

Zur Kenntnis der Dissoziationskonstante der Kohlensäure

Von

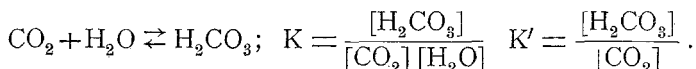
Alfons Klemenc und Maria Herzog

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1926)

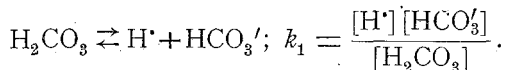
In der folgenden Arbeit wird die Dissoziationskonstante der Kohlensäure neu bestimmt und schon vorhandene Messungen näher berücksichtigt. Es hat sich eine Nachprüfung der Leitfähigkeitswerte aus mehreren Gründen für notwendig ergeben. Es wurde der von Walker und Cormack zur Messung der Kohlensäureleitfähigkeit konstruierte Apparat benützt, der sich sehr gut für Serienbestimmungen eignet. Die große Bedeutung, welche der Kohlensäure in der Natur zukommt, rechtfertigt jede Untersuchung, die zu einer genaueren Kenntnis ihrer physikalisch-chemischen Konstanten beitragen soll.

In einer Lösung der Kohlensäure in Wasser bestehen folgende Gleichgewichte:

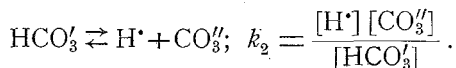
1. Das Hydratationsgleichgewicht



2. Das elektrolytische Gleichgewicht der hydratisierten Kohlensäure erster Stufe:



3. Das elektrolytische Gleichgewicht der hydratisierten Kohlensäure zweiter Stufe:



Durch Kombination ergibt sich die scheinbare Dissoziationskonstante erster Stufe k_s

$$k_s = \frac{k_1 K'}{k_1 + K'} = \frac{[\text{H}'] [\text{HCO}_3']}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Noch zwei andere Gleichungen sind ableitbar.

Um die scheinbare Konstante k_s für eine Temperatur zu berechnen, müssen bei dieser bekannt sein

a) Kohlensäureleitfähigkeiten bei verschiedenen Verdünnungen. Diesbezügliche Messungen liegen bereits vor.¹

b) Möglichst einwandfreie, bei der betreffenden Temperatur bestimmte oder interpolierte Werte für die Beweglichkeit des Wasserstoff- und Bicarbonations, zur Berechnung von $\lambda_{\infty} = l_{\text{H}^+} + l_{\text{HCO}_3^-}$. Die H^+ -Beweglichkeiten sind durch Messungen bei 25, 18, 0° bestimmt, für 12·5 läßt sie sich interpolieren. In gleichem Maße sind die Na^+ -Beweglichkeiten zur Bestimmung der HCO_3^- -Beweglichkeit aus $\lambda_{\infty \text{NaHCO}_3}$ bekannt. Bicarbonatleitfähigkeiten zur Bestimmung der letztgenannten Größe sind von Walker bei 18° und von Kendall² bei 25° ausgeführt worden. Messungen bei 12·5 und 0° haben wir zur notwendigen Ergänzung des Materials durchgeführt.

Kendall hat aus seinen Messungen und aus denen der genannten Autoren k_s bei 0, 12·5, 18 und 25° berechnet und zusammengestellt.

Seine zur Berechnung verwendeten Messungen sind allem Anschein nach genau, den Berechnungen können wir indessen nicht in allen Punkten zustimmen.

Die H^+ -Beweglichkeiten bei 18, 12·5 und 0° wurden von Kendall aus einem von ihm bei 25° bestimmten Werte nach Kohlrausch extrapoliert. Bei Untersuchung eines großen Materials wurde gefunden, daß die Extrapolation für ein so großes Intervall in vielen Fällen nicht zulässig ist. Ebenso sind HCO_3^- -Beweglichkeiten aus der bei 25° gefundenen extrapoliert. Hier ist die Anwendung der Kohlrausch'schen Extrapolation überhaupt unzulässig.

