

durchläuft, also über ein Gebiet der Sättigung gehen muß, das bei  $40^\circ$  bei einem Druck von ca. 1.6 Atmosphären liegen wird. Derartige Kurven scheinen, wenn wir den Ausführungen Freundlich's<sup>8)</sup> folgen, noch nicht bekannt zu sein, obwohl sie in gewisser Hinsicht zu erwarten sind.

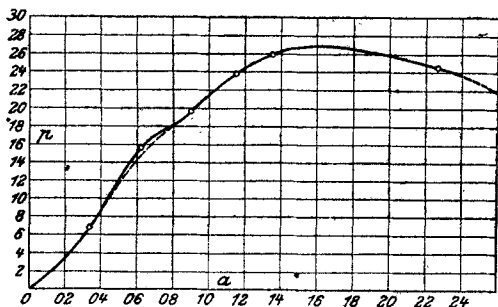


Fig. 4.

Die Krümmung der Kurve ist, wie Rechnungen zeigten, selbstverständlich nicht auf das Vorliegen von Dissoziationsvorgängen in dem adsorbierten Komplex  $\text{NO}_2\text{—N}_2\text{O}_4$  qualitativ zurückzuführen.

Das  $\text{N}_2\text{O}_4$  ist für  $\text{Cu}_2\text{O}$  sicher eine benetzende Flüssigkeit. Da, wie wir wissen, eine Flüssigkeit um so besser benetzt, je kleiner ihre Oberflächenspannung ist, so folgt schon daraus für die Benetzbarkeit ein gewisser zwingender Schluß, ist doch die Oberflächenspannung von flüssigem  $\text{N}_2\text{O}_4$  nach Ramsay und Shiedls 26.5, während sie z. B. von dem leicht benetzenden Alkohol 22.0 beträgt und von dem schwerer benetzenden Wasser  $\alpha = 70.6$  sehr weit absteht.

Es zeigen übrigens auch die Versuche von F. B. Hofmann<sup>9)</sup> bei der Verteilung des  $\text{Cu}_2\text{O}$  zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten (Wasser-Äther), daß das Oxydul ein, auch von Stoffen von kleiner Oberflächenspannung, benetzbares Pulver sein wird. Da aber die Oberflächenspannung allein noch kein hinreichendes Maß dafür ist, um aus den gemessenen Versuchen mit Sicherheit etwas darüber zu sagen, so gibt auch der objektive Befund genügende Anhaltspunkte. Wir fanden in den zahlreichen Versuchen, daß das System  $\text{N}_2\text{O}_4\text{—Cu}_2\text{O}$  sich qualitativ so verhält, wie das sicher  $\text{Cu}_2\text{O}$  gut benetzende Wasser.

Es ist also auch aus diesem Grunde der bemerkenswerte Verlauf der Adsorptionskurve jedenfalls nicht etwa aus einem besonderen Verhalten des Systems  $\text{Cu}_2\text{O—NO}_2$  bezüglich seiner Grenzflächenspannung abzuleiten.

Wien, Anorganische Abteilung des I. Chem. Laboratoriums der Universität.

### 32. Ludwig Ebert: Über die Dissoziationskonstanten zweibasischer Carbonsäuren und das Normalpotential der Chinhydrin-Elektrode in absolutem Methylalkohol.

(Eingegangen am 3. Dezember 1924.)

I. Die Kenntnis der Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln hat durch eine Arbeit von Bjerrum<sup>1)</sup> an Interesse gewonnen, worin der Unterschied beider Konstanten quantitativ gedeutet wird. Es handelt sich hierbei — wie schon W. Ostwald qualitativ feststellte — teilweise um eine elektrostatische Wirkung der Ionenladungen

<sup>8)</sup> Capillar-Chemie 1922, S. 172.    <sup>9)</sup> Ph. Ch. 88, 385 [1913].

<sup>1)</sup> N. Bjerrum, Ph. Ch. 106, 220 [1923].

durch das Lösungsmittel; dieser Effekt ist von dem Abstände der Säuregruppen und von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängig. Durch Wechsel des Mittels kann man die Brauchbarkeit der Bjerrumschen Theorie und besonders die aus den für Wasser geltenden Dissoziationskonstanten abgeleiteten Werte der molekularen Entfernung beider Säuregruppen prüfen.

Die Dissoziationskonstanten in absol. Methylalkohol wurden abgeleitet aus Wasserstoff-ionen-Aktivitäten in Puffergemischen, die mit der Biilmannschen<sup>2)</sup> Chinhydron-Elektrode gemessen wurden — eine Methode, die E. Larsson<sup>3)</sup> für wäßrige Lösungen ausgearbeitet hat. Hierzu war zuerst das Normalpotential der Chinhydron-Elektrode in absol. Methylalkohol zu bestimmen.

