

## 48. Über die Stärke der Pikrinsäure

von H. v. Halban und M. Seiler.

(8. III. 38.)

Um die Ermittlung der Stärke der Pikrinsäure als einer der stärksten organischen Säuren hat man sich immer wieder bemüht<sup>1)</sup>. Das Interesse an dieser Aufgabe wurde noch wesentlich grösser seit der Aufstellung der Hypothese von der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte durch *Bjerrum*<sup>2)</sup>. Denn u. a. war nun zu erwarten, dass die früher nach den klassischen Methoden bestimmten Werte von  $K_c$  bei nicht ganz starken Elektrolyten um so mehr von den richtigen abweichen würden, je stärker der betreffende Elektrolyt ist. Abgesehen aber von diesem grundsätzlichen Zusammenhang schien es auch, dass man die Stärke der Pikrinsäure mit genügender Genauigkeit (besonders bei genügend hoher Verdünnung, s. u. S. 386) nach den früher angewendeten Methoden aus experimentellen Gründen nicht bestimmen könne, weil die zu erwartenden Dissoziationsgrade bereits so gross sind, dass der Wert von  $K_c$  gegen Fehler im  $\alpha$  zu empfindlich wird<sup>3)</sup>.

Nur die photoelektrische Messung der Lichtabsorption des Ions schien den hier zu stellenden Anforderungen zu genügen. Deshalb haben *H. v. Halban* und *L. Ebert*<sup>1)</sup> versucht, auf diesem Wege das Problem zu lösen. Sie konnten zeigen, dass das  $K_c$  der Pikrinsäure wesentlich grösser, als bis dahin angenommen worden war, und von der Konzentration abhängig ist. Auch die Form der Abhängigkeit von der Konzentration (Durchlaufen eines Maximums) ergab sich aus diesen Messungen. Dagegen konnte die Extrapolation auf die Konzentration 0 schon deshalb zu keinem richtigen Wert von  $K_a$  führen, weil sie nicht auf Grund des Quadratwurzel-, sondern des Kubikwurzel-Gesetzes durchgeführt worden war.

Ausserdem aber wurde seit der Durchführung der Untersuchungen von *v. Halban* und *Ebert* die Differenzempfindlichkeit

---

<sup>1)</sup> *V. Rothmund* und *C. Drucker*, Z. physikal. Ch. **46**, 327 (1903); *L. Michaelis* und *A. Gyemant*, Bioch. Z. **109**, 187 (1920); *S. M. Neale*, Faraday **17**, 505 (1921); *E. Schreiner*, Z. anorg. Chem. **138**, 311 (1924); *H. v. Halban* und *L. Ebert*, Z. physikal. Ch. **112**, 359 (1924); *E. Hertel*, A. **451**, 184 (1927).

<sup>2)</sup> Z. El. Ch. **24**, 321 (1918) und die dort S. 322, Anmerkung 2 und 3 zitierten älteren Veröffentlichungen von *Bjerrum*.

<sup>3)</sup> Vgl. *C. Drucker*, *Ahrens'* Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge **10**, 1 (1905).

der lichtelektrischen Methode um etwa  $1\frac{1}{2}$  Zehnerpotenzen gesteigert<sup>1)</sup>.

Es schien deshalb aussichtsreich, die lichtelektrischen Messungen von *v. Halban* und *Ebert*<sup>2)</sup> an Pikrinsäure zu wiederholen unter Anwendung der inzwischen gewonnenen experimentellen Erfahrungen und theoretischen Ansichten.