Eine direkte Bestimmung von $l_{\text{HCO}_3^-}$ aus Messungen bei 0 und 12·5° schien also geboten. Die relativ gute Übereinstimmung der von uns bestimmten und dem von Kendall extrapolierten Werte muß als ein glücklicher Zufall bezeichnet werden.

Zur Extrapolation auf $\Lambda_{\infty \text{NaHCO}_3}$ ist es notwendig, die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Bicarbonats von der Verdünnung zu kennen. Messungen bei 18 und 25° liegen vor. Die Leitfähigkeiten bei 0 und 12·5° haben wir gemessen. Das dazu erforderliche reine Natriumbicarbonat wurde durch Einleiten von reiner Kohlensäure in eine gesättigte Natriumcarbonatlösung hergestellt. Es ist in einem Goochtiegel abfiltriert worden, wobei ständig CO_2 darüber geleitet wurde, bis Gewichtskonstanz eintrat. Probe wurde auf Reinheit durch Umsetzung in Carbonat geprüft, Aufbewahrung in einem mit CO_2 gefüllten Exikator. Die Lösungen mit abnehmender Konzentration wurden durch Verdünnen einer durch direkte Einwage hergestellte Urlösung gewonnen. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in der gewöhnlichen Weise mit Meßbrücke und Telefon

¹ Pfeiffer, Wied. Ann. d. Phys., 23, 625 (1894); Knox, ebenda, 54, 44 (1895); J. Walker und Cormack, J. Chem. Soc., 77, 5 (1900); J. Kendall, J. Ann. Chem. Soc., 38, 1480 (1916).

² Loc. cit. und Phil. Mag., [6] 23, (1912).

ausgeführt. Meßdraht, Widerstand, Meßgefäße sind geeicht worden. Die Kapazität des etwas modifizierten Widerstandgefäßes ist mit 0·1 und 0·01N KCl-Lösung bestimmt worden. Bei 0° stand es in einem Dewargefäß mit gewaschenem Eis, die Temperatur des Thermostaten bei 12·5° war auf $\pm 0\cdot08^\circ$ konstant.

Resultate der Messungen:¹

v	λ	v	λ
0°: 32	43·12 ($\pm 0\cdot01$)	12·5°: 32	61·92 ($\pm 0\cdot07$)
64	44·87 ($\pm 0\cdot02$)	64	64·66 ($\pm 0\cdot07$)
128	46·10 ($\pm 0\cdot04$)	128	66·79 ($\pm 0\cdot10$)
256	47·16 ($\pm 0\cdot05$)	256	68·49 ($\pm 0\cdot11$)
512	47·79 ($\pm 0\cdot08$)	512	70·21 ($\pm 0\cdot13$)

v = Verdünnung, λ = Äquivalentleitfähigkeit.

Hinsichtlich der Anbringung der Wasserleitfähigkeitskorrektur ist zu bemerken, daß wir von der Gesamtwasserleitfähigkeit die durch die Kohlensäure der Luft bedingte abzogen, da sie in der Bicarbonatlösung durch die Zurückdrängung der Dissoziation der Kohlensäure durch den vorhandenen Bicarbonationenüberschuß verschwindet. Der Rest (hervorgerufen durch Natriumsilikate usw.) wurde von der Bicarbonatleitfähigkeit abgezogen.

Die Wasserleitfähigkeit betrug im Mittel $2\cdot83\cdot 10^{-6}$, nach der Korrektur $2\cdot27\cdot 10^{-6}$.

Bei der Extrapolation auf Λ_∞ ist im allgemeinen der Fehler kleiner, wenn man die Leitfähigkeit bei großen Verdünnungen dazu verwendet, als wenn man aus Messungen bei größeren Konzentrationen extrapoliert. Deshalb hat auch Kendall bei 25° die Leitfähigkeit des Bicarbonats bis zu hohen Verdünnungen hinauf gemessen. In dem hier betrachteten speziellen Falle aber ist zu bedenken, daß der Fehler, der durch Hydrolyse und Dissoziation der zweiten Stufe entsteht, bei großen Verdünnungen mehr hervortritt.