## II. Das Normalpotential $E_0$ der Chinhydron-Elektrode in absol. Methylalkohol.

In Wasser geschieht die Eichung der Chinhydron-Elektrode, wie sie von Biilmann (l. c.) durchgeführt wurde, einfach durch Messung der Spannungen, welche die Chinhydron-Elektrode gegen eine beliebige Vergleichs-Elektrode zeigt, wobei die Chinhydron-Elektrode in Lösungen bekannter H-Ionen-Aktivität taucht; in Gestalt von Pufferlösungen hat man in wäßriger Lösung eine kontinuierliche Reihe von bekannten Wasserstoff-ionen-Aktivitäten zur Verfügung.

In Methylalkohol kann man einstweilen diesen Weg nicht gehen, da die Dissoziationskonstanten von geeigneten schwachen Elektrolyten nicht genügend genau bekannt sind. Für ziemlich große Werte von  $a_{H^+}$  wäre es jedoch gut denkbar, mit Lösungen von HCl das Ziel zu erreichen. Denn nach den neueren Anschauungen über die starken Elektrolyte ist HCl in verdünnten methylalkoholischen Lösungen noch praktisch vollständig dissoziiert<sup>4)</sup>, so daß die Konzentration der Ionen bekannt ist. Nach den auf Grund dieser Anschauungen entwickelten Methoden ist es weiterhin möglich, aus solchen Messungen auch die Aktivität der Ionen abzuleiten.

Der Befund, daß die Addition von HCl an Chinon bei praktisch wichtigen HCl-Konzentrationen meßbar schnell verläuft<sup>5)</sup>, ließ nun die direkte Beobachtung von HCl-Lösungen in Methylalkohol nicht als angängig erscheinen. Man kann zwar aus den Messungen, die sich auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion beziehen, Werte für  $t = 0$  ableiten, doch ist diese Extrapolation nicht sehr sicher, da  $E$  keine lineare Funktion von  $t$  ist. Immerhin können diese Werte zu einer annähernden Bestätigung anderer Messungen dienen.

Um der Störung durch die Reaktion zu entgehen, zerlegt man die Messung in zwei. Einerseits bestimmt man in einer Lösung, deren H-Ionen-Aktivität über  $10^{-10}$  liegt<sup>6)</sup>, sonst aber beliebig sein kann (jedoch nicht gleichzeitig

<sup>2)</sup> E. Biilmann, Festschrift der Kgl. Universität Kopenhagen 1918; Trans. Faraday Soc. **19**, Nr. 57 [1924].

<sup>3)</sup> E. Larsson, Z. a. Ch. **125**, 281 [1922].

<sup>4)</sup> vergl. jedoch hierzu die Ansicht Schreiners, Ph. Ch. **111**, 419 [1924].

<sup>5)</sup> siehe eine etwa gleichzeitig in der Ztschr. f. Elektrochemie erscheinende Arbeit.

<sup>6)</sup> In „alkalischen“ methylalkoholischen Lösungen — der Neutralpunkt in  $CH_3.OH$  ist nach N. Bjerrum, A. Unmack und L. Zechmeister (Det kgl. Danske Vidensk. Selskab. Mat. fys. Medd **5**, Nr. 11 [1924]), etwa bei  $c_{H^+} = 10^{-8.5}$  — ist die Chinhydron-Elektrode nur bis etwa  $p_{H^+} = 10$  gut brauchbar (s. a. S. 180).

Cl-Ionen in sehr großer Konzentration enthält), den Spannungsunterschied zwischen der Chinhydron- und der Wasserstoffgas-Elektrode ( $p_{H_2} = 1 \text{ Atm.}$ ), das sogenannte Oxydations-Reduktions-Potential der Chinon-Hydrochinon-Mischungen in absol.  $CH_3, OH (\epsilon)$ . Andererseits stellt man durch Messungen mit der Wasserstoff-Elektrode gegen eine passende Vergleichs-Elektrode die Abhängigkeit ihrer Spannung von der HCl-Konzentration fest, woraus das Normalpotential der  $H_2$ -Elektrode abgeleitet werden kann ( $E_0^{(H_2)}$ ). Für das Normalpotential der Chinhydron-Elektrode gilt dann:  $E_0^{Ch} = \epsilon - E_0^{H_2}$ .

a) Messung des Oxydations-Reduktions-Potentials  $\epsilon$  von Chinon-Hydrochinon-Mischungen in absol. Methylalkohol bei 18°.

Zur Messung wurden für die Chinhydron-Elektroden als Elektrodengefäße einfache des Ostwaldschen Typs mit ziemlich weiten Heberrohren benutzt; als Elektroden dienten blanke Platindrähte; Chinhydron wurde etwa in einer Konzentration von 0.004—0.002 m verwandt. Die Spannungen waren gut reproduzierbar (durchschnittlich auf 0.5 Millivolt) und hielten sich mindestens eine Stunde konstant. Die Wasserstoff-Elektroden wurden nach den gleichen Grundsätzen behandelt, die Larsson<sup>7)</sup> für den Gebrauch in Äthylalkohol angibt. Über die verwendeten Präparate usw. siehe die Bemerkungen in Abschnitt III.

Die Spannungsmessung geschah mittels eines Wolffschen Kompensationsapparates und eines Siemens-Halskeschen Spiegelgalvanometers.