Die Konzentration, bei der die Messungen durchgeführt wurden, musste möglichst hoch gewählt werden (kleiner Dissoziationsgrad), doch so, dass noch keine sekundären Einflüsse die Genauigkeit der Methode beeinträchtigten<sup>3)</sup> und dass noch eine Extrapolation der Konstanten auf den Wert bei unendlicher Verdünnung möglich war. Die Arbeiten am  $\alpha$ -Dinitrophenol<sup>4)</sup> hatten gezeigt, dass das *Debye-Hückel*'sche Grenzgesetz in Wasser bis zu Ionenkonzentrationen von etwa  $2 \times 10^{-3}$ -n. Gültigkeit besitzt, dass also dort noch eine Extrapolation der  $K_c$ -Werte auf die thermodynamische Dissoziationskonstante  $K_a$  nach der Gleichung

$$\log K_a = \log K_c - A \cdot \sqrt{\mu} \quad (1)$$

erlaubt ist. Auch darf bei dieser Konzentration noch mit Sicherheit angenommen werden, dass der Extinktionskoeffizient des Pikrations unabhängig vom Kation ist<sup>5)</sup>, d. h. unabhängig davon, ob es sich in einer Säure- oder einer Salzlösung befindet, was eine wichtige Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode bedeutet<sup>5)</sup>. Andererseits ist aber diese Konzentration, wie sich zeigte, auch ungefähr die untere Grenze, weil  $\alpha$  bei noch kleinerer Konzentration so gross wird, dass selbst bei der heute erreichten Genauigkeit der Messungen der Fehler sich im  $K_c$  zu stark auswirken würde. Es war also nicht, wie beim Dinitrophenol, möglich, innerhalb des Bereiches der Gültigkeit des *Debye-Hückel*'schen Grenzgesetzes eine Anzahl von Punkten zu bestimmen und auf die Konzentration 0 allein auf Grund dieser experimentell erhaltenen Werte zu extrapolieren, sondern man musste sich damit begnügen, die Dissoziationskonstante der Pikrinsäure in  $2 \times 10^{-3}$ -n. Lösungen durch Häufung von Messungen möglichst genau zu bestimmen und daraus  $K_a$  durch Extrapolation auf Grund des Grenzgesetzes zu berechnen.

### Experimentelles.

Die Methode, die im Wesentlichen in einem lichtelektrischen Vergleich von Salz- und Säurelösung besteht, ist in der Veröffent-

<sup>1)</sup> *G. Kortüm* und *H. v. Halban*, Z. physikal. Ch. [A] **170**, 212 (1934); *H. v. Halban* und *M. Seiler*, Z. physikal. Ch. [A] **181**, 70 (1937).

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> *G. Kortüm* und *H. v. Halban*, Z. physikal. Ch. [A] **170**, 212 (1934).

<sup>4)</sup> *H. v. Halban* und *G. Kortüm*, Z. physikal. Ch. [A] **170**, 351 (1934); *H. v. Halban*, *G. Kortüm* und *M. Seiler*, Z. physikal. Ch. [A] **173**, 449 (1935); *G. Kortüm*, Z. El. Ch. **42**, 287 (1936).

<sup>5)</sup> *G. Kortüm*, Z. El. Ch. **42**, 287 (1936).

lichung von *Kortüm* und *v. Halban*<sup>1)</sup> ausführlich beschrieben. Da für die vorliegende Arbeit die höchstmögliche Genauigkeit Bedingung war, ergaben sich noch eine Reihe weiterer Vorsichtsmassregeln. Die Messungen mussten bei der blauen Hg-Linie  $436\text{ m}\mu$  durchgeführt werden, obwohl dort die Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten des Pikrations  $0,06\%$  pro Grad beträgt; bei  $366\text{ m}\mu$ , wo die Temperaturabhängigkeit viel kleiner ist<sup>2)</sup>, nimmt der Extinktionskoeffizient der undissoziierten Säuremolekel schon beträchtliche Werte an<sup>3)</sup>. Es wurde deshalb bei  $20^\circ\text{C}$ , also bei Zimmertemperatur, gemessen, was eine Konstanthaltung der Temperatur auf  $0,01^\circ$  auch innerhalb der Zuleitungsröhre für die Lösungen ermöglichte<sup>4)</sup>. (Die Temperatur des Zimmers konnte bei  $20^\circ$  am besten konstant gehalten werden.)