Um den etwaigen Fehler experimentell festzustellen, hat Walker bei 18° zwei Versuchsreihen gemacht. In einer wurde die Bicarbonatlösung mit Wasser verdünnt, in der anderen war das Verdünnungsmittel eine Lösung von Kohlensäure, um die Hydrolyse des Bicarbonats herabzudrücken. Beide Reihen gaben bis zu den höchsten von Walker verwendeten Verdünnungen ($v = 512$) praktisch dieselben Resultate. Aus dieser Tatsache schließt er, daß die Hydrolyse zu vernachlässigen ist. Doch ist dieser Schluß nicht zwingend. Denn die Hydroxylionkonzentration, die ohne Zusatz von Kohlensäure eine Vergrößerung der Leitfähigkeit bedingt haben kann, wird zwar durch Zusatz von Kohlensäure verkleinert, dafür aber könnte die Vergrößerung der Leitfähigkeit durch von der Kohlensäure abdissoziierende Wasserstoffionen diesen Einfluß kompensieren, wie eine einfache Berechnung, die wir im Zusammenhang mit dem folgenden durchgeführt haben, ergibt. Ein Beweis wäre erst dann geliefert, wenn keine Veränderung der Leitfähigkeit zu konstatieren wäre, trotzdem die Verdünnung mit bei sehr verschiedenen Drucken gesättigten Kohlensäurelösungen bewirkt würde (vgl. Bredig).²

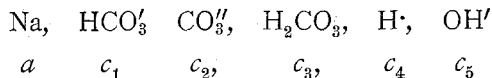
¹ In den Klammern stehen die wahrscheinlichen Fehler.

² Z. phys. Chem., 13, 214 (1894).

Von Kendall wurden die Walker'schen Versuche mit Kohlensäurelösung als Verdünnungsmittel für 25° bestätigt. Bei größeren Verdünnungen findet er eine Erhöhung der Leitfähigkeit, hervorgerufen durch die Wasserstoffionen der Kohlensäure, weshalb er reines Wasser als Verdünnungsmittel verwendet. Die Hydrolyse hat er weiter nicht berücksichtigt.

Zur genauen Diskussion der Verhältnisse ist eine Berechnung der Hydrolyse unter Berücksichtigung der Dissoziation der zweiten Stufe unerlässlich. Das System Bicarbonat-Carbonat ist unter Annahme vollständiger Dissoziation der Salze (allerdings ohne Einführung eines Aktivitätskoeffizienten) berechnet worden. Uns handelt es sich um die Berechnung des Systems Bicarbonat-Kohlensäure, die mit derselben Vernachlässigung entsprechend durchgeführt werden kann.

Bedeutung



die im Gleichgewicht vorkommenden Ionen- und Molekelarten, beziehungsweise ihre Konzentrationen (a bedeutet gleichzeitig die Konzentration des zugesetzten Bicarbonats) und ist c die Gesamtkonzentration der zugesetzten Kohlensäure, so erhält man, wenn

$$\begin{aligned} k_1 &= c_4 \cdot c_1 / c_3 & k_w &= c_4 \cdot c_5, \\ k_2 &= c_4 \cdot c_2 / c_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_4^4 + c_4^3 (k_1 + a) + c_4^2 (k_2 k_1 - k_w - k_1 C) - c_4 (a k_2 k_1 + 2 k_2 k_1 C + k_w k_1) - \\ - k_w k_1 k_2 = 0. \end{aligned}$$

Diese Gleichung gibt für eine Lösung des sauren Salzes ohne CO_2 -Zusatz ($C=0$) bei Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-3}

$$[\text{H}'] = c_4 = \frac{k_w}{2a} + \sqrt{\frac{k_1 k_w}{a} + k_2 k_1} \sim \sqrt{\frac{k_1 k_w}{a} + k_2 k_1}.$$

Es folgt daraus, daß, solange der erste Ausdruck unter der Wurzel gegen den zweiten zu vernachlässigen ist, die Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration einer reinen Bicarbonatlösung unabhängig von der Bicarbonatkonzentration ist. Das gleiche Ergebnis erhalten Auerbach und Pick.¹

Für die Walker'schen Messungen bei 18° ist:

$$\begin{aligned} k_1 &= 3 \cdot 1 \cdot 10^{-7} \\ k_2 &= 6 \cdot 10^{-11}, \\ k_w &= 10^{-14.22}. \end{aligned}$$

¹ Arb. Gesundh., 38, 274 (1911).