Praktisch wurde so verfahren, daß dieselbe Lösung — einmal mit Chinhydron-Elektrode, einmal mit Wasserstoff-Elektrode — durch die gleiche Zwischenlösung (3.5-m. KCl-Lösung) gegen die gleiche 3.5-m. Kalomel-Elektrode gemessen wurde; die Spannungen haben entgegengesetztes Vorzeichen und sind daher zu addieren; die Diffusionspotentiale fallen hierbei heraus.

Die Werte an drei Lösungen enthält folgende Zusammenstellung:

Konzentration der Lösungen	Spannungen (Millivolt) der Ketten:				$\epsilon$
	Chin- hydr.- El. (+)	3.5-m. Kalomel (—)	3.5-m. Kalomel (+)	$H_2$ - Elektr. (—)	
0.012-m. Bernsteinsäure und 0.005-m. prim. Guanidinsuccin	123.0; 123.8; 123.5 M.-W. 123.4		601.0; 600.8; 600.7 M.-W. 600.8		724.2
je 0.005-m. Korksäure und prim. Guanidinsuberat	84.0; 83.3; 83.0 M.-W. 83.7		640.7; 640.2; 641.0 M.-W. 640.6		724.3
je 0.005-m. prim. und sek. Guanidinsuberat . . . . .	24.5; 25.0; 24.2 M.-W. 24.6		700.6; 699.8; 699.9 M.-W. 700.1		724.7

Alle Spannungen gelten für 18°. Aus den oben erwähnten Geschwindigkeitsmessungen folgt für das Potential der Chinhydron-Elektrode in 0.115-m. HCl der Wert 510.2; diese Lösung zeigte mit der  $H_2$ -Elektrode die Spannung: 213.4<sup>8)</sup>, was für das Oxydationspotential 723.6 Millivolt ergibt.

Wir werden  $\epsilon = 724.4$  setzen. Zum Vergleich seien die bisher in verschiedenen Lösungsmitteln gemessenen Werte des Oxydationspotentials angeführt:

Lösungsmittel	18°	25°	Autor
Wasser	704.4	699.0	Biilmann
Methylalkohol	724.4	—	—
Äthylalkohol	—	724.0	Larsson <sup>9)</sup>

<sup>7)</sup> E. Larsson, Dissertat., Lund 1924.

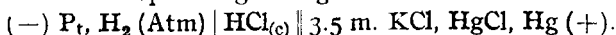
<sup>8)</sup> Beide Werte sind ebenfalls Ablesungen bei Einschaltung der 3.5-m. KCl-Brücke.

<sup>9)</sup> E. Larsson, Dissertat., Lund 1924.

Hiernach würde der Methylalkohol eine Stellung zwischen Wasser und Äthylalkohol einnehmen, allerdings dem letzteren näher liegen, wenn man außerdem annimmt, daß in allen Fällen ein ähnlicher Einfluß der Temperatur vorhanden ist, wie ihn Biilmann beim Wasser gefunden hat.

b) Normalpotential  $E_0^{H_2}$  der Wasserstoffgas-Elektrode und  $E_0^{Ch}$  der Chinhydron-Elektrode in absol. Methylalkohol.

$E'$  bedeuten die nach Bjerrum bezüglich des Diffusionspotentials  $D$  korrigierten Werte der Spannungen folgender Kette:



Die empirisch ermittelte Korrektur für  $D$  war stets kleiner als ein aus der Hendersonschen Formel abgeleiteter Wert, doch ist die Differenz kleiner als die Unsicherheit von  $E_0^{H_2}$ . Die Werte für  $E'$  sind:

$c_{HCl}$	$E'$	$E_0^{H_2}$	
0.115	211.7	122.3	} M.-W.
0.0557	222.9	122.4	
0.0110	252.3	122.9	

Die Berechnung von  $E_0^{H_2}$  geschah nach der Formel:

$$E_0^{H_2} = E' + 57.7 \cdot \log c_{H^+} + 57.7 \cdot \log f_a.$$

Setzt man für  $\log f_a$ :

$$-\log f_a = k \sqrt[3]{c_{Ion}^{10}}.$$

wo  $c_{Ion}$  die Summe der Konzentrationen der positiven und negativen Ionen bedeutet,

dann muß  $E' + 57.7 \cdot \log c_{H^+}$  eine lineare Funktion von  $\sqrt[3]{c_{Ion}}$  sein; aus dem graphischen

Auftrag von  $E' + 57.7 \cdot \log c_{H^+}$  gegen  $\sqrt[3]{c_{Ion}}$  ergeben sich die beiden Konstanten  $E_0^{H_2}$  und  $k$ . Wir zogen vor,  $k$  abzulesen — zu 1.02 — und  $E_0^{H_2}$  zu berechnen.