Die saure und die alkalische Lösung wurden abwechselnd im selben Trog gemessen. Dadurch wurden Fehler, die durch eine unrichtige Bestimmung des Schichtdickenverhältnisses entstehen können, vermieden. Bei jeder Neufüllung wurde mehrmals mit der zu messenden Lösung gespült.

Die alkalische Lösung wurde durch Zusatz eines Überschusses von  $1 \times 10^{-3}$ -n. Lauge aus der sauren Lösung hergestellt, wodurch Ungenauigkeiten durch Uneinheitlichkeit des Präparates oder Fehler in der Einwage ausgeschlossen sind.

Verwendet wurde reinste Pikrinsäure von *Merck*, nachdem sie mehrmals aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert worden war. Die Dissoziationskonstante änderte sich dann durch erneutes Umkrystallisieren nicht mehr. Die Dichten der Salz- und Säurelösungen wurden getrennt bestimmt.

#### Messergebnisse.

Tabelle 1 zeigt die gefundenen Dissoziationskonstanten  $K_c$ , sowie die daraus extrapolierte thermodynamische Dissoziationskonstante  $K_a$ . Die Grösse  $A$  in Gleichung (1) beträgt  $1,014$  für 1–1wertige Elektrolyte bei  $20^\circ$  und Wasser als Lösungsmittel. In bezug auf die Genauigkeit des gemittelten  $K_a$ -Wertes kann man folgendes sagen: Die Dissoziationsgrade betragen  $\sim 0,995$  und sind auf  $0,01\%$  sicher anzusehen. Die Fehlergrenze im  $K_c$  für die einzelne Messung be-

<sup>1)</sup> *G. Kortüm* und *H. v. Halban*, loc. cit.

<sup>2)</sup> *G. Kortüm*, Z. physikal. Ch. [B] **30**, 325, Fig. 1.

<sup>3)</sup> Vgl. *H. v. Halban* und *B. Szigeti*, Helv. **20**, 746 (1937); *P. Gross*, *A. Jamöck* und *F. Patat*, M. **63**, 117 (1933).

<sup>4)</sup> Die Temperatur von  $20^\circ$  ist für  $K$ -Werte von Elektrolyten nicht üblich. Eine exakte Umrechnung auf eine andere Temperatur ist vorläufig nicht möglich. Man kann jedoch abschätzen, dass die Differenz zwischen den bei  $20^\circ$  erhaltenen und den für  $18^\circ$  zu erwartenden Werten kaum die oben angegebenen Versuchsfehler übersteigen dürfte. Die Differenz gegenüber den bei  $25^\circ$  zu erwartenden Werten dürfte grösser sein als die Versuchsfehler.

rechnet sich daraus auf 2%<sup>1)</sup>. Der mittlere Fehler im  $K_a$  beträgt für diese Messungen 1,2%.

Tabelle 1.

Dissoziationskonstanten der Pikrinsäure in wässrigen Lösungen bei 20° C.

C <sub>Säure</sub> Mol/Liter	$\mu$	$\sqrt{\mu}$	$\alpha$	$\log K_c + 1$	$\log K_a + 1$ extrapol.
$2,1863 \times 10^{-3}$	$2,175 \times 10^{-3}$	$4,670 \times 10^{-2}$	0,99485	0,623	0,576
2,2376 „	2,226 „	4,725 „	0,99478	0,627	0,580
2,1900 „	2,179 „	4,674 „	0,99493	0,631	0,584
2,3173 „	2,305 „	4,808 „	0,99456	0,625	0,576
2,3424 „	2,330 „	4,835 „	0,99458	0,631	0,582
2,2866 „	2,275 „	4,775 „	0,99470	0,630	0,582
2,3778 „	2,365 „	4,870 „	0,99450	0,631	0,582
2,0718 „	2,062 „	4,540 „	0,99520	0,631	0,585
1,9441 „	1,936 „	4,399 „	0,99552	0,633	0,589
2,0410 „	2,032 „	4,507 „	0,99530	0,634	0,588
2,0564 „	2,047 „	4,524 „	0,99510	0,619	0,573
2,1014 „	2,092 „	4,584 „	0,99510	0,628	0,582
2,0662 „	2,056 „	4,534 „	0,99515	0,625	0,581
1,9872 „	1,987 „	4,457 „	0,99525	0,617	0,572
					M. W. 0,581
					$K_a = 0,381$