Daraus folgt für die höchste von Walker verwendete Verdünnung $v = 512$, eine OH'-Konzentration $1.7 \cdot 10^{-6}$, die eine Erhöhung der Äquivalentleitfähigkeit um 0.11 rez. Ω bewirkt. Das gibt, da diese 80.8 rez. Ω ausmacht, einen Fehler von nur 1 per Mille.

Bei der höchsten von Kendall verwendeten Verdünnung hingegen ($v = 3096.6$; $t = 25^\circ$) beträgt die Vergrößerung der Leitfähigkeit durch OH-Ionen rund 1 $\frac{0}{0}$:

$$\begin{aligned} k_1 &= 3.5 \cdot 10^{-7} & (\text{OH}') &= 1.8 \cdot 10^{-6} \\ k_2 &= 7 \cdot 10^{-11} & - \Lambda &= 95.5 \text{ rez. } \Omega \\ k_w &= 10^{-13.96} & \Delta \Lambda &= 1.0 \text{ rez. } \Omega. \end{aligned}$$

Wenn es also ein einwandfreies Verfahren gibt, die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung aus den bei kleineren Verdünnungen gemessenen Leitfähigkeiten herzuleiten, so ist es der Kendallischen Methode überlegen.

Wir verwenden die von Noyes angegebene empirische Gleichung

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_\infty} + K(C\lambda)^{n-1}$$

zur Extrapolation. Sie hat sich ausgezeichnet bewährt und erhielt mit $n = 1.5$ eine theoretische Begründung für stark verdünnte Lösungen.¹ Wir fanden für $n = 1.5$ eine Gerade, woraus sich ergibt

$$\begin{aligned} 0^\circ & \dots \dots \dots \lambda_\infty \text{NaHCO}_3 = 49.8 \\ 12.5^\circ & \dots \dots \dots \lambda_\infty \text{NaHCO}_3 = 73.1. \end{aligned}$$

Kendall hat ein von Bates² vorgeschlagenes Extrapolationsverfahren angewendet, das aber trotz der guten Verwendbarkeit eine gewisse Willkür in sich schließt, da es mit einer Kurve von endlichem Krümmungsradius extrapoliert. Der Übereinstimmung beider Verfahren entsprechend, geht der von Kendall nach Bates extrapolierte Wert (97.1) bei Anwendung der Hydrolysekorrektur praktisch in den von uns gefundenen Wert (96.2) über.

Wir verwenden folgende Werte für die Beweglichkeiten:³

l_{Na^+} für	0°	$\dots \dots \dots$	25.6
	$\gg 12.5^\circ$	$\dots \dots \dots$	$38.$
t	l_{H^+}	$l_{\text{HCO}_3'}$	$\lambda_\infty \text{H}_2\text{CO}_3^4$
0°	223 \cdot ₉ (239)	24 \cdot ₂ (25)	248 \cdot ₁ (264)
12.5 $^\circ$	287 \cdot ₂ (288)	35 \cdot ₁ (35)	322 \cdot ₃ (323)

¹ Debye und Hückel, Phys. Z., 24, 185 (1923); Redlich, Phys. Z., 26, 199 (1915); 24, 305 (1924).

² Jour. Ann. Chem. Soc., 35, 529 (1913).

³ Die eingeklammerten Zahlen sind die von Kendall verwendeten.

