 —	13,53 —

## 7. Übersicht über die älteren Bestimmungen der Dissoziationskonstante des Wassers.

### A. Berechnung aus Messungen von Säure-Alkali-Ketten.

1. Die Dissoziationskonstante des Wassers wurde zum ersten Mal von W. OSTWALD 1893 aus der elektromotorischen Kraft der Säure-Alkali-Kette berechnet. Diese Methode ist später von vielen anderen Forschern angewandt worden.<sup>1</sup>

In Tabelle 48 haben wir eine Auswahl der Resultate dieser Untersuchungen zusammengestellt.

<sup>1</sup> W. OSTWALD, Zeitschr. physik. Chem. **11** (1893), 521. S. ARRHENIUS, *ibid.* **11** (1893), 826. W. NERNST, *ibid.* **14** (1894), 155. R. LÖWENHERZ, *ibid.* **20** (1896), 283. R. LORENZ und A. BÖHL, *ibid.* **66** (1909), 733. S. P. L. SÖRENSEN, *Compt. rend. Lab. Carlsberg* **8** (1909), 32, *Biochem. Zeitschr.* **21** (1909), 131. G. POMA und B. TANZI, *Zeitschr. physik. Chem.* **79** (1912), 55. L. MICHAËLIS und P. RONA, *Biochem. Zeitschr.* **49** (1913), 238. L. MICHAËLIS, Die Wasserstoffionenkonzentration, SPRINGER, Berlin 1914, S. 8. I. M. MC. BAIN und H. E. MARTIN, *Journ. Chem. Soc.* **105** (1914), 961. G. N. LEWIS und M. RANDALL, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **36** (1914), 1978. W. PALMAER und K. MELANDER, *Zeitschr. Elektroch.* **21** (1915), 418. FR. C. FRARY und A. H. NIETZ, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **37** (1915), 2263. G. N. LEWIS, T. B. BRIGHTON und R. L. SEBASTIAN, *ibid.* **39** (1917), 2260. J. N. BRÖNSTED, *ibid.* **42** (1920), 784. G. N. LEWIS und M. RANDALL, *Thermodynamics*, New York 1923, S. 486.

Tabelle 48.

Werte von  $pK_0$  ( $K_0$  = die vollständige Dissoziationskonstante des Wassers).

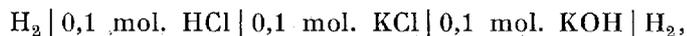
Berechnet aus Messungen von Säure-Alkali-Ketten.

Statt Ionenaktivitäten sind Ionenkonz.  
aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet  
angewandt.

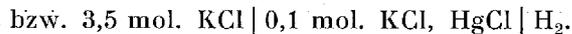
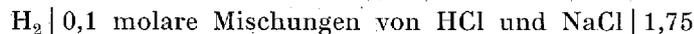
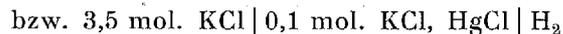
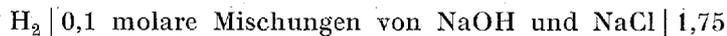
Ionenaktivitäten  
thermodynamisch  
berechnet.

Temp.	angewandt.				berechnet.	
	Lorenz u. Böhi	S. P. L. Sørensen	Poma u. Tanzi	Michaëlis	Lewis u. Randall	Bjerrum u. Unmack
0°	14,87				14,945	14,926
18°	14,15	14,14		14,13	14,239	14,222
25°	13,92		13,91	13,89	13,998	13,980
30°	13,76			13,72		
37°				13,50		13,590
40°	13,41			13,42		
50°	13,06					

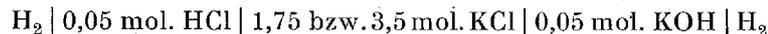
R. LORENZ und A. BÖHI (1909) massen die Kette



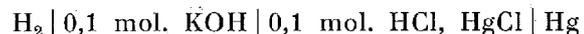
berechneten die Flüssigkeitspotentiale nach PLANCK'S Formel und benutzten statt Ionenaktivitäten die  $H^+$ -Konzentration in der Säure und die  $OH^-$ -Konzentration in der Base, aus Leitfähigkeitsmessungen nach ARRHENIUS berechnet. S. P. L. SÖRENSEN (1909) mass die folgenden Ketten:



Er bestimmte die Flüssigkeitspotentiale nach BJERRUM und verfuhr sonst wie LORENZ und BÖHI. POMA und TANZI (1912) massen die folgenden Ketten:



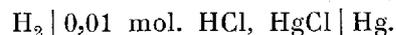
Sie berechneten ihre Resultate wie SÖRENSEN. MICHAELIS (1914) macht keine näheren Angaben über die von ihm gemessenen Ketten. Sie scheinen den von SÖRENSEN gemessenen Ketten ähnlich gewesen zu sein. Die Berechnung wurde nach SÖRENSEN durchgeführt. G. N. LEWIS und M. RANDALL (1925) gingen aus von LEWIS's Messungen der Kette



und LEWIS, BRIGHTON und SEBASTIAN's Messung der Kette



kombiniert mit ELLIS und LINHART's Messungen der Kette



Sie benutzten thermodynamisch berechnete Aktivitätskoeffizienten für die Ionen, berechnet in der Annahme, dass der Aktivitätskoeffizient eines Ions durch die Ionenstärke vollständig bestimmt ist. Nachdem sie in dieser Weise den Wert der Dissoziationskonstante bei 25° bestimmt hatten, berechneten sie ihre Werte bei 0° und 18° thermodynamisch mit Hilfe von WÖRMANN's Neutralisationswärme. Aus ihren Angaben folgt für die Dissoziationskonstante:

$$\text{pK}_0 = \frac{6384,7}{t + 273,1} + 26,676 \log(t + 273,1) - 73,424. \quad (\text{V, } 20)$$

Tabelle 48 zeigt, dass unsere Werte für  $\text{pK}_0$  recht beträchtlich (etwa 0,06) von den älteren mittels Leitfähigkeitsdissoziationsgraden berechneten Werten abweichen. Dagegen stimmen sie bedeutend besser (auf etwa 0,018) mit den von LEWIS und RANDALL berechneten Werten überein. Wir sehen in der guten thermodynamischen Übereinstimmung unserer unabhängig von einander bei 4 verschiedenen Temperaturen bestimmten  $\text{pK}_0$ -Werte ein Argument für die Genauigkeit

unserer Zahlen. Mehr als zwei richtige Dezimalen darf man aber in unseren Zahlen kaum erwarten. Höher schätzen auch LEWIS und RANDALL ihre Zahl nicht ein. Die vorhandene Übereinstimmung ist in sofern als genügend zu betrachten.

2. POMA und TANZI haben ausser den Messungen, die in Tabelle 48 ausgewertet sind, auch einige Messungen mit Salzzusätzen zu ihren Säure- und Basenlösungen gemacht. Aus diesen Messungen haben wir die Konzentrationsdissoziationskonstante ( $K_c$ ) des Wassers berechnet und mit den nach unseren Formeln (V, 11) berechneten Werten verglichen.

Tabelle 49.

Werte von  $pK_c$  ( $K_c$  = die Konzentrationsdissoziationskonstante des Wassers). Berechnet aus Messungen von Säure-Alkali-Ketten. 25°.

x	0,05 n HCl + x n KCl		0,05 n HCl + x n NaCl		0,05 n HBr + x n KBr		x	0,1 n HCl + x n NaOH	
	0,05 n KOH + x n KCl		0,05 n NaOH + x n NaCl		0,05 n KOH + x n KBr			0,1 n NaOH + x n NaOH	
	P. u. T.	Bj. u. U.	P. u. T.	Bj. u. U.	P. u. T.	Bj. u. U.		P. u. T.	Bj. u. U.
0	13,835	13,848	13,851	13,847	13,864		0	13,746	13,81
1,71	13,907	13,924	13,888	13,843			1	13,787	13,77
2,55	14,098	14,071	13,998	13,955	14,155		2	13,954	13,88
							3	14,083	14,02
							4	14,281	14,17

Bei der Anwendung der Formeln (V, 11) ist vorausgesetzt, dass die vorhandene Säure-, bzw. Basenmenge nur klein im Verhältnis zur vorhandenen Salzmenge ist. Diese Annahme ist bei den Ketten ohne Salzzusatz ( $x = 0$ ) gar nicht erfüllt. Auch die für grosse Salzzusätze ( $x = 2, 2,55, 3$  und  $4$ ) aus den Formeln (V, 11) berechneten  $pK_c$ -Werte sind etwas unsicher, da sie auf einer bedeutenden Extrapolation beruhen. Selbst wenn man diese Umstände in Betracht zieht, ist die Übereinstimmung zwischen POMA und TANZI's und unseren Messungen doch nicht ganz befriedigend.

3. HARNED hat zusammen mit seinen Schülern viele Ketten mit Wasserstoffelektroden in sauren und basischen Salzlösungen gemessen<sup>1</sup>.

Sein Verfahren erlaubt ihm nicht die Dissoziationskonstante des Wassers selbst zu berechnen; dagegen berechnet er aus seinen Messungen eine Grösse

$$K_{\gamma(s)} = \frac{\gamma_H \gamma_{OH}}{a_{H_2O}} \quad (V, 21)$$

( $\gamma$  = Aktivitätskoeffizient,  $a$  = Aktivität), die nichts anderes ist als die Änderung der Konzentrationsdissoziationskonstanten mit der Zusammensetzung der Lösung

$$K_{\gamma(s)} = K_o / K_c \quad (V, 22)$$

In Tabelle 50 haben wir HARNEDS Resultate für Lösungen von KCl und NaCl mit den unsrigen zusammengestellt. Der Vergleich ist ein wenig beschwerlich, weil HARNED mit Gewichts-, wir dagegen mit Volumenkonzentrationen rechnen. Wir bezeichnen mit  $m$  die Konzentration in Mol pro 1000 g. Wasser und mit  $c$  die Konzentration in Mol pro Liter Lösung bei 18°.  $K_m$  ist die Konzentrationskonstante, berechnet mit  $m$ -Konzentrationen, und  $K_c$  dieselbe Konstante, berechnet mit  $c$ -Konzentrationen. Auch die vollständige Dissoziationskonstante nimmt, wenn man mit  $m$ -Konzentrationen rechnet, einen etwas anderen Wert ( $K_{m,0}$ ) an, als wenn man mit  $c$ -Konzentrationen rechnet ( $K_0$ ). Da 1000 g. Wasser bei 18° 1002 cm<sup>3</sup> einnehmen, hat man folgende Beziehung zwischen den beiden Konstanten:

<sup>1</sup> H. S. HARNED, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47** (1925), 930 (KCl und NaCl); H. S. HARNED und F. E. SWINDELLS, *ibid.* **48** (1926), 126 (LiCl); G. ÅKERLÖF *ibid.* **48** (1926), 1160 (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); H. S. HARNED und G. M. JAMES, *Journ. Physical Chem.* **30** (1926), 1060 (KBr und NaBr).

$$\frac{K_{m,0}}{K_0} = 1,002^2. \quad (\text{V}, 23)$$

In der ersten Kolumne der Tabelle 50 ist die  $m$ -Konzentration angegeben. Dann folgt der Wert von  $pK_{m,0} - pK_m$  berechnet aus HARNEDS  $K_{\gamma(s)}$ -Werten für KCl- bzw. NaCl-Lösungen, die 0,01 Mol Säure oder Base pro 1000 g. Wasser und ausserdem so viel Salz enthielten, dass die totale Ionenkonzentration  $m$  war. In der dritten Kolumne steht der entsprechende Wert für Lösungen mit 0,1 Mol Säure oder Base pro 1000 g. Wasser. Mehrere dieser Werte wurden von uns durch graphische Interpolation aus HARNEDS Angaben bei nahe liegenden Konzentrationen erhalten. In der 4. Kolumne ist die  $c$ -Konzentration der Ionen in der Lösung angeführt. Sie wurde aus der  $m$ -Konzentration unter der Annahme, dass 1000 g. Wasser =  $1002 \text{ cm}^3$  und dass die scheinbaren Molvolumina in den Lösungen für KCl 29 und für NaCl  $18 \text{ cm}^3$  betragen, berechnet. Die anwesenden kleinen Mengen Säure oder Base wurden als KCl bzw. NaCl gerechnet. In der 5. Kolumne stehen die Werte von  $pK_0 - pK_c$  nach den Formeln (V, 11) berechnet, und daraus sind die Werte von  $pK_{m,0} - pK_m$  (6. Kolumne) durch Addition von  $2 \log(m/c) - 0,002$  berechnet. In der 7. Kolumne stehen endlich die Differenzen zwischen den  $pK_{m,0} - pK_m$ -Werten nach HARNED und nach uns. Aus der Grösse dieser Differenzen geht hervor, dass die Übereinstimmung nicht gut ist. Die Messungen geben jedoch unmittelbar nur Differenzen zwischen  $pK_{m,0} - pK_m$ -Werten. Es ist deshalb mit HARNEDS Messungen vollständig verträglich alle  $pK_{m,0} - pK_m$ -Werte um dieselbe Zahl zu verkleinern. Ziehen wir 0,055 ab, so wird Übereinstimmung für alle KCl-Lösungen erreicht ( $m = 0,01$  ausgenommen), und auch die Zahlen für NaCl-Lösungen (die Messung für  $m = 0,01$  ausgenommen) vertragen sich weit besser mit den unsrigen.

Tabelle 50.

Die Änderung der Konzentrationsdissoziationskonstante des Wassers mit der Konzentration bei 25° nach Harned und nach Bjerrum und Unmack.

m (Mol pro 1000 g H <sub>2</sub> O)	pK <sub>m,0</sub> —pK <sub>m</sub> nach Harned		c (Mol pro 1000 ccm. Lösung)	pK <sub>0</sub> —pK <sub>c</sub> nach Bj. u. U.	pK <sub>m,0</sub> — pK <sub>m</sub> nach Bj. u. U.	Differenz Harned— Bj. u. U.
	0,01 m. Säure und Base	0,1 m. Säure und Base				
a) KCl:						
0,01	0,080	—	0,00998	0,073	0,073	0,007
0,02	0,137	—	0,01996	0,096	0,096	0,041
0,03	0,166	—	0,0299	0,111	0,112	0,054
0,05	0,199	—	0,0498	0,132	0,133	0,066
0,1	0,232	0,232	0,0995	0,162	0,165	0,067
0,2	0,256	0,257	0,1984	0,190	0,196	0,060
0,3	0,271	0,269	0,296	0,202	0,212	0,058
0,5	0,274	0,277	0,492	0,205	0,219	0,056
0,75	0,259	0,262	0,733	0,191	0,209	0,051
1	0,232	0,237	0,970	0,165	0,191	0,043
2	0,111	0,105	1,886	0,017	0,066	0,042
3	—0,045	—0,055	2,754	—0,177	—0,105	0,055
b) NaCl:						
0,01	0,082	—	0,00998	0,070	0,073	0,009
0,02	0,143	—	0,01996	0,096	0,096	0,047
0,03	0,173	—	0,0299	0,111	0,112	0,061
0,05	0,205	—	0,0499	0,133	0,134	0,071
0,1	0,244	0,244	0,0996	0,165	0,167	0,077
0,2	0,266	0,273	0,199	0,198	0,201	0,068
0,3	0,278	0,281	0,2975	0,215	0,220	0,059
0,5	0,284	0,287	0,495	0,227	0,235	0,050
0,75	0,280	0,278	0,738	0,244	0,256	0,023
1	0,260	0,260	0,981	0,211	0,227	0,033
2	0,158	0,154	1,928	0,109	0,139	0,017
3	0,047	0,044	2,84	—0,026	0,020	0,025

Die Differenzen zwischen HARNEDS und unseren Zahlen können somit auf einen noch nicht erklärten Unterschied unserer H<sub>2</sub>-Elektroden in salzfreier 0,01 molarer Säure und Base zurückgeführt werden.

**B. Berechnung aus der Leitfähigkeit des reinen Wassers.**

1. Das Verfahren zur Bestimmung der Dissoziation des Wassers, dass am nächsten liegt, ist wohl die Berechnung aus der Leitfähigkeit des reinen Wassers<sup>1</sup>. Die Anwendung dieser Methode scheiterte zuerst an der Unmöglichkeit der Herstellung von genügend reinem Wasser. Das Verfahren hat bis jetzt nur in den Händen von R. KOHLRAUSCH und A. HEYDWEILLER<sup>2</sup> brauchbare Resultate ergeben. Es gelang zwar diesen Forschern nicht, vollständig reines Wasser herzustellen. Ihr reinstes Wasser enthielt noch Verunreinigungen, deren Leitfähigkeit bei 18° etwa 15 % von der Eigenleitfähigkeit des reinen Wassers betrug. Indem sie aber die Leitfähigkeit dieses Wassers in dem Temperaturintervall von -2 bis 50° bestimmten, gelang es ihnen die Dissoziationskonstante des Wassers in folgender Weise zu berechnen. Sie machten die Annahme, dass der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit der Verunreinigungen die für Neutralsalze gewöhnlich geltende Grösse besitzt, und berechneten einen Temperaturkoeffizienten für die Eigenleitfähigkeit des reinen Wassers aus der bekannten Neutralisationswärme von starken Säuren und Basen. Aus der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ihres Wassers konnten sie dann die Bruchteile der Leitfähigkeit, die auf das Wasser selbst sowie die, die auf die Verunreinigungen fallen, berechnen. Bei einer Neuberechnung der Messungen mit Hilfe von WÖRMANN'S Neutralisationswärmemessungen kam HEYDWEILLER 1909 zu folgender Formel für die Dissoziationskonstante:

<sup>1</sup> Vgl. S. ARRHENIUS, Zeitschr. physik. Chem. **5** (1890), 1, **11** (1893), 823 und W. OSTWALD, *ibid.* **11** (1893), 521.

<sup>2</sup> R. KOHLRAUSCH und A. HEYDWEILLER, Wied. Ann. **53** (1894), 234, Zeitschr. physik. Chem. **14** (1894), 330; A. HEYDWEILLER, Ann. d. Physik. (4) **28** (1909), 503.

$$pK_0 = \frac{6094,6}{273 + t} + 24,25 \log(273 + t) - 66,4678. \quad (V, 24)$$

Die in Tabelle 51 unter der Bezeichnung KOHLRAUSCH-HEYDWEILLER angeführten Werte sind nach dieser Formel berechnet. Zum Vergleich sind unsere Werte angeführt. Die Übereinstimmung lässt nichts zu wünschen übrig, wenn man die unsicheren Annahmen bedenkt, auf welchen KOHLRAUSCH und HEYDWEILLERS Berechnung der Eigenleitfähigkeit des reinen Wassers beruht.

Tabelle 51.

Werte von  $pK_0$  ( $K_0$  = die vollständige Dissoziationskonstante des Wassers).

Temp.	0°	18°	25°	37°
$pK_0$ (KOHLRAUSCH—HEYDWEILLER)	14,934	14,225	13,984	13,609
$pK_0$ (BJERRUM—UNMACK) . . . . .	14,926	14,222	13,980	13,590

### C. Berechnung aus Hydrolysenmessungen.

1. In einer dritten Gruppe von Verfahren zur Bestimmung der Dissoziationskonstante des Wassers geht man von Hydrolysenmessungen von Salzen schwacher Säuren oder noch besser von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen aus. Das Prinzip dieser Verfahren wurde 1890 von S. ARRHENIUS entwickelt<sup>1</sup>, aber erst 1893 erhielt ARRHENIUS durch SHIELDS Messungen der Hydrolyse in Natriumacetatlösungen die zu einer Durchführung der Berechnung notwendigen Daten<sup>2</sup>. Später ist das Verfahren von mehreren anderen Forschern angewandt worden<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> S. ARRHENIUS, Zeitschr. physik. Chem. **5** (1890), 16. Vgl. W. NERNST, *ibid.* **11** (1893), 349.

<sup>2</sup> S. ARRHENIUS, Zeitschr. physik. Chem. **11** (1893), 823.

<sup>3</sup> G. BREDIG, *ibid.* **11** (1893), 829. C. W. KANOLT, Journ. Amer. Chem. Soc. **29** (1907), 1414. H. LUNDÉN, Journ. chim. phys. **5** (1907), 589. A. A. NOYES und H. C. COOPER, Carnegie Inst. Publ. No. 63 (1907), Part V. A. A. NOYES und Y. KATO, *ibid.* Part VI, auch Zeitschr. physik. Chem. **73** (1910) 20. A. A. NOYES und R. B. SOSMAN, Carnegie Inst. Publ. No. 63 (1907) Part VII, auch Zeitschr. physik. Chem. **73** (1910), 20.

In Tabelle 52 haben wir die Resultate der wichtigsten dieser Untersuchungen mit unseren Zahlen zusammengestellt.

Tabelle 52.

Werte von  $pK_0$  ( $K_0$  = die vollständige Dissoziationskonstante des Wassers). Berechnet aus Hydrolysenmessungen von Salzen.

	Ionenaktivitäten berechnet aus Leit- fähigkeitsmessungen		Ionenaktivitäten berech- net nach der Formel $pf = 0,3 \sqrt[3]{c}$		Bjerrum und Unmacks elektrometrisch bestimmte Werte
	Kanolt	Lundén	Kanolt	Lundén	
0°	15,05		14,99		14,926
10°		14,51		14,47	14,521 <sup>1</sup>
15°		14,34		14,30	14,333 <sup>1</sup>
18°	14,34		14,27		14,222
25°	14,09	13,98	14,03	13,94	13,980
40°		13,53		13,49	13,496 <sup>1</sup>
50°		13,29		13,25	13,19 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graphisch interpoliert, bzw. extrapoliert.

KANOLT bestimmt die Hydrolyse des Ammoniumsalzes des Diketotetrahydrothiazols und LUNDÉN die Hydrolyse von  $\alpha$ - $\alpha$ - $\gamma$ -Trimethylpyridinium-p-nitrophenolat. Beide Forscher benutzen statt Ionenaktivitäten die nach ARRHENIUS aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten Ionenkonzentrationen. Um zu sehen wie gross die dadurch eingeführte Unsicherheit ist, haben wir die Daten dieser Forscher einer Neuberechnung unterworfen, wobei die Ionenaktivitätskoeffizienten nach der Näherungsformel  $pf = 0,3 \sqrt[3]{c}$  ( $c$  die Ionennormalität) berechnet wurden (siehe Tabelle 52). Dadurch ändern sich die erhaltenen Werte um 0,04 bis 0,07 Einheiten. Von den umgerechneten Werten für  $pK_0$  liegen KANOLTS Werte etwa 0,06 über und LUNDÉNS Werte bei 10°—25° etwa 0,04 unter den unsrigen.

#### D. Andere Verfahren.

1. Von anderen Verfahren zur Bestimmung der Ionisation des Wassers ist zu nennen das Verfahren von WIJS<sup>1</sup>. Es beruht auf der Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit von Methylacetat in reinem Wasser und benutzt namentlich die Geschwindigkeit in dem Minimum von Geschwindigkeit, das nach einiger Zeit beobachtet wird. WIJS berechnet bei 25°  $pK_0 = 13,84$ . Das Verfahren ist jedoch nur wenig genau.
2. Eine Berechnung der Dissoziationskonstante des Wassers von DOLEZALEK<sup>2</sup> in einer Abhandlung über die Theorie des Blei-Akkumulators beruht auf einen Trugschluss.

### VI. Messungen in Phosphatgemischen. Die Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure.

#### 1. Messungen.

1. Die untersuchten Lösungen wurden aus den folgenden vier Stammlösungen hergestellt:

Lösung A. Eine 0,1 molare Salzsäure, die in Bezug auf Natriumchlorid 0,1 molar war. Sie war aus einer auf Natriumoxalat eingestellten 1 molaren Salzsäure unter Zusatz einer abgewogenen Menge Natriumchlorid (KAHLBAUMS »zur Analyse«) hergestellt.

Lösung B. Eine 0,05 molare Lösung von primärem Natriumphosphat, die ausserdem 0,05 Mol Natriumchlorid pro Liter enthielt. Sie war aus einer genau abgewogenen Menge sekundärem Natriumphosphat (Kahlbaums Marke »SÖRENSEN«) unter Zusatz von 50 ccm. 1 molarer Salzsäure

<sup>1</sup> I. I. A. WIJS, Zeitschr. physik. Chem. 11 (1893), 492, 12 (1893), 514, 14 (1894), 189.

<sup>2</sup> F. DOLEZALEK, Zeitschr. Elektroch. 5 (1899), 533.

pro Liter Lösung hergestellt. Nach unseren später zu referierenden Messungen zu schliessen scheint diese Lösung ein wenig sekundäres Phosphat zu enthalten (pro Mol  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nicht 1, sondern 1,0024 Mol NaOH). Diese eventuelle kleine Ungenauigkeit in der Zusammensetzung haben wir bei unseren Berechnungen vernachlässigt.

Lösung C. Eine 0,05 molare Lösung von sekundärem Natriumphosphat. Sie war aus Kahlbaums sekundärem Natriumphosphat Marke »SÖRENSEN« hergestellt. Aus unseren späteren Messungen schliessen wir, dass diese Lösung sehr rein war und höchstens eine Spur von primärem Phosphat enthielt (Neutralisationsgrad der Phosphorsäure 1,999 statt 2,000).

Lösung D. Eine 0,1 molare Lösung von Natriumhydroxyd aus gesättigter Natronlauge nach den Angaben von S. P. L. SÖRENSEN<sup>1</sup> hergestellt. Alle angewandten Präparate wurden nach SÖRENSEN auf Reinheit geprüft.

2. Die Resultate der Potentialmessungen sind in den Tabellen 54—65 zusammengestellt. In der ersten Kolumne sind die bei der Herstellung der Phosphatlösung angewandten Stammlösungen und das Volumenverhältnis, in welchem sie angewandt wurden, angegeben. Ob die Mischung unverdünnt oder in einem bestimmten Volumenverhältnis verdünnt gemessen wurde, ist am Kopf der Tabelle angeführt. Hier ist auch die Temperatur, bei welcher die Messungen vorgenommen wurden, angegeben. In der 2. Kolumne wird N, der Neutralisationsgrad der Phosphorsäure (Mol NaOH pro Mol  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) angegeben. In der 3. Kolumne  $E_{760}$  stehen die gemessenen Spannungen in Volt, umgerechnet auf trocknen Wasserstoff von 760 mm. Druck. E in der 4. Kolumne ist das für die Flüssigkeitspotentiale korrigierte Kettenpotential. Die Flüssigkeitspotentiale wurden nach den An-

<sup>1</sup> S. P. L. SÖRENSEN, Compt. rend. Lab. Carlsberg, 8 (1909), 36.

gaben in Teil III berechnet. Für die Äquivalentleitfähigkeiten der verschiedenen Phosphationen wurden die in Tabelle 53 angegebenen Werte angewandt. Diese Werte sind

Tabelle 53.

Äquivalentleitfähigkeiten bei 18°.

Ionennormalität ( $c_{\text{Na}}$ )	0,1	0,03	0,01	0,003
$v_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ .....	17,6	20,9	23,4	24,6
$v_{\text{HPO}_4^-}$ .....	28,8	37,2	43,6	48,3
$v_{\text{PO}_4^-}$ .....	40,0	53,5	63,8	72,0
$v_{\text{Na}^+}$ .....	36,4	38,9	40,5	41,6
$v_{\text{Cl}^-}$ .....	55,8	59,2	61,5	63,0
$v_{\text{H}^+}$ .....	294	303	307	310
$v_{\text{OH}^-}$ .....	157	163	167	169

berechnet aus ABBOTT und BRAY'S<sup>1</sup> Messungen der Leitfähigkeit von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Lösungen. Für Natrium-, Chlor-, Wasserstoff- und Hydroxylionen wurden die Beweglichkeiten dem Buch von KOHLRAUSCH und HOLBORN über das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Ausgabe 1916, entnommen. Nachdem durch eine erste vorläufige Berechnung angenäherte Werte für die Konzentrationen der Wasserstoff-, bzw. der Hydroxylionen und der verschiedenen Phosphationen erhalten worden waren, wurde mit diesen Werten die endgültige Berechnung der Flüssigkeitspotentiale durchgeführt.

Die  $p_{\text{H}}$ -Werte der 5. Kolumne der Tabellen sind mit den konventionellen SÖRENSEN-CLARK'schen  $E_0$ -Werten berechnet (vgl. Teil IV, S. 82). Dagegen wurden bei der Berechnung der  $p_{\text{A}_{\text{H}}}$ -Werte in der 6. Kolumne unsere eigenen  $E_0$ -Werte angewandt. Die in der 7. Kolumne angegebenen  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen wurden aus den gemessenen E-Werten nach den Formeln (IV, 24) und (V, 16) berechnet.

<sup>1</sup> G. A. ABBOTT und W. C. BRAY, Journ. Amer. Chem. Soc. **31** (1909), 729. Die Beweglichkeit des tertiären Phosphations ( $v_{\text{PO}_4^-}$ ) wurde unter der Annahme berechnet, dass  $v_{\text{PO}_4^-} = v_{\text{HPO}_4^-} = v_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ .

Diese Konzentrationen sind nur angegeben, wenn sie grösser als etwa 1 pro mille der totalen Phosphatkonzentration und somit von Bedeutung für die Berechnung der Flüssigkeitspotentiale und des Zustandes der Phosphorsäure sind.

Tabelle 54.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H<sub>2</sub>Pt  
18°. Unverdünte Mischungen.  $c_{Na} = 0,1$  mol.

Mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
1 A + 2 B	0,000	0,4438	0,4432	1,823	1,858	0,01581
1 A + 4 B	0,500	0,4651	0,4649	2,199	2,234	0,00664
1 A + 6 B	0,667	0,4774	0,4773	2,414	2,449	0,00405
B	1,000	0,5995	0,5994	4,530	4,565	0,00003
39 B + 1 C	1,025	0,6399	0,6398	5,231	5,265	
38 B + 2 C	1,050	0,6573	0,6572	5,532	5,567	
37 B + 3 C	1,075	0,6672	0,6671	5,704	5,738	
9 B + 1 C	1,100	0,6747	0,6745	5,832	5,867	
8 B + 2 C	1,200	0,6951	0,6949	6,185	6,220	
7 B + 3 C	1,300	0,7090	0,7087	6,425	6,459	
6 B + 4 C	1,400	0,7200	0,7196	6,614	6,648	
5 B + 5 C	1,500	0,7303	0,7298	6,790	6,825	
4 B + 6 C	1,600	0,7407	0,7401	6,969	7,003	
3 B + 7 C	1,700	0,7519	0,7513	7,163	7,198	
2 B + 8 C	1,800	0,7661	0,7654	7,407	7,442	
1 B + 9 C	1,900	0,7864	0,7856	7,757	7,792	
3 B + 37 C	1,925	0,7943	0,7935	7,894	7,929	
2 B + 38 C	1,950	0,8041	0,8032	8,062	8,097	
C	2,000	0,8712	0,8703	9,225	9,260	c <sub>OH</sub>
6 C + 1 D	2,333	0,9960	0,9952	11,390	11,425	0,00206
4 C + 1 D	2,500	1,0103	1,0096	11,640	11,674	0,00366
2 C + 1 D	3,000	1,0363	1,0360	12,097	12,132	0,01050

Tabelle 55.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H<sub>2</sub>Pt  
18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3:10.  $c_{Na} = 0,03$  mol.

Mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
1 A + 2 B	0,000	0,4658	0,4652	2,204	2,239	0,00638
1 A + 6 B	0,667	0,4931	0,4928	2,683	2,718	0,00212
5 B + 5 C	1,500	0,7385	0,7381	6,934	6,969	
6 C + 1 D	2,333	0,9947	0,9943	11,374	11,409	0,00182
2 C + 1 D	3,000	1,0233	1,0232	11,875	11,910	0,00574

Tabelle 56.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1:10. c<sub>Na</sub> = 0,01 mol.

Mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
1 A + 2 B	0,000	0,4875	0,4870	2,582	2,617	0,00261
1 A + 4 B	0,500	0,5019	0,5014	2,832	2,867	0,00146
1 A + 6 B	0,667	0,5110	0,5106	2,991	3,026	0,00101
B	1,000	0,6474	0,6470	5,355	5,390	0,00004
38 B + 2 C	1,050	0,6744	0,6740	5,823	5,858	
9 B + 1 C	1,100	0,6909	0,6905	6,109	6,144	
8 B + 2 C	1,200	0,7110	0,7106	6,458	6,492	
7 B + 3 C	1,300	0,7236	0,7231	6,674	6,709	
6 B + 4 C	1,400	0,7350	0,7345	6,872	6,906	
5 B + 5 C	1,500	0,7444	0,7439	7,034	7,069	
4 B + 6 C	1,600	0,7549	0,7544	7,217	7,251	
3 B + 7 C	1,700	0,7651	0,7646	7,393	7,428	
2 B + 8 C	1,800	0,7792	0,7787	7,638	7,672	c <sub>OH</sub>
C	2,000	0,8698	0,8693	9,208	9,243	0,00001
6 C + 1 D	2,333	0,9823	0,9813	11,159	11,194	0,00104
4 C + 1 D	2,500	0,9911	0,9907	11,312	11,347	0,00148
2 C + 1 D	3,000	1,0072	1,0069	11,593	11,627	0,00282

Tabelle 57.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3:100. c<sub>Na</sub> = 0,003 mol.

Mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
1 A + 2 B	0,000	0,5135	0,5129	3,031	3,066	0,000904
1 A + 6 B	0,667	0,5355	0,5349	3,412	3,447	0,000374
5 B + 5 C	1,500	0,7476	0,7470	7,088	7,123	c <sub>OH</sub>
6 C + 1 D	2,333	0,9569	0,9563	10,716	10,750	0,000357
2 C + 1 D	3,000	0,9845	0,9840	11,196	11,231	0,000108

Tabelle 58.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 25°. Unverdünnte Mischungen. c<sub>Na</sub> = 0,1 mol.

Mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
1 A + 2 B	0,000	0,4467	0,4462	1,837	1,864	0,01545
1 A + 4 B	0,500	0,4691	0,4689	2,222	2,249	0,00631
1 A + 6 B	0,667	0,4819	0,4818	2,440	2,467	0,00387
B	1,000	0,6140	0,6139	4,675	4,702	0,00002

Tabelle 58 (Fortsetzung).

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 25°. Unverdünte Mischungen.  $c_{Na} = 0,1$  mol.

Mischung	N	E <sub>760</sub>	E	p <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
38 B + 2 C	1,050	0,6629	0,6628	5,503	5,530	
7 B + 3 C	1,300	0,7165	0,7162	6,406	6,433	
5 B + 5 C	1,500	0,7382	0,7377	6,770	6,797	
3 B + 7 C	1,700	0,7604	0,7598	7,144	7,171	
2 B + 38 C	1,950	0,8124	0,8115	8,019	8,046	c <sub>OH</sub>
C	2,000	0,8794	0,8785	9,152	9,179	0,00002
6 C + 1 D	2,333	1,0042	1,0035	11,267	11,294	0,00267
4 C + 1 D	2,500	1,0179	1,0173	11,501	11,528	0,00457
2 C + 1 D	3,000	1,0419	1,0416	11,912	11,939	0,01178

Tabelle 59.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 25°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 10.  $c_{Na} = 0,03$  mol.

Mischung	N	E <sub>760</sub>	E	p <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
1 A + 2 B	0,000	0,4691	0,4685	2,215	2,242	0,00634
1 A + 6 B	0,667	0,4972	0,4969	2,695	2,723	0,00208
5 B + 5 C	1,500	0,7469	0,7464	6,917	6,944	c <sub>OH</sub>
6 C + 1 D	2,333	1,0001	0,9997	11,203	11,230	0,00209
2 C + 1 D	3,000	1,0274	1,0273	11,670	11,697	0,00615

Tabelle 60.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 25°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 10.  $c_{Na} = 0,01$  mol.

Mischung	N	E <sub>760</sub>	E	p <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
1 A + 2 B	0,000	0,4917	0,4912	2,599	2,626	0,00255
1 A + 4 B	0,500	0,5064	0,5059	2,848	2,875	0,00143
1 A + 6 B	0,667	0,5160	0,5156	3,012	3,039	0,000982
B	1,000	0,6541	0,6537	5,349	5,376	0,000004
7 B + 3 C	1,300	0,7318	0,7313	6,662	6,689	
5 B + 5 C	1,500	0,7531	0,7526	7,022	7,049	
3 B + 7 C	1,700	0,7745	0,7740	7,384	7,411	c <sub>OH</sub>
C	2,000	0,8779	0,8774	9,134	9,161	0,00002
6 C + 1 D	2,333	0,9851	0,9847	10,949	10,976	0,00110
4 C + 1 D	2,500	0,9937	0,9933	11,095	11,122	0,00154
2 C + 1 D	3,000	1,0095	1,0093	11,365	11,393	0,00288

Tabelle 61.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 25°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 100. c<sub>Na</sub> = 0,003 mol.

Mischung	N	E <sub>760</sub>	E	p <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
1 A + 2 B	0,000	0,5180	0,5174	3,042	3,069	0,00893
1 A + 6 B	0,670	0,5408	0,5402	3,428	3,455	0,00366
5 B + 5 C	1,500	0,7566	0,7560	7,080	7,107	c <sub>OH</sub>
6 C + 1 D	2,333	0,9588	0,9582	10,501	10,528	0,000372
2 C + 1 D	3,000	0,9849	0,9844	10,944	10,971	0,00104

Tabelle 62.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 37°. Unverdünnte Mischungen. c<sub>Na</sub> = 0,1 mol.

Mischung	N	E <sub>760</sub>	E	p <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
1 A + 2 B	0,000	0,4520	0,4515	1,870	1,888	0,01439
1 A + 4 B	0,500	0,4753	0,4751	2,254	2,272	0,00596
1 A + 6 B	0,667	0,4895	0,4894	2,486	2,504	0,00348
B	1,000	0,6170	0,6169	4,559	4,577	0,00003
38 B + 2 C	1,050	0,6739	0,6738	5,485	5,502	
7 B + 3 C	1,300	0,7290	0,7287	6,372	6,390	
5 B + 5 C	1,500	0,7512	0,7507	6,735	6,753	
3 B + 7 C	1,700	0,7743	0,7737	7,109	7,127	
2 C + 38 B	1,950	0,8298	0,8289	8,007	8,025	c <sub>OH</sub>
C	2,000	0,8939	0,8930	9,049	9,067	0,00004
6 C + 1 B	2,333	1,0178	1,0171	11,067	11,085	0,00407
4 C + 1 B	2,500	1,0307	1,0302	11,280	11,298	0,00665
2 C + 1 B	3,000	1,0515	1,0513	11,623	11,641	0,01469

Tabelle 63.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 10. c<sub>Na</sub> = 0,03 mol.

Mischung	N	E <sub>760</sub>	E	p <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
1 A + 2 B	0,000	0,4749	0,4744	2,242	2,260	0,00597
1 A + 6 B	0,667	0,5038	0,5035	2,715	2,733	0,00200
5 B + 5 C	1,500	0,7605	0,7601	6,888	6,906	c <sub>OH</sub>
6 C + 1 D	2,333	1,0083	1,0080	10,919	10,937	0,00262
2 C + 1 D	3,000	1,0347	1,0347	11,353	11,371	0,00715

Tabelle 64.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1:10. c<sub>Na</sub> = 0,01 mol.

Mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	P <sup>A</sup> <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
1 A + 2 B	0,000	0,4983	0,4978	2,623	2,641	0,00243
1 A + 4 B	0,500	0,5137	0,5132	2,873	2,891	0,00136
1 A + 6 B	0,677	0,5236	0,5232	3,036	3,054	0,000935
B	1,000	0,6633	0,6629	5,307	5,325	0,000005
7 B + 3 C	1,030	0,7449	0,7444	6,633	6,650	
5 B + 5 C	1,050	0,7670	0,7665	6,992	7,010	
3 B + 7 C	1,070	0,7895	0,7890	7,358	7,376	c <sub>OH</sub>
C	2,000	0,8892	0,8887	8,979	8,997	0,00003
6 C + 1 D	2,333	0,9901	0,9897	10,621	10,639	0,00124
4 C + 1 D	2,500	0,9975	0,9971	10,741	10,759	0,00163
2 C + 1 D	3,000	1,0149	1,0147	11,028	11,046	0,00315

Tabelle 65.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3:100. c<sub>Na</sub> = 0,003 mol.

Mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	P <sup>A</sup> <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
1 A + 2 B	0,000	0,5228	0,5252	3,068	3,086	0,000851
1 A + 6 B	0,667	0,5493	0,5487	3,450	3,468	0,000352
5 B + 5 C	1,500	0,7707	0,7701	7,050	7,068	c <sub>OH</sub>
6 C + 1 D	2,333	0,9602	0,9596	10,132	10,150	0,000380
2 C + 1 D	3,000	0,9876	0,9870	10,577	10,595	0,00106

## 2. Die erste Dissoziationskonstante der Phosphorsäure.

1. Für die 1. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure unterscheiden wir zwischen der vollständigen Konstante K<sub>0</sub>, der unvollständigen Konstante K' und der Konzentrationskonstante K<sub>c</sub>. Diese Konstanten sind definiert durch

$$K_0 = \frac{A_H \cdot A_{H_2PO_4^-}}{A_{H_3PO_4}} \quad (\text{VI, 1})$$

$$K' = \frac{A_H \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad (\text{VI, 2})$$

$$K_c = \frac{[H^+] [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad (\text{VI, 3})$$

Tabelle 66.

 Die unvollständige 1. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure,  $K'$ .

1)  $t = 18^\circ$ :

$c_{Na}$	$c_P$	N	$c_H$	$\log \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$	$pA_H$	$pK'$	$\mu$	$pK' + A \sqrt{\mu}$
0,100	0,03333	0,000	0,01581	— 0,045	1,858	1,903	0,1158	2,073
	0,04000	0,500	0,00664	+ 0,300	2,234	1,934	0,1066	2,097
	0,04286	0,667	0,00405	+ 0,503	2,449	1,946	0,1041	2,107
0,030	0,01000	0,000	0,00638	+ 0,246	2,239	1,993	0,0364	2,088
	0,01286	0,667	0,00212	+ 0,693	2,718	2,025	0,0321	2,114
0,010	0,00333	0,000	0,00261	+ 0,558	2,617	2,059	0,0126	2,115
	0,00400	0,500	0,00146	+ 0,808	2,867	2,059	0,0115	2,112
	0,00429	0,667	0,00101	+ 0,965	3,026	2,061	0,0110	2,113
0,003	0,001000	0,000	0,000904	+ 0,975	3,066	2,091	0,00390	2,122
	0,001286	0,667	0,000374	+ 1,350	3,447	2,097	0,00337	2,126

2)  $t = 25^\circ$ :

0,100	0,03333	0,000	0,01545	— 0,064	1,864	1,928	0,1155	2,099
	0,04000	0,500	0,00631	+ 0,284	2,249	1,965	0,1063	2,129
	0,04286	0,667	0,00387	+ 0,493	2,467	1,974	0,1039	2,136
0,030	0,01000	0,000	0,00634	+ 0,239	2,242	2,003	0,0363	2,099
	0,01286	0,667	0,00208	+ 0,683	2,723	2,040	0,0321	2,130
0,010	0,00333	0,000	0,00255	+ 0,514	2,626	2,112	0,0126	2,168
	0,00400	0,500	0,00143	+ 0,779	2,875	2,096	0,0114	2,150
	0,004286	0,667	0,000982	+ 0,934	3,039	2,105	0,0110	2,158
0,003	0,001000	0,000	0,000893	+ 0,922	3,069	2,147	0,00389	2,178
	0,001286	0,667	0,000366	+ 1,288	3,455	2,167	0,00337	2,196

3)  $t = 37^\circ$ :

0,100	0,03333	0,000	0,01439	— 0,119	1,888	2,007	0,1144	2,181
	0,04000	0,500	0,00596	+ 0,267	2,272	2,005	0,1060	2,173
	0,04286	0,667	0,00348	+ 0,472	2,504	2,032	0,1035	2,196
0,030	0,01000	0,000	0,00597	+ 0,171	2,260	2,089	0,0360	2,187
	0,01286	0,667	0,00200	+ 0,664	2,733	2,069	0,0320	2,161
0,010	0,00333	0,000	0,00243	+ 0,431	2,641	2,210	0,0124	2,268
	0,00400	0,500	0,00136	+ 0,720	2,891	2,171	0,0114	2,226
	0,004286	0,667	0,000935	+ 0,885	3,054	2,169	0,0109	2,223
0,003	0,001000	0,000	0,000851	+ 0,756	3,086	(2,330)	0,00385	(2,362)
	0,001286	0,667	0,000352	+ 1,196	3,468	2,272	0,00335	2,302

Aus unseren Messungen berechnen wir zuerst  $K'$ . Zu dieser Berechnung wurden diejenige Versuche der Tabellen 54—65 herangezogen, in welchen der Neutralisationsgrad

(N) der Säure kleiner als 1 war (Mischungen von primären Phosphat und Salzsäure).

Eine Übersicht der Berechnung ist in Tabelle 66 gegeben. Aus den vier ersten Kolonnen geht die Zusammensetzung der Lösungen hervor.  $c_{Na}$  ist die Natriumionenkonzentration,  $c_P$  die Gesamtkonzentration der Phosphorsäure (freie + gebundene), N der Neutralisationsgrad der Phosphorsäure (Mol NaOH pro Mol  $H_3PO_4$ ) und  $c_H$  die  $H^+$ -Konzentration. Aus diesen Zahlen wurden die Werte von  $\log ([H_2PO_4^-]/[H_3PO_4])$  in der 5. Kolonne nach folgender Formel berechnet:

$$\log \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \log \frac{N \cdot c_P + c_H}{(1 - N) c_P - c_H}. \quad (VI, 4)$$

Bei der Ableitung der Formel wurde angenommen, dass die Menge von  $HPO_4^{--}$  in den Lösungen vernachlässigt werden konnte. Eine Überschlagsrechnung zeigt leicht, dass diese Vernachlässigung erlaubt ist.

Die Werte von  $pA_H$  (6. Kolonne) sind den Tabellen 54—65 entnommen. Aus ihnen wurden die Werte von  $pK'$  in der 7. Kolonne berechnet:

$$pK' = -\log \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} + pA_H. \quad (VI, 5)$$

Die Werte von  $pK'$  können namentlich in den  $H^+$ -reichen Lösungen keine grosse Genauigkeit beanspruchen, weil die Bestimmung von  $\log ([H_2PO_4^-]/[H_3PO_4])$  nicht sehr genau ist. Auf mehr als einige Einheiten in der zweiten Decimale darf man nicht rechnen. Der von den anderen Werten ziemlich stark abweichende, bei  $37^\circ$  gefundene Wert für  $c_{Na} = 0,003$  und  $N = 0$  ist in Parenthese gesetzt und bei den späteren Berechnungen ausgelassen.

2.  $K'$ 's Abhängigkeit von der Ionenkonzentration der Lösung ergibt sich aus der folgenden Gleichung:

$$K' = K'_0 \frac{f_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{f_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} \quad (\text{VI, 6})$$

( $K'_0$  die vollständige 1. Dissoziationskonstante,  $f_{\text{H}_3\text{PO}_4}$  und  $f_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$  die Aktivitätskoeffizienten von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ). Rechnet man für die Aktivitätskoeffizienten mit folgenden Formeln:

$$p f_{\text{H}_3\text{PO}_4} = -B_0 \mu, \quad (\text{VI, 7})$$

$$p f_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = A \sqrt{\mu} - B_1 \mu, \quad (\text{VI, 8})$$

und setzt

$$B_1 - B_0 = B, \quad (\text{VI, 9})$$

so erhält man für  $K'$  folgenden Ausdruck

$$pK' = pK'_0 - A \sqrt{\mu} + B \mu. \quad (\text{VI, 10})$$

Hier ist  $A$  die aus der DEBYE—HÜCKEL'schen Theorie sich ergebende Konstante, deren Zahlenwerte in Tabelle 32, S. 72 angegeben sind,  $B$  ist eine für  $K'$  und die anwesenden Ionen spezifische Konstante, und  $\mu$  ist die Ionenstärke. Da die Lösungen nur einwertige Ionen enthalten, so fällt die Ionenstärke mit der Ionennormalität zusammen, und wir haben:

$$\mu = c_{\text{Na}} + c_{\text{H}}. \quad (\text{VI, 11})$$

Die Werte von  $\mu$  sind in der 8. Kolumne der Tabelle 66 angegeben.

Um  $pK'_0$  und  $B$  zu bestimmen, haben wir die Werte von  $pK' + A \sqrt{\mu}$  (siehe 9. Kolumne der Tabelle 66) gegen  $\mu$  als Abszisse eingezeichnet (Fig. 12) und gerade Linien durch die erhaltenen Punkte gezogen. Die Schnittpunkte dieser Linien mit der Ordinatenachse geben uns die Werte von  $pK'_0$  und ihre Richtungskoeffizienten die Werte von  $B$ .

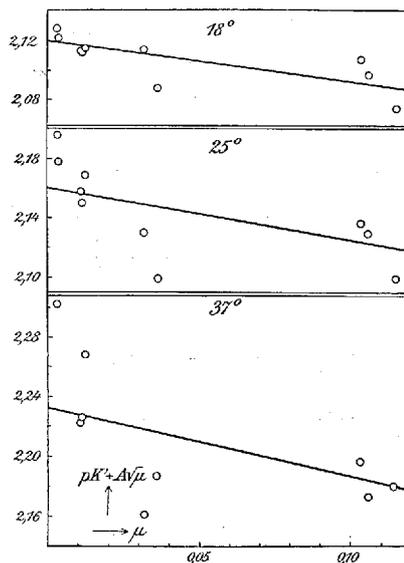


Fig. 12. Werte von  $pK' + A\sqrt{\mu}$  in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke  $\mu$  ( $K' =$  unvollständige 1. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure).

3. In dieser Weise wurden folgende Werte für die vollständige 1. Dissoziationskonstante  $K'_0$  der Phosphorsäure gefunden:

t	18°	25°	37°
$pK'_0 (= -\log K'_0)$	2,120	2,161	2,232

oder bei  $t^\circ$  C.:

$$pK'_0 = 2,120 + (t-18) 0,0059. \quad (\text{VI, 12})$$

Wir halten diese Werte auf 1 bis 2 Einheiten in der 2. Decimale für richtig.

4. Für die unvollständige 1. Dissoziationskonstante wurden folgende Formeln erhalten:

$$\left. \begin{array}{l} t = 18^\circ \quad pK' = 2,120 - 0,499\sqrt{\mu} - 0,34\mu \\ t = 25^\circ \quad pK' = 2,161 - 0,504\sqrt{\mu} - 0,43\mu \\ t = 37^\circ \quad pK' = 2,232 - 0,515\sqrt{\mu} - 0,54\mu \end{array} \right\} \quad (\text{VI, 13})$$

Diese Gleichungen können für Ionenstärken von 0 bis etwa 0,1 angewandt werden.

Wir haben auch die Änderung der unvollständigen Dissoziationskonstante mit der Ionenkonzentration mit Hilfe von Formeln, die die Kubikwurzel der Ionennormalität  $c$  enthalten, ausgedrückt, und sind dabei zu folgenden Interpolationsformeln gekommen:

$$\left. \begin{array}{l} t = 18^\circ \quad pK' = 2,175 - 0,52 \sqrt[3]{c} \\ t = 25^\circ \quad pK' = 2,239 - 0,59 \sqrt[3]{c} \\ t = 37^\circ \quad pK' = 2,331 - 0,68 \sqrt[3]{c} \end{array} \right\} \quad (\text{VI, 14})$$

(gültig von  $c = 0,003$  bis  $c = 0,1$ ).

In dem Konzentrationsgebiet von  $c = 0,1$  bis  $c = 0,003$  sind diese einfachen Kubikwurzelformeln gut brauchbar. Bei kleineren Konzentrationen sind sie aber nicht zuverlässig, und deshalb sind sie zur extrapolatorischen Bestimmung des Wertes der Konstante  $K'$  bei der Ionenkonzentration Null nicht geeignet.

Sowohl die Ausdrücke (VI, 13) wie die Ausdrücke (VI, 14) sind auf Grund unserer Versuche mit NaCl-haltigen Natriumphosphatlösungen aufgestellt und sind für andere Lösungen mit Vorsicht anzuwenden.

5. Um die Konzentrationsdissoziationskonstante zu erhalten, haben wir die unvollständige Dissoziationskonstante durch den Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions zu dividieren. Es gilt somit:

$$pK_c = pK' - pf_H. \quad (\text{VI, 15})$$

Wir führen für  $pK'$  die Ausdrücke (VI, 13) bzw. (VI, 14) ein und benutzen für  $pf_H$  die Ausdrücke (IV, 20) bzw. (IV, 23), die früher auf der Grundlage unserer Messungen in salzsäurehaltigen NaCl-Lösungen aufgestellt wurden, und erhalten dadurch, je nachdem wir mit Quadratwurzel- oder mit Kubikwurzelformeln rechnen:

$$\left. \begin{array}{l} t = 18^\circ \quad pK'_c = 2,120 - 0,998\sqrt{\mu} + 0,98\mu \\ t = 25^\circ \quad pK'_c = 2,161 - 1,008\sqrt{\mu} + 1,21\mu \\ t = 37^\circ \quad pK'_c = 2,232 - 1,030\sqrt{\mu} + 1,48\mu \end{array} \right\} \quad (\text{VI, 16})$$

(gültig von  $\mu = 0$  bis 0,03)

oder

$$\left. \begin{array}{l} t = 18^\circ \quad pK'_c = 2,178 - 0,35\sqrt[3]{c} + 0,18c \\ t = 25^\circ \quad pK'_c = 2,242 - 0,43\sqrt[3]{c} + 0,18c \\ t = 37^\circ \quad pK'_c = 2,336 - 0,54\sqrt[3]{c} + 0,16c \end{array} \right\} \quad (\text{VI, 17})$$

(gültig von  $c = 0,003$  bis 0,1).

Auch für diese Formelsätze gilt natürlich der Vorbehalt für ihre Anwendung auf andere als die von uns angewandten Salzlösungen, den wir für (VI, 13) und (VI, 14) gemacht haben.

### 3. Vergleich mit älteren Bestimmungen.

ROTHMUND und DRUCKER<sup>1</sup> haben schon 1903 aus OSTWALDS Leitfähigkeitsmessungen von Phosphorsäurelösungen die erste Dissoziationskonstante der Phosphorsäure zu 0,009 bei 25° berechnet ( $pK' = 2,05$ ). Etwas später haben ABBOTT und BRAY<sup>2</sup> aus NOYES und EASTMANS Leitfähigkeitsmessungen bei 18° Werte, die von 0,012 ( $pK' = 1,92$ ) in 0,1 molarer Lösung von Phosphorsäure bis 0,0063 ( $pK' = 2,20$ ) in 0,0002 molarer Lösung variieren, berechnet. Bei diesen Berechnungen wurde der damals unbekannte Unterschied zwischen Leitfähigkeitskoeffizient und Aktivitätskoeffizient nicht berücksichtigt. NOYES und SHERRILL<sup>3</sup> haben deshalb neulich dieselben Leitfähigkeitsmessungen einer Neuberechnung unterworfen, bei welcher dieser Unterschied berücksichtigt wurde. Sie fanden dadurch  $K'_0 = 0,0083$  bei 18°  $pK'_0 = 2,081$  entsprechend. Dieser Wert für  $pK'_0$  ist um 0,039 niedriger als der unsrige (2,120).

<sup>1</sup> V. ROTHMUND und K. DRUCKER, Zeitschr. physik. Chem. **46** (1903), 860.

<sup>2</sup> G. A. ABBOTT und W. C. BRAY, Journ. Amer. Chem. Soc. **31** (1909), 729.

<sup>3</sup> A. A. NOYES und M. S. SHERRILL, Journ. Amer. Chem. Soc. **48** (1926), 1864.

#### 4. Die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure.

1. Die unvollständige zweite Dissoziationskonstante  $K''$  der Phosphorsäure ist definiert durch

$$K'' = \frac{[\text{HPO}_4^{--}]\text{A}_\text{H}}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}. \quad (\text{VI, 18})$$

Sie wurde aus denjenigen Versuchen der Tabellen 54—65 berechnet, in welchen der Neutralisationsgrad der Phosphorsäure  $N$  zwischen 1 und 2 lag (Mischungen von primärem und sekundärem Phosphat). In der Tabelle 67 sind die Berechnungsdaten zusammengestellt.

Die Bedeutung der drei ersten Kolonnen  $c_{\text{Na}}$ ,  $c_{\text{P}}$  und  $N$  ist dieselbe wie in Tabelle 66. Die Werte von  $\log \left( \frac{[\text{HPO}_4^{--}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right)$  in der 4. Kolonne wurden nach der Formel

$$\log \frac{[\text{HPO}_4^{--}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \log \frac{N-1}{2-N} \quad (\text{VI, 19})$$

berechnet. Bei der Ableitung dieser Formel sind sowohl die  $\text{H}^+$ -Konzentrationen, wie die Konzentrationen von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{PO}_4^{---}$  in den Lösungen vernachlässigt, was wegen ihrer Kleinheit erlaubt ist. Die Werte von  $\text{p}K''$  in der 6. Kolonne wurden nach folgender Formel berechnet:

$$\text{p}K'' = -\log \frac{[\text{HPO}_4^{--}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} + \text{p}A_\text{H}. \quad (\text{VI, 20})$$

2. Für die Abhängigkeit der unvollständigen 2. Dissoziationskonstanten  $K''$  von der Ionenstärke wurde die folgende Formel angenommen:

$$\text{p}K'' = \text{p}K''_0 - 3A\sqrt{\mu} + B\mu. \quad (\text{VI, 21})$$

Hier ist  $K''_0$  die vollständige 2. Dissoziationskonstante,  $A$  die auf S. 71 definierte DEBYE-HÜCKEL'sche Konstante und

Tabelle 67.

Die unvollständige 2. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure,  $K''$ .1)  $t = 18^\circ$ :

$c_{Na}$	$c_P$	N	$\log \frac{[HPO_4^{--}]}{[H_2PO_4^-]}$	$pA_H$	$pK''$	$\mu$	$pK'' + 3 A \sqrt{\mu}$
0,100	0,050	1,025	-1,591	5,265	6,856	0,1013	(7,332)
»	»	1,050	-1,279	5,567	6,846	0,1025	(7,325)
»	»	1,075	-1,091	5,738	6,829	0,1038	(7,311)
»	»	1,100	-0,954	5,867	6,821	0,1050	7,306
»	»	1,200	-0,602	6,220	6,822	0,1100	7,319
»	»	1,300	-0,368	6,459	6,827	0,1150	7,334
»	»	1,400	-0,176	6,648	6,824	0,1200	7,342
»	»	1,500	0,000	6,825	6,825	0,1250	7,355
»	»	1,600	0,176	7,003	6,827	0,1300	7,367
»	»	1,700	0,368	7,198	6,830	0,1350	7,381
»	»	1,800	0,602	7,442	6,840	0,1400	7,400
»	»	1,900	0,954	7,792	6,838	0,1450	7,408
»	»	1,925	1,091	7,929	6,838	0,1463	(7,411)
»	»	1,950	1,279	8,097	6,818	0,1475	(7,393)
0,030	0,015	1,500	0,000	6,969	6,969	0,0375	7,259
0,010	0,005	1,050	-1,279	5,858	7,137	0,0103	(7,288)
»	»	1,100	-0,954	6,144	7,098	0,0105	7,251
»	»	1,200	-0,602	6,492	7,094	0,0110	7,251
»	»	1,300	-0,368	6,709	7,077	0,0115	7,237
»	»	1,400	-0,176	6,906	7,082	0,0120	7,247
»	»	1,500	0,000	7,069	7,069	0,0125	7,237
»	»	1,600	0,176	7,251	7,075	0,0130	7,246
»	»	1,700	0,368	7,428	7,060	0,0135	7,234
»	»	1,800	0,602	7,672	7,070	0,0140	7,247
0,003	0,0015	1,500	0,000	7,123	7,123	0,00375	7,214

2)  $t = 25^\circ$ :

0,100	0,050	1,050	-1,279	5,530	6,809	0,1025	(7,293)
»	»	1,300	-0,368	6,433	6,801	0,1150	7,314
»	»	1,500	0,000	6,797	6,797	0,1250	7,327
»	»	1,700	0,368	7,171	6,803	0,1350	7,359
»	»	1,950	1,279	8,046	6,767	0,1475	(7,348)
0,030	0,015	1,500	0,000	6,944	6,944	0,0375	7,237
0,010	0,005	1,300	-0,368	6,689	7,057	0,0115	7,219
»	»	1,500	0,000	7,049	7,049	0,0125	7,218
»	»	1,700	0,368	7,411	7,043	0,0135	7,218
0,003	0,0015	1,500	0,000	7,107	7,107	0,00375	7,199

3)  $t = 37^\circ$ :

0,100	0,050	1,050	-1,279	5,502	6,781	0,1025	(7,275)
»	»	1,300	-0,368	6,390	6,758	0,1150	7,282

Tabelle 67 (Fortsetzung).