Die Unsicherheit von  $E_0^{H_2}$  ist merklich größer als in der geringen Schwankung der Einzelwerte zum Ausdruck kommt, wobei man die Elimination des ziemlich großen Diffusionspotentials, den Näherungscharakter der Formel für  $\log f_a$  und die geringe Zahl der Messungen bedenken muß. Doch finden sie eine ganz gute Bestätigung in den aus den Geschwindigkeitsmessungen entnommenen Zahlen. Bei diesen für  $t = 0$  extrapolierten Potentialen  $E'$  der Chinhydron-Elektrode in Gegenwart von  $HCl$  wurden alle Messungen mit der 3.5-m.  $KCl$ -Brücke gemacht; die Korrektur auf das Diffusionspotential wurde durch eine Abschätzung nach Hendersons Formel vorgenommen, die sicher die richtige Größenordnung liefert, wenn auch Unsicherheiten von 1–2 Millivolt vorkommen können.

Hier gilt folgende Gleichung:

$$E_0^{Ch} = E' - 57.7 \cdot \log c_{H^+} - 57.7 \cdot \log f_a.$$

Graphischer Auftrag von  $E' - 57.7 \cdot \log c_{H^+}$  gegen  $\sqrt[3]{c_{Ion}}$  zeigt, daß man hier mit derselben Konstanten  $k = 1$  rechnen kann. Man findet:

$c_{HCl} = c_{H^+}$	$E'$	$E_0^{Ch}$	
0.205	520	604	} M.-W. <b>602</b>
0.183	517	602	
0.122	514	604	
0.108	512	603	
0.071	500	597	
0.031	491	601	

<sup>10)</sup> N. Bjerrum, Z. El. Ch. **24**, 321 [1918]; L. Ebert, ebenda **30**, 65 [1924].

Aus  $\epsilon = 724.4$  und  $E_0^{H_2} = 122.5$  ergibt sich in nur zufällig derart guter Übereinstimmung  $E_0^{Ch} = 601.9$ . Zur Berechnung von H-Ionen-Aktivitäten  $a_{H^+}$  aus Spannungen E der Chinhydron-Elektrode gegen die 3.5-m. Kalomel-Elektrode werden wir folgende Formel benutzen:

$$\log a_{H^+} = \frac{602 - E}{57.7} \dots \dots \dots (1).$$

Noch zu bemerken ist, daß unser k recht wesentlich größer ist, als die Kombination des gebräuchlichen Wertes für HCl in wäßriger Lösung mit der Annahme indirekter Proportionalität von k zur Dielektrizitätskonstante ergibt. Diese Tatsache hat Larsson<sup>11)</sup> in  $C_2H_5.OH$  auch angetroffen; Schreiner<sup>12)</sup> hat angedeutet, daß die Annahme merklich unvollständiger Dissoziation von HCl in  $C_2H_5.OH$  und  $CH_3.OH$  es ermöglicht, mit einer kleineren Aktivitätskonstante auszukommen.

Schließlich steht auch in Bezug auf diese Potentialwerte der Methylalkohol zwischen Wasser und Äthylalkohol, was an den Werten  $E_0^{H_2}$  und  $E_0^{Ch}$  gezeigt sei (gegen 3.5-m.-Kalomel-Elektrode):

	$E_0^{Ch} 18^0$	$E_0^{Ch} 25^0$	$E_0^{H_2} 18^0$	$E_0^{H_2} 25^0$
Wasser	452.4	446	252.2	253 (Larsson; l. c.)
Methylalkohol	602	—	122.5	—
Äthylalkohol	—	620	—	104

Aus unseren Werten für 18<sup>0</sup> berechnet sich der Verteilungskoeffizient B des H<sup>+</sup>-Ions zwischen Wasser und  $CH_3.OH$  zu (s. Larsson, l. c., S. 85):

$$\log B = \frac{252.2 - 122.5}{57.7} = \frac{129.7}{57.7} = 2.25.$$

$$B = 178$$

Hiernach ist die Löslichkeit des H<sup>+</sup>-Ions in Wasser etwa 180-mal größer als in Methylalkohol, aber die in Methylalkohol nur etwa doppelt so groß als in Äthylalkohol.

### III. Die Messung der Dissoziationskonstanten.

Das Prinzip der Messungen (wegen der genaueren Rechnung siehe die Arbeit von E. Larsson<sup>13)</sup>) besteht darin, daß im Grenzfall sehr verdünnter Lösungen, wo die Ionen-Aktivitäten gleich den Konzentrationen gesetzt werden dürfen, die bekannte Formel gilt (zunächst für die erste Dissoziationskonstante):

$$K_1 = [H^+] \cdot \frac{[HA^-]}{[H_2A]}.$$

Ist die Säure schwach genug, dann kann man in einem Gemisch von Salz und Säure  $[HA^-]$  mit der Salzkonzentration,  $[H_2A]$  mit der Säurekonzentration identifizieren; und ist  $[HA^-] = [H_2A]$ , was von vornherein so eingerichtet werden kann, dann ist  $\log K_1$  gleich dem Wasserstoff-Exponenten der Lösung. Bei endlichen Konzentrationen muß man aber mit Aktivitäten rechnen; gemessen wird nach Formel (1) die H<sup>+</sup>-Aktivität, und man muß statt  $[HA^-]$  das Produkt  $[HA^-] \cdot f_a$  einführen.

