

Zum Vergleich mit den Werten der Literatur seien die beiden Normalaciditätspotentiale

$$\epsilon_{\text{NH}_3-\text{NH}_2} = + 0,051 \text{ Volt} \text{ und } \epsilon_{\text{NH}_2-\text{NH}_2} = - 0,4715 \text{ Volt}$$

in die immer noch gebräuchlichen Dissoziationskonstanten der Basen umgerechnet. Man erhält dann

$$K_1 = \frac{(\text{NH}_2-\text{NH}_3^+) \cdot (\text{OH}^-)}{(\text{NH}_2-\text{NH}_2)} = 8,5 \times 10^{-7} \quad K_2 = \frac{(\text{NH}_3-\text{NH}_3^{++}) \cdot (\text{OH}^-)}{(\text{NH}_2-\text{NH}_3^+)} = 8,9 \times 10^{-16}.$$

Für K_2 sind wie oben bemerkt noch keine Literaturangaben vorhanden, während für K_1 ältere Messungen vorliegen, welche noch nicht in bezug auf die Aktivitätskoeffizienten der Ionen korrigiert sind, nämlich die Werte 3×10^{-6} von *Bredig*¹⁾ und $1,5 \times 10^{-6}$ von *Hughes*²⁾.

Das „Leifo“, welches für diese Messungen Verwendung fand, wurde aus Mitteln der „Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich“ angeschafft, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

23. Die Dissoziationskonstanten einiger Alkylamine

von G. Schwarzenbach.

(7. I. 36.)

Wegen gewissen Zusammenhängen, auf die später eingegangen werden soll, wurden die Normalaciditätspotentiale von Methyl-, *n*-Propyl-, *n*-Butyl- und *n*-Amyl-ammoniumion benötigt. In der Literatur liegen nur ältere Messungen der Dissoziationskonstanten dieser Basen vor³⁾, oder neuere Messungen sind bei einer uns nicht passenden Temperatur ausgeführt worden⁴⁾, so dass eine Neubestimmung auf potentiometrischem Wege angeraten schien. Dabei wurden die Potentiale der folgenden Kette bei 20⁰ gemessen:

Pt, H ₂ (690 mm Druck)	0,004 Base und 0,002 HCl	KCl gesättigt	Hg ₂ Cl ₂ , Hg
-----------------------------------	--------------------------------	---------------	--------------------------------------

Die reinsten im Handel erhältlichen Produkte von Methyl-, Propyl-, Butyl- und Amyl-amin wurden bezogen und aus einer Gesamtmenge von 20 g bei der Destillation eine kleine Mittelfraktion von ca. 0,5 g für die Messung herausgenommen. Auch bei diesen tiefsiedenden Körpern gelingt das Einschmelzen in kleine Glas-

¹⁾ G. Bredig, Z. physikal. Ch. **13**, 191 (1894).

²⁾ W. S. Hughes, Soc. **1928**, 491.

³⁾ G. Bredig, Z. physikal. Ch. **13**, 191 (1894).

⁴⁾ M. Mizutani, Z. physikal. Ch. **116**, 350 (1925); **118**, 327 (1926); C. Faurholt, J. chim. phys. **22**, 9 (1925); N. F. Hall und M. R. Sprinkle, Am. Soc. **54**, 3469 (1932).

kugeln zur Einwage. Die Kügelchen wurden dann in einer bestimmten Menge Leitfähigkeitswasser geöffnet.

Etwa 100 cm³ fassende Glaskugeln mit einem langen Kapillarspalt wurden bei einem bestimmten Atmosphärendruck und Temperatur mit reinem trockenem Salzsäuregas gefüllt und abgeschmolzen. Beim Abbrechen der Kapillarspitze in Leitfähigkeitswasser, nach welcher Operation das Wasser in die Kugel steigt und diese vollkommen anfüllt, entsteht eine Lösung, deren Konzentration aus dem Druck und der Temperatur, bei dem die Füllung vorgenommen wurde, berechnet werden kann. Diese wurde durch potentiometrisch-titrimetrische Gehaltsbestimmung bestätigt.

Amin- und Säurelösung wurden im richtigen Verhältnis gemischt und durch Verdünnen die Lösungen der oben erwähnten Zusammensetzung gewonnen. Die Potentialmessung geschah in der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Art und Weise mit dem Röhrenpotentiometer. Die folgende Tabelle orientiert über die Messresultate. *a* und *b* bedeuten dabei die Konzentration desamins und der Salzsäure in Grammolen in 10⁴ Litern, *E* das Potential der obigen Kette als Mittel aus vier unabhängigen Einzelmessungen, und schliesslich ϵ_{ac} das berechnete Normalaciditätspotential. Die Zahlen gelten für 20°.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>E</i>	ϵ_{ac} (Volt)
Methylamin . . .	31,4	14,8	0,8639	- 0,6197
n-Propylamin . .	39,8	17,7	0,8686	- 0,6213
n-Butylamin . .	45,9	23,6	0,8659	- 0,6239
n-Amylamin . .	40,7	17,7	0,8664	- 0,6171

Die Berechnung der Normalaciditätspotentiale geschieht folgendermassen. Nach der Gleichung:

$$\epsilon = -E + 0,2490 - 0,0012 = \epsilon_L - 0,058 \cdot \lg (\text{OH}')^2$$

wird vorerst die Hydroxylionenaktivität (OH') ausgerechnet. Für ϵ_L wird dabei der Wert - 0,826 verwendet, welcher aus der von *A. Ölander*²⁾ angegebenen Konstanten $K_w = (\text{H}_3\text{O}') (\text{OH}') = 10^{-14,17}$ ausgerechnet wurde. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen geschieht nach dem *Debye-Hückel'schen* Grenzgesetz. Mit dem Bekanntsein von (OH') sind nun sämtliche Grössen zur Berechnung des Normalaciditätspotentiales gegeben, denn die Konzentration der massgebenden Molekel- und Ionensorten berechnet sich natürlich nach:

$$[\text{Cl}'] + [\text{OH}'] = [\text{RNH}_3'] = a - [\text{RNH}_2].$$

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ 0,2490 ist das Potential der Normalwasserstoffelektrode gegenüber der gesättigten Calomelektrode und 0,0012 die Korrektur für den Wasserstoffdruck.

²⁾ *A. Ölander*, Z. physikal. Ch. **144**, 63 (1929).