Die unvollständige 2. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure,  $K''$ .  
 3)  $t = 37^\circ$ :

$c_{\text{Na}}$	$c_{\text{P}}$	N	$\log \frac{[\text{HPO}_4^{--}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$	$\text{pA}_{\text{H}}$	$\text{pK}''$	$\mu$	$\text{pK}'' + 3A\sqrt{\mu}$
0,100	0,050	1,500	0,000	6,753	6,753	0,1250	7,300
»	»	1,700	0,368	7,127	6,759	0,1350	7,328
»	»	1,950	1,279	8,025	6,746	0,1475	(7,339)
0,030	0,015	1,500	0,000	6,906	6,906	0,0375	7,206
0,010	0,005	1,300	-0,368	6,650	7,018	0,0115	7,183
»	»	1,500	0,000	7,010	7,010	0,0125	7,183
»	»	1,700	0,368	7,376	7,008	0,0135	7,187
0,003	0,0015	1,500	0,000	7,068	7,068	0,00375	7,162

B eine Konstante. Man gelangt zu dieser Formel, wenn man für die Aktivitätskoeffizienten  $f_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$  und  $f_{\text{HPO}_4^{--}}$  der primären und der sekundären Phosphationen die folgenden Ausdrücke annimmt:

$$\text{pf}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = A\sqrt{\mu} - B_1\mu, \quad (\text{VI}, 22)$$

$$\text{pf}_{\text{HPO}_4^{--}} = 4A\sqrt{\mu} - B_2\mu, \quad (\text{VI}, 23)$$

diese Ausdrücke in die Formel:

$$\text{pK}'' = \text{pK}_0'' + \text{pf}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} - \text{pf}_{\text{HPO}_4^{--}} \quad (\text{VI}, 24)$$

einführt und  $B_2 - B_1 = B$  setzt.

In der 7. Kolumne der Tabelle 67 stehen die Ionenstärken  $\mu$  der Lösungen nach folgender Formel berechnet:

$$\mu = c_{\text{Na}} 0,5 (N + 1). \quad (\text{VI}, 25)$$

In der 8. Kolumne sind die Werte von  $\text{pK}'' + 3A\sqrt{\mu}$  angegeben. Diejenige Werte von  $\text{pK}'' + 3A\sqrt{\mu}$ , für welche N kleiner als 1,1 oder grösser als 1,9 ist, sind eingeklammert und bei den folgenden Berechnungen nicht berücksichtigt. Wir nehmen an, dass sie weniger genau als die anderen Werte sind (Unsicherheit in der Bestimmung von  $[\text{HPO}_4^{--}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ ).

Die Werte von  $pK'' + 3A\sqrt{\mu}$  sind in Figur 13 gegen  $\mu$  als Abscisse eingezeichnet, und für jede Temperatur ist die Gerade gezogen, die so gut wie möglich durch die eingezeichneten Punkte geht. Die Schnittpunkte dieser Linien mit der Ordinatenachse geben uns die Werte von  $pK''_0$  und ihre Richtungskoeffizienten die Werte von B.

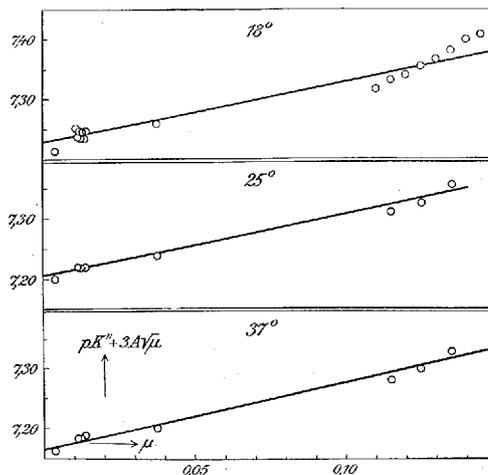


Fig. 13. Werte von  $pK'' + 3A\sqrt{\mu}$  in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke  $\mu$  ( $K'' =$  unvollständige 2. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure).

3. In dieser Weise wurden folgende Werte für die vollständige 2. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure gefunden:

t	18°	25°	37°
$pK''_0$	7,227	7,207	7,165

oder bei  $t^\circ$  C:

$$pK''_0 = 7,228 - (t - 18) 0,0033. \quad (\text{VI, 26})$$

Wir halten diese Werte bis auf eine Einheit in der 2. Decimale für richtig.

4. Für die unvollständige 2. Dissoziationskonstante wurden folgende Formeln erhalten:

$$\left. \begin{aligned} t = 18^\circ: pK'' &= 7,227 - 1,497\sqrt{\mu} + 1,04\mu \\ t = 25^\circ: pK'' &= 7,207 - 1,512\sqrt{\mu} + 1,07\mu \\ t = 37^\circ: pK'' &= 7,165 - 1,545\sqrt{\mu} + 1,12\mu \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI, 27})$$

(Gültig von  $\mu = 0$  bis  $\mu =$  etwa 0,1).

Benutzt man zur Darstellung der Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von der Ionenkonzentration Formeln, die die Kubikwurzel der Ionennormalität  $c^1$  enthalten, so kommt man zu folgenden Interpolationsformeln:

$$\left. \begin{aligned} t = 18^\circ: pK'' &= 7,274 - 0,96\sqrt[3]{c} \\ t = 25^\circ: pK'' &= 7,252 - 0,97\sqrt[3]{c} \\ t = 37^\circ: pK'' &= 7,223 - 1,00\sqrt[3]{c} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI, 28})$$

(Gültig von  $c = 0,003$  bis  $c =$  etwa 0,1).

Als Interpolationsformeln für das Konzentrationsgebiet 0,003—0,1 normal ziehen wir diese einfachen und bequemen Formeln mit der Kubikwurzel der Ionennormalität denjenigen mit der Quadratwurzel der Ionenstärke und einem linearen Glied vor. Zum Beispiel ist in 0,1 normaler Lösung die von letzteren Formeln geforderte Abhängigkeit von der Ionenstärke nicht vorhanden. Dagegen sind die Kubikwurzelformeln zur extrapolatorischen Bestimmung des Wertes der Konstante bei der Ionenkonzentration Null nicht geeignet.

5. Die Konzentrationskonstante erhalten wir aus der unvollständigen Dissoziationskonstante durch Division durch den Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions. Es gilt also:

$$pK_c'' = pK'' - pf_H. \quad (\text{VI, 29})$$

<sup>1</sup>  $c$  ist in allen diesen Lösungen gleich  $c_{Na}$ .

Wir führen nun für  $pK''$  die Ausdrücke (VI, 27) bzw. (VI, 28) ein und benutzen für  $pf_H$  die Ausdrücke (IV, 20) bzw. (IV, 23), die früher auf der Grundlage unserer Messungen in salzsäurehaltiger NaCl-Lösung aufgestellt wurden, und erhalten, je nachdem wir mit Quadratwurzel- oder mit Kubikwurzelformeln rechnen, die folgenden Formeln:

$$\left. \begin{aligned} t = 18^\circ: pK_c'' &= 7,227 - 1,996 \sqrt{\mu} + 2,36 \mu \\ t = 25^\circ: pK_c'' &= 7,207 - 2,016 \sqrt{\mu} + 2,71 \mu \\ t = 37^\circ: pK_c'' &= 7,165 - 2,060 \sqrt{\mu} + 3,14 \mu \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI, 30})$$

(Gültig von  $\mu = 0$  bis  $\mu = 0,03$ )

oder

$$\left. \begin{aligned} t = 18^\circ: pK_c'' &= 7,277 - 1,13 \sqrt[3]{c} + 0,185 c \\ t = 25^\circ: pK_c'' &= 7,255 - 1,13 \sqrt[3]{c} + 0,178 c \\ t = 37^\circ: pK_c'' &= 7,228 - 1,14 \sqrt[3]{c} + 0,158 c \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI, 31})$$

(Gültig von  $c = 0,003$  bis  $c = 0,1$ ).

Die Formelsätze (VI, 27) und (VI, 28) für  $pK''$  gelten streng genommen nur in den von uns untersuchten NaCl-haltigen Natriumphosphatlösungen, und die Formelsätze (IV, 20) und (IV, 23) für  $pf_H$  nur in den untersuchten salzsäurehaltigen NaCl-Lösungen. Es ist somit nicht ganz exakt diese letzteren Formeln bei der Ableitung der Ausdrücke (VI, 30) und (VI, 31) für  $pK_c''$  in NaCl-haltigen Natriumphosphatlösungen zu verwenden. Wir glauben aber, dass die dadurch in die erhaltenen Formeln eingeführte Unsicherheit nur klein ist. Wenn die Formeln für  $pK''$  und  $pK_c''$  ausserhalb der angegebenen Gültigkeitsgrenzen oder in Anwesenheit anderer Salze angewandt werden, so muss mit einer grösseren Unsicherheit gerechnet werden. Die Formeln werden aber selbst in diesen Fällen eine wertvolle Orientierung geben können.

### 5. Vergleich mit älteren Bestimmungen.

Die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure ist bei 18° von mehreren Forschern nach derselben elektrometrischen Methode bestimmt worden, die wir angewandt haben.

MICHAËLIS und GARMENDIA<sup>1</sup> erhielten für die vollständige Dissoziationskonstante (als Grenzwert von  $K''$  bei unendlicher Verdünnung)  $0,88 \cdot 10^{-7}$  ( $pK''_0 = 7,06$ ). Später berechneten MICHAËLIS und KRÜGER<sup>2</sup> den Wert  $K''_0 = 0,80 \cdot 10^{-7}$  ( $pK''_0 = 7,10$ ). Eine Berechnung von PRIDEAUX und WARD<sup>3</sup>, die teils auf eigenen, teils auf MICHAËLIS's Messungen basiert, gab im Mittel  $K''_0 = 6,86 \cdot 10^{-8}$  ( $pK''_0 = 7,16$ ). Endlich hat COHN<sup>4</sup> aus MICHAËLIS's und SÖRENSENS Messungen den Wert  $K''_0 = 0,69 \cdot 10^{-7}$  ( $pK''_0 = 7,16$ ) berechnet<sup>5</sup>. Um alle diese Werte mit den unsrigen vergleichbar zu machen, muss man zu ihnen 0,03 addieren. Bei ihrer Berechnung wurden nämlich  $p_H$ -Werte und nicht  $pA_H$ -Werte angewandt, d. h. alle diese Forscher haben  $E_0 = 0,3380$  gesetzt, während wir mit  $E_0 = 0,3360$  gerechnet haben. Unten sind die korrigierten Werte mit den unsrigen zusammengestellt:

		pK'' <sub>0</sub> bei 18° (für E <sub>0</sub> = 0,3360)
MICHAËLIS und GARMENDIA	1914	7,09
MICHAËLIS und KRÜGER ..	1921	7,13
PRIDEAUX und WARD.....	1924	7,19
COHN .....	1927	7,19
BJERRUM und UNMACK....	1928	7,227

<sup>1</sup> L. MICHAËLIS und T. GARMENDIA, Biochem. Zeitschr. **67** (1914), 431.

<sup>2</sup> L. MICHAËLIS und R. KRÜGER, Biochem. Zeitschr. **119** (1921), 307.

<sup>3</sup> E. B. R. PRIDEAUX und A. T. WARD, Journ. Chem. Soc. **125**, I. (1924), 425.

<sup>4</sup> E. J. COHN, Journ. Amer. Chem. Soc. **49** (1927), 182.

<sup>5</sup> Der Wert von E. BLANC (Journ. chim. phys. **18** (1920), 28) ist nicht mit angeführt, da er nach einer unrichtigen Formel berechnet ist.

Für die unvollständige Dissoziationskonstante  $K''$  gibt COHN den folgenden Ausdruck (wir haben 0,03 addiert um von  $p_H$  auf  $-\log A_H$ -Werte umzurechnen):

$$pK'' = 7,19 - \frac{1,5\sqrt{\mu}}{1 + 1,5\sqrt{\mu}} + K_s\mu. \quad (\text{VI, 32})$$

Hier ist  $\mu$  die Ionenstärke, und  $K_s$  ist eine von dem Neutralisationsgrad  $N$  (= Mol NaOH pro Mol  $H_3PO_4$ ) der Phosphorsäure abhängige Konstante:

N	1,125	1,333	1,500	1,667	1,750	1,833	1,900
$K_s$	0,12	0,07	0,03	-0,05	-0,11	-0,18	-0,25

Unser Ausdruck für die unvollständige Dissoziationskonstante ist dagegen:

$$pK'' = 7,227 - 1,497\sqrt{\mu} + 1,04\mu \text{ (bei } 18^\circ\text{)}. \quad (\text{VI, 33})$$

COHNS Ausdruck ist auf seinen eigenen Messungen in konzentrierten Lösungen (bis  $\mu = 2,8$ ) basiert. Es ist in so konzentrierten Lösungen notwendig, die Abhängigkeit von  $K''$  nicht nur von  $\mu$  sondern auch von  $N$  zu berücksichtigen. Bei unseren Messungen, die sich höchstens bis  $\mu = 0,1475$  erstrecken, haben wir es nicht notwendig gefunden, die Abhängigkeit von  $K''$  von  $N$  zu berücksichtigen. Sobald andere Salze als  $NaH_2PO_4$  und  $Na_2HPO_4$  vorhanden sind, ist diese Berücksichtigung kaum auszuwerten.

In Tabelle 68 haben wir für einige abgerundete Werte der Ionenstärke die Werte von  $pK''$ , die sich nach unserer und nach COHNS Formel ergeben, zusammengestellt.

Tabelle 68.

Vergleich zwischen COHNS und BJERRUM UND UNMACKS Formeln für die unvollständige 2. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure.  $t = 18^\circ$ .

$\mu$	0,00	0,01	0,03	0,1	
$pK''$ (BJ. u. U.) . . . . .	7,23	7,09	7,00	6,86	
$pK''$ (COHN) {	N = 1,1	7,19	7,06	6,99	6,88
	N = 1,5	7,19	7,06	6,99	6,87
	N = 1,9	7,19	7,06	6,98	6,84

Wie man sieht, sind die Unterschiede zwischen den Formeln für Lösungen mit  $\mu \leq 0,1$  nur klein.

Angaben über  $p_H$ -Werte in Mischungen von primärem und sekundärem Phosphat, die zur Berechnung einer Dissoziationskonstante nicht angewandt worden sind, findet man an vielen Stellen<sup>1</sup>. Wir werden jedoch auf solche Daten nicht näher eingehen.

In einer Arbeit vom Jahre 1909 haben ABBOTT und BRAY<sup>2</sup> aus der Verteilung von Ammoniak zwischen einer wässrigen Lösung von  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  und Chloroform die 2. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure zu  $1,95 \cdot 10^{-7}$  ( $pK_0'' = 6,71$ ) bei  $18^\circ$  berechnet. Dieser Wert stimmt gar nicht mit dem von uns gefundenen Wert ( $pK_0'' = 7,227$ ) überein. ABBOTT und BRAY berechneten aber auch die Dissoziationsgrade der Salze aus Leitfähigkeitsmessungen, einem Verfahren, das jetzt als unrichtig erkannt worden ist. Sie geben mit der Bezeichnung »approximate values« auch Werte für die Konstante an, bei deren Berechnung sie mit vollständiger Dissoziation der Salze gerechnet haben. Eine nähere Betrachtung lehrt, dass es erlaubt ist, diese Werte als Bestimmungen der Konzentrationskonstante  $K_c''$  zu betrachten.

Tabelle 69.

Die 2. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure bei  $18^\circ$ .

$c_P$	0,05	0,1
$pK_c''$ (ABBOTT u. BRAY) . . . . .	6,46	6,43
$pK_c''$ (BJ. u. UNMACK) <sup>3</sup> . . . . .	6,72	6,63
$pK''$ (— - —) . . . . .	6,78	6,69
$pK_0''$ (— - —) . . . . .	7,23	

<sup>1</sup> S. P. L. SÖRENSEN, Compt. rend. Lab. Carlsberg 8 (1909), 399; E. L. WALBUM, Biochem. Zeitschr. 107 (1920), 219; I. M. KOLTHOFF und F. TEKELENBURG, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 46 (1927), 33.

<sup>2</sup> G. A. ABBOTT und W. C. BRAY, Journ. Amer. Chem. Soc. 31 (1909), 729.

<sup>3</sup> Berechnet nach Gleichung (VI, 31) für eine Ionennormalität  $c = 2c_P$ .

In der Tabelle 69 sind die von ABBOTT und BRAY angegebenen Werte (»approximate values«) mit den nach unseren Messungen berechneten Werten der Konzentrationskonstante zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch unsere Bestimmungen der unvollständigen Konstante und der vollständigen Konstante mit angeführt. Die Tabelle zeigt, dass ABBOTT und BRAY's Resultate auch in dieser Weise interpretiert sich mit unseren Messungen nicht vertragen.

## 6. Die dritte Dissoziationskonstante der Phosphorsäure.

1. Zur Bestimmung der dritten Dissoziationskonstante der Phosphorsäure wurden diejenige Messungen herangezogen, bei welchen der Neutralisationsgrad  $N$  der Phosphorsäure grösser als 2 war (Mischungen von sekundärem Phosphat mit Natriumhydroxyd). In Tabelle 70 sind die Daten der Berechnungen zusammengestellt.

Die Bedeutung der drei ersten Kolonnen  $c_{Na}$ ,  $c_P$ ,  $N$  ist dieselbe wie in Tabelle 66. In Kolonne 4 ist der Wert der  $OH^-$ -Konzentration angegeben (entnommen aus den Tabellen 54—65). Die Werte von  $\log ([PO_4^{---}]/[HPO_4^{--}])$  in der 5. Kolonne wurden nach der Formel

$$\log \frac{[PO_4^{---}]}{[HPO_4^{--}]} = \log \frac{c_P(N-2) - c_{OH}}{c_P(3-N) + c_{OH}} \quad (VI, 34)$$

berechnet. Bei der Ableitung dieser Formel wurden die Konzentrationen von  $H_3PO_4$  und  $H_2PO_4^-$  vernachlässigt, was wegen ihrer Kleinheit erlaubt ist. Für die stark verdünnte Lösung mit  $c_{Na} = 0,003$  und  $N = 3$  ist die berechnete  $OH^-$ -Konzentration unmöglich gross, und es ist deshalb nicht möglich einen Wert von  $\log ([PO_4^{---}]/[HPO_4^{--}])$  zu berechnen. Die angegebenen Werte dieser Grösse für die Lösungen

mit  $c_{\text{Na}} = 0,003$  und  $N = 2,333$ , bzw.  $c_{\text{Na}} = 0,01$  und  $N = 3$  sind wegen der Unsicherheit in der Bestimmung der  $\text{OH}^-$ -Konzentration wenig zuverlässig und sind deshalb ebenso wie die aus ihnen berechneten Konstanten eingeklammert. Die Werte von  $\text{pK}'''$  in der 7. Kolumne wurden nach folgender Formel berechnet

$$\text{pK}''' = -\log \frac{[\text{PO}_4^{---}]}{[\text{HPO}_4^{--}]} + \text{pA}_{\text{H}}. \quad (\text{VI, 35})$$

$\text{K}'''$  ist somit die unvollständige dritte Dissoziationskonstante der Phosphorsäure, definiert durch

$$\text{K}''' = \frac{[\text{PO}_4^{---}] \cdot \text{A}_{\text{H}}}{[\text{HPO}_4^{--}]}. \quad (\text{VI, 36})$$

2. Für die Änderung der unvollständigen 3. Dissoziationskonstante  $\text{K}'''$  mit der Ionenstärke nehmen wir folgende Formel an:

$$\text{pK}''' = \text{pK}_0''' - 5 A \sqrt{\mu} + B \mu. \quad (\text{VI, 37})$$

$\text{K}_0'''$  ist die vollständige 3. Dissoziationskonstante, A die auf Seite 71 definierte DEBYE-HÜCKEL'sche Konstante und B eine spezifische Konstante. Man gelangt zu dieser Formel, wenn man für die Aktivitätskoeffizienten  $f_{\text{HPO}_4^{--}}$  und  $f_{\text{PO}_4^{---}}$  der sekundären und der tertiären Phosphationen die folgenden Formeln annimmt:

$$\text{p}f_{\text{HPO}_4^{--}} = 4 A \sqrt{\mu} - B_2 \mu, \quad (\text{VI, 38})$$

$$\text{p}f_{\text{PO}_4^{---}} = 9 A \sqrt{\mu} - B_3 \mu, \quad (\text{VI, 39})$$

diese Ausdrücke in die Formel

$$\text{pK}''' = \text{pK}_0''' + \text{p}f_{\text{HPO}_4^{--}} - \text{p}f_{\text{PO}_4^{---}} \quad (\text{VI, 40})$$

einführt und  $B_3 - B_2 = B$  setzt.

Tabelle 70.

Die unvollständige 3. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure,  $K'''$ .1)  $t = 18^\circ$ :

$c_{Na}$	$c_P$	N	$c_{OH}$	$\log \frac{[PO_4^{--}]}{[HPO_4^{--}]}$	$pA_H$	$pK'''$	$\mu$	$pK''' + 5A\sqrt{\mu}$
0,100	0,04286	2,333	0,00206	-0,399	11,425	11,824	0,1673	12,844
»	0,04000	2,500	0,00366	-0,161	11,674	11,835	0,1727	12,873
»	0,03333	3,000	0,01050	0,337	12,132	11,795	0,1790	12,850
0,030	0,01286	2,333	0,00181	-0,624	11,409	12,033	0,0478	12,579
»	0,01000	3,000	0,00574	-0,130	11,910	12,040	0,0485	12,589
0,010	0,00429	2,333	0,00104	-1,001	11,194	12,195	0,0151	12,502
»	0,00400	2,500	0,00148	-0,826	11,347	12,173	0,0150	12,480
»	0,00333	3,000	0,00282	(-0,740)	11,627	(12,367)	0,0143	(12,666)
0,003	0,001286	2,333	0,000357	(-1,227)	10,750	(11,977)	0,0044	(12,142)
»	0,001000	3,000	0,00108		11,231			

2)  $t = 25^\circ$ :

0,100	0,04286	2,333	0,00267	-0,430	11,294	11,724	0,1661	12,752
»	0,04000	2,500	0,00457	-0,202	11,528	11,730	0,1709	12,771
»	0,03333	3,000	0,01178	0,262	11,939	11,677	0,1764	12,738
0,030	0,01286	2,333	0,00209	-0,685	11,230	11,915	0,0473	12,464
»	0,01000	3,000	0,00615	-0,203	11,697	11,900	0,0477	12,449
0,010	0,00429	2,333	0,00110	-1,079	10,976	12,055	0,0150	12,362
»	0,00400	2,500	0,00154	-0,896	11,122	12,018	0,0149	12,325
»	0,00333	3,000	0,00288	(-0,806)	11,393	(12,199)	0,0142	(12,299)
0,003	0,001286	2,333	0,000372	(-1,334)	10,528	(11,862)	0,0044	(12,028)
»	0,001000	3,000	0,00104		10,971			

3)  $t = 37^\circ$ :

0,100	0,04286	2,333	0,00407	-0,504	11,085	11,589	0,1633	12,639
»	0,04000	2,500	0,00665	-0,300	11,298	11,598	0,1667	12,649
»	0,03333	3,000	0,01469	0,103	11,641	11,538	0,1706	12,601
0,030	0,01286	2,333	0,00262	-0,826	10,937	11,763	0,0462	12,317
»	0,01000	3,000	0,00715	-0,400	11,371	11,771	0,0457	12,322
0,010	0,00429	2,333	0,00124	-1,334	10,639	11,973	0,0147	12,285
»	0,00400	2,500	0,00163	-0,992	10,759	11,751	0,0147	12,060
»	0,00333	3,000	0,00315	(-1,243)	11,046	(12,289)	0,0137	(12,590)
0,003	0,001286	2,333	0,000380	(-1,402)	10,150	(11,552)	0,0044	(11,722)
»	0,001000	3,000	0,001062		10,595			

Um die Werte von  $pK_0'''$  und B zu bestimmen haben wir die Werte von  $pK''' + 5A\sqrt{\mu}$  gegen die Ionenstärke  $\mu$  als Abscisse eingezeichnet und für jede Temperatur eine Gerade gezogen, die so gut wie möglich durch die einge-

zeichneten Punkte geht (Fig. 14). Die Schnittpunkte dieser Linien mit der Ordinatenachse geben uns die Werte von  $pK_0'''$  und ihre Richtungskoeffizienten die Werte von B. Die angewandten Werte von  $\mu$  und von  $pK''' + 5A\sqrt{\mu}$  sind in der 8. und der 9. Kolumne der Tabelle angegeben. Zur

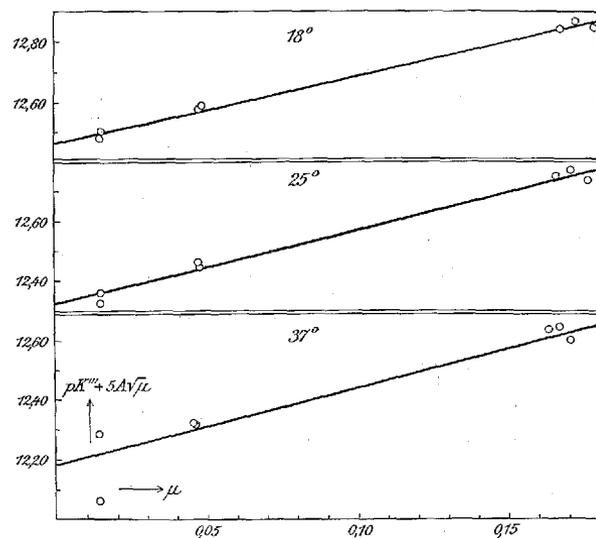


Fig. 14. Werte von  $pK''' + 5A\sqrt{\mu}$  in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke  $\mu$  ( $K''' =$  unvollständige 3. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure).

Berechnung von  $\mu$  kann man die folgende Formel anwenden:

$$\mu = 3 c_{Na} - 3 c_P - 2 c_{OH}. \quad (VI, 41)$$

Die eingeklammerten, unsicheren Werte von  $pK''' + 5A\sqrt{\mu}$  sind in Fig. 14 nicht eingetragen.

3. In dieser Weise wurden folgende Werte für die vollständige 3. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure  $K_0'''$  gefunden:

t	18°	25°	37°
$pK_0'''$	12,465	12,325	12,180

oder bei  $t^{\circ}$ :

$$pK_0''' = 12,45 - (t - 18) 0,015. \quad (\text{VI, 42})$$

Wir schätzen die Unsicherheit in diesen Werten auf 3 bis 4 Einheiten in der 2. Decimale.

4. Für die unvollständige 3. Dissoziationskonstante wurden folgende Formeln abgeleitet:

$$\left. \begin{array}{l} \text{bei } 18^{\circ}: pK''' = 12,465 - 2,495 \sqrt{\mu} + 2,25 \mu \\ \text{bei } 25^{\circ}: pK''' = 12,325 - 2,520 \sqrt{\mu} + 2,42 \mu \\ \text{bei } 37^{\circ}: pK''' = 12,180 - 2,575 \sqrt{\mu} + 2,63 \mu \end{array} \right\} \quad (\text{VI, 43})$$

(gültig von  $\mu = 0$  bis  $\mu = 0,17$ ).

Benutzt man zur Darstellung der Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von der Ionenkonzentration Formeln, die die Kubikwurzel aus der Ionennormalität  $c^1$  enthalten, so kommt man zu folgenden Interpolationsformeln:

$$\left. \begin{array}{l} \text{bei } 18^{\circ}: pK''' = 12,502 - 1,48 \sqrt[3]{c} \\ \text{bei } 25^{\circ}: pK''' = 12,313 - 1,30 \sqrt[3]{c} \\ \text{bei } 37^{\circ}: pK''' = 12,150 - 1,26 \sqrt[3]{c} \end{array} \right\} \quad (\text{VI, 44})$$

(gültig von  $c = 0,003$  bis  $c = 0,1$ ).

Als Interpolationsformeln für das Konzentrationsgebiet  $0,003 - 0,1$  normal sind die Formeln mit der Kubikwurzel aus der Ionennormalität den Formeln mit der Quadratwurzel aus der Ionenstärke vorzuziehen. Sie sind bequemer anzuwenden und schliessen sich wenigstens ebenso gut an die Messungen an. Dagegen sind sie natürlicherweise zur extrapolatorischen Bestimmung des Wertes der Konstante bei der Ionenkonzentration Null den anderen unterlegen.

5. Die 3. Konzentrationsdissoziationskonstante erhalten wir aus der unvollständigen Konstante durch Division durch den Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions. Es gilt also

<sup>1</sup>  $c$  ist in allen diesen Lösungen gleich  $c_{\text{Na}}$ .

$$pK_c''' = pK''' - pf_H. \quad (\text{VI, 45})$$

Benutzen wir für  $pK'''$  die Ausdrücke (VI, 43) bzw. (VI, 44) und für  $pf_H$  die Ausdrücke (IV, 20) bzw. (IV, 23), so erhalten wir, je nachdem wir mit Quadratwurzel- oder mit Kubikwurzelformeln rechnen, die folgenden Formeln:

$$\left. \begin{aligned} t = 18^\circ: pK_c''' &= 12,465 - 2,994 \sqrt{\mu} + 3,57 \mu \\ t = 25^\circ: pK_c''' &= 12,325 - 3,024 \sqrt{\mu} + 4,06 \mu \\ t = 37^\circ: pK_c''' &= 12,180 - 3,090 \sqrt{\mu} + 4,65 \mu \end{aligned} \right\} (\text{VI, 46})$$

(Gültig von  $\mu = 0$  bis  $\mu = 0,03$ )

oder

$$\left. \begin{aligned} t = 18^\circ: pK_c''' &= 12,505 - 1,65 \sqrt[3]{c} + 0,185 c \\ t = 25^\circ: pK_c''' &= 12,316 - 1,46 \sqrt[3]{c} + 0,178 c \\ t = 37^\circ: pK_c''' &= 12,155 - 1,40 \sqrt[3]{c} + 0,158 c \end{aligned} \right\} (\text{VI, 47})$$

(Gültig von  $c = 0,003$  bis  $c = 0,1$ ).

Die Anwendung der für NaCl-Lösungen abgeleiteten  $pf_H$ -Formeln auf Natriumphosphat-Lösungen ist bei der Berechnung der 3. Konzentrationsdissoziationskonstante vielleicht noch unsicherer als bei der Berechnung der 2. Konzentrationsdissoziationskonstante. Wir können aber z. Z. nichts Besseres tun. Wendet man die Formeln für  $pK'''$  und  $pK_c'''$  ausserhalb der angegebenen Gültigkeitsgrenzen oder in Anwesenheit von anderen als den von uns angewandten Salzen an, so ist die dadurch entstandene Unsicherheit wesentlich grösser als die oben besprochene. Nichts desto weniger ist es jedoch oft wertvoll, sich der durch diese Formeln gegebenen Orientierung bedienen zu können.