Der Wert für  $K_a = 0,381$  liegt beträchtlich höher als der von *v. Halban* und *Ebert* angegebene, welcher aber, wie schon erwähnt, durch Extrapolation mittels des Kubikwurzelgesetzes berechnet wurde und somit nicht direkt mit unserem Wert vergleichbar ist. Ein Vergleich der bei der kleinsten Konzentration durchgeführten Messung von *v. Halban* und *Ebert* mit unseren  $K_c$ -Werten zeigt aber, dass der Unterschied durchaus im Bereich der damaligen Messgenauigkeit von *v. Halban* und *Ebert* liegt<sup>2)</sup>. Die Messungen bei höheren Konzentrationen dürfen nicht mehr berücksichtigt werden, da dort, wie im Folgenden gezeigt wird, der Extinktionskoeffizient des Pikrations abhängig davon ist, ob es sich in einer Salz- oder einer Säurelösung befindet.

<sup>1)</sup> Nach der Gleichung

$$\frac{dK}{K} = \frac{2 - \alpha}{1 - \alpha} \frac{d\alpha}{\alpha}$$

welche die Abhängigkeit des relativen Fehlers in  $K$  vom relativen Fehler in  $\alpha$  angibt. Vgl. *Drucker*, loc. cit.

<sup>2)</sup> *H. v. Halban* und *Ebert* fanden für die verdünnteste ihrer Lösungen ( $2,503 \times 10^{-3}$ -n.)  $\alpha = 0,9887$ .

Wir fanden für eine  $2,38 \times 10^{-3}$ -n. Lösung  $\log K_c = 0,631 - 1$ . (Eine Umrechnung des Wertes von  $K_c$  auf die etwas andere Konzentration erübrigt sich.) Daraus ergibt sich  $\alpha$  für die Konzentration  $2,503 \times 10^{-3}$  zu 0,9941. Die Differenz beträgt 0,5%. *v. Halban* und *Ebert* hatten als Fehlergrenze ihrer  $\alpha$ -Werte 0,5% angegeben. Der Unterschied wirkt sich natürlich in dem Wert von  $K_c$  sehr stark aus.

Auch die übrigen älteren Messungen sind bei verhältnismässig so hohen Konzentrationen durchgeführt worden, dass eine Beeinträchtigung der Resultate durch sekundäre Einflüsse zu erwarten ist. Die beste Übereinstimmung mit dem neuen  $K_a$  weist der von *Schreiner*<sup>1)</sup> aus Katalysmessungen gewonnene Wert auf. In den ältesten Arbeiten sind nur klassische Dissoziationskonstanten angegeben, die unabhängig von der Konzentration sein sollen, und die deshalb heute keinen Anspruch auf Richtigkeit mehr erheben können.

Konzentrierte wässrige Salzlösungen.

In Tabelle 2 sind einige Dissoziationsmessungen an Pikrinsäure in Natriumchlorid- und Kaliumchlorid-Lösungen mitgeteilt. Es war vorgesehen, solche Messungen in einer Reihe von Salzlösungen bis zu Konzentrationen von ~ 2-n. durchzuführen und dann, wie beim Dinitrophenol<sup>2)</sup>, in Verbindung mit Löslichkeitsbestimmungen die mittleren Ionenaktivitäten und die Aktivitäten der undissoziierten Säuremolekeln in diesen Salzlösungen zu berechnen. Infolge der Zunahme des Dissoziationsgrades mit steigender Ionenkonzentration nimmt jedoch die Genauigkeit der berechneten  $K$ -Werte stark ab. (Bei einem  $\alpha$  von 0,997 und einer Fehlergrenze von 0,01% in der Extinktionsbestimmung beträgt die Genauigkeit im  $K_c$  noch 3,5%).

