

doivent contenir, d'après ce qui précède, des *éléments perméables aux anions*. Comme nous l'avons montré plus haut, de telles membranes sont capables d'*élaborer de l'acide chlorhydrique* à partir du chlorure de sodium.

Les physiologues ont supposé déjà que ces cellules sont productrices de l'acide chlorhydrique stomacal. Il nous semble que nos conclusions confirment cette hypothèse, et qu'en particulier l'acide chlorhydrique est bien formé par diffusion sélective à travers une membrane basique et qu'un mécanisme particulier sert à concentrer l'acide très dilué ainsi obtenu.

Nous sommes d'ailleurs persuadés que les résultats obtenus dans la présente étude pourront s'appliquer à de nombreux problèmes biologiques. Cet espoir justifie, à notre avis, l'analyse détaillée que nous avons fait du problème de la perméabilité sélective.

#### RÉSUMÉ.

Des méthodes sont décrites pour l'obtention de membranes d'un caractère neutre, acide, basique ou amphotère.

La perméabilité sélective de ces membranes est étudiée au moyen de la méthode potentiométrique.

Les résultats sont interprétés à l'aide de la théorie quantitative, exposée dans la première communication.

Une corrélation est établie entre la sélectivité des membranes biologiques et leur affinité pour différents colorants.

Genève, Laboratoires de Chimie inorganique et organique de l'Université.

## 90. Über die Dissoziationsverhältnisse des Wassers $d_1$ (HOD). I<sup>1)</sup>

von H. Erlenmeyer und A. Epprecht.

(14. V. 36.)

Für die Dissoziationskonstante des Deuterio-oxydes,

$$[D'] \cdot [OD'] = K$$

liegen zwei Messungen vor, die allerdings untereinander noch nicht gut übereinstimmen.

B. Topley und W. F. K. Wynne-Jones<sup>2)</sup> finden  $K_{D_2O}$  zu  $0,33 \times 10^{-14}$ , während E. Abel, E. Bratu und O. Redlich<sup>3)</sup> für dieses  $K$  den Wert  $0,16 \times 10^{-14}$  auf Grund ihrer Messungen berechnen.

<sup>1)</sup> Für die Unterstützung unserer Untersuchungen möchten wir auch an dieser Stelle dem *Aluminium-Fonds Neuhausen* unseren besten Dank aussprechen.

<sup>2)</sup> B. Topley und W. F. K. Wynne-Jones, *Nature* **134**, 574 (1934).

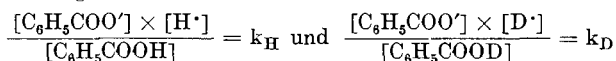
<sup>3)</sup> E. Abel, E. Bratu und O. Redlich, *Z. physikal. Ch.* **173**, 353 (1935).

Bei einem Vergleich mit dem gewöhnlichen Wasser, dem eine Dissoziationskonstante von  $K = 1,04 \times 10^{-14}$  zukommt, zeigt es sich, dass in diesem die Konzentration der H-Ionen 1,77 mal bzw. 2,55 mal grösser ist als die der D-Ionen im Deuterio-oxyd, je nachdem man den Wert von *Topley* oder von *Abel* zugrunde legt.

Es war nun interessant, zu erfahren, welche Dissoziationsverhältnisse in einem Wasser aus 50 Molprozenten  $H_2O$  und 50 Molprozenten  $D_2O$  vorliegen, speziell, in welchem Verhältnis bei der Dissoziation dieses Wassers von der Formel HOD, H- und D-Ionen entstehen.

Wie wir nun schon in einer früheren Mitteilung ausführten<sup>1)</sup>, lässt sich der Wert für  $\frac{[H^*]}{[D^*]}$  aus folgendem Gleichgewicht experimentell bestimmen.