⁴ Da nur die erste Dissoziationsstufe verwendet wird, ist hier Äquivalentleitfähigkeit = Molekularleitfähigkeit.

t	λ_{H^+}	$\lambda_{\text{HCO}_3^-}$	$\lambda_{\infty \text{H}_2\text{CO}_3}$
18°	315 (313·9)	40·4 (40·1)	355·4 (354)
25	347·2 (347)	45·3 (46·2)	392·5 (393·4)

Ein wesentlicher Unterschied besteht nur bei 0°. Eine Neuberechnung der Konstanten für diese Temperatur mit Zugrundelegung der von Kendall gemessenen Kohlensäureleitfähigkeiten ergibt:

v	λ	$k_s \cdot 10^7$	
0°: 25·4	0·631	2·55	
38·3	0·770	2·52	
50·0	0·888	2·57	Mittel: $k_s = 2·54 \cdot 10^{-7}$.
76·3	1·081	2·50	
99·8	1·242	2·52	
152·6	1·548	2·5	

Die Dissoziationskonstante der Kohlensäure bei 12·5°.

Es wurde der von Walker und Cormack¹ angegebene Stempelapparat benützt, an dem einige, die Stromzuführung und die Elektroden betreffende Verbesserungen angebracht werden konnten. Nur Jenaglas ist verwendet worden. Eine wesentliche Verfeinerung der Messung glaubten wir dadurch zu erreichen, indem das Wasser in das geeichte Reservoirgefäß direkt im Vakuum hinein destilliert wurde und ferner durch eine Anordnung, nach der jedesmal die Leitfähigkeit des Wassers gemessen werden konnte, welches gerade durch das Heben des Stempels zur Verdünnung kam. Aus diesem Grunde befand sich in der Nähe des Schlauchansatzes des Reservoirs in einer Erweiterung desselben ein zweites Elektrodenpaar, welches für die Messung der Wasserleitfähigkeit entsprechend gewählt war. Die ganze Anordnung befand sich in einem hohen als Thermostat ausgebildeten Akkumulatorengefäß. Heizung elektrisch. Die Kapazitäten wurden mit 0·1 und 0·01 norm. KCl bestimmt, die im Stempelapparat änderte sich nach mehrmonatlicher Benützung um weniger als 2⁰/₁₀₀. Da die Elektroden platinirt waren, wurde vor jeder neuen Messung mehrere Tage lang der Apparat in CO₂ freiem Wasser stehen gelassen und dann erst getrocknet.

Die Titerstellung der verwendeten Kohlensäurelösung erfolgte anfangs mit Barytlaug, dessen Titer wieder mit Salzsäure oder mit einer Kohlensäurelösung von bekanntem Gehalt erfolgte. Später ist man gegen die Titration etwas mißtrauisch geworden. Es wurde direkt mit CO₂ bei bekannter Temperatur und Druck gesättigtes Leitfähigkeitswasser verwendet. Die Werte für die Löslichkeit sind den Beobachtungen Bohr's² entnommen worden. Da die Werte immer in der Nähe von 12·5° benützt wurden, ist eine nach-

¹ l. c.

² Wied. Ann., 68, 504 (1899).

trägliche Prüfung der Löslichkeit der CO_2 bei dieser Temperatur vorgenommen worden, die ihre Verlässlichkeit bestätigte. Kohlensäure wurde einem Kippapparat oder einer CO_2 -Stahlflasche entnommen.

Von den ausgeführten Messungen seien zwei mitgeteilt. Unter V steht das Volumen, in welchem ein Mol CO_2 gelöst ist, λ ist die Äquivalent(Molekular)-leitfähigkeit, unter $\alpha \cdot 10^6$ steht die spezifische Leitfähigkeit des Wassers, welches zur Verdünnung verwendet wurde. Die Zahlen unter λ' sind die Äquivalentleitfähigkeiten nach Abzug der Wasserleitfähigkeit,¹ unter k_s stehen die Konstanten.