## 7. Vergleich mit älteren Bestimmungen.

PRIDEAUX und WARD<sup>1</sup> haben aus ihren Wasserstoffelektrodenmessungen in 0,02 molaren Phosphatlösungen die

<sup>1</sup> E. B. R. PRIDEAUX und A. T. WARD, Journ. Chem. Soc. 125, I (1924), 425.

vollständige 3. Dissoziationskonstante berechnet und den Wert  $K_0''' = 1,15 \cdot 10^{-12}$  ( $pK_0''' = 11,94$ ) bei  $18^\circ$  erhalten (Mittelwert aus zwei Messungen). Bei der Berechnung benutzten sie Ionenaktivitätskoeffizienten, die nach den Angaben von LEWIS und RANDALL in ihren Thermodynamics geschätzt waren. PRIDEAUX und WARD's Wert für  $pK_0'''$  ist bedeutend kleiner als der von uns gefundene ( $pK_0''' = 12,465$ ).

Für die unvollständige Konstante berechneten PRIDEAUX und WARD aus ihren eigenen Messungen und aus den Messungen anderer Forscher die in Tabelle 71 angegebenen Werte.

Tabelle 71.

Die 3. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure bei  $18^\circ$ .

$c_P$	N	$pK'''$ (Prid. u. W.)	Nach Messungen von	$pK'''$ (Bj. u. U.) Kubik- wurzelf.	$pK'''$ (Bj. u. U.) Quadrat- wurzelf.
0,067	2,0	11,58	Sørensen	11,74	11,71
ca. 0,1	2,03—2,33	11,55	Ringer, Salm, Prid.	11,61	11,78
0,02	2,5	11,81	Prid. u. Ward.	11,96	11,92
0,02	3,0	11,70	— —	11,92	11,87
0,075	2,67	11,61	Ringer	11,64	11,78
0,06	3,0	11,28	—	11,66	11,78
0,012	3,0	11,64	Blanc	12,01	11,96

Zum Vergleich haben wir in der Tabelle auch die Werte von  $pK'''$  nach unseren Formeln angegeben. Die Übereinstimmung mit unseren Werten ist nicht gut. Zu bemerken ist aber, dass SØRENSENS Messung bei  $N = 2$  zu einer Berechnung von  $pK'''$  wenig geeignet ist, dass die zwei Werte nach RINGERS Messungen unter einander schlecht übereinstimmen, und dass die Messung von BLANC<sup>1</sup> eine recht rohe kolorimetrische Messung ist. Eine vereinzelt Bestimmung von MICHAËLIS und MIZUTANI<sup>2</sup> gab  $pK''' = 11,53$  bei

<sup>1</sup> E. BLANC, Journ. chim. phys. **18** (1920), 28.

<sup>2</sup> L. MICHAËLIS und M. MIZUTANI, Zeitschr. physik. Ch. **116** (1925), 146.

14° in 0,01 molaren Lösung von Natriumphosphat mit  $N = 2,5$ . Dieser Wert ist weit niedriger als nach unseren Messungen zu erwarten war.

ABBOTT und BRAY<sup>1</sup> haben die dritte Dissoziationskonstante der Phosphorsäure aus der Verteilung des Ammoniaks zwischen wässrigen Lösungen von  $\text{Na}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$  und Chloroform zu  $K_0''' = 3,6 \cdot 10^{-13}$  ( $\text{p}K_0''' = 12,44$ ) bei 18° bestimmt. Dieser Wert fällt mit dem unsrigen fast zusammen ( $\text{p}K_0''' = 12,465$ ). Da ABBOTT und BRAY indessen bei ihrer Berechnung die Dissoziationsgrade der Salze aus Leitfähigkeiten in einer Weise, die wir jetzt als unrichtig betrachten, berechneten, darf man ihren Wert nicht ohne weiters annehmen. In ihrer Abhandlung geben sie unter der Bezeichnung »approximate values« einige Zahlenwerte für die 3. Dissoziationskonstante an, die sie unter der Annahme vollständiger Dissoziation der Salze berechnet haben. Diese Werte dürfen wir als Werte der Konzentrationskonstante  $K_c'''$  betrachten. In Tabelle 72 sind die entsprechenden  $\text{p}K_c'''$ -Werte mit den aus unseren Daten berechneten Werten von  $\text{p}K_c'''$ ,  $\text{p}K'''$  und  $\text{p}K_0'''$  zusammengestellt. Unsere Werte wurden nach den Kubikwurzelformeln (VI, 47) bzw. (VI, 44) berechnet, indem die Ionennormalität der Lösung gleich  $2c_p$  gesetzt wurde (eine  $\text{Na}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ -Lösung ist ja nahezu vollständig in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3$  hydrolysiert).

ABBOTT und BRAY's Werte für  $\text{p}K_c'''$  sind bedeutend grösser als unsere Werte.

ABBOTT und BRAY haben auch einige Werte für  $K'''$  aus Messungen der Leitfähigkeitszunahme von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösungen bei Zusatz eines Überschusses von Ammoniak berechnet. Bei der Berechnung dieser Werte haben sie indessen die

<sup>1</sup> G. A. ABBOTT und W. C. BRAY, Journ. Amer. Chem. Soc. **31** (1909), 729.

Tabelle 72.

Die 3. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure bei 18°.

$c_p$	0,02	0,05	0,1
$pK_c'''$ (ABBOTT u. BRAY) . . . . .	12,22	12,11	12,14
$pK_c'''$ (Bj. u. U.) . . . . .	11,95	11,76	11,58
$pK'''$ (Bj. u. U.) . . . . .	12,00	11,82	11,64
$pK_0'''$ (Bj. u. U.) . . . . .	12,465		

Hydrolysenwerte zugrundegelegt, die sie aus ihren Verteilungsversuchen mit  $\text{Na}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ -Lösungen berechnet hatten. Wie eine nähere Betrachtung lehrt, bedeutet die gefundene Übereinstimmung der berechneten Konstanten mit ihren aus Verteilungsversuchen gefundenen Konstanten in Wirklichkeit nur, dass die Leitfähigkeitszunahme annähernd proportional der Quadratwurzel der Ammoniakkonzentration ist. Diese Gesetzmässigkeit ist zu erwarten, wenn die Hydrolyse von  $\text{Na}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$  gross (über 90 %) ist. Aus der Übereinstimmung kann deshalb nur geschlossen werden, dass dies der Fall ist. ABBOTT und BRAY's Leitfähigkeitsmessungen von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösungen mit zugesetztem Überschuss von Ammoniak geben deshalb keine neue, unabhängige Bestimmung der 3. Dissoziationskonstante.

### 8. Die Aktivitätskoeffizienten der Phosphationen.

1. Aus den entwickelten Formeln für die unvollständigen Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure kann man Formeln für die Aktivitätskoeffizienten der drei Phosphationen  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{--}$  und  $\text{PO}_4^{---}$  ableiten, wenn man annehmen darf, dass der Aktivitätskoeffizient der undissoziierten Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gleich eins gesetzt werden kann. Diese letzte Annahme repräsentiert natürlich nur eine Annäherung. Sollte es später gelingen den Aktivitätskoeffizienten von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zu messen, so wird es leicht

sein, die unten angegebenen pf-Werte durch Addition von  $\text{pf}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$  hierfür zu korrigieren.

Es gelten folgende Formeln:

$$\text{pf}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} - \text{pf}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \text{pK}'_0 - \text{pK}' \quad (\text{VI, 49})$$

$$\text{pf}_{\text{HPO}_4^{--}} - \text{pf}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = \text{pK}''_0 - \text{pK}'' \quad (\text{VI, 50})$$

$$\text{pf}_{\text{PO}_4^{---}} - \text{pf}_{\text{HPO}_4^{--}} = \text{pK}'''_0 - \text{pK}''' \quad (\text{VI, 51})$$

Setzen wir

$$f_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1, \text{ also } \text{pf}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0, \quad (\text{VI, 52})$$

so erhalten wir, je nachdem wir für die Dissoziationskonstanten die früher aufgestellten Quadratwurzel- oder die Kubikwurzelformeln einführen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{pf}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \quad \text{pf}_{\text{HPO}_4^{--}} \quad \text{pf}_{\text{PO}_4^{---}} \\ 18^\circ: 0,499 \sqrt{\mu} + 0,34 \mu; 1,996 \sqrt{\mu} - 0,70 \mu; 4,491 \sqrt{\mu} - 2,95 \mu \\ 25^\circ: 0,504 \sqrt{\mu} + 0,43 \mu; 2,016 \sqrt{\mu} - 0,64 \mu; 4,536 \sqrt{\mu} - 3,06 \mu \\ 37^\circ: 0,515 \sqrt{\mu} + 0,54 \mu; 2,060 \sqrt{\mu} - 0,58 \mu; 4,635 \sqrt{\mu} - 3,21 \mu \end{array} \right\} (\text{VI, 53})$$

(aufgestellt für  $0 < \mu < 0,1 - 0,2$ )

oder

$$\left. \begin{array}{l} \text{pf}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \quad \text{pf}_{\text{HPO}_4^{--}} \quad \text{pf}_{\text{PO}_4^{---}} \\ 18^\circ: 0,52 \sqrt[3]{c} - 0,055 \quad 1,48 \sqrt[3]{c} - 0,102 \quad 2,96 \sqrt[3]{c} - 0,139 \\ 25^\circ: 0,59 \sqrt[3]{c} - 0,078 \quad 1,56 \sqrt[3]{c} - 0,123 \quad 2,86 \sqrt[3]{c} - 0,111 \\ 37^\circ: 0,68 \sqrt[3]{c} - 0,099 \quad 1,68 \sqrt[3]{c} - 0,157 \quad 2,94 \sqrt[3]{c} - 0,127 \end{array} \right\} (\text{VI, 54})$$

(aufgestellt für  $0,003 < c < 0,1$ ).

Diese Formeln gelten nur bei ziemlich kleinen Konzentrationen einigermaßen genau ( $0 < \mu < 0,03$ ,  $0,003 < c < 0,1$ ). Sie sind auf der Grundlage von Messungen in Lösungen, die von Metallionen nur Natriumionen enthielten, aufgestellt. Wendet man die Formeln auf Lösungen mit anderen Kationen an, so bedeutet dies eine vergrößerte Unsicherheit. Die gemessenen Lösungen haben verschiedene Anionen

enthalten ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{--}$ ,  $\text{PO}_4^{---}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ) und es ist nicht möglich bestimmte Anionen anzugeben, für welche die Formeln am besten sind. Es ist ja aber glücklicherweise so, dass die spezifischen Ioneneigenschaften (abgesehen von der Valenz) sich nur bei höheren Konzentrationen stark geltend machen.

### 9. Die Reaktion der Stammlösungen von primärem und von sekundärem Phosphat.

1. Mit Hilfe der jetzt bestimmten Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure ist es möglich die  $\text{H}^+$ -Aktivitäten in reinen Lösungen von primärem und von sekundärem Natriumphosphat zu berechnen und mit den in unseren Stammlösungen von diesen Salzen, B und C, gemessenen  $\text{H}^+$ -Aktivitäten zu vergleichen.

In einer reinen 0,05 molaren Lösung von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  sind die  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen so klein, dass man setzen darf:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{HPO}_4^{--}]. \quad (\text{VI}, 55)$$

Aus den Definitionsgleichungen für  $K'$  und  $K''$  folgt dann:

$$pA_{\text{H}} = \frac{1}{2} (pK' + pK''). \quad (\text{VI}, 56)$$

In reiner 0,05 molarer  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  sind die  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen so klein, dass man setzen darf:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{PO}_4^{---}]. \quad (\text{VI}, 57)$$

Aus den Definitionsgleichungen für  $K''$  und  $K'''$  folgt dann:

$$pA_{\text{H}} = \frac{1}{2} (pK'' + pK'''). \quad (\text{VI}, 58)$$

In Tabelle 73 sind die in den Stammlösungen B und C gemessenen Werte von  $pA_H$  (aus den Tabellen 54, 58 und 62) mit den nach den obigen Gleichungen berechneten Werten zusammengestellt. Die Konstantenwerte in den 0,1 normalen Lösungen wurden nach den Kubikwurzelformeln berechnet. Die Unterschiede zwischen den gemessenen und den berechneten  $pA_H$ -Werte sind recht beträchtlich (bis 0,319).

Tabelle 73.

 Werte von  $pA_H$  in den Stammlösungen B und C.

	18°	25°	37°
Lösung B (0,05 mol. $NaH_2PO_4$ + 0,05 mol. NaCl):			
gemessen .....	4,565	4,702	4,577
berechnet .....	4,381	4,383	4,387
Lösung C (0,05 mol. $Na_2HPO_4$ ):			
gemessen .....	9,260	9,179	9,067
berechnet .....	9,322	9,256	9,162

2. Diese Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten Werten von  $pA_H$  bedeuten indessen nur geringfügige Abweichungen in der Zusammensetzung der Stammlösungen.

Aus den bei 18° gemessenen Werten von  $pA_H$  lässt sich die genaue Zusammensetzung dieser Lösungen berechnen. Rechnen wir für 18° und 0,1 normale  $Na^+$ -Lösungen mit  $pK_H = 0,056$ ,  $pK' = 1,934$ ,  $pK'' = 6,829$ ,  $pK''' = 11,815$ ,  $pK(H_2O) = 14,107$  (alle Konstanten berechnet nach den früher aufgestellten Kubikwurzelformeln), so ergeben sich folgende Zusammensetzungen:

Stammlösung B (primäres Phosphat):  $[H^+] = 0,00003$ ,  $[H_3PO_4] = 0,00012$ ,  $[H_2PO_4^-] = 0,04961$ ,  $[HPO_4^{--}] = 0,00027$ .

Stammlösung C (sekundäres Phosphat):  $[H_2PO_4^-] = 0,00018$ ,  $[HPO_4^{--}] = 0,04968$ ,  $[PO_4^{---}] = 0,00014$ ,  $[OH^-] = 0,00001$ .

Aus diesen Zahlen folgt, dass der Neutralisationsgrad

N der Phosphorsäure in B 1,0024 (statt 1,0000) und in C 1,9994 (statt 2,0000) ist. Diese Abweichungen von den theoretischen Werten sind so klein, dass wir von einer Korrektur abgesehen haben. Ihre Geringfügigkeit im Vergleich mit den relativ grossen Abweichungen in  $p_{\text{H}}$  zeigt augenfällig die geringe Pufferwirkung, die für reine Lösungen von primärem und von sekundärem Phosphat charakteristisch ist.

Die Berechnung von Dissoziationskonstanten aus  $p_{\text{H}}$ -Messungen in Phosphatlösungen mit Neutralisationsgraden gleich 1 oder 2 (oder in der Nähe von diesen Werten), also in primärem oder in sekundärem Phosphat, muss folglich sehr ungenau sein.

#### 10. Die drei Dissoziationswärmen der Phosphorsäure.

1. Aus der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure kann man die Wärmetönungen bei der Abdissoziierung der drei Wasserstoffionen der Säure berechnen. Wir haben hierzu die folgende Formel:

$$Q = -RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = 4,57 T^2 \frac{dpK}{dT}. \quad (\text{VI, 59})$$

Für  $dpK/dT$  in dieser Formel werden wir den Wert von  $\Delta pK/\Delta T$  im Temperaturintervall von  $18^\circ$  bis  $37^\circ$  einsetzen und erhalten dann die für eine mittlere Temperatur von  $\frac{1}{2} (18^\circ + 37^\circ) = 27,5^\circ$  gültigen Dissoziationswärmen. Die berechneten Werte sind in Tabelle 74 gesammelt. Es sind Werte sowohl für unendlich verdünnte, wie für 0,1 normale Lösungen berechnet worden. Bei der Berechnung der letzteren Werte wurden  $K_c$ -Werte, die aus den Kubikwurzelformeln erhalten wurden, angewandt.

Tabelle 74.

Die drei Dissoziationswärmen der Phosphorsäure in grossen Kalorien.

	Berechnet aus $dpK_0/dT$	Berechnet aus $dpK_c/dt$	Berechnet aus kalorimetrischen Messungen
Temp.	18°—37°	18°—37°	18°
Ionennormalität	0 norm.	0,1 norm.	etwa 0,1 norm.
Q'	2,43	1,46	1,55
Q''	— 1,35	— 1,11	— 1,47
Q'''	— 6,20	— 5,15	— 4,27

2. Es ist möglich diese Dissoziationswärmen mittels einiger thermochemischer Messungen von JULIUS THOMSEN<sup>1</sup> zu kontrollieren.

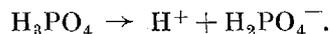
THOMSEN hat eine Lösung von 1 Mol Phosphorsäure, gelöst in 600 Mol H<sub>2</sub>O, (etwa 0,0925 molar) mit einer Lösung von Natriumhydroxyd in Wasser (200 H<sub>2</sub>O pro NaOH) neutralisiert und hat dabei mit 1, 2 und 3 Mol NaOH folgende Wärmetönungen erhalten:

$$14,829 \text{ Kal.} \quad 27,078 \text{ Kal.} \quad 34,029 \text{ Kal.}$$

Die Wärmetönungen Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub>, die mit dem ersten, dem zweiten und dem dritten Mol NaOH entwickelt werden, betragen hiernach:

$$Q_1 = 14,829, \quad Q_2 = 12,249, \quad Q_3 = 6,951.$$

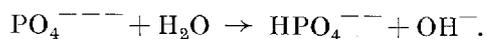
In der von THOMSEN angewandten 0,0925 molaren Phosphorsäurelösung sind 28,5 % der Säure nach folgender Gleichung dissoziiert:



Bei 18° in 0,025 ionennormalen Lösung ist nämlich  $pK_c = 1,980$ , und daraus berechnet sich der oben genannte Disso-

<sup>1</sup> JULIUS THOMSEN, Termokemiske Undersøgelsers Resultater, København 1905, S. 73.

ziationsgrad. Nach Zusatz von 1 Mol NaOH enthält die THOMSEN'sche Lösung praktisch ausschliesslich  $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Nach Zusatz von 2 Mol NaOH enthält die Lösung praktisch nur  $2 \text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{--}$ . Dagegen ist das nach Zusatz vom 3. Mol NaOH gebildete tertiäre Phosphat nach folgender Gleichung zu 26,4 % hydrolysiert:



Dieser Hydrolysegrad wurde berechnet aus den Werten  $\text{pK}''' = 11,736$  und  $\text{pK}(\text{H}_2\text{O}) = 14,099$ , die sich für eine 0,139 normale  $\text{Na}^+$ -haltige Lösung bei  $18^\circ$  nach unseren Kubikwurzelformeln ergeben.

Nennen wir die Neutralisationswärme der NaOH-Lösung mit einer starken, vollständig dissoziierten Säure Q, und bedeuten  $Q'$ ,  $Q''$  und  $Q'''$  die Dissoziationswärmen der drei Wasserstoffatome der Phosphorsäure, dann haben wir nach den obigen Entwicklungen die folgenden Beziehungen:

$$Q_1 = Q + (1 - 0,285) Q',$$

$$Q_2 = Q + Q''$$

$$Q_3 = (1 - 0,264) (Q + Q''').$$

Für Q können wir nach THOMSENS Messungen 13,720 setzen (Mittelwert von Messungen mit HCl, HBr, HJ und  $\text{HNO}_3$ ). Die THOMSEN'schen Werte für  $Q_1$ ,  $Q_2$  und  $Q_3$  sind schon mitgeteilt. Führen wir diese ein und berechnen  $Q'$ ,  $Q''$ ,  $Q'''$ , so erhalten wir die Zahlen, die in der letzten Kolonne der Tabelle 74 mitgeteilt sind.

Diese Werte stimmen sowohl dem Vorzeichen wie der Grössenordnung nach mit den aus der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten berechneten Werten überein. Eine genaue Übereinstimmung ist wegen der Unsicherheit beider Bestimmungsverfahren natürlich nicht zu erwarten.

## VII. Messungen in Citratgemischen. Die Dissoziationskonstanten der Citronensäure.

### 1. Messungen.

1. Die untersuchten Citratlösungen wurden aus den folgenden drei Stammlösungen hergestellt:

Lösung A. Eine 0,1 molare Salzsäure, die in Bezug auf Natriumchlorid 0,1 molar war. Sie wurde aus einer auf Natriumoxalat eingestellten 1 molaren Salzsäure unter Zusatz einer abgewogenen Menge Natriumchlorid (KAHLBAUMS Marke »zur Analyse«) hergestellt.

Lösung B. Eine 0,05 molare Lösung von sekundärem Natriumcitrat, hergestellt aus 0,05 Mol Citronensäure (KAHLBAUMS Marke »SÖRENSEN«), 100 cm<sup>3</sup> 1 molarem Natriumhydroxyd (aus gesättigter Natronlauge) und verdünnt auf 1000 cm<sup>3</sup> mit Wasser.

Lösung C. Eine 0,1 molare Lösung von Natriumhydroxyd, hergestellt aus gesättigter Natronlauge nach den Angaben von S. P. L. SÖRENSEN<sup>1</sup>.

Die angewandten Präparate wurden nach SÖRENSEN auf Reinheit geprüft.

In allen drei Stammlösungen ist die Na<sup>+</sup>-Konzentration 0,1. Die Mischungen wurden bei den Temperaturen 18°, 25°, 37° teils direkt und teils nach Verdünnung zu  $c_{\text{Na}^+} = 0,03, 0,01$  und 0,003 gemessen.

Die Ionennormalität ist in den meisten Lösungen gleich der Na<sup>+</sup>-Konzentration. Nur in den zur Bestimmung der ersten Dissoziationskonstanten angewandten, relativ sauren Mischungen kann die H<sup>+</sup>-Konzentration nicht vernach-

<sup>1</sup> S. P. L. SÖRENSEN, Compt. rend. Lab. Carlsberg, 8 (1909), 36.

lässigt werden, und es ist notwendig die Ionennormalität gleich  $c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+}$  zu setzen.

2. Die mit Citratlösungen erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 75—86 zusammengestellt. In der ersten Kolumne sind die bei der Herstellung der Citratlösung angewandten Stammlösungen und ihr Volumenverhältnis angegeben. Ob die Mischung unverdünnt oder in einem bestimmten Verhältnis verdünnt angewandt wurde, ist am Kopf der Tabelle angegeben. Hier ist auch die angewandte Temperatur angeführt. In der 2. Kolumne (N) wird der Neutralisationsgrad der Citronensäure (Mol NaOH pro Mol Citronensäure) angegeben. Ein negativer Wert von N bedeutet, dass die Lösung Überschuss an Salzsäure enthält. In der 3. Kolumne ( $E_{760}$ ) stehen die gemessenen Spannungen in Volt, umgerechnet auf trocknen Wasserstoff von 760 mm. Druck. E in der 4. Kolumne ist das für Flüssigkeitspotentiale korrigierte Kettenpotential. Die Flüssigkeitspotentiale wurden nach den Angaben in Teil III berechnet. Die dabei angewandten Äquivalentleitfähigkeiten sind in Tabelle 74 a zusammengestellt.

Tabelle 74 a.

Äquivalentleitfähigkeiten bei 18°.

Ionennormalität ( $c_{\text{Na}}$ )	0,1	0,03	0,01	0,003
$v_{\text{H}_2\text{Ci}^-}$ .....	18	22	24	26
$v_{\text{HCi}^-}$ .....	19	29	34	39
$v_{\text{Ci}^-}$ .....	21	35	45	51
$v_{\text{Cl}^-}$ .....	55,8	59,2	61,5	63,0
$v_{\text{Na}^+}$ .....	36,4	38,9	40,5	41,6
$v_{\text{H}^+}$ .....	294	303	307	310
$v_{\text{OH}^-}$ .....	157	163	167	169

Die Äquivalentleitfähigkeiten des sekundären und des tertiären Citrations ( $\text{HCi}^-$ ,  $\text{Ci}^-$ ) bei 25° wurden aus

WALDENS<sup>1</sup> Leitfähigkeitsmessungen von Na<sub>2</sub>HCl und Na<sub>3</sub>Ci berechnet, und mit Hilfe von NOYES und JOHNSTONS<sup>2</sup> Messungen von K<sub>3</sub>Ci bei 18° und 25° auf 18° umgerechnet. Wegen der grossen Hydrolyse der primären Citrate ist es schwierig aus WALDENS Leitfähigkeitsmessungen von NaH<sub>2</sub>Ci die Leitfähigkeit des primären Citrations (H<sub>2</sub>Ci<sup>-</sup>) zu berechnen. Wir haben vorgezogen diese Grösse unter der Annahme zu berechnen, dass

$$\nu_{\text{HCl}} - \nu_{\text{H}_2\text{Ci}^-} = \nu_{\text{Ci}^{3-}} - \nu_{\text{HCl}} \quad (\text{VII, 1})$$

Die Äquivalentleitfähigkeiten der Chlor-, Natrium-, Wasserstoff- und Hydroxylionen wurden KOHLRAUSCH und HOLBORNS Buch über das Leitvermögen der Elektrolyte 2. Ausgabe 1916 entnommen.

Die endgültigen Werte für die Flüssigkeitspotentiale wurden erst berechnet, nachdem angenäherte Werte für die Konzentrationen des Wasserstoff-, bzw. des Hydroxylions und der verschiedenen Citrationen erhalten worden waren.

Die p<sub>H</sub>-Werte der 5. Kolumne der Tabellen sind mit den konventionellen SÖRENSEN-CLARK'schen E<sub>0</sub>-Werten berechnet (vgl. Teil IV, S. 82). Bei der Berechnung der pA<sub>H</sub>-Werte in der 6. Kolumne wurden unsere eigenen Werte für E<sub>0</sub> angewandt. Die in der 7. Kolumne angegebenen H<sup>+</sup>- und OH<sup>-</sup>-Konzentrationen wurden aus den gemessenen E-Werten nach den Formeln (IV, 24) und (V, 16) berechnet. Diese Konzentrationen sind im Allgemeinen nur angegeben, wenn sie grösser als 1 pro mille der totalen Citratkonzentration und somit von Bedeutung bei der Berechnung der Flüssigkeitspotentiale und namentlich des Zustandes der Citronensäure sind.

<sup>1</sup> P. WALDEN, Zeitschr. physik. Chem, 8 (1891), 433.

<sup>2</sup> A. A. NOYES und J. JOHNSTON, Journ. Amer. Chem. Soc. 31 (1909), 987.

Tabelle 75.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H<sub>2</sub>, Pt  
 t = 18°. Unverdünnte Mischungen. c<sub>Na</sub> = 0,1 mol.

Citrat- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
4 A + 3 B	— 0,667	0,4434	0,4428	1,816	1,851	0,0161
1 A + 1 B	0,000	0,4716	0,4716	2,315	2,350	0,00507
9 A + 11 B	0,364	0,4980	0,4982	2,776	2,811	0,00175
3 A + 4 B	0,500	0,5083	0,5085	2,955	2,990	0,00116
1 A + 2 B	1,000	0,5502	0,5502	3,678	3,712	0,00022
1 A + 4 B	1,500	0,5903	0,5899	4,366	4,400	0,00005
B	2,000	0,6299	0,6288	5,040	5,075	0,00001
9 B + 1 C	2,222	0,6478	0,6467	5,350	5,385	
4 B + 1 C	2,500	0,6698	0,6686	5,730	5,764	
7 B + 3 C	2,857	0,7140	0,7128	6,496	6,530	c <sub>OH</sub>
2 B + 1 C	3,000	0,8618	0,8606	9,057	9,092	0,00001
13 B + 7 C	3,077	0,9998	0,9988	11,452	11,487	0,00238
2 B + 3 C	5,000	1,0688	1,0695	12,678	12,712	0,0400
1 B + 4 C	10,000	1,0816	1,0835	12,920	12,955	0,0698

Tabelle 76.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H<sub>2</sub>, Pt  
 t = 18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 10. c<sub>Na</sub> = 0,03 mol.

Citrat- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
3 A + 4 B	0,500	0,5168	0,5166	3,095	3,130	0,000819
1 A + 4 B	1,500	0,5974	0,5970	4,489	4,523	0,000033
4 B + 1 C	2,500	0,6820	0,6813	5,950	5,984	0,000001

Tabelle 77.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H<sub>2</sub>, Pt  
 t = 18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 10. c<sub>Na</sub> = 0,01 mol.

Citrat- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
9 A + 11 B	0,364	0,5209	0,5204	3,161	3,196	0,000686
3 A + 4 B	0,479	0,5269	0,5264	3,265	3,300	0,000538
1 A + 4 B	1,500	0,6036	0,6031	4,594	4,629	0,000025
B	2,000	0,6472	0,6465	5,347	5,381	0,000005
4 B + 1 C	2,500	0,6905	0,6898	6,097	6,132	
7 B + 3 C	2,857	0,7339	0,7333	6,851	6,886	c <sub>OH</sub>
2 B + 3 C	5,000	1,0158	1,0155	11,742	11,776	0,00397

Tabelle 78.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H<sub>2</sub>, Pt  
 t = 18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3:100. c<sub>Na</sub> = 0,003 mol.

Citrat- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	p <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
3 A + 4 B	0,500	0,5424	0,5417	3,530	3,565	0,000286
1 A + 4 B	1,500	0,6083	0,6075	4,671	4,705	0,0000206
4 B + 1 C	2,500	0,6973	0,6965	6,213	6,248	0,0000006

Tabelle 79.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H<sub>2</sub>, Pt  
 t = 25°. Unverdünnte Mischungen. c<sub>Na</sub> = 0,10 mol.

Citrat- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	p <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
4 A + 3 B	-0,667	0,4457	0,4451	1,819	1,846	0,0162
1 A + 1 B	0,000	0,4738	0,4738	2,305	2,332	0,00527
3 A + 4 B	0,500	0,5112	0,5114	2,941	2,968	0,00122
1 A + 2 B	1,000	0,5535	0,5535	3,653	3,680	0,00024
1 A + 4 B	1,500	0,5955	0,5951	4,357	4,384	0,00005
B	2,000	0,6362	0,6351	5,034	5,061	0,00001
9 B + 1 C	2,222	0,6549	0,6537	5,349	5,376	
4 B + 1 C	2,500	0,6780	0,6768	5,739	5,766	
7 B + 3 C	2,857	0,7232	0,7220	6,504	6,531	c <sub>OH</sub>
2 B + 1 C	3,000	0,8671	0,8659	8,939	8,966	0,00002
13 B + 7 C	3,077	1,0008	0,9997	11,203	11,230	0,00231
2 B + 3 C	5,000	1,0718	1,0726	12,437	12,464	0,0395
1 B + 4 C	10,000	1,0851	1,0870	12,680	12,707	0,0692

Tabelle 80.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H<sub>2</sub>, Pt  
 t = 25°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3:10. c<sub>Na</sub> = 0,03 mol.

Citrat- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	p <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
3 A + 4 B	0,500	0,5200	0,5198	3,083	3,110	0,000857
1 A + 4 B	1,500	0,6032	0,6028	4,487	4,514	0,0000337
4 B + 1 C	2,500	0,6904	0,6897	5,958	5,985	0,0000011

Tabelle 81.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H<sub>2</sub>, Pt  
 t = 25°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 10. c<sub>Na</sub> = 0,01 mol.