Es gelten in einer gesättigten Lösung z. B. von Benzoesäure, wenn die ionisierbaren H- und D-Atome in der Lösung im Verhältnis 1:1 vorhanden sind, also HOD als Lösungsmittel vorliegt, folgende Gleichgewichte:



woraus sich ergibt<sup>2)</sup>:

$$\frac{[H^*]}{[D^*]} = \frac{k_H}{k_D} \times \frac{[C_6H_5COOH]}{[C_6H_5COOD]} \quad (I)$$

Bekannt ist  $k_H$ , die Dissoziationskonstante der gewöhnlichen Benzoesäure in  $H_2O$ . Zu ermitteln war aus Leitfähigkeitsmessungen der Säure  $C_6H_5COOD$  in  $D_2O$  der Wert für  $k_D$ . Weiter ist zur Berechnung von  $\frac{[H^*]}{[D^*]}$  noch die Kenntnis von  $\frac{[C_6H_5COOH]}{[C_6H_5COOD]}$ , d. i. das Verhältnis der Konzentrationen der nicht dissoziierten Säuren, notwendig.

Wir glauben nun, dass auf Grund folgender Annahmen eine Bestimmung dieses Wertes möglich ist.

Lässt man aus der erwähnten gesättigten Lösung von Benzoesäure in HOD durch Abkühlen einen Teil der Säure auskristallisieren, so stellt sich ein heterogenes Gleichgewicht ein. Wir nehmen nun an, dass sich an dem heterogenen Gleichgewicht in der Lösung nur die nichtdissoziierten Molekeln beteiligen und sodann, dass in diesem Gleichgewicht das Verhältnis  $\frac{[C_6H_5COOH]}{[C_6H_5COOD]}$  beim Übergang von der Lösung in den Kristall erhalten bleibt.

Zur letzteren Annahme werden wir unter anderem durch die Beobachtung geführt, dass es nicht möglich ist, durch wiederholte

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilung: Helv. 19, 354 (1936).

<sup>2)</sup> Diesem Ansatz liegt die Annahme zu Grunde, dass der Wert des Verhältnisses von  $\frac{k_H}{k_D}$  beim Übergang von  $H_2O$ , bzw.  $D_2O$  zu HOD erhalten bleibt.

fraktionierte Krystallisation von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{D}_2\text{O}}$ , eine Verschiebung im Verhältnis  $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{D}_2\text{O}}$  zu erreichen<sup>1)</sup>).

Vorausgesetzt, dass diese Annahmen berechtigt sind, so kann der Wert für  $\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOD}]}$  durch eine Isotopenanalyse<sup>2)</sup> der auskrystallisierten Benzoesäure ermittelt werden.

Wir fanden:

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOD}]} = 1,108$$

Nach unseren Voraussetzungen gilt dann auch derselbe Wert für das Verhältnis der undissoziierten Säuren in der Lösung.

Den für die Berechnung von  $\frac{[\text{H}']}{[\text{D}]}$  sodann noch fehlenden Wert für  $k_D$  haben wir an einer Lösung ermittelt, die durch Auflösen von Benzoesäure-anhydrid in 99,6-proz.  $\text{D}_2\text{O}$  gewonnen wurde.

$$C = (\text{Widerstandskapazität des Messgefässes}) = 0,436$$

$$V = (\text{Vol. in dem ein Mol Säure gelöst ist}) = 56250 \text{ cm}^3$$

$$\kappa_{\text{D}_2\text{O}} = (\text{spez. Leitfähigkeit des Deuterio-oxyds}) = 4,024 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$$

$$W = (\text{Widerstand der Messflüssigkeit}) = 2116 \Omega$$

Aus diesen Werten — alle Messungen wurden bei  $25^\circ$  ausgeführt — berechnet sich  $k_D$  zu  $1,44 \times 10^{-5}$ , gegenüber der Dissoziationskonstanten der gewöhnlichen Benzoesäure<sup>3)</sup>,  $k_H = 6,6 \times 10^{-5}$ .