Verfügt man über eine genügende Zahl von sicheren Messungen bei wechselnden Konzentrationen, dann kann man aus der empirisch gefundenen Konzentrationsabhängigkeit der Größe:

$$K_c = a_{H^+} \cdot \frac{[HA^-]}{[H_2A]} \dots \dots \dots (2)$$

<sup>11)</sup> Dissertat., Lund 1924, S. 91.

<sup>12)</sup> E. Schreiner, Ph. Ch. **111**, 419 [1924].

<sup>13)</sup> E. Larsson, Z. a. Ch. **125**, 281 [1922].

eine Extrapolation des Wertes  $K_c$  auf unendliche kleine Konzentration vornehmen. Bei nicht zu großen Anforderungen an die Genauigkeit kann

man auch  $f_a$  aus der Näherungsformel  $-\log f_a = k \sqrt[3]{c_{\text{Ion}}}$  mit einem wahrscheinlichen Wert der Konstanten  $k$  ableiten.

Man bestimmt also zur Ermittlung der ersten Dissoziationskonstanten die  $H^+$ -Aktivität in Mischungen nahezu gleicher Molarität von Säure und primärem Salz, zur Ermittlung der zweiten die  $H$ -Aktivität in Mischungen nahezu gleicher Molarität von primärem und sekundärem Salz; hier kommt dann rechts der Quotient  $\frac{[A^{--}]}{[HA^-]}$  in Frage, so daß die Extrapolation von  $K_c$  für  $c=0$  auf die Ermittlung des Quotienten aus einem Aktivitätskoeffizienten eines einwertigen und dem eines zweiwertigen Ions hinauskommt.

Die zweiten Dissoziationskonstanten zweibasischer Carbonsäuren sind in  $CH_3.OH$  oft schon sehr klein, so daß man mit der  $H^+$ -Aktivität in Gebiete kommt, wo die Grenze der Brauchbarkeit der Chinhydron-Elektrode nach dem alkalischen Gebiet zu liegt. Dies zeigt sich darin, daß dann die Konstanz der Potentiale nur kürzere Zeit anhält. Daher sind die kleinsten Werte der Konstanten  $K_c$  unsicherer, wenn man auch bei der großen Einstellungsgeschwindigkeit des Potentials durch Messung an möglichst frisch in Kontakt gebrachten Lösungen sich teilweise über diese Schwierigkeit weghefen kann. Die äußerste Grenze der Brauchbarkeit scheint etwa bei Werten von  $-\log a_{H^+}$  um 10.5 zu liegen, d. h. also in der Gegend, wo die Spannung der Chinhydron-Elektrode gegen die gewählte Vergleichs-Elektrode etwa Null wird.

Zur Herstellung der Gemische wurde zunächst versucht, die Säurelösungen mit geeigneten Mengen einer Natriummethylat-Lösung zu versetzen; doch ist die Löslichkeit der Natriumsalze, besonders der sekundären Salze der niedrigen aliphatischen Dicarbonsäuren, meist zu gering. Schließlich wurden — in Anlehnung an Larssons Erfahrungen in Äthylalkohol<sup>14)</sup> — die Guanidinsalze der Säuren benutzt, die sich aus dem Umsatz der Säuren mit Guanidincarboxat bequem darstellen lassen und meistens gut krystallisieren. Die korksäuren Salze zeigten allerdings eine schon paraffinähnliche Konsistenz, aber doch noch ausreichende Krystallisationsfähigkeit.

Um bei den zum Teil sehr verdünnten Lösungen zu große Widerstände im Stromkreis zu vermeiden, wurden Gefäße mit Heberrohren möglichst breiten Querschnitts benutzt. Die Reproduzierbarkeit der Messungen verbesserte sich dadurch wesentlich. Über die Spannungsmessung selbst ist nichts Besonderes zu sagen; die Bjerrumsche Korrektur auf Diffusionspotentiale wurde vorgenommen, meistens lag aber ihr Betrag unter dem der anderen Fehlerquellen.

Hierfür kommt die Konzentrationsherstellung nicht so sehr in Betracht, da die krystallisierten Säuren und Salze eingewogen werden konnten. Bei den kleinen Konzentrationen dürften dagegen die im Methylalkohol möglicherweise noch vorhandenen Verunreinigungen von Elektrolytnatur eine ziemlich wesentliche Rolle spielen. Es zeigte sich sehr schwierig, einen Methylalkohol darzustellen, der von solchen Beimengungen praktisch frei war; weder gründliches Lüften, noch wiederholte Abdestillation von Säuren und Basen, die sowohl selbst wie auch ihre Salze möglichst schwer flüchtig waren, führten zu einem Alkohol, der nach entsprechender Titration völlig elektrolyt-

<sup>14)</sup> Dissertat., Lund 1924.

frei erschien. Allerdings ist es nicht ganz klar, ob man nicht gegen die Titrationsmethode (mit Methylrot und Phenol-phthalein, nach entsprechender Verdünnung mit viel Wasser, dessen Reinheit bekannt war) Einwände erheben kann<sup>15)</sup>. Auch ist es recht schwierig, die Eigenleitfähigkeit von Methylalkohol wesentlich unter  $\kappa = 10^{-6}$  herunterzubringen. Sind es schwache Elektrolyte, die diesen Überschuß über die theoretisch zu erwartende Eigenleitfähigkeit verursachen, dann können die Konzentrationen der Verunreinigungen recht beträchtlich sein und bei verdünnten Lösungen große Fehler verursachen. Besonders aus diesem Grunde sei den angeführten Zahlen nur vorläufige Geltung zugeschrieben.