	V	λ	$\alpha \cdot 10^6$	λ'	$k_s \cdot 10^{-7}$
12·5°:	20·66	0·705	0·99	0·679	2·16
	43·3	1·126	1·22	1·073	2·56
	64·1	1·438	0·92	1·365	2·81
	84·5	1·667	0·90	1·576	2·84
	107·3	1·770	0·89	1·658	2·43
					$k_s = 2 \cdot 57 \cdot 10^{-7}$
	V	λ	$\alpha \cdot 10^6$	λ'	$k_s \cdot 10^7$
	20·3	0·793	1·61	0·759	2·61
	47·2	1·226	1·40	1·156	2·73
	68·7	1·466	0·97	1·373	1·65
	89·9	1·667	0·90	1·555	2·60
	111·3	1·810	0·82	1·681	2·45
					$k_s = 1 \cdot 60 \cdot 10^{-7}$

Werden alle ausgeführten Messungen berücksichtigt, so findet man, daß der mittlere Fehler in der Konstante einer Messung ziemlich hoch ist, nämlich $\pm 0 \cdot 17$. Der mittlere Fehler des Mittelwertes war jedoch $\pm 0 \cdot 04$, so daß wir also für die Dissoziationskonstante der Kohlensäure bei 12·5° erhalten

$$k_s = 2 \cdot 65 (\pm 0 \cdot 04) \cdot 10^{-7}.$$

Wie stark diese Zahl noch durch systematische Fehler eine Änderung erfahren kann, ist schwer zu sagen. Mehr als die Fehler bei der Leitfähigkeitsmessung können die Werte für $\lambda_{\infty \text{H}_2\text{CO}_3}$, k_s ändern, also die Beweglichkeiten des Wasserstoff- und Na-Ions.

¹ Ist $V_1, V_2, V_3 \dots$ das Volumen, in dem sich ein Mol CO_2 befindet, bei der ersten, zweiten, dritten ... Messung, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots$ die dabei gemessene spezifische Leitfähigkeit und λ die Leitfähigkeit des Wassers, welches für die Herstellung der Ausgangslösung verwendet worden ist, $\lambda', \lambda'' \dots$ die spezifische Leitfähigkeit des Wassers bei der zweiten, dritten ... Messung, welches zur Verdünnung verwendet und in das Leitfähigkeitsgefäß gezogen wurde, so ist

1. Messung: $\lambda_1 = \alpha_1 V_1 - V_1 \lambda$;
2. > $\lambda_2 = \alpha_2 V_2 - \lambda V_1 - \lambda' (V_2 - V_1)$;
3. > $\lambda_3 = \alpha_3 V_3 - \lambda V_1 - \lambda' (V_2 - V_1) - \lambda'' (V_3 - V_2)$ etc.

Bei 18° bleibt die von Walker berechnete Konstante $k_s = 3.04 \cdot 10^{-7}$, eine Umrechnung des Wertes von Kendall gibt nur eine unwesentliche Änderung.

Für 25° ist eine Umrechnung nicht vorgenommen, da die möglichen Korrekturen nichts ausmachen.

Wir wollen die älteren Messungen Pfeiffers dazu verwenden, die Konstanten auszurechnen. Das Argument Walkers, daß die Lösungen Pfeiffer zur Berechnung der Konstante zu konzentrieren sind, dürfte nicht stichhältig sein, da sie etwa 1.0 norm. sind und also noch im Bereich der Theorie für verdünnte Lösungen liegen. Bei den Messungen hat Pfeiffer die CO_2 -Konzentration nach einer empirischen Methode bestimmt. Die Rechnungen können ohne Anwendung eines Aktivitätskoeffizienten durchgeführt werden.

Da Pfeiffer Wasser von hoher Eigenleitfähigkeit verwendet hat, können nur die konzentrierteren Lösungen herangezogen werden. Wir nehmen nur Messungen, bei denen die durch das Wasser bedingte Leitfähigkeit 50% nicht übersteigt.