Citrat- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
3 A + 4 B	0,500	0,5305	0,5300	3,255	3,283	0,000559
1 A + 4 B	1,500	0,6092	0,6086	4,585	4,613	0,0000261
B	2,000	0,6538	0,6531	5,338	5,365	0,0000046
4 B + 1 C	2,500	0,6978	0,6971	6,083	6,110	0,0000008
7 B + 3 C	2,857	0,7435	0,7428	6,856	6,883	0,0000001
						c <sub>OH</sub>
2 B + 3 C	5,000	1,0175	1,0172	11,499	11,526	0,00389

Tabelle 82.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H<sub>2</sub>, Pt  
 t = 25°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 100. c<sub>Na</sub> = 0,003 mol.

Citrat- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
3 A + 4 B	0,500	0,5464	0,5457	3,521	3,548	0,000296
1 A + 4 B	1,500	0,6140	0,6132	4,663	4,690	0,0000213
4 B + 1 C	2,500	0,7066	0,7054	6,223	6,250	0,0000006

Tabelle 83.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H<sub>2</sub>, Pt  
 t = 37°. Unverdünnte Mischungen. c<sub>Na</sub> = 0,10 mol.

Citrat- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
4 A + 3 B	— 0,667	0,4493	0,4487	1,824	1,842	0,0160
1 A + 1 B	0,000	0,4774	0,4774	2,291	2,309	0,00545
3 A + 4 B	0,500	0,5167	0,5169	2,933	2,951	0,00125
1 A + 2 B	1,000	0,5605	0,5605	3,642	3,660	0,00024
1 A + 4 B	1,500	0,6045	0,6041	4,351	4,369	0,00005
B	2,000	0,6469	0,6457	5,028	5,046	0,00001
9 B + 1 C	2,222	0,6672	0,6660	5,358	5,376	
4 B + 1 C	2,500	0,6921	0,6908	5,761	5,779	
7 B + 3 C	2,857	0,7383	0,7370	6,512	6,530	
2 B + 1 C	3,000	0,8821	0,8808	8,850	8,868	c <sub>OH</sub> 0,00002
13 B + 7 C	3,077	1,0028	1,0016	10,815	10,833	0,00228
2 B + 3 C	5,000	1,0760	1,0767	12,036	12,054	0,0380
1 B + 4 C	10,000	1,0912	1,0931	12,302	12,320	0,0702

Tabelle 84.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H<sub>2</sub>, Pt  
 t = 37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3:10. c<sub>Na</sub> = 0,03 mol.

Citrat- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	p <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
3 A + 4 B	0,500	0,5260	0,5257	3,076	3,094	0,000873
1 A + 4 B	1,500	0,6125	0,6120	4,480	4,498	0,0000344
4 B + 1 C	2,500	0,7038	0,7030	5,959	5,977	0,0000011

Tabelle 85.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H<sub>2</sub>, Pt  
 t = 37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1:10. c<sub>Na</sub> = 0,01 mol.

Citrat- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	p <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
3 A + 4 B	0,500	0,5372	0,5367	3,255	3,273	0,000564
1 A + 4 B	1,500	0,6193	0,6187	4,589	4,607	0,0000262
B	2,000	0,6659	0,6652	5,345	5,363	0,0000046
4 B + 1 C	2,500	0,7143	0,7136	6,132	6,150	0,0000006
7 B + 3 C	2,857	0,7601	0,7594	6,876	6,894	0,0000001
						c <sub>OH</sub>
2 B + 3 C	5,000	1,0194	1,0191	11,099	11,117	0,00372

Tabelle 86.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H<sub>2</sub>, Pt  
 t = 37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3:100. c<sub>Na</sub> = 0,003 mol.

Citrat- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	p <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
3 A + 4 B	0,500	0,5536	0,5529	3,519	3,537	0,000301
1 A + 4 B	1,500	0,6239	0,6231	4,660	4,678	0,0000220
4 B + 1 C	2,500	0,7228	0,7220	6,268	6,286	0,0000005

## 2. Die Dissoziationskonstanten der Citronensäure.

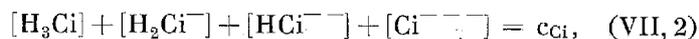
1. Bei der Berechnung der Dissoziationskonstanten der Citronensäure wurde folgendes Verfahren angewandt.

Als vorläufiger Wert für das Flüssigkeitspotential wurde der Wert für eine NaCl-Lösung mit derselben Na<sup>+</sup>-Konzentration genommen und damit aus den Messungen Werte für pA<sub>H</sub> und für c<sub>H</sub> oder c<sub>OH</sub> berechnet. Daraus wurden

(erste Approximation) Werte der drei Dissoziationskonstanten unter der Annahme berechnet, dass in jeder Lösung die Citronensäure nur in zwei Formen vorhanden ist. Nimmt man dies an, so kann man aus dem Mischungsverhältnis und der  $H^+$ -Konzentration die Konzentrationen der Citratformen und daraus mit Hilfe von  $pA_H$  die unvollständigen Dissoziationskonstanten  $K'$ ,  $K''$  und  $K'''$  berechnen.

Mit den durch diese erste Approximation erhaltenen Kenntnissen wurden dann die Berechnungen wiederholt. Zuerst wurden neue, genauere Werte für das Flüssigkeitspotential und für  $pA_H$ ,  $c_H$  und  $c_{OH}$  berechnet. Dann wurde  $K'$  und  $K'''$  unter Berücksichtigung des angenäherten Wertes für  $K''$  bestimmt, darauf wieder  $K''$  mit Hilfe der neuen  $K'$  und  $K'''$ -Werte und so weiter, bis die bei diesen Berechnungen erhaltenen gleich den angenommenen Werten wurden.

2. Bei diesen Berechnungen wurden folgende Formeln angewandt:



$$K' = \frac{[H_2Ci^-] A_H}{[H_3Ci]}, \quad (VII, 4)$$

$$K'' = \frac{[HCi^{--}] A_H}{[H_2Ci^-]}, \quad (VII, 5)$$

$$K''' = \frac{[Ci^{---}] A_H}{[HCi^{--}]}. \quad (VII, 6)$$

$c_{Ci}$  ist die totale molare Konzentration der Citronensäure,  $N$  ist der Neutralisationsgrad der Säure (Mol NaOH pro Mol Citronensäure).

Aus den drei Gleichungen (VII, 4), (VII, 5), (VII, 6) berechnen wir die Konzentrationen der drei Citrationen und führen die drei Ausdrücke in (VII, 2) und (VII, 3) ein und erhalten:

$$[\text{H}_3\text{Ci}] + [\text{H}_3\text{Ci}] \frac{K'}{A_{\text{H}}} + [\text{H}_3\text{Ci}] \frac{K' K''}{A_{\text{H}}^2} + [\text{H}_3\text{Ci}] \frac{K' K'' K'''}{A_{\text{H}}^3} = c_{\text{Ci}} \quad (\text{VII, 7})$$

$$\left. \begin{aligned} & [\text{H}_3\text{Ci}] \frac{K'}{A_{\text{H}}} + 2[\text{H}_3\text{Ci}] \frac{K' K''}{A_{\text{H}}^2} + 3[\text{H}_3\text{Ci}] \frac{K' K'' K'''}{A_{\text{H}}^3} \\ & = c_{\text{Ci}} N + c_{\text{H}} - c_{\text{OH}}. \end{aligned} \right\} (\text{VII, 8})$$

Wird (VII, 8) durch (VII, 7) dividiert, so erhält man weiter

$$\frac{\frac{K'}{A_{\text{H}}} + 2 \frac{K' K''}{A_{\text{H}}^2} + 3 \frac{K' K'' K'''}{A_{\text{H}}^3}}{1 + \frac{K'}{A_{\text{H}}} + \frac{K' K''}{A_{\text{H}}^2} + \frac{K' K'' K'''}{A_{\text{H}}^3}} = N + \frac{c_{\text{H}} - c_{\text{OH}}}{c_{\text{Ci}}}. \quad (\text{VII, 9})$$

Bezeichnen wir die rechte Seite dieser Gleichung mit  $f$ :

$$f = N + \frac{c_{\text{H}} - c_{\text{OH}}}{c_{\text{Ci}}}, \quad (\text{VII, 10})$$

so können wir (VII, 9) in folgender Weise umformen:

$$f + (f-1) \frac{K'}{A_{\text{H}}} + (f-2) \frac{K' K''}{A_{\text{H}}^2} + (f-3) \frac{K' K'' K'''}{A_{\text{H}}^3} = 0. \quad (\text{VII, 11})$$

Wir kennen  $f$  und  $A_{\text{H}}$  und können somit mittels dieser Gleichung jede der drei Dissoziationskonstanten berechnen, wenn die zwei anderen bekannt sind.

Sobald die Werte einer Dissoziationskonstante bei den vier angewandten Verdünnungen berechnet waren, wurde eine Formel für die Abhängigkeit dieser Konstante von der Ionenkonzentration aufgestellt. Mittels dieser Formel konnten dann ihre Zahlenwerte in Lösungen mit anderen Konzen-

trationen berechnet werden. Diese Werte wurden bei den nachfolgenden Berechnungen der anderen Dissoziationskonstanten angewandt.

Wir haben dabei die Konstanten als Funktionen der Ionenstärke mittels Formeln, die ein DEBYE-HÜCKEL'sches Quadratwurzelglied und ein lineares Glied mit einer geeigneten gewählten Konstante enthalten, ausgedrückt (genau wie bei der Phosphorsäure in Teil VI):

$$pK' = pK'_0 - A\sqrt{\mu} + B'\mu \quad (\text{VII, 12})$$

$$pK'' = pK''_0 - 3A\sqrt{\mu} + B''\mu \quad (\text{VII, 13})$$

$$pK''' = pK'''_0 - 5A\sqrt{\mu} + B'''\mu \quad (\text{VII, 14})$$

( $A = 0,499$  bei  $18^\circ$ ,  $0,504$  bei  $25^\circ$ ,  $0,515$  bei  $37^\circ$ ).

Die Anwendung dieser Formeln ist recht beschwerlich, weil die Ionenstärken für jede Approximationsstufe neu berechnet werden müssen und recht mühsam zu berechnen sind. Wir haben dazu die folgende Formel:

$$\mu = c_{\text{Na}} + \frac{c_{\text{H}}}{2} + \frac{c_{\text{Cl}}}{2} \left[ \frac{K'/A_{\text{H}} + 4K'K''/A_{\text{H}}^2 + 9K'K''K'''/A_{\text{H}}^3}{1 + K'/A_{\text{H}} + K'K''/A_{\text{H}}^2 + K'K''K'''/A_{\text{H}}^3} - N \right]. \quad (\text{VII, 15})$$

3. Zur Kontrolle haben wir die Rechnungen mit Kubikwurzelformeln, die die Ionennormalität statt der Ionenstärke enthalten, durchgeführt. Diese Rechnungen sind wesentlich leichter. Wir sind in dieser Weise bis auf einige Einheiten in der 3. Decimale zu denselben Konstantenwerten wie bei der zuerst angewandten Methode gekommen.

4. In den Tabellen 87—89 ist die letzte Stufe unserer Annäherungsrechnungen mitgeteilt. Aus der Übereinstimmung zwischen den angenommenen und den erhaltenen Konstantenformeln ist zu schliessen, dass das Ziel der Annäherungsrechnung erreicht worden ist.

Tabelle 87.

Die Dissoziationskonstanten der Citronensäure bei 18°.

1) Letzte Berechnung der 1. unvollständigen Konstante.

 Annahme:  $pK'' = 4,769 - 1,497 \sqrt{\mu} + 1,24 \mu$ ,  $pK''' = 6,398 - 2,495 \sqrt{\mu} + 2,20 \mu$ .

$c_{Na}$	$c_{Cl}$	N	$c_H$	f	$pA_H$	$\mu$	$pK''$ an- genom.	$pK'''$ an- genom.	$pK'$ er- halten	$pK'$ + A $\sqrt{\mu}$
0,1	0,02750	0,3636	0,0018	0,4291	2,811	0,1020	4,417	5,826	2,963	3,122
»	0,02857	0,5000	0,0012	0,5425	2,990	0,1017	4,417	5,826	2,966	3,125
0,03	0,00857	0,5000	0,00082	0,5963	3,130	0,03101	4,544	6,027	3,016	3,104
0,01	0,002750	0,3636	0,00069	0,6145	3,196	0,01075	4,626	6,163	3,046	3,100
»	0,002857	0,5000	0,00054	0,6895	3,300	0,01062	4,628	6,165	3,032	3,083
0,003	0,000857	0,5000	0,000286	0,8343	3,565	0,00333	4,686	6,260	3,049	3,078

 Resultat:  $pK' = 3,087 - 0,499 \sqrt{\mu} + 0,40 \mu$ .

2) Letzte Berechnung der 2. unvollständigen Konstante.

 Annahme:  $pK' = 3,087 - 0,499 \sqrt{\mu} + 0,40 \mu$ ,  $pK''' = 6,398 - 2,495 \sqrt{\mu} + 2,20 \mu$ .

$c_{Na}$	$c_{Cl}$	N	$c_H$	f	$pA_H$	$\mu$	$pK'$ an- genom.	$pK'''$ an- genom.	$pK''$ er- halten	$pK''$ + 3 A $\sqrt{\mu}$
0,1	0,0400	1,5	0,0001	1,503	4,400	0,1218	2,962	5,795	4,398	4,920
0,03	0,0120	1,5	0,00003	1,503	4,523	0,0364	3,007	6,001	4,520	4,806
0,01	0,0040	1,5	0,00003	1,508	4,629	0,01218	3,037	6,151	4,621	4,786
0,003	0,0012	1,5	0,000021	1,518	4,705	0,00367	3,058	6,254	4,682	4,773

 Resultat:  $pK'' = 4,769 - 1,497 \sqrt{\mu} + 1,24 \mu$ .

3) Letzte Berechnung der 3. unvollständigen Konstante.

 Annahme:  $pK' = 3,087 - 0,499 \sqrt{\mu} + 0,40 \mu$ ,  $pK'' = 4,769 - 1,497 \sqrt{\mu} + 1,24 \mu$ .

$c_{Na}$	$c_{Cl}$	N = f	$pA_H$	$\mu$	$pK'$ angenom.	$pK''$ angenom.	$pK'''$ erhalten	$pK'''$ + 5 A $\sqrt{\mu}$
0,1	0,0450	2,222	5,385	0,1678	2,949	4,363	5,744	6,767
»	0,0400	2,500	5,764	0,1796	2,947	4,357	5,716	6,774
»	0,0350	2,857	6,530	0,1955	2,944	4,349	5,746	6,849
0,03	0,0120	2,500	5,984	0,0543	2,999	4,487	5,944	6,525
0,01	0,0040	2,500	6,132	0,01802	3,027	4,590	6,096	6,430
»	0,0035	2,857	6,886	0,01953	3,025	4,583	6,104	6,453
0,003	0,0012	2,500	6,248	0,00539	3,053	4,667	6,215	6,397

 Resultat:  $pK''' = 6,398 - 2,495 \sqrt{\mu} + 2,20 \mu$ .

Tabelle 88.

Die Dissoziationskonstanten der Citronensäure bei 25°.

1) Letzte Berechnung der 1. unvollständigen Konstante.

Annahme:  $pK'' = 4,759 - 1,512 \sqrt{\mu} + 1,25 \mu$ ,  $pK''' = 6,400 - 2,520 \sqrt{\mu} + 2,23 \mu$ .

$c_{Na}$	$c_{Cl}$	N	$c_H$	f	$pA_H$	$\mu$	$pK''$ an- genom.	$pK'''$ an- genom.	$pK'$ er- halten	$pK'$ + A $\sqrt{\mu}$
0,1	0,02857	0,5	0,0012	0,5425	2,968	0,1019	4,403	5,822	2,943	3,104
0,03	0,00857	0,5	0,00086	0,6009	3,110	0,03107	4,531	6,026	2,986	3,075
0,01	0,002857	0,5	0,00056	0,6965	3,283	0,01064	4,616	6,164	3,001	3,053
0,003	0,000857	0,5	0,000296	0,8460	3,548	0,00334	4,675	6,261	3,002	3,031

Resultat:  $pK' = 3,057 - 0,504 \sqrt{\mu} + 0,41 \mu$ .

2) Letzte Berechnung der 2. unvollständigen Konstante.

Annahme:  $pK' = 3,057 - 0,504 \sqrt{\mu} + 0,41 \mu$ ,  $pK''' = 6,400 - 2,520 \sqrt{\mu} + 2,23 \mu$ .

$c_{Na}$	$c_{Cl}$	N	$c_H$	f	$pA_H$	$\mu$	$pK'$ an- genom.	$pK'''$ an- genom.	$pK''$ er- halten	$pK''$ + 3 A $\sqrt{\mu}$
0,1	0,0400	1,5	0,0001	1,503	4,384	0,1217	2,931	5,790	4,384	4,913
0,03	0,0120	1,5	0,00003	1,503	4,514	0,0364	2,976	5,999	4,513	4,802
0,01	0,0040	1,5	0,00003	1,508	4,613	0,01219	3,006	6,149	4,605	4,772
0,003	0,0012	1,5	0,000021	1,518	4,690	0,00367	3,028	6,254	4,667	4,759

Resultat:  $pK'' = 4,759 - 1,512 \sqrt{\mu} + 1,25 \mu$ .

3) Letzte Berechnung der 3. unvollständigen Konstante.

Annahme:  $pK' = 3,057 - 0,504 \sqrt{\mu} + 0,41 \mu$ ,  $pK'' = 4,759 - 1,512 \sqrt{\mu} + 1,25 \mu$ .

$c_{Na}$	$c_{Cl}$	N = f	$pA_H$	$\mu$	$pK'$ angenom.	$pK''$ angenom.	$pK'''$ erhalten	$pK'''$ + 5 A $\sqrt{\mu}$
0,1	0,0450	2,222	5,376	0,1677	2,919	4,348	5,740	6,773
»	0,0400	2,500	5,766	0,1800	2,917	4,342	5,719	6,790
»	0,0350	2,857	6,531	0,1958	2,913	4,332	5,747	6,866
0,03	0,0120	2,500	5,985	0,0544	2,961	4,472	5,947	6,535
0,01	0,0040	2,500	6,110	0,01789	2,996	4,578	6,073	6,411
»	0,0035	2,857	6,883	0,01957	2,994	4,571	6,101	6,455
0,003	0,0012	2,500	6,250	0,00540	3,022	4,654	6,218	6,402

Resultat:  $pK''' = 6,400 - 2,520 \sqrt{\mu} + 2,23 \mu$ .

Tabelle 89.

Die Dissoziationskonstanten der Citronensäure bei 37°.

1) Letzte Berechnung der 1. unvollständigen Konstante.

 Annahme:  $pK'' = 4,747 - 1,545 \sqrt{\mu} + 1,27 \mu$ ,  $pK''' = 6,424 - 2,575 \sqrt{\mu} + 2,29 \mu$ .

$c_{Na}$	$c_{Ci}$	N	$c_H$	f	$pA_H$	$\mu$	$pK''$ an- genom.	$pK'''$ an- genom.	$pK'$ er- halten	$pK'$ + A $\sqrt{\mu}$
0,1	0,02857	0,5	0,0013	0,5460	2,951	0,1017	4,383	5,836	2,920	3,084
0,03	0,00857	0,5	0,00087	0,6021	3,094	0,03111	4,514	6,042	2,968	3,059
0,01	0,002857	0,5	0,00056	0,6965	3,273	0,01065	4,602	6,169	2,992	3,045
0,003	0,000857	0,5	0,000301	0,8518	3,537	0,00334	4,661	6,283	2,978	3,008

 Resultat:  $pK' = 3,042 - 0,515 \sqrt{\mu} + 0,42 \mu$ .

2) Letzte Berechnung der 2. unvollständigen Konstante.

 Annahme:  $pK' = 3,042 - 0,515 \sqrt{\mu} + 0,42 \mu$ ,  $pK''' = 6,424 - 2,575 \sqrt{\mu} + 2,29 \mu$ .

$c_{Na}$	$c_{Ci}$	N	$c_H$	f	$pA_H$	$\mu$	$pK'$ an- genom.	$pK'''$ an- genom.	$pK''$ er- halten	$pK''$ + 3 A $\sqrt{\mu}$
0,1	0,0400	1,5	0,0001	1,503	4,369	0,1217	2,913	5,804	4,366	4,905
0,03	0,0120	1,5	0,00003	1,503	4,498	0,0364	2,959	6,015	4,494	4,785
0,01	0,0040	1,5	0,00003	1,508	4,607	0,01205	2,995	6,169	4,597	4,767
0,003	0,0012	1,5	0,00022	1,518	4,678	0,00367	3,013	6,275	4,652	4,747

 Resultat:  $pK'' = 4,747 - 1,545 \sqrt{\mu} + 1,27 \mu$ .

3) Letzte Berechnung der 3. unvollständigen Konstante.

 Annahme:  $pK' = 3,042 - 0,515 \sqrt{\mu} + 0,42 \mu$ ,  $pK'' = 4,747 - 1,545 \sqrt{\mu} + 1,27 \mu$ .

$c_{Na}$	$c_{Ci}$	N = f	$pA_H$	$\mu$	$pK'$ angenom.	$pK''$ angenom.	$pK'''$ erhalten	$pK'''$ + 5 A $\sqrt{\mu}$
0,1	0,0450	2,222	5,376	0,1672	2,901	4,327	5,747	6,800
»	0,0400	2,500	5,779	0,1800	2,900	4,321	5,736	6,828
»	0,0350	2,857	6,530	0,1954	2,896	4,312	5,746	6,884
0,03	0,0120	2,500	5,977	0,05396	2,946	4,458	5,939	6,536
0,01	0,0040	2,500	6,150	0,01803	2,981	4,563	6,117	6,462
»	0,0035	2,857	6,894	0,01951	2,978	4,556	6,112	6,473
0,003	0,0012	2,500	6,286	0,00544	3,006	4,640	6,257	6,448

 Resultat:  $pK''' = 6,424 - 2,575 \sqrt{\mu} + 2,29 \mu$ .

In den Figuren 15—17 haben wir die Werte von  $pK' + A\sqrt{\mu}$ ,  $pK'' + 3A\sqrt{\mu}$ ,  $pK''' + 5A\sqrt{\mu}$  (entnommen aus den Ta-

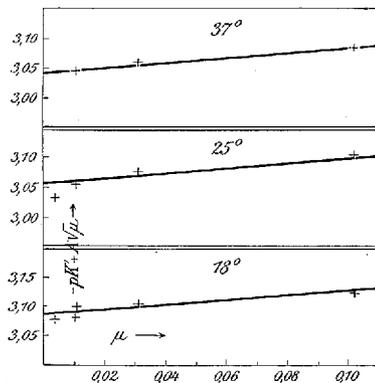


Fig. 15. Werte von  $pK' + A\sqrt{\mu}$  in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke  $\mu$  ( $K' =$  unvollständige 1. Dissoziationskonstante der Citronensäure).

bellen 87—89) als Funktionen der Ionenstärke eingezeichnet und gerade Linien durch die erhaltenen Punkte gezogen. Die Schnittpunkte dieser Linien mit der Ordinatenachse geben

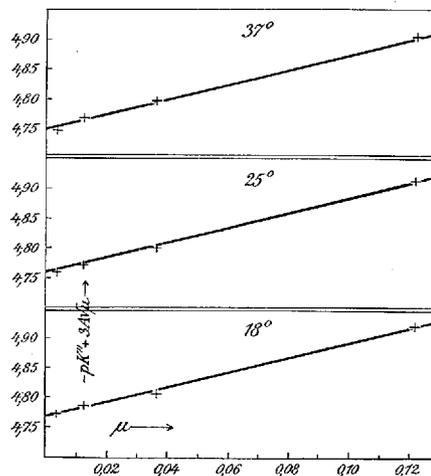


Fig. 16. Werte von  $pK'' + 3A\sqrt{\mu}$  in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke  $\mu$  ( $K'' =$  unvollständige 2. Dissoziationskonstante der Citronensäure).

uns die  $pK_0$ -Werte und ihre Neigungen die B-Werte. Aus den Abständen der experimentell bestimmten Punkte von den gezogenen Linien können wir auf die Genauigkeit

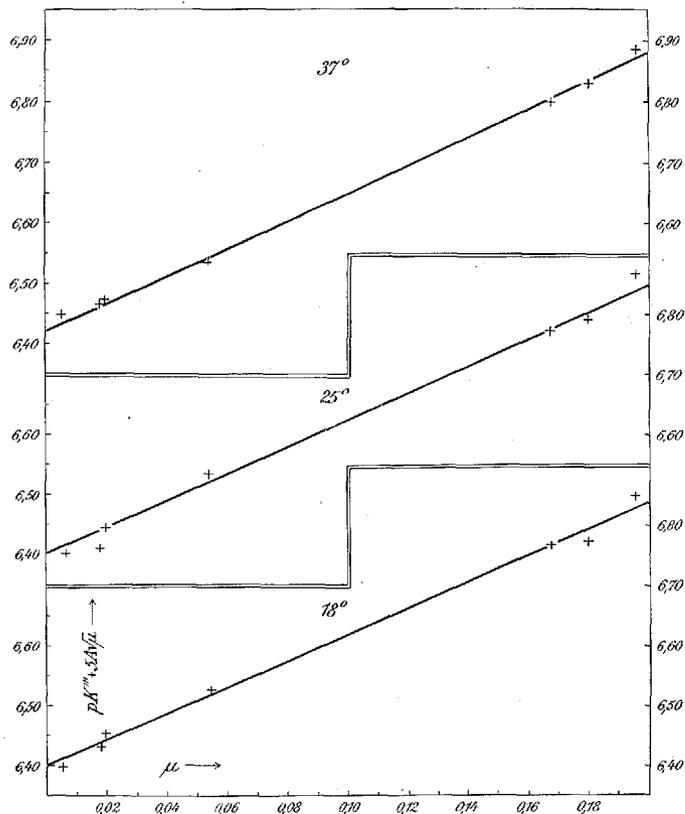


Fig. 17. Werte von  $pK''' + 5A\sqrt{\mu}$  in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke  $\mu$  ( $K''' =$  unvollständige 3. Dissoziationskonstante der Citronensäure).

schliessen, mit welcher Formeln wie (VII, 12)—(VII, 14) unsere Messungen reproduzieren können. Es handelt sich im allgemeinen um eine Genauigkeit von 1 bis 2 Einheiten in der 2. Decimale der  $pK$ -Werte.

5. Tabelle 90 gibt eine Zusammenstellung der voll-

ständigen Dissoziationskonstanten der Citronensäure, bestimmt als die Grenzwerte von  $pK$  bei  $\mu = 0$ .

Tabelle 90.

$pK_0$ -Werte für Citronensäure ( $K'_0$ ,  $K''_0$  und  $K'''_0$  sind die 1., 2. und 3. vollständige Dissoziationskonstante).

t	18°	25°	37°
$pK'_0$ .....	3,087	3,057	3,042
$pK''_0$ .....	4,769	4,759	4,747
$pK'''_0$ .....	6,398	6,400	6,424

Die gefundenen Werte für die vollständigen Dissoziationskonstanten können annähernd durch folgende Formeln wiedergeben werden:

$$\left. \begin{aligned} pK'_0 &= 3,081 - (t-18) 0,0024 \\ pK''_0 &= 4,769 - (t-18) 0,0012 \\ pK'''_0 &= 6,395 + (t-18) 0,0014 \end{aligned} \right\} \quad (\text{VII, 16})$$

6. Für die unvollständigen Dissoziationskonstanten sind wir zu folgenden Formeln gekommen:

$$\left. \begin{aligned} t = 18^\circ & \left\{ \begin{aligned} pK' &= 3,087 - 0,499 \sqrt{\mu} + 0,40 \mu \\ pK'' &= 4,769 - 1,497 \sqrt{\mu} + 1,24 \mu \\ pK''' &= 6,398 - 2,495 \sqrt{\mu} + 2,20 \mu \end{aligned} \right. \\ t = 25^\circ & \left\{ \begin{aligned} pK' &= 3,057 - 0,504 \sqrt{\mu} + 0,41 \mu \\ pK'' &= 4,759 - 1,512 \sqrt{\mu} + 1,25 \mu \\ pK''' &= 6,400 - 2,520 \sqrt{\mu} + 2,23 \mu \end{aligned} \right. \\ t = 37^\circ & \left\{ \begin{aligned} pK' &= 3,042 - 0,515 \sqrt{\mu} + 0,42 \mu \\ pK'' &= 4,747 - 1,545 \sqrt{\mu} + 1,27 \mu \\ pK''' &= 6,424 - 2,575 \sqrt{\mu} + 2,29 \mu \end{aligned} \right. \end{aligned} \right\} \quad (\text{VII, 17})$$

(aufgestellt für  $0 < \mu < 0,1-0,2$  in Natriumcitrat).

Wie schon bemerkt, haben wir auch die unvollständigen Dissoziationskonstanten der Citronensäure als Funktionen der Ionennormalität  $c$  mittels Kubikwurzelformeln ausgedrückt und dabei folgende Formeln erhalten:

$$\begin{array}{l}
 t = 18^\circ \left\{ \begin{array}{l} \text{pK}' = 3,106 - 0,30 \sqrt[3]{c} \\ \text{pK}'' = 4,803 - 0,86 \sqrt[3]{c} \\ \text{pK}''' = 6,427 - 1,53 \sqrt[3]{c} \end{array} \right. \\
 t = 25^\circ \left\{ \begin{array}{l} \text{pK}' = 3,077 - 0,30 \sqrt[3]{c} \\ \text{pK}'' = 4,796 - 0,88 \sqrt[3]{c} \\ \text{pK}''' = 6,440 - 1,55 \sqrt[3]{c} \end{array} \right. \\
 t = 37^\circ \left\{ \begin{array}{l} \text{pK}' = 3,060 - 0,30 \sqrt[3]{c} \\ \text{pK}'' = 4,788 - 0,89 \sqrt[3]{c} \\ \text{pK}''' = 6,457 - 1,57 \sqrt[3]{c} \end{array} \right.
 \end{array} \quad (\text{VII, 18})$$

(aufgestellt für  $0,003 < c < 0,1$  in Natriumcitrat).