Tabelle 2.

Dissoziationskonstanten der Pikrinsäure in wässrigen KCl- und NaCl-Lösungen bei 20° C.

$C_{\text{Pikrinsäure}}$	$C_{\text{KCl}}$ Mol/Liter	$\mu$	$\sqrt{\mu}$	$\alpha$	$\log K_c + 1$
$2,1179 \times 10^{-3}$	$1,1604 \times 10^{-2}$	$1,372 \times 10^{-2}$	0,1171	0,99578	0,696
2,1953	1,177	1,396	0,1182	0,99568	0,702
2,0885	1,5165	1,725	0,1313	0,99586	0,699
1,9300	2,0820	2,275	0,1509	0,99633	0,718
2,0794	2,666	2,874	0,1695	0,99628	0,744
2,0633	2,8750	3,080	0,1756	0,99633	0,747
2,1322	3,3368	3,500	0,1871	0,99616	0,741
2,1295	5,290	5,503	0,2346	0,99655	0,787
2,2414	5,661	5,885	0,2426	0,99633	0,783
2,2757	7,922	8,149	0,2855	0,99653	0,814
2,0411	9,387	9,591	0,3096	0,99682	0,805
	$C_{\text{NaCl}}$				
$2,0452 \times 10^{-3}$	$0,1219 \times 10^0$	$0,1239 \times 10^0$	0,3520	0,99688	0,814
2,0423	0,2030	0,2050	0,4528	0,99724	0,867
2,1142	0,2709	0,2730	0,5225	0,99705	0,853
2,1987	0,2750	0,2772	0,5265	0,99696	0,857
2,2031	0,3399	0,3421	0,5849	0,99690	0,849
2,1015	0,3976	0,3997	0,6323	0,89728	0,883
2,0130	0,7920	0,7940	0,8910	0,99745	0,897

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> *H. v. Halban, G. Kortüm und M. Seiler, Z. physikal. Ch. [A] 173, 449 (1935).*

Dadurch würden die individuellen Unterschiede in den daraus berechneten Aktivitätskoeffizienten stark verwischt. Für brauchbare Resultate müsste die Messgenauigkeit noch bedeutend erhöht werden. Die Frage, ob das möglich ist, soll offen gelassen werden. Die Arbeit musste vorläufig aus äusseren Gründen abgebrochen werden.

Eine weitere Bedingung für die Durchführung der eben erwähnten Aktivitätsbestimmungen wäre die Kenntnis der Dissoziationskonstanten der Pikrinsäure in gesättigter Lösung oder der Nachweis, dass bei dieser Konzentration noch keine individuellen Unterschiede im  $K_c$  auftreten. Diese letztere Prüfung ist im Prinzip, wenigstens in bezug auf die individuelle Wirkung des H-Ions, möglich durch Dissoziationsmessungen in Mineralsäurelösungen. Es wurden deshalb einige Messungen in Salzsäure (etwa  $10^{-2}$ -n.) durchgeführt, die in Tabelle 3 eingetragen sind. Die berechneten

Tabelle 3.

Dissoziationskonstanten der Pikrinsäure in wässrigen HCl-Lösungen bei 20° C.

$C_{\text{Pikrinsäure}}$	$C_{\text{HCl}}$ Mol/Liter	$\mu$	$\sqrt{\mu}$	$\alpha$	$\log K_c + 1$
$1,9354 \times 10^{-3}$	$0,8405 \times 10^{-2}$	$1,030 \times 10^{-2}$	0,1015	0,98110	0,729
2,0350 „	0,9860 „	1,185 „	0,1089	0,97860	0,735
1,9351 „	1,136 „	1,325 „	0,1151	0,97668	0,744
2,0301 „	1,167 „	1,365 „	0,1168	0,97636	0,741