Bei der Bernsteinsäure konnte nur die erste Dissoziationskonstante mit gewisser Sicherheit ermittelt werden; die Mischungen, die zur Messung der zweiten angesetzt wurden, zeigten Potentiale  $E$  um Null, die aber nicht konstant blieben. Dagegen wurden bei Weinsäure und Korksäure (als einer Säure mit möglichst langer Kette) beide Konstanten bestimmt. In Anbetracht der Unsicherheit des Normalpotentials und der übrigen Fehler wird man ihnen einen Schwankungsbereich von nicht viel weniger als 0.08 in  $\log K$  zuzuschreiben haben.

Wir benutzen die von Bjerrum<sup>16)</sup> vorgeschlagenen Bezeichnungen.  $-\log K = p$  heißt Dissoziationszahl der Säure, wenn  $K$  die Dissoziationskonstante bedeutet.

Aus Gleichung (2) folgt für die erste Dissoziationszahl:

$$p_1 - \log K_1 = \log K_c - \log f_a + \log a_{H^+} \log \frac{[HA^-]}{[H_2A]} - k \sqrt{c_{Ion}} \quad (3)$$

wo  $k$  einen Wert haben wird, ähnlich dem für andere einwertige Ionen.

Graphischer Auftrag der Werte  $\log K_c$  gegen  $\sqrt{c_{Ion}}$  zeigte, daß man mit dem Wert  $k = 0.77$  die beste Darstellung der Versuche erhält.

Bei der Berechnung der zweiten Dissoziationszahl kommt an Stelle des Aktivitätskoeffizienten eines einwertigen Ions der Quotient aus dem eines zweiwertigen und dem eines einwertigen in Frage:

$$p_2 - \log K_2 = \log a_{H^+} - \log \frac{[A^{--}]}{[HA^-]} - \log \frac{f_a(A^{--})}{f_{ii}(HA^-)} \quad (4)$$

Auftrag von  $\log K_c$  gegen  $\sqrt{c_{Ion}}$  bei  $p_2$  der Korksäure ergab eine gut erfüllte lineare Beziehung; die Neigung der Geraden war fast dreimal so groß als im Falle von  $p_1$ . Bei der Weinsäure verhindert die geringe Löslichkeit der Salze eine Bestimmung aus mehreren Messungen, daher wurde dort mit der bei Korksäure gefundenen Neigung gerechnet, obwohl sie aus theoretischen Gründen eher größer sein könnte; d. h. hier — und bei Fumarsäure — ist  $p_2$  eher noch etwas größer.

In Tabelle I bedeutet  $E'$  die bezüglich des Diffusionspotentials korrigierte Spannung der Chinhydron-Elektrode gegen die 3.5-*m.*-Kalomel-Elektrode; die anderen Größen ergeben sich aus Gleichungen (1), (3) und (4).

<sup>15)</sup> siehe über Anomalien bei der Titration mit Phenol-phthalein in Äthylalkohol: R. Wegscheider, Ph. Ch. 100, 532 [1922].

<sup>16)</sup> N. Bjerrum, Ph. Ch. 106, 220 [1923].

Tabelle I.

Dissoziationszahlen von Korksäure und Weinsäure bei 18° in absol. CH<sub>3</sub>OH.

E' sind Spannungen (in Millivolt) der Kette:

Puffergemisch, 0.004 Chinhydron || 3.5-m. KCl, HgCl, Hg.

a) Korksäure p<sub>1</sub>:

[HA <sup>-</sup> ]	[H <sub>2</sub> A]	E'	-log a <sub>H+</sub>	-log $\frac{[HA^-]}{[H_2A]}$	-log f <sub>11</sub>	P <sub>1</sub>	
0.0314	0.0250	96.3	8.76	-0.10	+0.31	8.97	} M.-W. 9.09
0.0060	0.0048	83.5	8.99	-0.10	+0.17	9.06	
0.0050	0.0050	83.7	8.99	0	+0.16	9.15	
0.0023	0.0017	72.1	9.18	-0.13	+0.13	9.18	
0.00114	0.00091	77.0	9.10	-0.10	+0.10	9.10	

b) Korksäure p<sub>2</sub>:

[A <sup>2-</sup> ]	[HA <sup>-</sup> ]	E'	-log a <sub>H+</sub>	-log $\frac{[HA^-]}{[A^{2-}]}$		P <sub>2</sub>
0.025	0.025	46.3	9.63	0		} graph. extra- poliert: 10.50
0.010	0.010	32.3	9.86	0		
0.0050	0.0050	26.0	9.99	0		
0.0050	0.0050	24.6	10.01	0		

c) Weinsäure p<sub>1</sub>:

[HA <sup>-</sup> ]	[H <sub>2</sub> A]	E'	-log a <sub>H+</sub>	-log $\frac{[HA^-]}{[H_2A]}$	-log f <sub>a</sub>	P <sub>1</sub>	
0.0100	0.0100	181.8	7.29	0	+0.21	7.50	} M.-W. 7.48
0.0052	0.0037	173.0	7.44	-0.14	+0.17	7.48	
0.0026	0.0019	170.1	7.48	-0.14	+0.13	7.47	

d) Weinsäure p<sub>2</sub>:

[A <sup>2-</sup> ]	[HA <sup>-</sup> ]	E'	-log a <sub>H+</sub>	-log $\frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}$	-log K <sub>c</sub>	P <sub>2</sub>
0.0027	0.0022	72.0	9.18	-0.09	9.09	} graph. extra- poliert 9.50
0.0013 <sub>5</sub>	0.0011	65.2	9.30	-0.09	9.21	

Auf ähnliche Weise ermittelt wurden noch folgende Zahlen:

p<sub>1</sub> für Bernsteinsäure: 8.95 (Na- und Guanidinsalz),p<sub>1</sub> für Fumarsäure: 7.60 (Guanidinsalz),p<sub>2</sub> für Fumarsäure: 9.54 (Guanidinsalz).

Doch sind diese Zahlen nur orientierenden Messungen entnommen.

Die Differenz der Stärke der ersten Dissoziation dieser Säuren in CH<sub>3</sub>.OH gegenüber Wasser beträgt etwa 4.5—4.8 in p<sub>1</sub>, d. h. die Säuren sind etwa 30—60000-mal schwächer als in Wasser. Die Zahlen sind:

Säure	P <sub>1</sub> (CH <sub>3</sub> OH) — P <sub>1</sub> (H <sub>2</sub> O)
Korksäure	4.58
Bernsteinsäure	4.75
Weinsäure	4.47
Fumarsäure	4.57

Dieser Abstand erscheint plausibel, da für Essigsäure<sup>17)</sup> eine Differenz von 4.9 gefunden wurde. Die Schwankungen der Differenz um einige Einheiten der ersten Dezimale entsprechen dem Befund von E. Larsson<sup>18)</sup> in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH, der p<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub> — p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> etwa zu 5.8 ± 0.4 (bei Carbonsäuren)<sup>17)</sup> N. Bjerrum, A. Unmack und L. Zechmeister, Det kgl. Danske Vidensk. Selskab Mat.-fys. Medd. 5, Nr. 11 [1924].<sup>18)</sup> Dissertat. Lund, 1. c.



fand. Hiernach sind Carbonsäuren in  $\text{CH}_3\text{OH}$  etwa 10-mal stärker als in Äthylalkohol.

#### IV. Bedeutung des Unterschiedes der beiden Dissoziationskonstanten.

Die gefundenen Zahlen haben nach Bjerrums grundlegenden Auseinandersetzungen folgende Bedeutung: Der gesamte Unterschied  $p_2 - p_1$  kann aus drei verschiedenen Erscheinungen erklärt werden. Erstens muß aus rein statistischen Gründen nach Wegscheider  $p_2$  um  $0.6 \log 4$  kleiner sein als  $p_1$ , ein Effekt, der von der Konstitution des Moleküls und vom Lösungsmittel unabhängig ist. Zweitens bewirkt die elektrische negative Ladung der einen Ionenfront eine — aus dem Potential der Ladung innerhalb des Lösungsmittels zu berechnende — relativ stärkere Konzentration von H-Ionen an der zweiten Ionenfront;  $p_2$  wird durch die Wirkung der in ziemlich nahem Abstand vorhandenen Ladung verkleinert: die Stärke des Effekts ist in Einheiten von  $p$  proportional  $\frac{1}{r \cdot D}$ , wo  $r$  den Abstand der Ionenfronten,  $D$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bedeutet. Drittens muß man berücksichtigen, daß hiermit die Wirkung durch das Molekül hindurch nicht erfaßt wird, die je nach dessen Polarisierbarkeit verschieden groß sein kann: diese Wirkung ist außer von  $r$  auch von der Natur der im Molekül vorhandenen Atome und ihrem Zustand abhängig, dagegen nicht vom Lösungsmittel.

Zieht man von der Gesamtwirkung  $p_2 - p_1$  den ersten Anteil 0.6 ab, dann mißt  $n = (p_2 - p_1) - 0.6$  die Summe der zwei letztgenannten Effekte. Bjerrum vernachlässigte probeweise den dritten Anteil und konnte so aus  $n$  Mindestwerte für  $r$  berechnen. Tatsächlich erhält er Werte von richtiger Größenordnung, die aber besonders bei kurzen Molekülen recht deutlich unter den wahrscheinlichen Werten der Abstände liegen. Dies deutet darauf, daß dort der dritte Anteil eine wesentliche Rolle spielt, was ja auch wahrscheinlich ist.