7. Aus den unvollständigen Dissoziationskonstanten kann man die Konzentrationskonstanten durch Division durch den Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions erhalten:

$$\text{pK} - \text{p}f_{\text{H}} = \text{pK}_c. \quad (\text{VII, 19})$$

Benutzen wir für pK die Ausdrücke (VII, 10) und für  $\text{p}f_{\text{H}}$  die Formeln (IV, 20), aufgestellt für  $0 < \mu < 0,03$  in HCl, KCl und NaCl, so erhalten wir für die Konzentrationsdissoziationskonstanten der Citronensäure folgende Formeln:

$$\begin{array}{l}
 t = 18^\circ \left\{ \begin{array}{l} \text{pK}'_c = 3,087 - 0,998 \sqrt{\mu} + 1,72 \mu \\ \text{pK}''_c = 4,769 - 1,996 \sqrt{\mu} + 2,56 \mu \\ \text{pK}'''_c = 6,398 - 2,994 \sqrt{\mu} + 3,52 \mu \end{array} \right. \\
 t = 25^\circ \left\{ \begin{array}{l} \text{pK}'_c = 3,057 - 1,008 \sqrt{\mu} + 2,05 \mu \\ \text{pK}''_c = 4,759 - 2,016 \sqrt{\mu} + 2,89 \mu \\ \text{pK}'''_c = 6,400 - 3,024 \sqrt{\mu} + 3,87 \mu \end{array} \right. \\
 t = 37^\circ \left\{ \begin{array}{l} \text{pK}'_c = 3,042 - 1,030 \sqrt{\mu} + 2,44 \mu \\ \text{pK}''_c = 4,747 - 2,060 \sqrt{\mu} + 3,29 \mu \\ \text{pK}'''_c = 6,424 - 3,090 \sqrt{\mu} + 4,31 \mu \end{array} \right.
 \end{array} \quad (\text{VII, 20})$$

(Aufgestellt für  $0 < \mu < 0,03$ ).

Benutzt man dagegen für pK die Kubikwurzelformeln (VII, 17) und für  $\text{p}f_{\text{H}}$  die Kubikwurzel ausdrücke von (IV, 23), die für NaCl-Lösungen gelten, so erhält man für

die Konzentrationsdissoziationskonstanten der Citronensäure folgenden Formeln:

$$\begin{array}{l}
 t = 18^\circ \left\{ \begin{array}{l}
 \text{p}K'_c = 3,109 - 0,47 \sqrt[3]{c} + 0,19 c \\
 \text{p}K''_c = 4,806 - 1,03 \sqrt[3]{c} + 0,19 c \\
 \text{p}K'''_c = 6,430 - 1,70 \sqrt[3]{c} + 0,19 c
 \end{array} \right. \\
 t = 25^\circ \left\{ \begin{array}{l}
 \text{p}K'_c = 3,080 - 0,46 \sqrt[3]{c} + 0,18 c \\
 \text{p}K''_c = 4,799 - 1,04 \sqrt[3]{c} + 0,18 c \\
 \text{p}K'''_c = 6,443 - 1,71 \sqrt[3]{c} + 0,18 c
 \end{array} \right. \\
 t = 37^\circ \left\{ \begin{array}{l}
 \text{p}K'_c = 3,065 - 0,44 \sqrt[3]{c} + 0,16 c \\
 \text{p}K''_c = 4,793 - 1,03 \sqrt[3]{c} + 0,16 c \\
 \text{p}K'''_c = 6,462 - 1,71 \sqrt[3]{c} + 0,16 c
 \end{array} \right.
 \end{array} \quad (\text{VII, 21})$$

(aufgestellt für  $0,003 < c < 0,1$ ).

### 3. Vergleich mit älteren Bestimmungen.

1. Die erste Dissoziationskonstante der Citronensäure ist von mehreren älteren Forschern aus der Leitfähigkeit der freien Citronensäure berechnet worden. Ihre Resultate sind in Tabelle 91 mit den unsrigen verglichen.

Tabelle 91.

Werte von  $\text{p}K'_0$  aus Leitfähigkeitsmessungen ( $K'_0 = 1$ . vollständige Dissoziationskonstante der Citronensäure).

	0°	18°	25°	35°
P. WALDEN 1892 <sup>1</sup> .....			3,086	
J. WALKER 1892 <sup>2</sup> .....			3,097	
JONES und WHITE 1910 <sup>3</sup> ..	3,161	3,076	3,070	3,041
Bj. u. U. (elektrometrisch).	3,130 <sup>4</sup>	3,087	3,057	3,045

Die Dissoziationskonstanten sind aus der Leitfähigkeit nach ARRHENIUS berechnet, also ohne Berücksichtigung des Unterschiedes zwischen Ionenleitfähigkeitskoeffizienten

<sup>1</sup> P. WALDEN, Zeitschr. physik. Chem. **10** (1892), 568.

<sup>2</sup> J. WALKER, Journ. Chem. Soc. **61** (1892), 705.

<sup>3</sup> H. C. JONES und WHITE, Amer. Chem. Journ. **44** (1910), 197, Publ. of Carnegie Inst. Nr. 170 (1912).

<sup>4</sup> Extrapoliert.

und Ionenaktivitätskoeffizienten. Auch der mehrsaurige Charakter der Säure ist unberücksichtigt gelassen. Die gefundene Übereinstimmung ist deshalb vollständig genügend.

2. Die 2. und 3. Dissoziationskonstante wurden zum ersten Mal von SMITH<sup>1</sup> aus der Geschwindigkeit, mit welcher Rohrzucker bei 100° von primärem und von sekundärem Natriumcitrat hydrolysiert wird, berechnet. Seine Werte  $pK'' = 4,495$  und  $pK''' = 6,155$ , bestimmt in  $\frac{1}{64}$  und  $\frac{1}{128}$  molaren Lösungen, sind wahrscheinlich als Konzentrationskonstanten aufzufassen. Für  $\mu = 0,01$  und 100° berechnet sich aus unseren Formeln (VII, 16 und 17) durch lineare Extrapolation  $pK_c'' = 4,46$ ,  $pK_c''' = 6,16$ , in ausgezeichnete Übereinstimmung mit SMITH's Werten.

3. Elektrometrische Bestimmungen der Dissoziationskonstanten der Citronensäure wurden später von vielen Seiten ausgeführt<sup>2</sup>. Wir geben in Tabelle 92 eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

Die Angaben der verschiedenen Forscher sind so weit möglich in unsere  $pA_H$ -Skala umgerechnet. Deshalb sind die  $pK$ -Werte von HASTINGS und VAN SLYKE um 0,02 vergrößert. Diese Forscher legen ihre  $pH$ -Skala fest, indem sie 0,1 molare Salzsäure messen und darin mit  $p_H = 1,085$  rechnen. Sie messen mit zwischengeschalteter gesättigter KCl-Lösung und setzen keine Korrektur für Flüssigkeitspotentiale ein.

<sup>1</sup> W. A. SMITH, Zeitschr. physik. Chem. **25** (1898), 257.

<sup>2</sup> J. E. ENKLAAR, Zeitschr. physik. Chem. **80** (1912), 623. A. B. HASTINGS und D. D. VAN SLYKE, Journ. Biol. Chem. **53** (1922), 269. FR. AUERBACH und E. SMOLCZYK, Zeitschr. physik. Chem. **110** (1924), 115. H. S. SIMMS, Journ. Physical Chem. **32** (1928), 1128, 1512. C. MORTON, Trans. Faraday Soc. **24** (1928), 14. I. M. KOLTHOFF und WOUTER BOSCH, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, **47** (1928), 558. Ausserdem findet man Angaben über  $p_H$ -Werte in Citratgemischen bei S. P. L. SÖRENSEN, Compt. rend. Lab. Carlsberg **8** (1909), 32, L. E. WALBUM, Biochem. Zeitschr. **107** (1920), 219, und I. M. KOLTHOFF und F. TEKELENBURG, Rec. trav. chim. Pays-Bas **46** (1927), 33.

Tabelle 92.

pK-Werte der Citronensäure elektrometrisch bestimmt.  $K'$ ,  $K''$ ,  $K'''$  unvollständige Dissoziationskonstanten,  $K'_0$ ,  $K''_0$ ,  $K'''_0$  vollständige Dissoziationskonstanten. Die Werte sind in unsere  $pA_H$ -Skala umgerechnet.

	t	c	$pK'$	$pK''$	$pK'''$
ENKLAAR 1912.....	18°	bis 0,5 norm.	3,114	—	—
HASTINGS und v. SLYKE 1922	20°	bis 0,14 »	3,10	4,41	5,51
AUERBACH u. SMOLCZYK 1924	20°	bis 0,053 »	2,97	4,58	5,80
			$pK'_0$	$pK''_0$	$pK'''_0$
MORTON 1928.....	30°		3,059	4,593	5,893
Bj. u. U.....	30°		3,050	4,754	6,410
SIMMS 1928.....	25°		3,10	4,76	6,28
Bj. u. U.....	25°		3,057	4,759	6,400
KOLTHOFF u. BOSCH.....	18°		3,075	4,752	6,407
Bj. u. U.....	18°		3,087	4,769	6,398

Für die Kette

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | 0,1 mol. HCl | H<sub>2</sub>Pt

haben wir bei 18° 0,3998 und bei 25° 0,4009 gemessen. Hieraus folgt für 20° 0,4001. Rechnet man wie HASTINGS und VAN SLYKE mit  $p_H = 1,085$  in 0,1 mol. HCl, so erhält man hieraus  $E_0 = 0,3371$ . Unser  $E_0$ -Wert ist um 0,0011 niedriger. Einem 0,0011 kleineren  $E_0$ -Wert entsprechen 0,019 höhere  $p_H$  und pK-Werte. AUERBACH und SMOLCZYKS Werte sind um 0,02 erniedrigt. Diese Forscher rechnen mit dem BJERRUM-GJALDBÄK'schen  $E_0$ -Wert 0,3348 statt mit 0,3360. MORTONS pK-Werte sind um 0,023 vergrößert. Wir nehmen an, dass er mit dem konventionellen  $E_0$  von SÖRENSEN und CLARK gerechnet hat. Dieser  $E_0$ -Wert ist bei 30° 0,0014 grösser als der unsrige. SIMMS Werte sind um 0,02 erhöht. Dieser Forscher legt seine  $p_H$ -Skala in ähnlicher Weise wie HASTINGS und VAN SLYKE fest. Er arbeitet jedoch bei 25° und rechnet mit  $p_H = 1,075$  in 0,1 mol. Salzsäure.

Daraus berechnet sich sein  $E_0$ -Wert zu 0,3374, während wir mit 0,3360 rechnen. Seine  $p_H$ - und  $pK$ -Werte sind deshalb um 0,02 vergrößert worden. KOLTHOFF und BOSCH's Werte sind nicht korrigiert. Diese Forscher rechnen zwar zuerst mit dem konventionellen SÖRENSEN-CLARK'schen  $E_0$ -Wert, korrigieren aber später selbst ihre Werte durch Addition von 0,037. Die von unseren Messungen geforderten Korrektur ist fast genau dieselbe (0,035).

In den älteren Untersuchungen von ENKLAAR, von HASTINGS und VAN SLYKE und von AUERBACH und SMOLCZYK sind nur unvollständige Dissoziationskonstanten ( $K$ ) berechnet. Wir haben davon abgesehen, diese Werte mit den nach unseren Formeln berechneten zu vergleichen. Sie sind aus Messungen bei recht verschiedenen Ionenkonzentrationen berechnet, und die Änderungen der Konstanten mit der Ionenkonzentration sind bei den Ausrechnungen nicht berücksichtigt. Abgesehen von AUERBACH und SMOLCZYK's  $pK'$ -Wert scheinen die anderen Werte mit unseren Messungen verträglich zu sein.

In den drei 1928 publizierten Untersuchungen über die Dissoziationskonstanten der Citronensäure sind dagegen vollständige Dissoziationskonstanten berechnet ( $K_0$ ). MORTON benutzt bei seinen Berechnungen Ionenaktivitätskoeffizienten, berechnet nach der Formel von DEBYE-HÜCKEL, jedoch ohne die angewandten Ionendurchmesser anzugeben. Die Abweichung zwischen seinen und unseren  $pK_0''$ - und  $pK_0'''$ -Werten stammen wahrscheinlich von den von ihm angewandten Aktivitätskoeffizienten für  $HCi^{--}$ - und  $Ci^{---}$ -Ionen. SIMMS berechnet seine  $pK_0$ -Werte von  $pK$ -Werten in 0,01 molarer Citratlösung ohne und mit 0,0125 bzw. 0,025 mol.  $MgCl_2$ , indem er zu der Ionenkonzentration Null mit Hilfe von DEBYE-HÜCKEL-Formeln extra-

poliert. Diese Extrapolation muss indessen etwas unsicher sein. Dadurch kann man den Unterschied zwischen seinem  $pK_0'''$ -Wert und dem unsrigen erklären. KOLTHOFF und BOSCH nehmen an, dass es erlaubt ist in ihren verdünntesten Lösungen (0,00125 molar) die Ionenaktivitätskoeffizienten nach DEBYE-HÜCKELS Quadratwurzel-Grenzgesetz zu berechnen. Ihre Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze der angewandten Methoden mit den unsrigen überein.

Die Abhandlungen von SIMMS und namentlich von KOLTHOFF und BOSCH enthalten viele Bestimmungen von pK-Werten bei verschiedenen Ionenkonzentrationen und in verschiedenen Salzlösungen. Da diese Messungen indessen nicht unmittelbar mit unseren Messungen vergleichbar sind, sehen wir davon ab, auf sie näher einzugehen.

#### 4. Die Aktivitätskoeffizienten der Citrationen.

1. Aus den Formeln für die unvollständigen Dissoziationskonstanten der Citronensäuren haben wir Formeln für die Aktivitätskoeffizienten ( $f$ ) der drei Citrationen abgeleitet und zwar unter der Annahme, dass der Aktivitätskoeffizient der undissoziierten Citronensäure gleich eins gesetzt wird. Diese letzte Annahme ist natürlich nur eine Annäherung.

Wir haben folgende Beziehungen:

$$pf_{H_2Ci-} - pf_{H_3Ci} = pK'_0 - pK'. \quad (VII, 22)$$

$$pf_{HCi--} - pf_{H_2Ci-} = pK''_0 - pK''. \quad (VII, 23)$$

$$pf_{Ci---} - pf_{HCi--} = pK'''_0 - pK'''. \quad (VII, 24)$$

Setzen wir

$$pf_{H_3Ci} = 0,$$

so erhalten wir, je nachdem die pK-Werte als Funktionen der Ionenstärke  $\mu$  mittels Quadratwurzelformeln oder als

Funktionen der Ionennormalität  $c$  mittels Kubikwurzelformeln ausgedrückt werden:

Tabelle 93.

	$\text{pf}_{\text{H}_2\text{Ci}^-}$	$\text{pf}_{\text{HCi}^{--}}$	$\text{pf}_{\text{Ci}^{---}}$
18°:	$0,499 \sqrt{\mu} - 0,40 \mu$	$1,996 \sqrt{\mu} - 1,64 \mu$	$4,491 \sqrt{\mu} - 3,84 \mu$
25°:	$0,504 \sqrt{\mu} - 0,41 \mu$	$2,016 \sqrt{\mu} - 1,66 \mu$	$4,536 \sqrt{\mu} - 3,89 \mu$
37°:	$0,515 \sqrt{\mu} - 0,42 \mu$	$2,060 \sqrt{\mu} - 1,69 \mu$	$4,635 \sqrt{\mu} - 3,98 \mu$

(aufgestellt für  $0 < \mu < 0,1$  bis  $0,2$  in Natriumcitratlösung)

oder

Tabelle 93 a.

	$\text{pf}_{\text{H}_2\text{Ci}^-}$	$\text{pf}_{\text{HCi}^{--}}$	$\text{pf}_{\text{Ci}^{---}}$
18°:	$0,30 \sqrt[3]{c} - 0,019$	$1,16 \sqrt[3]{c} - 0,053$	$2,69 \sqrt[3]{c} - 0,082$
25°:	$0,30 \sqrt[3]{c} - 0,020$	$1,18 \sqrt[3]{c} - 0,057$	$2,73 \sqrt[3]{c} - 0,097$
37°:	$0,30 \sqrt[3]{c} - 0,018$	$1,19 \sqrt[3]{c} - 0,059$	$2,76 \sqrt[3]{c} - 0,092$

(aufgestellt für  $0,003 < c < 0,1$  in Natriumcitratlösung).

Wird später der Aktivitätskoeffizient der undissoziierten Citronensäure in Salzlösungen genau bestimmt, so ist es eine leichte Sache die obigen  $\text{pf}$ -Werte durch Addition von  $\text{pf}_{\text{H}_2\text{Ci}}$  zu korrigieren.

### 5. Die drei Dissoziationswärmen der Citronensäure.

Die Dissoziationskonstanten der Citronensäure sind nur wenig temperaturempfindlich, und wir können daraus schliessen, dass die Wärmetönungen bei der Abdissoziierung der Wasserstoffionen nur klein sind.

Aus den Daten der Tabelle 90 berechnet man für die Temperaturkoeffizienten der  $\text{pK}_0$ -Werte der Citronensäure:

$$\frac{d\text{pK}'_0}{dT} = -0,0024; \quad \frac{d\text{pK}''_0}{dT} = -0,0012; \quad \frac{d\text{pK}'''_0}{dT} = 0,0014 \quad (\text{VII, 25})$$

(gültig für das Temperaturintervall von 18° bis 37°).

Aus diesen Temperaturkoeffizienten erhält man mittels der Formel

$$Q = -RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = 4,57 T^2 \frac{d pK}{dT} \quad (\text{VII, 26})$$

folgende Werte für die Dissoziationswärmen ( $Q_0$ ) der drei Wasserstoffatome der Citronensäure bei unendlich kleiner Ionenkonzentration in grossen Kalorien:

$$Q'_0 = -1,02; \quad Q''_0 = -0,52; \quad Q'''_0 = 0,60 \quad (\text{VII, 27})$$

(gültig für  $t = (18 + 37)/2 = 27,5^\circ$ ).

Es erscheint recht unerwartet, dass hiernach die Wärmeentwicklung, die Abnahme der Gesamtenergie, bei der Abdissoziierung des dritten Wasserstoffatoms am grössten ist. Die Abnahme der freien Energie ist ja, unter vergleichbaren Umständen in Bezug auf Konzentrationen, für das dritte Wasserstoffatom am kleinsten ( $K'''_0 < K''_0 < K'_0$ ).

## VIII. Messungen in Glycinlösungen. Die Dissoziationskonstanten des Glycins.

### 1. Messungen.

1. Die untersuchten Glycinlösungen wurden aus den folgenden drei Stammlösungen hergestellt:

Lösung A. Eine 0,1 molare Salzsäure, hergestellt aus einer auf Natriumoxalat eingestellten 1 molaren Säure.

Lösung B. Eine 0,1 molare Glycinlösung, die in Bezug auf Natriumchlorid 0,1 molar war. Sie war aus Glycin »SÖRENSEN« und Natriumchlorid »zur Analyse« von KAHLBAUM hergestellt.

Lösung C. Eine 0,1 molare Natriumhydroxydlösung, hergestellt aus einem auf 1 molare Salzsäure eingestellten 1 molaren Natriumhydroxyd. Das 1 molare Natriumhydroxyd war aus gesättigter Natronlauge nach SÖRENSEN<sup>1</sup> hergestellt.

<sup>1</sup> S. P. L. SÖRENSEN, Compt. rend. Lab. Carlsberg, 8 (1909), 36.

Alle angewandten Präparate wurden nach SÖRENSEN auf Reinheit geprüft.

In Mischungen von den drei Stammlösungen ist die Ionennormalität  $c$  immer 0,1. Dass Salzsäure oder Natriumhydroxyd sich mit Glycin verbinden, ändert ja nicht die Ionenkonzentration. Die Mischungen wurden bei  $0^\circ$ ,  $18^\circ$ ,  $25^\circ$  und  $37^\circ$  teils unverdünnt und teils nach Verdünnung zu den Ionennormalitäten 0,03, 0,01 und 0,001 gemessen.

2. Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 95—110 zusammengestellt. In der ersten Kolumne ist das Volumenverhältnis der bei der Herstellung der Lösungen angewandten Stammlösungen angegeben. In der 2. Kolumne ist der Neutralisationsgrad  $N$  des Glycins angegeben (in Mol  $\text{NaOH}$  pro Mol  $\text{Cl}\cdot\text{NH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ ).  $N$  ist also gleich Null im salzsauren Glycin, gleich 1 im freien Glycin und gleich 2 im Natriumsalz des Glycins.  $E_{760}$  in der 3. Kolumne ist die gemessene Spannung in Volt, auf trocknen Wasserstoff von 760 mm. Druck umgerechnet.  $E$  in der 4. Kolumne ist das in Bezug auf die Flüssigkeitspotentiale korrigierte Kettenpotential.

Die Flüssigkeitspotentiale wurden nach den Angaben in Teil III berechnet. Die dabei angewandten Äquivalentleitfähigkeiten sind in Tabelle 94 zusammengestellt.

Tabelle 94.  
Äquivalentleitfähigkeiten bei  $18^\circ$ .

Ionennormalität	0,1	0,03	0,01	0,003	0,001
$\nu_{\text{H}_2\text{Gl}^+}$ .....	30,7	34,3	36,4	38,0	39,0
$\nu_{\text{Gl}^-}$ .....	18,3	23,4	26,5	28,9	30,1
$\nu_{\text{Cl}^-}$ .....	55,8	59,2	61,5	63,0	64,0
$\nu_{\text{Na}^+}$ .....	36,4	38,9	40,5	41,6	42,6
$\nu_{\text{H}^+}$ .....	294	303	307	310	311
$\nu_{\text{OH}^-}$ .....	157	163	167	169	171

Die Äquivalentleitfähigkeiten der Glycinionen wurden aus WINKELBLECH's<sup>1</sup> Messungen berechnet. WINKELBLECH bestimmt die Äquivalentleitfähigkeiten von salzsaurem Glycin  $\text{H}_2\text{GlCl}$  und von Natriumglycinat  $\text{NaGl}$  bei  $25^\circ$ , indem er die Hydrolyse durch Zusatz eines Überschusses von Glycin  $\text{HGl}$  zurückdrängt. Aus seinen Werten sind die von uns angewandten bestimmt, indem die Umrechnung auf unsere Ionenkonzentrationen graphisch und die Umrechnung auf  $18^\circ$  mit Hilfe eines Temperaturkoeffizienten 0,02 vorgenommen wurde (Division durch 1,14). Die Äquivalentleitfähigkeiten der Chlor-, Natrium-, Wasserstoff- und Hydroxylionen wurden dem Buch von KOHLRAUSCH und HOLBORN über das Leitvermögen der Elektrolyte 2. Ausgabe 1916 entnommen. Die endgültigen Werte für die Flüssigkeitspotentiale wurden erst berechnet, nachdem angenäherte Werte für die Konzentrationen der Wasserstoff- bzw. der Hydroxylionen und der verschiedenen Glycinionen erhalten worden waren.

Die  $\text{pH}$ -Werte der 5. Kolumne der Tabellen 95—110 sind mit den konventionellen SÖRENSEN-CLARK'schen  $E_0$ -Werten berechnet (vgl. Teil IV, S. 82). Bei der Berechnung der  $\text{pA}_\text{H}$ -Werte in der 6. Kolumne wurden dagegen unsere eigenen Werte für  $E_0$  angewandt (Teil IV, S. 73). Die in der 7. Kolumne angegebenen  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen wurden aus den gemessenen E-Werten nach den Formeln (IV, 24) und (V, 16) berechnet. Diese Konzentrationen sind nur angegeben, wenn sie bei der Berechnung der Flüssigkeitspotentiale und des Zustandes des Glycins von Bedeutung sind.

<sup>1</sup> K. WINKELBLECH, Zeitschr. physik. Chem. **36** (1901), 546.

Tabelle 95.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 t = 0°. Unverdünnte Mischungen. c = 0,1 mol.

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	p <sub>A<sub>H</sub></sub>	c <sub>H</sub>
6 A + 4 B	— 0,500	0,4261	0,4248	1,609	1,655	0,02547
5 A + 5 B	0,000	0,4431	0,4426	1,937	1,983	0,01194
1 A + 2 B	0,500	0,4746	0,4748	2,531	2,577	0,00303
2 A + 8 B	0,750	0,4983	0,4987	2,972	3,018	0,001102
1 A + 9 B	0,889	0,5212	0,5217	3,397	3,443	0,000415
						c <sub>OH</sub>
9 B + 1 C	1,111	0,8495	0,8500	9,454	9,500	0,000005
8 B + 2 C	1,250	0,8734	0,8738	9,893	9,939	0,00001
2 B + 1 C	1,500	0,8991	0,8994	10,365	10,411	0,00004
5 B + 5 C	2,000	0,9851	0,9853	11,950	11,996	0,00152
4 B + 6 C	2,500	1,0463	1,0472	13,092	13,138	0,02104

Tabelle 96.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 t = 0°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 10. c = 0,03 mol.

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	p <sub>A<sub>H</sub></sub>	c <sub>H</sub>
6 A + 4 B	— 0,500	0,4490	0,4482	2,041	2,087	0,00912
1 A + 2 B	0,500	0,4809	0,4807	2,640	2,686	0,00229
2 A + 8 B	0,750	0,5014	0,5013	3,020	3,066	0,000955
1 A + 9 B	0,889	0,5222	0,5222	3,406	3,452	0,000394
						c <sub>OH</sub>
9 B + 1 C	1,111	0,8500	0,8500	9,454	9,500	0,000004
8 B + 2 C	1,250	0,8743	0,8743	9,902	9,948	0,00001
2 B + 1 C	1,500	0,9000	0,8999	10,375	10,421	0,00004
4 B + 6 C	2,500	1,0193	1,0196	12,583	12,629	0,00594

Tabelle 97.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 t = 0°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 10. c = 0,01 mol.

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	p <sub>A<sub>H</sub></sub>	c <sub>H</sub>
6 A + 4 B	— 0,500	0,4682	0,4676	2,399	2,445	0,003864
1 A + 2 B	0,500	0,4917	0,4913	2,836	2,882	0,001413

Tabelle 97 (Fortsetzung).

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	p <sub>A<sub>H</sub></sub>	c <sub>H</sub>
2 A + 8 B	0,750	0,5069	0,5065	3,116	3,162	0,000740
1 A + 9 B	0,889	0,5270	0,5267	3,489	3,535	0,000314
						c <sub>OH</sub>
9 B + 1 C	1,111	0,8527	0,8524	9,498	9,544	0,000004
8 B + 2 C	1,250	0,8754	0,8751	9,917	9,963	0,00001
2 B + 1 C	1,500	0,9006	0,9003	10,382	10,428	0,00004
6 B + 4 C	2,500	0,9970	0,9968	12,162	12,208	0,00213

Tabelle 98.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H<sub>2</sub>Pt  
t = 0°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 100. c = 0,001 mol.

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	p <sub>A<sub>H</sub></sub>	c <sub>H</sub>
9 A + 1 B	— 8,000	0,5027	0,5020	3,033	3,079	0,000855
5 A + 5 B	0,000	0,5186	0,5179	3,327	3,373	0,000435
1 A + 2 B	0,500	0,5289	0,5282	3,517	3,563	0,000281
2 A + 8 B	0,750	0,5417	0,5410	3,753	3,799	0,000163
1 A + 9 B	0,889	0,5591	0,5584	4,074	4,120	0,000078
						c <sub>OH</sub>
8 B + 2 C	1,250	0,8741	0,8734	9,886	9,932	0,0000105
2 B + 1 C	1,500	0,8980	0,8973	10,327	10,373	0,0000290

Tabelle 99.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H<sub>2</sub>Pt  
t = 18°. Unverdünnte Mischungen. c = 0,1 mol.

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub> <sup>1</sup>	E	P <sub>H</sub>	p <sub>A<sub>H</sub></sub>	c <sub>H</sub>
6 A + 4 B	— 0,500	0,4316 (0,4329)	0,4303	1,600	1,634	0,02630
5 A + 5 B	0,000	0,4487 (0,4495)	0,4482	1,910	1,945	0,01288
1 A + 2 B	0,500	0,4803	0,4805	2,470	2,504	0,00355
2 A + 8 B	0,750	0,5055 (0,5066)	0,5059	2,910	2,945	0,00129
1 A + 9 B	0,889	0,5298 (0,5308)	0,5303	3,333	3,367	0,00049
						c <sub>OH</sub>
9 B + 1 C	1,111	0,8533 (0,8532)	0,8538	8,939	8,974	0,000007
8 B + 2 C	1,250	0,8780 (0,8783)	0,8784	9,366	9,400	0,00002
2 B + 1 C	1,500	0,9056	0,9059	9,842	9,877	0,00006
5 B + 5 C	2,000	0,9904 (0,9903)	0,9907	11,312	11,347	0,00172
4 B + 6 C	2,500	1,0524 (1,0534)	1,0533	12,397	12,432	0,02094

<sup>1</sup> Die in Klammern zugefügten E<sub>760</sub>-Werte sind die von S. P. L. SÖRENSEN (Compt. rend. Lab. Carlsberg 9 (1909), 41) angegebenen Werte, auf trockenen Wasserstoff durch Addition von 0,0003 umgerechnet.

Tabelle 100.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 t = 18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3:10. c = 0,03 mol.

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
6 A + 4 B	— 0,500	0,4554	0,4546	2,021	2,055	0,00971
1 A + 2 B	0,500	0,4883	0,4881	2,601	2,636	0,00255
2 A + 8 B	0,750	0,5094	0,5093	2,969	3,003	0,00109
1 A + 9 B	0,889	0,5314	0,5314	3,352	3,386	0,00045
						c <sub>OH</sub>
9 B + 1 C	1,111	0,8551	0,8551	8,962	8,997	0,000007
8 B + 2 C	1,250	0,8797	0,8797	9,388	9,423	0,00002
2 B + 1 C	1,500	0,9073	0,9072	9,865	9,899	0,00006
4 B + 6 C	2,500	1,0245	1,0247	11,901	11,936	0,00610

Tabelle 101.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 t = 18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1:10. c = 0,01 mol.

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
6 A + 4 B	— 0,500	0,4764	0,4758	2,388	2,423	0,00404
1 A + 2 B	0,500	0,5004	0,5000	2,808	2,842	0,00154
2 A + 8 B	0,750	0,5166	0,5162	3,088	3,123	0,000804
1 A + 9 B	0,889	0,5378	0,5375	3,458	3,492	0,000344
						c <sub>OH</sub>
9 B + 1 C	1,111	0,8568	0,8565	8,986	9,021	0,000007
8 B + 2 C	1,250	0,8808	0,8805	9,402	9,437	0,000018
2 B + 1 C	1,500	0,9083	0,9080	9,879	9,913	0,000054
4 B + 6 C	2,500	1,0004	1,0002	11,477	11,511	0,002153

Tabelle 102.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 t = 18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1:100. c = 0,001 mol.

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
9 A + 1 B	— 8,000	0,5149	0,5141	3,052	3,087	0,000845
5 A + 5 B	0,000	0,5312	0,5305	3,336	3,371	0,000440
1 A + 2 B	0,500	0,5414	0,5407	3,513	3,548	0,000292
2 A + 8 B	0,750	0,5559	0,5552	3,764	3,799	0,000164
1 A + 9 B	0,889	0,5738	0,5731	4,075	4,109	0,000080
						c <sub>OH</sub>
8 B + 2 C	1,250	0,8811	0,8803	9,399	9,433	0,000017
2 B + 1 C	1,500	0,9022	0,9014	9,764	9,799	0,000039

Tabelle 103.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 t = 25°. Unverdünnte Mischungen. c = 0,1 mol.