Nun sind alle zur Berechnung notwendigen Grössen bekannt. Durch Einsetzen in Gleichung (I) erhält man:

$$\frac{[\text{H}']}{[\text{D}']} = 5,08$$

Auf Grund der Arbeit von *Abel* ist es nun weiterhin möglich, etwas über die Absolutwerte von  $[\text{H}']$  und  $[\text{D}']$  auszusagen. Im direkten Zusammenhang mit den unmittelbaren Messergebnissen *Abel's* steht eine Funktion: das Produkt aus der Summe der Aktivitäten der verschiedenen Wasserstoffionen mit der Summe der Aktivitäten der verschiedenen Hydroxylionen. *Abel* bezeichnet dieses Produkt mit „Ionisationsfunktion“<sup>4)</sup>. Für das Wasser  $\text{HOD}$  errechnet sich diese Ionisationsfunktion zu  $K_i = 0,455 \times 10^{-14}$ . Wir kennen nun bereits das Verhältnis von  $[\text{H}']$ : $[\text{D}']$ . Eine weitere Beziehung zwischen  $[\text{H}']$  und  $[\text{D}']$  erhalten wir aus der Ionisationsfunktion, und zwar gilt:

$$([\text{H}'] + [\text{D}'])([\text{OH}'] + [\text{OD}']) = K_i.$$

<sup>1)</sup> *H. Erlenmeyer, H. Gärtner, Nature 134, 327 (1934); Helv. 17, 970 (1934). — J. Newton Friend, Nature 134, 463 (1934).*

<sup>2)</sup> *Helv. 19, 129 (1936).*

<sup>3)</sup> Über Gesetzmässigkeiten der Dissoziationskonstanten von Säuren in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  siehe *O. Halpern, J. chem. Phys. 3, 456 (1935).*

<sup>4)</sup> *loc. cit., S. 361.*

Da nun aber die Summe der Anionen gleich sein muss der Summe der Kationen, so folgt:

$$([H^+] + [D^'])^2 = K_i \text{ oder } [H^+] + [D^'] = \sqrt{K_i}.$$

Ohne Mühe lassen sich hieraus die Absolutwerte für  $[H^+]$  und  $[D^']$  berechnen. Es ergibt sich für  $[H^+] = 0,564 \times 10^{-7}$  und für  $[D^'] = 0,111 \times 10^{-7}$ . Wie wir schon oben sahen, ergibt demnach die Dissoziation des Wassers HOD 5,08mal mehr  $H^+$ -Ionen als  $D^+$ -Ionen.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

---

## 91. Synthese des Schwefelwasserstoffs

von Daniel Porret.

(15. V. 36.)

### *Einleitung.*

Die Synthese des Schwefelwasserstoffs aus seinen Elementen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Die ersten stammen von *Hautefeuille*<sup>1)</sup> und von *Pélabon*<sup>2)</sup>, von denen der letztere glaubte, dass die Reaktion zu einem falschen Gleichgewicht führe. Später hat *Bodenstein*<sup>3)</sup> gezeigt, dass dies nicht der Fall ist, und *Norrish* und *Rideal*<sup>4)</sup> erklären die beobachtete Anomalie mit der Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs in geschmolzenem Schwefel.

Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit, welche *Bodenstein* angestellt hat, sind meist mit gesättigtem Schwefeldampf ausgeführt worden, zum Teil mit ungesättigtem, dessen Konzentration während der Versuche abnahm. Alle ergaben, dass die Geschwindigkeit der ersten Potenz des Wasserstoffdruckes proportional ist, und die letzteren, dass der Schwefel ungefähr mit der Quadratwurzel aus seiner Konzentration in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht.

Die Arbeit von *Norrish* und *Rideal* hat im wesentlichen das Verhältnis von Wandreaktion zur Reaktion in der Gasmasse zum Gegenstand, ebenso wie die beiden nach Abschluss meiner Untersuchung erschienenen Mitteilungen von *Aynsley*, *Pearson* und *Robinson*<sup>5)</sup>, und die in diesen Arbeiten gemachten Beobachtungen sind ganz wohl in Einklang mit der Arbeit von *Bodenstein*.

---

<sup>1)</sup> C. r. **64**, 610 (1867).

<sup>4)</sup> Soc. **1935**, 58.

<sup>2)</sup> C. r. **124**, 686 (1897).

<sup>5)</sup> Soc. **1935**, 351.

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. **29**, 315 (1899).