Unsere — allerdings noch nicht als definitiv anzusehenden — Werte ergeben folgende Zahlen  $n_{\text{CH}_3\text{OH}}$ , denen die Größen  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  gegenübergestellt sind:

Säure	$p_2 - p_1$	$n_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$n_{\text{H}_2\text{O}}$
Korksäure	1.41	0.81	0.43
Weinsäure	2.03	1.43	0.77
(Fumarsäure)	1.94	1.34	0.84

Man kann sagen, daß  $n$  gegenüber Wasser etwa das Doppelte beträgt. Qualitativ stimmt dies gut mit Bjerrums Theorie überein; denn entspräche  $n$  ganz dem zweitgenannten Anteil, dann müßte sein:

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 81 : 35 = 2.3,$$

wo für die Dielektrizitätskonstante von Wasser 81, für die von Methylalkohol 35 gesetzt wurde. In Wirklichkeit enthält es aber noch einen konstanten Anteil, und daher wird das gefundene Verhältnis kleiner sein können.

Nimmt man unsere Werte als richtig an, so kann man — unter den Voraussetzungen der Bjerrumschen Rechnung — den dritten Anteil abschätzen; beträgt er  $x$ , so muß sein:

$$\frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}} - x}{n_{\text{H}_2\text{O}} - x} = 2.3.$$

Man erhält so für Korksäure:  $x = 0.14$ ,  
für Weinsäure:  $x = 0.34$ .

Die Zahlen für die Wirkung durch das Lösungsmittel werden damit für Wasser: bei Korksäure 0.29; bei Weinsäure 0.43. Man findet hieraus für den Abstand der Ionenfronten mit Hilfe der von Bjerrum gegebenen Formel:

$$r = \frac{3 \cdot 1}{(n-x)} \cdot 10^{-8} \text{ [cm]},$$

Zahlen, die als  $r_{\text{Bjerrum}}$  unten aufgeführt sind und im Verhältnis  $\frac{n}{n-x}$  größer sind als die von Bjerrum unter Vernachlässigung von  $x$  berechneten. Zur Prüfung dieser Abstände kann man einerseits von der röntgenometrisch sicher bekannten Zahl 1.54 A. E. ausgehen, die den Abstand zweier nächstliegender C-Atome im Diamantgitter darstellt; man kann aber auch andererseits Zahlen benutzen, die Langmuir<sup>19)</sup> aus seinen Versuchen über die Orientierung von dünnen unlöslichen Häuten auf Wasser abgeleitet hat. Langmuir findet im Mittel einen etwas niedrigeren Wert für die Länge pro C-Atom einer Paraffinkette einbasischer Säuren, etwa 1.3 A. E. Er schreibt dies einer zickzackförmigen Anordnung der C-Atome zu. Wir geben unter  $r_{\text{Diamant}}$  bzw.  $r_{\text{Langmuir}}$  die Längen derjenigen Paraffinmoleküle, welche die

	$r_{\text{Diamant}}$	$r_{\text{Langmuir}}$	$r_{\text{Bjerrum}}$	} A. E.
Korksäure	12.3	10.4	10.7	
Weinsäure	6.2	5.2	7.2	

gleiche Zahl C-Atome wie die betreffende Säure besitzen. In Anbetracht verschiedener Unsicherheiten, besonders aber der großen Empfindlichkeit von  $r$  gegen Fehler in  $p_1$  und  $p_2$  kann man über die Grenzen der Zulässigkeit dieser Schlußweise erst an der Hand wesentlich genauerer Versuche urteilen. Die Bjerrumsche Theorie vermag jedenfalls die Tatsachen so gut wiederzugeben, als es der jetzigen Sicherheit der Messungen entspricht.

#### Zusammenfassung.

I. Das Oxydations-Reduktions-Potential der Chinhydron-Elektrode in absol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei 18° wird zu 724.4 Millivolt gefunden; als Normalpotential der Chinhydron-Elektrode (mit der  $\text{H}^+$ -Aktivität Eins) gegen die 3.5 m.-Kalomel-Elektrode ergibt sich der Wert 602 Millivolt.

II. Die Dissoziationskonstanten einiger zweibasischer Carbonsäuren werden gemessen; der gegen Wasser in  $\text{CH}_3\text{OH}$  größere Unterschied der ersten und zweiten Konstanten gestattet eine befriedigende Deutung mit Hilfe von Bjerrums Theorie. Innerhalb der Unsicherheit der hier möglichen Berechnung ergeben sich die Entfernungen der Säuregruppen in Übereinstimmung mit den aus der Röntgenstrahlenvermessung des Diamants und aus capillarchemischen Untersuchungen Langmuirs folgenden wahrscheinlichen Längen der Moleküle.

Bei der Ausführung der Arbeit hatte ich mich ständiger Anregung und Unterstützung durch Hrn. Prof. N. Bjerrum zu erfreuen, wofür ihm mein herzlichster Dank ausgesprochen sei.

<sup>19)</sup> J. Langmuir, Am. Soc. 39, 1848 [1917].