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
6 A + 4 B	— 0,500	0,4334	0,4321	1,599	1,626	0,02679
5 A + 5 B	0,000	0,4513	0,4508	1,915	1,942	0,01291
1 A + 2 B	0,500	0,4830	0,4832	2,464	2,491	0,00366
2 A + 8 B	0,750	0,5088	0,5092	2,904	2,931	0,00133
1 A + 9 B	0,889	0,5336	0,5341	3,325	3,352	0,00051
						c <sub>OH</sub>
9 B + 1 C	1,111	0,8545	0,8550	8,755	8,782	0,000008
8 B + 2 C	1,250	0,8798	0,8802	9,181	9,208	0,000022
2 B + 1 C	1,500	0,9083	0,9086	9,662	9,689	0,000066
5 B + 5 C	2,000	0,9956	0,9959	11,139	11,166	0,00199
4 B + 6 C	2,500	1,0556	1,0565	12,164	12,191	0,02109

Tabelle 104.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 t = 25°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3:10. c = 0,03 mol.

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
6 A + 4 B	— 0,500	0,4582	0,4574	2,027	2,054	0,00971
1 A + 2 B	0,500	0,4913	0,4911	2,597	2,624	0,00261
2 A + 8 B	0,750	0,5132	0,5131	2,970	2,997	0,00111
1 A + 9 B	0,889	0,5357	0,5357	3,352	3,379	0,00046
						c <sub>OH</sub>
9 B + 1 C	1,111	0,8564	0,8564	8,778	8,805	0,000008
8 B + 2 C	1,250	0,8816	0,8816	9,205	9,232	0,00002
2 B + 1 C	1,500	0,9102	0,9101	9,687	9,714	0,00006
4 B + 6 C	2,500	1,0268	1,0270	11,665	11,692	0,00605

Tabelle 105.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 t = 25°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1:10. c = 0,01 mol.

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	pA <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
6 A + 4 B	— 0,500	0,4800	0,4794	2,399	2,426	0,00401
1 A + 2 B	0,500	0,5048	0,5044	2,822	2,849	0,00151

Tabelle 105 (Fortsetzung).

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	P <sup>A</sup> <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
2 A + 8 B	0,750	0,5207	0,5203	3,091	3,118	0,00081
1 A + 9 B	0,889	0,5428	0,5425	3,467	3,494	0,00034
						c <sub>OH</sub>
9 B + 1 C	1,111	0,8585	0,8582	8,809	8,836	0,000008
8 B + 2 C	1,250	0,8830	0,8827	9,223	9,250	0,00002
2 B + 1 C	1,500	0,9109	0,9106	9,695	9,723	0,00006
4 B + 6 C	2,500	1,0023	1,0021	11,244	11,271	0,00216

Tabelle 106.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 t = 25°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1:100. c = 0,001 mol.

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	P <sup>A</sup> <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
9 A + 1 B	— 8,000	0,5195	0,5187	3,064	3,091	0,000834
5 A + 5 A	0,000	0,5370	0,5363	3,362	3,389	0,000420
1 A + 2 B	0,500	0,5478	0,5471	3,545	3,572	0,000276
2 A + 8 B	0,750	0,5621	0,5614	3,787	3,814	0,0001581
1 A + 9 B	0,889	0,5801	0,5794	4,091	4,118	0,0000783
						c <sub>OH</sub>
8 B + 2 C	1,250	0,8823	0,8815	9,203	9,230	0,000018
2 B + 1 C	1,500	0,9048	0,9040	9,584	9,611	0,000044

Tabelle 107.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 t = 37°. Unverdünnte Mischungen. c = 0,1 mol.

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	P <sup>A</sup> <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
6 A + 4 B	— 0,500	0,4356	0,4344	1,592	1,610	0,02723
5 A + 5 B	0,000	0,4534	0,4528	1,891	1,909	0,01368
1 A + 2 B	0,500	0,4841	0,4842	2,402	2,420	0,00423
2 A + 8 B	0,750	0,5125	0,5129	2,868	2,886	0,00144
1 A + 9 B	0,889	0,5377	0,5382	3,280	3,298	0,00056
						c <sub>OH</sub>
9 C + 1 D	1,111	0,8554	0,8559	8,446	8,463	0,00001
8 C + 2 D	1,250	0,8817	0,8821	8,872	8,889	0,00003
2 C + 1 D	1,500	0,9110	0,9113	9,346	9,364	0,00008
5 C + 5 D	2,000	0,9989	0,9992	10,776	10,794	0,00208
4 C + 6 D	2,500	1,0600	1,0609	11,779	11,797	0,02104

Tabelle 108.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 t = 37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3:10. c = 0,03 mol.

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	P <sup>A</sup> <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
6 A + 4 B	— 0,500	0,4616	0,4607	2,020	2,037	0,00914
1 A + 2 B	0,500	0,4953	0,4950	2,577	2,595	0,00275
2 A + 8 B	0,750	0,5175	0,5174	2,941	2,959	0,00118
1 A + 9 B	0,889	0,5407	0,5406	3,319	3,337	0,00050
						c <sub>OH</sub>
9 B + 1 C	1,111	0,8575	0,8574	8,470	8,488	0,000009
8 B + 2 C	1,250	0,8836	0,8835	8,894	8,912	0,000025
2 B + 1 C	1,500	0,9131	0,9130	9,374	9,392	0,000075
4 B + 6 C	2,500	1,0304	1,0305	11,285	11,302	0,00609

Tabelle 109.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H<sub>2</sub>Pt.  
 t = 37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1:10. c = 0,01 mol.

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	P <sup>A</sup> <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
6 A + 4 B	— 0,500	0,4836	0,4829	2,380	2,398	0,00336
1 A + 2 B	0,500	0,5095	0,5090	2,805	2,823	0,00159
2 A + 8 B	0,750	0,5255	0,5251	3,067	3,085	0,00037
1 A + 9 B	0,889	0,5485	0,5481	3,441	3,459	0,00037
						c <sub>OH</sub>
9 B + 1 C	1,111	0,8596	0,8592	8,499	8,517	0,000009
8 B + 2 C	1,250	0,8853	0,8849	8,917	8,935	0,000024
2 B + 1 C	1,500	0,9137	0,9133	9,379	9,397	0,000071
4 B + 6 C	2,500	1,0050	1,0047	10,865	10,883	0,00217

Tabelle 110.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H<sub>2</sub>Pt  
 t = 37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1:100. c = 0,001 mol.

Glycin- mischung	N	E <sub>760</sub>	E	P <sub>H</sub>	P <sup>A</sup> <sub>H</sub>	c <sub>H</sub>
9 A + 1 B	— 8,000	0,5260	0,5252	3,068	3,086	0,000337
5 A + 5 B	0,000	0,5431	0,5423	3,346	3,364	0,000442
1 A + 2 B	0,500	0,5544	0,5536	3,530	3,548	0,000289
2 A + 8 B	0,750	0,5695	0,5687	3,776	3,794	0,000164
1 A + 9 B	0,889	0,5878	0,5870	4,073	4,091	0,000083
						c <sub>OH</sub>
8 B + 2 A	1,250	0,8846	0,8837	8,898	8,915	0,000021
2 B + 1 A	1,500	0,9080	0,9071	9,278	9,296	0,000052

## 2. Die Dissoziationskonstanten des Glycins.

1. In saurer Lösung ist Glycin HGl hauptsächlich in Form des positiven Glyciniumions  $H_2Gl^+$  vorhanden. Mit abnehmender  $H^+$ -Konzentration spaltet dieses Ion zuerst ein Wasserstoffion ab und bildet HGl. Später wird noch ein Wasserstoffion abgespalten und das negative Glycination  $Gl^-$  gebildet. Wir können somit in Übereinstimmung mit einer von BRÖNSTED<sup>1</sup> eingeführten Bezeichnungsweise das Glycination als zweisäurige Säure bezeichnen.

2. Die zwei Dissoziationskonstanten des Glyciniumions lassen sich aus unseren Messungen in folgender Weise berechnen. Für jede Dissoziationskonstante haben wir zwischen der unvollständigen ( $K$ ), der vollständigen ( $K_0$ ) und der Konzentrationskonstante ( $K_c$ ) zu unterscheiden. Diese drei Konstanten sind durch folgende Formeln definiert:

$$K = A_H \frac{[S]}{[HS]}, \quad (\text{VIII, 1})$$

$$K_0 = A_H \frac{A_S}{A_{HS}}, \quad (\text{VIII, 2})$$

$$K_c = [H^+] \frac{[S]}{[HS]}. \quad (\text{VIII, 3})$$

Hier sind  $[HS]$  und  $[S]$  die Konzentrationen und  $A_{HS}$  und  $A_S$  die Aktivitäten der Säure HS und des Säurerestes S.

Zur Bestimmung der unvollständigen 1. Dissoziationskonstante  $K'$  benutzen wir die Messungen, bei welchen der Neutralisationsgrad  $N$  des Glyciniumions zwischen 0 und 1 liegt und haben dann ( $c_{Gl}$  = Totalkonzentration des Glycins):

$$[HGl] = c_{Gl}N + c_H \quad (\text{VIII, 4})$$

<sup>1</sup> J. N. BRÖNSTED, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 42, (1923), 718.

Tabelle 111.

Die unvollständige 1. Dissoziationskonstante des Glycins (die Dissoziationskonstante der Carboxylgruppe),  $K'$ .

$c = \mu$	$c_{GI}$	N	$c_H \cdot 10^5$	$[H_2GI^+] \cdot 10^5$	$[HGI] \cdot 10^5$	$pA_H$	$pK'$	$pK'$ Mittelwert	$pK'$ $-A\sqrt{\mu}$
0,1	0,0667	0,500	303	3032	3638	2,577	2,497	2,509	2,355
»	0,0800	0,750	110	1890	6110	3,018	2,509		
»	0,0900	0,889	41	958	8042	3,443	2,520		
0,03	0,02000	0,500	229	771	1229	2,686	2,483	2,485	2,401
»	0,02400	0,750	95	505	1895	3,066	2,491		
»	0,02700	0,889	39	261	2439	3,452	2,481		
0,01	0,00667	0,500	141	192	475	2,882	2,489	2,458	2,409
»	0,00800	0,750	74	126	674	3,162	2,433		
»	0,00900	0,889	31	69	831	3,535	2,454		
0,001	0,000667	0,500	28,1	5,2	61,5	3,563	2,491	(2,498)	(2,471)
»	0,000800	0,750	16,3	3,7	76,3	3,799	2,481		
»	0,000900	0,889	7,8	2,2	87,8	4,120	2,523		
2) $t = 18^\circ$ :									
0,1	0,0667	0,500	355	2978	3689	2,504	2,411	2,427	2,269
»	0,0800	0,750	129	1871	6129	2,945	2,430		
»	0,0900	0,889	49	951	8049	3,367	2,439		
0,03	0,0200	0,500	255	745	1255	2,636	2,409	2,409	2,323
»	0,0240	0,750	109	491	1909	3,003	2,413		
»	0,0270	0,889	45	255	2445	3,386	2,404		
0,01	0,00667	0,500	154	179	488	2,842	2,410	2,389	2,339
»	0,00800	0,750	80,4	120	680	3,123	2,368		
»	0,00900	0,889	34,4	66	834	3,492	2,388		
0,001	0,000667	0,500	29,2	4,1	62,6	3,548	2,533	(2,492)	(2,465)
»	0,000800	0,750	16,4	3,6	76,4	3,799	2,471		
»	0,000900	0,889	8,0	2,0	88,0	4,109	2,471		
3) $t = 25^\circ$ :									
0,1	0,0667	0,500	366	2967	3700	2,491	2,395	2,411	2,252
»	0,0800	0,750	133	1867	6133	2,931	2,414		
»	0,0900	0,889	51	950	8050	3,352	2,424		
0,03	0,0200	0,500	261	739	1261	2,624	2,382	2,394	2,307
»	0,0240	0,750	111	489	1911	2,997	2,405		
»	0,0270	0,889	46	254	2446	3,379	2,395		
0,01	0,00667	0,500	151	181,9	485	2,849	2,423	2,391	2,341
»	0,00800	0,750	81	118,5	681,5	3,118	2,359		
»	0,00900	0,889	34	65,6	834,4	3,494	2,390		
0,001	0,000667	0,500	27,6	5,7	60,9	3,572	2,544	(2,537)	(2,509)
»	0,000800	0,750	15,81	4,19	75,8	3,814	2,556		
»	0,000900	0,889	7,83	2,17	87,8	4,118	2,511		

4)  $t = 37^\circ$ :

Tabelle 111 (Fortsetzung).

$c = \mu$	$c_{\text{Gl}}$	N	$c_{\text{H}} \cdot 10^5$	$[\text{H}_2\text{Gl}^+] \cdot 10^5$	$[\text{HGl}] \cdot 10^5$	$\text{pA}_{\text{H}}$	$\text{pK}'$	$\text{pK}'$ Mittelwert	$\text{pK}'$ $-A\sqrt{\mu}$
0,1	0,0667	0,500	423	2910	3757	2,420	2,309	2,349	2,186
»	0,0800	0,750	144	1856	6144	2,886	2,366		
»	0,0900	0,889	56	954	8046	3,298	2,372		
0,03	0,0200	0,500	275	725	1275	2,595	2,349	2,351	2,262
»	0,0240	0,750	118	482	1918	2,959	2,359		
»	0,0270	0,889	50	250	2450	3,337	2,346		
0,01	0,00667	0,500	159	174	492	2,823	2,273	2,295	2,243
»	0,00800	0,750	87	113	687	3,085	2,302		
»	0,00900	0,889	37	63,2	837	3,459	2,310		
0,001	0,000667	0,500	28,9	4,4	62,2	3,548	2,398	(2,414)	(2,386)
»	0,000800	0,750	16,4	3,5	76,4	3,794	2,462		
»	0,000900	0,889	8,3	1,7	88,3	4,091	2,381		

Tabelle 112.

 Die unvollständige 2. Dissoziationskonstante des Glycins (die Dissoziationskonstante der Ammoniumgruppe),  $\text{K}''$ .

 1)  $t = 0^\circ$ :

$c = \mu$	$c_{\text{Gl}}$	N	$c_{\text{OH}} \cdot 10^5$	$[\text{HGl}] \cdot 10^5$	$[\text{Gl}^-] \cdot 10^5$	$\text{pA}_{\text{H}}$	$\text{pK}''$	$\text{pK}''$ Mittelwert	$\text{pK}''$ $+A\sqrt{\mu}$
0,1	0,0900	1,111	0,5	8000	1000	9,500	10,403	10,410	10,564
»	0,0800	1,250	1	6000	1999	9,939	10,416		
»	0,0667	1,500	4	3337	3329	10,411	10,412		
0,03	0,0270	1,111	0,4	2400	299,6	9,500	10,403	10,418	10,502
»	0,0240	1,250	1	1801	599	9,948	10,427		
»	0,0200	1,500	4	1004	996	10,421	10,425		
0,01	0,00900	1,111	0,4	800	99,5	9,544	10,449	10,443	10,492
»	0,00800	1,250	1	601	198,8	9,963	10,443		
»	0,00667	1,500	4	337	330	10,428	10,438		
0,001	0,000800	1,250	1,05	61,05	18,95	9,932	10,440	10,445	10,472
»	0,000667	1,500	2,9	36,24	30,43	10,373	10,449		

 2)  $t = 18^\circ$ :

0,1	0,0900	1,111	0,7	8001	999	8,974	9,877	9,878	10,036
»	0,0800	1,250	2	6002	1998	9,400	9,877		
»	0,0667	1,500	6	3340	3327	9,877	9,879		
0,03	0,0270	1,111	0,7	2401	299,3	8,997	9,901	9,902	9,988
»	0,0240	1,250	2	1802	598,1	9,423	9,902		
»	0,0200	1,500	6	1006	994,1	9,899	9,904		
0,01	0,00900	1,111	0,7	800,7	99,3	9,021	9,928	9,925	9,975
»	0,00800	1,250	1,8	601,8	198,2	9,437	9,920		
»	0,00667	1,500	5,4	339	328	9,913	9,927		
0,001	0,000800	1,250	1,7	61,7	18,3	9,433	9,960	9,930	9,957
»	0,000667	1,500	3,9	37,2	29,4	9,799	9,901		

Tabelle 112 (Fortsetzung).

3)  $t = 25^\circ$ :

$c = \mu$	$c_{\text{Gl}}$	N	$c_{\text{OH}^-} \cdot 10^5$	$[\text{HGl}] \cdot 10^5$	$[\text{Gl}^-] \cdot 10^5$	$pA_{\text{H}}$	$pK''$	$pK''$ Mittelwert	$pK''$ $+ A\sqrt{\mu}$
0,1	0,0900	1,111	0,8	8001	999	8,782	9,685	9,687	9,846
»	0,0800	1,250	2,2	6002	1998	9,208	9,685		
»	0,0667	1,500	6,6	3341	3326	9,689	9,691		
0,03	0,0270	1,111	0,8	2401	299,2	8,805	9,709	9,715	9,802
»	0,0240	1,250	2	1802	597,9	9,232	9,711		
»	0,0200	1,500	6	1006	994	9,714	9,724		
0,01	0,00900	1,111	0,8	801	99,2	8,836	9,743	9,738	9,788
»	0,00800	1,250	2	602	198	9,250	9,733		
»	0,00667	1,500	6	339,5	327	9,723	9,739		
0,001	0,000800	1,250	1,8	61,82	18,18	9,230	9,761	9,743	9,771
»	0,000667	1,500	4,4	37,72	28,95	9,611	9,726		

4)  $t = 37^\circ$ :

0,1	0,0900	1,111	1	8001	999	8,463	9,366	9,366	9,529
»	0,0800	1,250	3	6003	1997	8,889	9,366		
»	0,0667	1,500	8	3342	3325	9,364	9,366		
0,03	0,0270	1,111	0,9	2401	299	8,488	9,392	9,394	9,483
»	0,0240	1,250	2,5	1802	597,5	8,912	9,392		
»	0,0200	1,500	7,5	1007	992,5	9,392	9,398		
0,01	0,00900	1,111	0,9	801	99,1	8,517	9,425	9,420	9,472
»	0,00800	1,250	2,4	602,4	197,6	8,935	9,421		
»	0,00667	1,500	7,1	340,5	326,2	9,397	9,415		
0,001	0,000800	1,250	2,1	62,15	17,85	8,915	9,456	9,444	9,472
»	0,000667	1,500	5,2	38,50	28,17	9,296	9,432		

$$[\text{H}_2\text{Gl}^+] = c_{\text{Gl}}(1 - N) - c_{\text{H}} \quad (\text{VIII}, 5)$$

also

$$pK' = pA_{\text{H}} - \log(c_{\text{Gl}}N + c_{\text{H}}) + \log(c_{\text{Gl}}(1 - N) - c_{\text{H}}). \quad (\text{VIII}, 6)$$

Die Dissoziationskonstanten des Glycins liegen so weit von einander, dass die zwei Dissoziationsgebiete vollständig von einander isoliert sind. Die Konzentration des Glycinat-ions ist deshalb für  $N < 1$  so klein, dass sie vernachlässigt werden kann. Auch die  $\text{OH}^-$ -Konzentration ist in diesem Umschlagsgebiet so klein, dass man sie nicht zu berücksichtigen braucht.

Zur Berechnung der 2. Dissoziationskonstante ( $K''$ ) hat

man in entsprechender Weise für Neutralisationsgrade  $N$  des Glyciniumions zwischen 1 und 2:

$$[\text{Gl}^-] = c_{\text{Gl}}(N-1) - c_{\text{OH}} \quad (\text{VIII, 7})$$

$$[\text{HGl}] = c_{\text{Gl}}(2-N) + c_{\text{OH}} \quad (\text{VIII, 8})$$

und somit

$$pK'' = pA_{\text{H}} - \log(c_{\text{Gl}}(N-1) - c_{\text{OH}}) + \log(c_{\text{Gl}}(2-N) + c_{\text{OH}}) \quad (\text{VIII, 9})$$

3. In den Tabellen 111 und 112 sind die Daten der Berechnungen gesammelt. Hier findet man nach einander angegeben: Die Ionennormalität  $c$  der Lösungen (sie ist zugleich die Ionenstärke  $\mu$ , da mehrwertige Ionen nicht vorhanden sind), die Totalkonzentration des Glycins  $c_{\text{Gl}}$ , den Neutralisationsgrad  $N$  des Glyciniumions (pro Mol  $\text{H}_2\text{GlCl}$  zugesetzte Mol  $\text{NaOH}$ ), die  $\text{H}^+$ , bzw.  $\text{OH}^-$ -Konzentration, die Konzentrationen der vorhandenen Glycinformen und die Werte von  $pA_{\text{H}}$  und von  $pK'$  bzw.  $pK''$ . Die notwendigen Daten sind den Tabellen 95—110 entnommen.

4. Aus den  $pK$ -Werten, die in Lösungen von derselben Ionennormalität gefunden wurden, haben wir Mittelwerte gebildet und in den Tabellen angeführt, indem wir davon ausgegangen sind, dass die Änderung der  $pK$ -Werte hauptsächlich durch die Änderung der Ionennormalität (hier gleich der Ionenstärke) bedingt ist. Die  $pK''$ -Werte, die für die 2. Dissoziationskonstante in Tabelle 112 berechnet sind, besitzen eine recht grosse Sicherheit. In den stärkeren Lösungen sind die 2. Decimalen im Allgemeinen sicher, und selbst für die ganz verdünnten 0,001 normalen Lösungen haben wir wahrscheinlich nur mit einer Unsicherheit von einigen Einheiten in der 2. Decimale zu rechnen.

Dagegen ist die Bestimmung der 1. Dissoziationskonstante (in Tabelle 111) bedeutend unsicherer. Dies steht damit in

Zusammenhang, dass diese Konstante ziemlich gross (etwa 2,5) und die  $H^+$ -Konzentration in den Lösungen deshalb bedeutend ist. Vergleicht man in Tabelle 111 die Wasserstoffionenkonzentration mit der Glyciniumionenkonzentration, so sieht man, dass diese Konzentrationen schon in 0,01 normaler Lösung von derselben Grössenordnung sind, und dass in 0,001 normaler Lösung die  $H^+$ -Konzentration 4—7 mal grösser als die Glyciniumionenkonzentration ist. Da nun diese letztere Konzentration durch Abzug der  $H^+$ -Konzentration von einer grösseren Zahl ( $c_{GI}(1-N)$ ) erhalten wird, so muss die procentische Unsicherheit in ihr 4—7 mal grösser als die procentische Unsicherheit in der  $H^+$ -Konzentration sein. Ein Fehler von 3% in der  $H^+$ -Konzentration wird somit 12—21% Fehler in der Glyciniumionenkonzentration verursachen, was 0,06 bis 0,10 in dem pK-Wert bedeutet. Dazu kommt die Unsicherheit in dem Wert von  $c_{GI}(1-N)$ , die in demselben Massstabe multipliziert wird. Wir haben deshalb die pK'-Werte, berechnet für 0,001 normale Lösungen, eingeklammert und bei den späteren Rechnungen nicht berücksichtigt. Auch bei den pK'-Werten, berechnet für 0,01 normale Lösungen, müssen wir mit einer Unsicherheit von vielen Einheiten in der 2. Decimale rechnen. Nur für die 0,1 and 0,03 normalen Lösungen können wir mit einiger Sicherheit auf die Richtigkeit der 2. Decimale in pK' rechnen.

5. Um Formeln für pK' und pK'' aufzustellen, die eine Extrapolation auf unendlich verdünnte Lösungen mit einiger Sicherheit erlauben, müssen die Grenzesetze ihrer Änderungen bei kleinen Konzentrationen bekannt sein. Nehmen wir an, dass bei kleinen Konzentrationen die Aktivitätskoeffizienten der drei Glycinformen dem DEBYE-HÜCKELschen Quadratwurzelgesetz folgen, und fügen wir dazu für

höhere Konzentrationen ein lineares Glied hinzu, so erhalten wir für die Aktivitätskoeffizienten:

$$pf_{\text{H}_2\text{GI}^+} = A\sqrt{\mu} - B_1\mu \quad (\text{VIII, 10})$$

$$pf_{\text{HGI}} = -B_2\mu \quad (\text{VIII, 11})$$

$$pf_{\text{GI}^-} = A\sqrt{\mu} - B_3\mu. \quad (\text{VIII, 12})$$

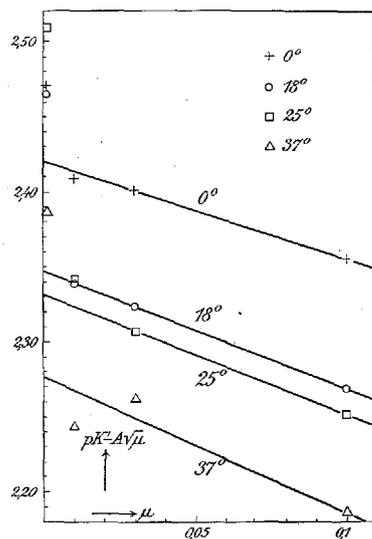


Fig. 18. Werte von  $pK' - A\sqrt{\mu}$  in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke  $\mu$  ( $K'$  = unvollständige 1. Dissoziationskonstante des Glyciniumions = unvollständige Dissoziationskonstante der Carboxylgruppe des Glycins).

Für die unvollständigen Dissoziationskonstanten ergeben sich dann folgende Ausdrücke:

$$pK' = pK'_0 + A\sqrt{\mu} - (B_1 - B_2)\mu = pK'_0 + A\sqrt{\mu} - B'\mu \quad (\text{VIII, 13})$$

$$pK'' = pK''_0 - A\sqrt{\mu} + (B_3 - B_2)\mu = pK''_0 - A\sqrt{\mu} + B''\mu. \quad (\text{VIII, 14})$$

Hier ist  $A$  die von DEBYE und HÜCKEL bestimmte Zahlenkonstante, deren Werte in Tabelle 32 angegeben sind,  $\mu$  ist die Ionenstärke, die bei diesen Messungen gleich der

Ionennormalität ist, und  $B'$  und  $B''$  sind Konstanten, die mittels der Versuchsdaten zu bestimmen sind.

Um die  $pK_0$ - und die  $B$ -Werte zu bestimmen, haben wir in Fig. 18 und 19 die Werte von  $pK' - A\sqrt{\mu}$  und

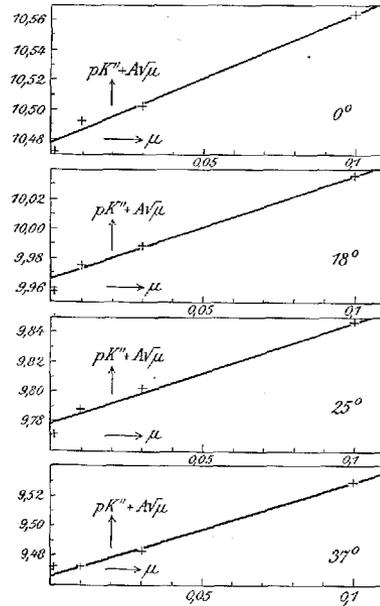


Fig. 19. Werte von  $pK'' + A\sqrt{\mu}$  in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke  $\mu$  ( $K'' =$  unvollständige 2. Dissoziationskonstante des Glyciniumions = unvollständige Dissoziationskonstante der Ammoniumgruppe des Glycins).

$pK'' + A\sqrt{\mu}$  gegen  $\mu$  als Abscisse eingezeichnet und für jede Temperatur gerade Linien gezogen, die so nahe wie möglich durch die erhaltenen Punkte gehen. Die Schnittpunkte dieser Linien mit der Ordinatenachse geben uns die  $pK$ -Werte und ihre Richtungskoeffizienten die  $B$ -Werte. Beim Ziehen der Linien wurde das grösste Gewicht auf die Bestimmungen bei den höheren Konzentrationen gelegt. Für die 2. Dissoziationskonstante ist die Lage der Linien

durch die bestimmten Punkte recht genau angegeben. Dagegen ist die für die 1. Dissoziationskonstante eingezeichnete Lage der Linien etwas willkürlich, weil die bestimmten Punkte in mehreren Fällen ziemlich weit von einer geraden Linie entfernt liegen. Wir haben uns beim Zeichnen der Linien etwas davon leiten lassen, dass die Neigung der Linien sich wahrscheinlich regelmässig mit der Temperatur ändert. Wie früher entwickelt, ist ja auch die Genauigkeit der einzelnen  $pK'$ -Werte ziemlich klein.

6. In dieser Weise haben wir für die vollständigen Dissoziationskonstanten folgende  $pK_0$ -Werte erhalten:

Tabelle 113.

$pK_0$ -Werte für Glycin ( $K'_0$  die erste und  $K''_0$  die zweite vollständige Dissoziationskonstante des Glyciniumions).

t	0°	18°	25°	37°
$pK'_0$	2,420	2,347	2,332	2,276
$pK''_0$	10,478	9,965	9,779	9,466

Die gefundenen Werte können annähernd durch folgende Formeln wiedergegeben werden:

$$pK'_0 = 2,420 - 0,0039 t \quad (\text{VIII, 15})$$

$$pK''_0 = 10,478 - 0,0295 t + 0,00006 t^2. \quad (\text{VIII, 16})$$

7. Für die unvollständigen Dissoziationskonstanten werden folgende Werte erhalten:

$$\begin{aligned}
 t = 0^\circ & \left\{ \begin{array}{l} pK' = 2,420 + 0,486 \sqrt{\mu} - 0,65 \mu \\ pK'' = 10,478 - 0,486 \sqrt{\mu} + 0,86 \mu \end{array} \right. \\
 t = 18^\circ & \left\{ \begin{array}{l} pK' = 2,347 + 0,499 \sqrt{\mu} - 0,78 \mu \\ pK'' = 9,965 - 0,499 \sqrt{\mu} + 0,71 \mu \end{array} \right. \\
 t = 25^\circ & \left\{ \begin{array}{l} pK' = 2,332 + 0,504 \sqrt{\mu} - 0,80 \mu \\ pK'' = 9,779 - 0,504 \sqrt{\mu} + 0,67 \mu \end{array} \right. \\
 t = 37^\circ & \left\{ \begin{array}{l} pK' = 2,276 + 0,515 \sqrt{\mu} - 0,90 \mu \\ pK'' = 9,466 - 0,515 \sqrt{\mu} + 0,63 \mu \end{array} \right.
 \end{aligned} \quad (\text{VIII, 17})$$

(aufgestellt für  $0 < \mu < 0,1$ ).