$K_c$ -Werte liegen alle 8 bis 10% über der *Debye-Hückel*-Geraden, ein Verlauf, der auf Grund aller bisherigen Erfahrungen sehr unwahrscheinlich ist. Es folgt daraus, dass bei dieser Konzentration der Extinktionskoeffizient des Pikrations in einer Salzsäure-Lösung sich von demjenigen in Kaliumchlorid (die alkalische Lösung wurde mit der entsprechenden Menge an Kaliumchlorid versetzt) unterscheidet, und zwar muss dieser Unterschied, aus der Abweichung des  $K_c$  von der *Debye-Hückel*-Geraden berechnet, nur etwa 0,05% betragen. (Dichteunterschiede der Lösungen wurden berücksichtigt.) Diese Feststellung macht eine genaue Dissoziationsbestimmung der Pikrinsäure in gesättigter Lösung und auch die Entscheidung darüber, ob das H-Ion auch auf die Dissoziationskonstante einen individuellen Einfluss ausübt, unmöglich.

Verdünnte Lösungen in wasserhaltigem Alkohol.

Über diese Messungen soll nur kurz berichtet werden, da sie aus äusseren Gründen vorzeitig abgebrochen wurden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Einzelheiten vergleiche: M. Seiler, Diss. Zürich, 1936.

Tabelle 4.

$C_{\text{Säure}}$ Mol/Liter	$\mu$	$\sqrt{\mu}$	$\alpha$	$\log K_c + 3$
Dissoziationskonstanten der Pikrinsäure in denaturiertem Alkohol (94,09%) bei 20° C.				
$1,037 \times 10^{-4}$	$9,829 \times 10^{-5}$	$9,915 \times 10^{-3}$	0,94680	0,242
1,5637 „	$1,477 \times 10^{-4}$	$1,216 \times 10^{-2}$	0,94467	0,402
1,9230 „	1,813 „	1,347 „	0,94278	0,475
2,4630 „	2,315 „	1,521 „	0,93978	0,558
4,391 „	4,117 „	2,029 „	0,93738	0,790
8,819 „	8,171 „	2,853 „	0,92626	1,011
$1,199 \times 10^{-3}$	$1,098 \times 10^{-3}$	3,314 „	0,91608	1,079
1,442 „	1,320 „	3,633 „	0,91572	1,157
2,037 „	1,849 „	4,299 „	0,90730	1,257
Dissoziationskonstanten von Pikrinsäure in reinem Alkohol (92,80%).				
$1,642 \times 10^{-4}$	$1,556 \times 10^{-4}$	$1,240 \times 10^{-2}$	0,95352	0,453
8,887 „	8,280 „	2,877 „	0,93162	1,052
$1,681 \times 10^{-3}$	$1,550 \times 10^{-3}$	3,937 „	0,92198	1,263

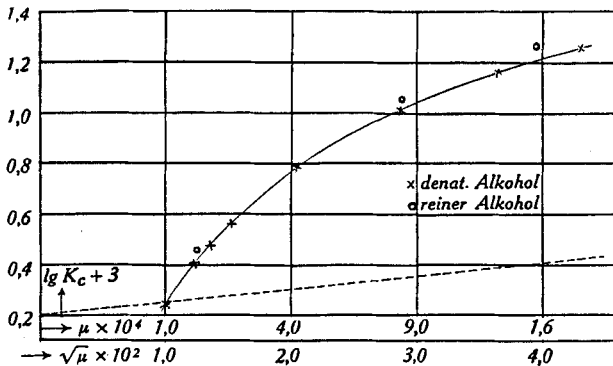


Fig. 1. Dissoziationskonstanten der Pikrinsäure in 94-proz. Äthylalkohol.