Wir haben auch die p-Werte der unvollständigen Dissoziationskonstanten des Glycins als Funktionen der Ionennormalität  $c$  mittels Kubikwurzelformeln dargestellt und

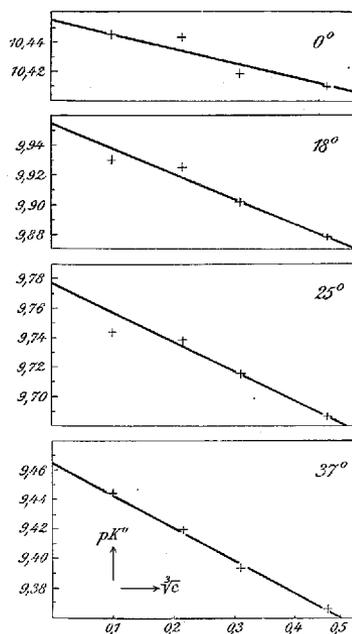


Fig. 20. Werte von  $pK''$  in ihrer Abhängigkeit von der Kubikwurzel der Ionennormalität  $c$  ( $K'' =$  unvollständige 2. Dissoziationskonstante des Glycinium-Ions = unvollständige Dissoziationskonstante der Ammoniumgruppe des Glycins).

sind auf graphischem Wege (vgl. Fig. 20 und 21) zu folgenden Formeln gekommen:

Tabelle 114.

Kubikwurzelformeln für die unvollständigen Dissoziationskonstanten des Glycins.

t	$pK'$	$pK''$
0°	$2,424 + 0,188 \sqrt[3]{c}$	$10,455 - 0,094 \sqrt[3]{c}$
18°	$2,369 + 0,126 \sqrt[3]{c}$	$9,955 - 0,162 \sqrt[3]{c}$
25°	$2,356 + 0,120 \sqrt[3]{c}$	$9,777 - 0,188 \sqrt[3]{c}$
37°	$2,311 + 0,082 \sqrt[3]{c}$	$9,465 - 0,208 \sqrt[3]{c}$
Aufgestellt für	$0,01 < c < 0,1$	$0,001 < c < 0,1$

8. Die Konzentrationskonstanten  $K_c$  erhält man aus den unvollständigen Konstanten  $K$  mittels der Gleichung

$$pK_c = pK - pf_H. \quad (\text{VIII, 18})$$

Führen wir für  $pK$  die Quadratwurzelausdrücke (VIII, 17) und für  $pf_H$  die Formeln (IV, 20), aufgestellt für

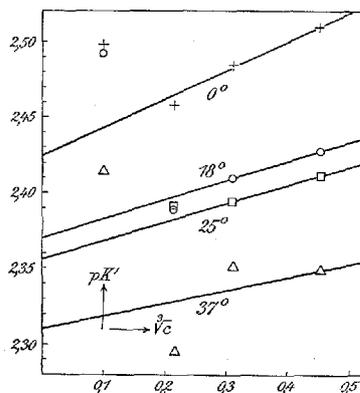


Fig. 21. Werte von  $pK'$  in ihrer Abhängigkeit von der Kubikwurzel der Ionennormalität  $c$  ( $K' =$  unvollständige 1. Dissoziationskonstante des Glycinium-Ions = unvollständige Dissoziationskonstante der Carboxylgruppe des Glycins).  $+$  sind Messungen bei  $0^\circ$ ,  $O$  bei  $18^\circ$ ,  $\square$  bei  $25^\circ$ ,  $\triangle$  bei  $37^\circ$ .

$0 > \mu > 0,03$  ein, so erhalten wir für die zwei Konzentrationsdissoziationskonstanten des Glycins:

$$\left. \begin{array}{l}
 t = 0^\circ \left\{ \begin{array}{l} pK'_c = 2,420 \quad + 0,60 \mu \\ pK''_c = 10,478 - 0,972 \sqrt{\mu} + 2,11 \mu \end{array} \right\} \\
 t = 18^\circ \left\{ \begin{array}{l} pK'_c = 2,347 \quad + 0,54 \mu \\ pK''_c = 9,965 - 0,998 \sqrt{\mu} + 2,03 \mu \end{array} \right\} \\
 t = 25^\circ \left\{ \begin{array}{l} pK'_c = 2,332 \quad + 0,84 \mu \\ pK''_c = 9,779 - 1,008 \sqrt{\mu} + 2,31 \mu \end{array} \right\} \\
 t = 37^\circ \left\{ \begin{array}{l} pK'_c = 2,276 \quad + 1,12 \mu \\ pK''_c = 9,466 - 1,030 \sqrt{\mu} + 2,65 \mu \end{array} \right\}
 \end{array} \right\} \quad (\text{VIII, 19})$$

(Aufgestellt für  $0 < \mu < 0,03$ ).

Benutzen wir dagegen für  $pK$  die Kubikwurzelausdrücke in Tabelle 114 und für  $pf_H$  die Kubikwurzelformeln, die in NaCl-Lösungen gelten (IV, 23), so erhalten wir die in Tabelle 115 zusammengestellten Ausdrücke:

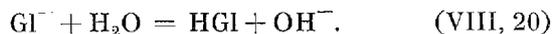
Tabelle 115.

Kubikwurzelformeln für die Konzentrationsdissoziationskonstanten des Glycins.

t	$pK'_c$	$pK''_c$
0°	$2,431 - 0,004 \sqrt[3]{c} + 0,21 c$	$10,462 - 0,286 \sqrt[3]{c} + 0,21 c$
18°	$2,372 - 0,040 \sqrt[3]{c} + 0,19 c$	$9,958 - 0,328 \sqrt[3]{c} + 0,19 c$
25°	$2,359 - 0,041 \sqrt[3]{c} + 0,18 c$	$9,780 - 0,349 \sqrt[3]{c} + 0,18 c$
37°	$2,316 - 0,061 \sqrt[3]{c} + 0,16 c$	$9,470 - 0,351 \sqrt[3]{c} + 0,16 c$
Aufgestellt für	$0,01 < c < 0,1$	$0,001 < c < 0,1$ .

9. Wünscht man den Hydrolysegrad des Natriumglycins oder die  $OH^-$ -Konzentration in seiner Lösung zu berechnen, so ist es bequem die Basendissoziationskonstante ( $k$ ) der Amingruppe des Glycinat-Ions zu kennen.

Die Dissoziation des Glycinat-Ions als Base geschieht nach folgender Gleichung:



Die dieser Gleichung entsprechende Konzentrationskonstante

$$k_c = \frac{[HGI] [OH^-]}{[GI^-]} \quad (\text{VIII, 21})$$

können wir aus der unvollständigen Dissoziationskonstante des Wassers  $K(H_2O)$  und aus der unvollständigen 2. Dissoziationskonstante des Glycins nach folgender Gleichung berechnen:

$$pk_c = pK(H_2O) - pK'' \quad (\text{VIII, 22})$$

Führen wir hier für  $pK(H_2O)$  und  $pK''$  die Quadratwurzelausdrücke (V, 8) und (VIII, 17) ein, so erhalten wir für die Konzentrationsdissoziationskonstante des Glycinat-ions als Base (Dissoziation nach (VIII, 20)):

$$\left. \begin{array}{l} 0^\circ \quad pk_c = 4,448 - 0,30 \mu \\ 18^\circ \quad pk_c = 4,257 - 0,13 \mu \\ 25^\circ \quad pk_c = 4,201 - 0,09 \mu \\ 37^\circ \quad pk_c = 4,124 - 0,05 \mu \end{array} \right\} \quad (\text{VIII, 23})$$

(Aufgestellt für  $0 < \mu < 0,1$ ).

Benutzen wir dagegen für  $pK(H_2O)$  und  $pK''$  die Kubikwurzelausdrücke (V, 10 und Tabelle 114), so erhalten wir folgende Formeln:

$$\left. \begin{array}{l} 0^\circ: \quad pk_c = 4,482 - 0,169 \sqrt[3]{c} + 0,01 c \\ 18^\circ: \quad pk_c = 4,284 - 0,133 \sqrt[3]{c} + 0,05 c \\ 25^\circ: \quad pk_c = 4,222 - 0,102 \sqrt[3]{c} + 0,04 c \\ 37^\circ: \quad pk_c = 4,150 - 0,112 \sqrt[3]{c} + 0,07 c \end{array} \right\} \quad (\text{VIII, 24})$$

(Aufgestellt für  $0,001 < c < 0,1$ ).

### 3. Vergleich mit älteren Bestimmungen.

1. Sehr frühzeitig hat J. WALKER Messungen der ersten Dissoziationskonstante des Glyciniumions ausgeführt<sup>1</sup>. Auf diese älteren Bestimmungen werden wir jedoch nicht näher eingehen. Die beiden Dissoziationskonstanten wurden zum ersten Mal von K. WINKELBLECH<sup>2</sup> bestimmt.

Aus der Leitfähigkeit von Glyciniumchloridlösungen berechnet er in genügender Übereinstimmung mit unserem Wert ( $pK'_0 = 2,332$ ) für die erste Dissoziationskonstante  $^{1/243}$  bei  $25^\circ$  ( $pK'_0 = 2,367$ ). Aus der Leitfähigkeit von Natrium-

<sup>1</sup> J. WALKER, Zeitschr. physik. Chem. **4** (1889), 338. Journ. chem. Soc. **67** (1895), 576 (mit E. ASTON).

<sup>2</sup> K. WINKELBLECH, Zeitschr. physik. Chem. **36** (1901), 546.

glycinatlösungen berechnet er für die Basendissoziationskonstante  $k_0$  des Glycinat-Ions  $^{1/28000}$  bei  $25^\circ$  ( $pk_0 = 4,447$ ). Unser Wert ist  $pk_0 = 4,201$ . Der grosse Unterschied zwischen den beiden Bestimmungen lässt sich durch die Unsicherheit der von WINKELBLECH angewandten Methode erklären. Da Natriumglycinat nur wenig in Glycin und Natriumhydroxyd gespalten ist, so ist es schwierig durch Leitfähigkeitsmessungen eine genaue Bestimmung des Spaltungsgrades zu erhalten.

2. L. MICHAËLIS und P. RONA<sup>1</sup> haben elektrometrisch die Dissoziationskonstanten des Glycins bei  $17,5^\circ$  in 0,1 mol. KCl bestimmt. Ihre Berechnung der Messungen ist nach den jetzigen Anschauungen nicht ganz einwandfrei. Wir haben deshalb eine Umrechnung vorgenommen. Dabei haben wir erstens ihre  $p_H$ -Werte um 0,035 vergrössert, um sie von der konventionellen  $p_H$ -Skala in unsere  $p_{A_H}$ -Skala überzuführen. Zweitens sind die molaren Konzentrationen der Glycinformen in den salzsauren Lösungen nach folgenden Gleichungen:

$$[H_2Gl^+] = c_{HCl} - c_H,$$

$$[HGl] = c_{Gl} - [H_2Gl^+],$$

und in den alkalischen Lösungen nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$[Gl^-] = c_{NaOH} - c_{OH},$$

$$[HGl] = c_{Gl} - [Gl^-].$$

$c_{HCl}$ ,  $c_{NaOH}$  und  $c_{Gl}$  bedeuten hier die Konzentrationen der bei der Herstellung der Lösungen angewandten Stoffe, vorausgesetzt, dass sie nicht mit einander reagiert hatten,

<sup>1</sup> L. MICHAËLIS und P. RONA, Biochem. Zeitschr. **49** (1913), 242.

und  $c_H$  und  $c_{OH}$  sind die elektrometrisch bestimmten  $H^+$ - und  $OH^-$ -Konzentrationen. Wir haben in dieser Weise folgende pK-Werte erhalten:

$$\begin{aligned} pK' &: 2,446, 2,441, 2,452 && \text{im Mittel } 2,446 \\ pK'' &: 9,886, 9,877, (9,801^1) && \text{im Mittel } 9,881. \end{aligned}$$

Für  $18^\circ$  in 0,1 ionennormalen Lösungen haben wir selbst gefunden:

$$pK' = 2,427 \quad pK'' = 9,878.$$

Die Übereinstimmung ist recht zufriedenstellend.

3. MICHAELIS<sup>2</sup> hat später zusammen mit MIZUTANI eine neue Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Glycins veröffentlicht. Nach dieser Bestimmung ist bei  $19,5^\circ$  in 0,01 ionennormalen Lösungen:

$$pK' = 2,63^3 \quad \text{und} \quad pK'' = 9,81.$$

Fügen wir zu diesen Werten 0,03, um sie zu unserer  $pA_H$ -Skala umzurechnen, so erhält man:

$$pK' = 2,66 \quad \text{und} \quad pK'' = 9,84.$$

Nach unseren Messungen hat man bei  $19,5^\circ$  in 0,01 ionennormalen Lösungen:

$$pK' = 2,386 \quad \text{und} \quad pK'' = 9,882.$$

<sup>1</sup> Dieser abweichende Wert ist bei der Mittelwertbildung nicht mitgerechnet. Auch MICHAELIS und RONA haben diesen Versuch nicht berücksichtigt.

<sup>2</sup> L. MICHAELIS und M. MIZUTANI, Zeitschr. physik. Chem. **116** (1925), 153.

<sup>3</sup> Die Verfasser geben 2,54 an. Aus dem angegebenen Potentialwert ergibt sich aber nach dem von den Verfassern angewandten Rechenverfahren 2,63.

Der grosse Unterschied zwischen den pK-Werten von MICHAËLIS und MIZUTANI und von uns ist leicht erklärlich. MICHAËLIS und MIZUTANI haben nämlich nicht berücksichtigt, dass in ihrer Lösung von 0,01 mol. Glycin + 0,01 mol. Glyciniumchlorid eine grosse Menge des Chlorids in Salzsäure und freies Glycin gespalten ist. Die entsprechende Spaltung des Glycinsalzes in einer alkalischen Lösung von 0,01 mol. Glycin + 0,01 mol. Natriumglycinat ist nur geringfügig. Deshalb stört es hier nicht so viel, dass die Spaltung des Glycinsalzes vernachlässigt wird.

4. S. KAWAI<sup>1</sup> hat den Einfluss von Salzzusätzen auf die Dissoziationskonstanten des Glycins elektrometrisch untersucht.

Messungen von pH-Werten in Glycinmischungen, die zur Berechnung von Dissoziationskonstanten nicht angewandt worden sind, liegen von vielen Seiten<sup>2</sup> vor. Wir sehen indessen davon ab auf sie einzugehen.

Endlich ist zu nennen, dass KOLTHOFF<sup>3</sup> eine kolorimetrische Bestimmung der Dissoziationskonstanten ausgeführt hat.

#### 4. Die Aktivitätskoeffizienten der Glycinionen.

1. Aus den Formeln für die unvollständigen Dissoziationskonstanten des Glycins kann man in gewohnter Weise die Differenzen zwischen den p-Werten der Aktivitäts-

<sup>1</sup> S. KAWAI, Journ. of Biochemistry (Japan), **6** (1926), 101. Ref. nach Chem. Zentralblatt 1926 II, 1621.

<sup>2</sup> S. P. L. SÖRENSEN, Compt. rend. Lab. Carlsberg **8** (1909), 32; E. L. WALBUM, Biochem. Zeitschr. **107** (1920), 219; Compt. rend. Soc. Biol. **83** (1920), 707; H. ECKWEILER, H. M. NOYES und K. G. FALK, Journ. Gen. Physiology, **3** (1921), 291 (Zentralbl. 1921, I, 614); L. J. HARRIS, Proc. Royal Soc. London, B, **97** (1925), 364; I. M. KOLTHOFF und F. TEKELENBURG, Rec. trav. chim. Pays-Bas **46** (1927), 33.

<sup>3</sup> I. M. KOLTHOFF, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39** (1920), 672.

koeffizienten der Glycinformen berechnen. Wir haben folgende Gleichungen:

$$pf_{\text{HGI}} - pf_{\text{H}_2\text{GI}^+} = pK'_0 - pK' \quad (\text{VIII, 25})$$

$$pf_{\text{GI}^-} - pf_{\text{HGI}} = pK''_0 - pK'' \quad (\text{VIII, 26})$$

Setzen wir den Aktivitätskoeffizienten der ungeladenen Form HGI gleich 1, also

$$pf_{\text{HGI}} = 0, \quad (\text{VIII, 27})$$

so erhalten wir:

$$pf_{\text{H}_2\text{GI}^+} = pK' - pK'_0 \quad (\text{VIII, 28})$$

$$pf_{\text{GI}^-} = pK''_0 - pK'' \quad (\text{VIII, 29})$$

Je nachdem man die pK-Werte als Funktionen der Ionenstärke mittels der Quadratwurzelformeln (VIII, 17) oder als Funktionen der Ionennormalität mittels der Kubikwurzelformeln (Tabelle 114) ausdrückt, erhält man die in Tabelle 116 oder die in Tabelle 117 zusammengestellten Ausdrücke für die pf-Werte.

Tabelle 116.

	$pf_{\text{H}_2\text{GI}^+}$	$pf_{\text{GI}^-}$
0°	$0,486 \sqrt{\mu} - 0,65 \mu$	$0,486 \sqrt{\mu} - 0,86 \mu$
18°	$0,499 \sqrt{\mu} - 0,78 \mu$	$0,499 \sqrt{\mu} - 0,71 \mu$
25°	$0,504 \sqrt{\mu} - 0,80 \mu$	$0,504 \sqrt{\mu} - 0,67 \mu$
37°	$0,515 \sqrt{\mu} - 0,90 \mu$	$0,515 \sqrt{\mu} - 0,63 \mu$
Aufgestellt für $0 < \mu < 0,1$		$0 < \mu < 0,1$ .

Tabelle 117.

	$pf_{\text{H}_2\text{GI}^+}$	$pf_{\text{GI}^-}$
0°	$0,188 \sqrt[3]{c} + 0,004$	$0,094 \sqrt[3]{c} + 0,023$
18°	$0,126 \sqrt[3]{c} + 0,022$	$0,162 \sqrt[3]{c} + 0,010$
25°	$0,120 \sqrt[3]{c} + 0,024$	$0,188 \sqrt[3]{c} + 0,002$
37°	$0,082 \sqrt[3]{c} + 0,035$	$0,208 \sqrt[3]{c} + 0,001$
Aufgestellt für $0,01 < c < 0,1$		$0,001 < c < 0,1$ .

### 5. Die zwei Dissoziationswärmen des Glyciniumions.

1. Das Glyciniumion  $\text{NH}_3^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  kann zwei Wasserstoffionen nacheinander abspalten. Wir können die damit verbundenen Wärmetönungen aus den Temperaturkoeffizienten der Dissoziationskonstanten mittels der folgenden Formel berechnen:

$$Q = -RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = 4,57 T^2 \frac{dpK}{dT}. \quad (\text{VIII, 30})$$

Durch Einführung der Ausdrücke für  $pK_c$  von (VII, 19) oder von Tabelle 115 kann man Formeln für die Wärmetönung in verschiedenen konzentrierten Lösungen ableiten. Wir wollen jedoch davon absehen diese Ausdrücke aufzustellen und nur durch Einführung der Ausdrücke für  $pK_0$  die Dissoziationswärme in unendlich verdünnten Lösungen berechnen.

Nach den Gleichungen (VIII, 15) und (VIII, 16) hat man:

$$\frac{dpK'_0}{dT} = -0,0039 \quad \text{und} \quad \frac{dpK''_0}{dT} = -0,0295 + 0,00012t. \quad (\text{VIII, 31})$$

Durch Einsetzen dieser Werte in (VIII, 30) erhält man für  $18^\circ \text{Cels.}$ :

$$Q'_0 = -1,51 \quad \text{und} \quad Q''_0 = -10,57 \quad (\text{grosse Kalorien}). \quad (\text{VIII, 32})$$

Die Wärmetönung bei der Abspaltung des ersten Wasserstoffions ist also nur klein. Dagegen ist die Wärmetönung bei der Abspaltung des zweiten Wasserstoffions gross und fast von derselben Grössenordnung wie die Neutralisationswärme der starken Säuren und Basen (13,7).

### 6. Die Konstitution des Glycins.

1. Über die Konstitution der zwei Glycinionen ist man kaum je in Zweifel gewesen. Das positive Glyciniumion

muss als  $\text{NH}_3^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  und das negative Glycination als  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}^-$  aufgefasst werden. Dagegen liegt die Sache für das ungeladene Glycin anders. Lange Zeit hat man dieser Form die Konstitution  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  zuerteilt. Neuere Untersuchungen<sup>1</sup> haben indessen gezeigt, dass das Glycin hauptsächlich als Amphoion  $\text{NH}_3^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}^-$  vorhanden sein muss.

Nach der alten Auffassung ist  $K'$  die Dissoziationskonstante einer Ammoniumgruppe und  $K''$  die Dissoziationskonstante einer Karboxylgruppe. Die Zahlenwerte von  $\text{p}K'$  und  $\text{p}K''$  (etwa 2,4 und 10,0) stimmen aber gar nicht mit dieser Auffassung überein. Denn für aliphatische Ammoniumgruppen liegen die  $\text{p}K$ -Werte gewöhnlich bei 9 bis 11 und für Karboxylgruppen bei 3 bis 5. Dagegen stimmen die gefundenen  $\text{p}K$ -Werte ausgezeichnet mit der neuen Ausfassung überein, wonach  $K'$  die Dissoziationskonstante einer Karboxylgruppe und  $K''$  die Dissoziationskonstante einer Ammoniumgruppe wird. In der Tat ist diese Erwägung ja auch ein Hauptargument für die neue Auffassung gewesen.

Die Temperaturabhängigkeiten von  $K'$  und  $K''$  sprechen auch für die neue Auffassung.

Die Dissoziationskonstanten von Karboxylsäuren sind gewöhnlich wenig temperaturempfindlich und die entsprechenden Dissoziationswärmen klein. Dass die 1. Dissoziationskonstante des Glycins in Gegensatz zu der 2. wenig temperaturempfindlich und die entsprechende Dissoziationswärme klein ist, spricht deshalb dafür, dass das erste Wasserstoffion von der Dissoziation einer Karboxylgruppe herrührt.

<sup>1</sup> E. Q. ADAMS, Journ. Amer. Chem. Soc. **38** (1916), 1503 und N. BJERRUM, Zeitschr. physik. Chem. **104** (1923), 147.

Die Basendissoziationskonstanten von Ammoniak und von Aminen sind gewöhnlich auch wenig temperatur-empfindlich. Deshalb müssen die Säuredissoziationskonstanten des Ammoniumions und der substituierten Ammoniumionen eine starke Temperaturveränderlichkeit von ähnlicher Grösse wie die der Dissoziationskonstante des Wassers zeigen, und mit der Abdissoziation eines Wasserstoffions einer Ammoniumgruppe muss eine Wärmetönung von ähnlicher Grösse wie die Neutralisationswärme starker Säuren und Basen (13,7 kcal.) verbunden sein. Nun ist gerade  $pK''$  für Glycin stark temperaturveränderlich und die ihr entsprechende Dissoziationswärme gross (10,6 kcal.). Dieses spricht dafür, dass das zweite und letzte Wasserstoffion, das von dem Glyciniumion abgespalten wird, von seiner Ammoniumgruppe herrührt. I. M. KOLTHOFF<sup>1</sup> und später L. EBERT<sup>2</sup> haben aus der verschiedenen Temperaturveränderlichkeit der zwei Dissoziationskonstanten des Glycins auf ihre Zugehörigkeit zur Dissoziation der Carboxyl- und der Ammoniumgruppe geschlossen.

Die Werte für die Aktivitätskoeffizienten der Glycinionen, die in VIII, 3 berechnet wurden, sprechen auch für die neue Auffassung. Die berechneten  $pf$ -Werte sind nämlich ungewöhnlich klein. Für einwertige Ionen (abgesehen von den anormalen  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen) pflegt man in Formeln vom Typus

$$pf = A\sqrt{\mu} - B\mu, \quad (\text{VIII, 33})$$

B von der Grössenordnung 0,4 und in Formeln vom Typus

$$pf = A'\sqrt[3]{c}, \quad (\text{VIII, 34})$$

<sup>1</sup> I. M. KOLTHOFF, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **44** (1925), 68.

<sup>2</sup> L. EBERT, Zeitschr. physik. Chem. **121** (1926), 385.

$A'$  von der Grössenordnung 0,3 zu finden. Für die Glycinionen haben wir dagegen B-Werte von der Grössenordnung 0,7 und  $A'$ -Werte von der Grössenordnung 0,15 gefunden. Bei der Berechnung dieser Werte wurde indessen die Annahme gemacht, dass der Aktivitätskoeffizient des ungeladenen Glycinmoleküls gleich Eins ist. Ist nun das ungeladene Glycinmolekül ein Amphoion, so werden seine zwei räumlich getrennten Ladungen auf die umgebenden Ionen Kräfte ausüben. Dadurch entstehen zwei Wirkungen. Erstens wird der Aktivitätskoeffizient des Amphoions von den anwesenden Ionen verkleinert, und zweitens werden die Aktivitätskoeffizienten der vorhandenen Ionen von den anwesenden Ampholytmolekülen verkleinert. Die erste Wirkung bewirkt, dass der  $pf$ -Wert des Glycinmoleküls grösser als Null wird. Berücksichtigt man dies bei der Berechnung der  $pf$ -Werte der Glycinionen, so erhält man grössere und somit normalere  $pf$ -Werte. Die zweite Wirkung bedeutet, dass die Anwesenheit von Glycinmolekülen in einer Lösung auf die Aktivitätskoeffizienten der Ionen in derselben Richtung wie eine Vergrösserung der Ionenstärke wirkt.

Ist der Abstand zwischen den elektrischen Ladungen im Amphoion klein im Vergleich zu dem mittleren Abstand zwischen den Ionen und dem Durchmesser der Ionenatmosphären um die Ionen, so werden die oben genannten Wirkungen nur klein sein. In genügend verdünnter Lösung wird es deshalb erlaubt sein das DEBYE-HÜCKELsche Grenzgesetz zu verwenden, und die Aktivitätskoeffizienten als von der Bruttoladung der Moleküle und der Ionenstärke bestimmt zu betrachten. Wir meinen deshalb, dass unsere extrapolatorischen Bestimmungen von  $pK'_0$  und  $pK''_0$

für Glycin, die auf die Richtigkeit der DEBYE-HÜCKEL'schen Grenzesetze beruhen, zuverlässig sind.

Dagegen ist es theoretisch unrichtig gewesen Formeln für  $pK'$  und  $pK''$  in stärkeren Lösungen aufzustellen, in welchen nur die Ionen- und nicht die Ampholyt-Konzentrationen berücksichtigt wurden. Zu unserer Entschuldigung haben wir nur anzuführen, dass die vorliegenden Messungen kaum erlauben exaktere Formeln abzuleiten.

---

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Bezeichnungen .....	3
Berichtigung .....	4
I. Übersicht .....	5
II. Untersuchungen über Kalomelektroden .....	21
1. Allgemeines über die Ausführung der Potentialmessungen ..	21
2. Herstellung der Kalomelektroden .....	23
3. Haltbarkeit der Kalomelektroden .....	25
4. Spannungsunterschiede zwischen Kalomelektroden mit Kaliumchloridlösungen verschiedener Konzentration .....	32
5. Temperaturkoeffizient der Kalomelektroden .....	35
III. Untersuchungen über Flüssigkeitspotentiale .....	37
1. Herstellung der leitenden Verbindung zwischen den Lösungen	37
2. Berechnung der Flüssigkeitspotentiale .....	38
3. Eine Prüfung der Formel von Henderson .....	41
4. Eine Prüfung des Extrapolationsverfahrens von Bjerrum ...	50
IV. Messungen in Mischungen von Salzsäure und Alkalichloriden ..	51
1. Definition von Wasserstoffionenaktivität und von Normalwasserstoffelektrode .....	51
2. Messungen von Wasserstoffelektroden in Mischungen von Salzsäure und Kalium- oder Natriumchlorid gegen eine 0,1 molare KCl-Kalomelektrode .....	54
A. Ausführung der Messungen .....	54
B. Messungsergebnisse .....	55
C. Vergleich mit älteren Messungen .....	65
3. Berechnung von $E_0$ .....	70
4. Praktische Interpolationsformeln für $E_{0,c}$ und $p f_{\text{H}}$ , geltend bis $c = 1,5$ normal .....	76
5. Vergleich mit älteren Bestimmungen von $E_0$ .....	80
V. Messungen in Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd. Die Dissoziationskonstante des Wassers .....	83
1. Einleitung .....	83
2. Messungen von Wasserstoffelektroden in Mischungen von NaOH + NaCl, bzw. KOH + KCl gegen die 0,1 mol. KCl-Kalomelektrode .....	84
A. Ausführung der Messungen .....	84
B. Die Messungsergebnisse .....	86
C. Vergleich mit älteren Messungen .....	93
3. Die Dissoziationskonstante des Wassers .....	96

	Seite
4. Interpolationsformeln für die unvollständige Dissoziationskonstante und für die Konzentrationsdissoziationskonstante des Wassers bis zu hohen Konzentrationen geltend . . . . .	99
5. Der Aktivitätskoeffizient des Hydroxylions . . . . .	101
6. Die Neutralisationswärme . . . . .	102
7. Übersicht über die älteren Bestimmungen der Dissoziationskonstante des Wassers . . . . .	105
A. Berechnung aus Messungen von Säure-Alkali-Ketten . . . . .	105
B. Berechnung aus der Leitfähigkeit des reinen Wassers . . . . .	112
C. Berechnung aus Hydrolysenmessungen . . . . .	113
D. Andere Verfahren . . . . .	115
 VI. Messungen in Phosphatgemischen. Die Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure . . . . .	 115
1. Messungen . . . . .	115
2. Die erste Dissoziationskonstante der Phosphorsäure . . . . .	122
3. Vergleich mit älteren Bestimmungen . . . . .	128
4. Die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure . . . . .	129
5. Vergleich mit älteren Bestimmungen . . . . .	135
6. Die dritte Dissoziationskonstante der Phosphorsäure . . . . .	138
7. Vergleich mit älteren Bestimmungen . . . . .	143
8. Die Aktivitätskoeffizienten der Phosphationen . . . . .	146
9. Die Reaktion der Stammlösungen von primärem und von sekundärem Phosphat . . . . .	148
10. Die drei Dissoziationswärmen der Phosphorsäure . . . . .	150
 VII. Messungen in Citratgemischen. Die Dissoziationskonstanten der Citronensäure . . . . .	 153
1. Messungen . . . . .	153
2. Die Dissoziationskonstanten der Citronensäure . . . . .	159
3. Vergleich mit älteren Bestimmungen . . . . .	170
4. Die Aktivitätskoeffizienten der Citrationen . . . . .	174
5. Die drei Dissoziationswärmen der Citronensäure . . . . .	175
 VIII. Messungen in Glycinlösungen. Die Dissoziationskonstanten des Glycins . . . . .	 176
1. Messungen . . . . .	176
2. Die Dissoziationskonstanten des Glycins . . . . .	185
3. Vergleich mit älteren Bestimmungen . . . . .	197
4. Die Aktivitätskoeffizienten der Glycinionen . . . . .	200
5. Die zwei Dissoziationswärmen des Glyciniumions . . . . .	202
6. Die Konstitution des Glycins . . . . .	202