Es sollte das *Debye-Hückel'sche* Grenzgesetz an Pikrinsäure in Alkohol-Wassergemischen nachgeprüft werden. Tabelle 4 und Fig. 1 geben die Messungen in denat. 94-proz. und reinem 93-proz. Alkohol wieder. In dieser Figur ist die theoretische *Debye-Hückel'sche* Grenzneigung punktiert eingezeichnet. Die Abbildung zeigt, dass bei den gemessenen Konzentrationen von einer Gültigkeit des *Debye-Hückel'schen* Grenzgesetzes keine Rede sein kann. Damit ist auch eine Extrapolation auf  $K_a$  und eine Untersuchung der Abhängigkeit des  $K_a$  von der Dielektrizitätskonstante  $D$  des Lösungsmittelgemisches ausgeschlossen. Messungen dieser letzteren Art sind von *Harned*<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *H. S. Harned*, Am. Soc. 57, 1669 (1935); über Untersuchungen in Lösungen von Salzen in Lösungsmittel-Gemischen vergleiche: *L. C. Connell*, *R. T. Hamilton* und *J. A. V. Butler*, Proc. Roy. Soc. [A] 147, 418 (1934).

durchgeführt worden, der elektromotorisch die Dissoziationskonstante  $K_a$  von Essigsäure in Methylalkohol-Wassergemischen bestimmte und lineare Abhängigkeit des  $K_a$  von  $1/D$  fand. Nach seiner Methode ist eine Berechnung von  $K_c$ -Werten und damit eine Prüfung des *Debye-Hückel'schen* Grenzesetzes unmöglich<sup>1)</sup>.

Prinzipiell wäre in Fig. 1 ein S-förmiges Einmünden der Kurve in die theoretische Grenzneigung bei noch kleineren Konzentrationen möglich. Wahrscheinlicher ist, dass die unerwartet grossen Abweichungen darauf zurückzuführen sind, dass nicht ein reines Lösungsmittel, sondern ein Lösungsmittelgemisch vorliegt. Bevor über die Art der Verteilung der beiden verschiedenen Lösungsmittelmolekeln in der Umgebung des Ions etwas bekannt ist, kann weder über die Bedeutung eines  $K_a$  etwas ausgesagt werden, noch können irgendwelche theoretischen Schlüsse aus den Messungen gezogen werden.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut  
der Universität, März 1938.

#### 49. Über die Löslichkeit der Pikrinsäure in Wasser und wässrigen Elektrolytlösungen

von H. v. Halban und H. Kortschak.

(8. III. 38.)

Wie in der vorhergehenden Arbeit<sup>2)</sup> dargelegt, war beabsichtigt, die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten der nichtdissoziierten Molekeln und des mittleren Aktivitätskoeffizienten der Ionen der Pikrinsäure von der Ionenkonzentration auf Grund von Messungen der Löslichkeit und optischen Bestimmungen des Dissoziationsgrades zu ermitteln, wie dies für das  $\alpha$ -Dinitrophenol geschehen war<sup>3)</sup>. Es wurde deshalb die Löslichkeit der Pikrinsäure in reinem Wasser und in wässrigen Lösungen von Salzen und Säuren möglichst sorgfältig bestimmt. Inzwischen hat sich aber gezeigt, dass die Dissoziationsgrade der Pikrinsäure in einigermaßen konzentrierten Lösungen von Salzen zu gross sind, als dass die für eine genügend genaue Bestimmung der  $K_c$ -Werte notwendige Genauigkeit der Extinktionsmessungen erreicht werden könnte. In Lösungen von Säuren andererseits, wo diese Schwierigkeit nicht bestünde, macht sich ein Einfluss des Wasserstoffions auf den Extinktionskoeffizienten des Pikrations geltend, den man nicht getrennt ermitteln kann<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. H. v. Halban und G. Kortüm, loc. cit.

<sup>2)</sup> H. v. Halban und M. Seiler, Helv. 21, 385 (1938).

<sup>3)</sup> H. v. Halban, G. Kortüm und M. Seiler, Z. physikal. Ch. [A] 173, 449 (1935).

<sup>4)</sup> Vergleiche die vorangehende Arbeit, ferner H. v. Halban und M. Seiler, Z. physikal. Ch. [A] 181, 70 (1937).