Druck (Atm.)	V	$k_s \cdot 10^7$	Druck (Atm.)	V	$k_s \cdot 10^7$
0°: 10·24	1·40	2·00	12·5°: 17·29	1·47	2·98
10·71	1·39	1·90	17·82	1·42	2·92
11·87	1·35	2·05	18·50	1·42	2·98
12·15	1·24	1·96	20·80	1·25	2·86
13·52	1·22	1·91	23·20	1·14	2·96
13·60	1·12	2·09	25·26	1·11	2·94
16·89	0·954	2·00		Mittel: 2·94	2·94
		Mittelwert: 1·97			10 ⁻⁷

Diese Zahlen dürften nicht sehr genau sein, doch kommen sie den experimentellen Werten von Kendall und unseren näher.

Als Endergebnis erhalten wir folgende Werte für die Konstante k_s , die wir gegenwärtig für die besten zu halten glauben:

$$12.5^\circ \quad k_s = 2.65(\pm 0.04) \cdot 10^{-7}, \text{ K. u. H.}$$

$$18^\circ \quad k_s = 3.10 \cdot 10^{-7}, \text{ K.}$$

$$k_s = 3.04 \cdot 10^{-7}, \text{ W. und C.}$$

$$25^\circ \quad k_s = 3.50 \cdot 10^{-7}, \text{ K.}$$

Der Wert für k_s bei 0° (siehe oben) nach Kendall berechnet, scheint fehlerhaft zu sein und verlangt eine Nachprüfung.¹

Da die anderen Autoren nicht die Fehler ihrer Messungen angeben und aus den vorliegenden Daten solche nicht berechenbar sind, möchten wir annehmen, daß auch die anderen wahrscheinlich einen gleichen Fehler enthalten werden.

Die Neuberechnung der scheinbaren Dissoziationskonstante erweitert auch die Kenntnisse für andere Konstanten der Kohlen-

¹ Wegscheider hat für die Dissoziationswärme der H_2CO_3 — 2780 Kal. angegeben. Doelter, Handbuch, Bd. I. Mit diesem Wert bekommt man k_s -Werte, welche genügend mit den angegebenen, doch nicht mit dem bei 0°, übereinstimmen.

säure.¹ Von Thiel und Strohecker² ist die wahre Dissoziationskonstante k_i auf eine sehr sinnreiche Weise bestimmt worden. Zu ihrer Berechnung wird die scheinbare benötigt. In Ermanglung besserer Werte haben die Autoren ungefähr Werte verwendet und damit die wahre Konstante von der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-3} erhalten. Die Berechnung der wahren Konstante ist für kleine Fehler von k_s sehr empfindlich. Verwendet man interpolierte Werte zwischen 0 und 12.5° , so erhält man für die neueren Versuche dieser Art vollständige Dissoziation der hydratisierten Kohlensäure. Obwohl die Methode keine genaue Werte liefern kann, ist dieses Ergebnis in Hinblick auf das Stärkeverhältnis organischer Säuren und ihrer Oxysubstitutionsprodukte verständlich.

Eine zweite Methode zur Bestimmung der wahren Konstante ist von L. Pusch³ angegeben worden, die für k_i den Wert $7.42 \cdot 10^{-4}$ liefert. Daß dieser nicht genau sein kann, folgt schon daraus, daß die dort aus der Messung erhaltenen Ionenkonzentration C_i , die zur Berechnung der wahren Konstante benützt wird, rund um eine Zehnerpotenz kleiner ist als für die verwendete Gesamtkonzentration C aus

$$k_s = \frac{C_i^2}{C - C_i}$$

berechnete.

Bei der Berechnung der Dissoziationskonstante der zweiten Stufe hat Mc. Coy⁴ für 25° den Walker'schen Wert von k_s für 18° verwendet. Benützt man den Wert für 25° , so erhält man statt $6 \cdot 10^{-11}$, $7 \cdot 10^{-11}$, ein Resultat, das mit den auf anderen Wegen, unabhängig von der Größe der scheinbaren Dissoziationskonstante erster Stufe, gefundenen Werten in noch besserer Übereinstimmung steht:

t scheinbare Konstanten der zweiten Stufe:

18°	$6 \cdot 10^{-11}$ (Auerbach und Pick),
25.2°	$6.6 \cdot 10^{-11}$ (Koelliter),
24.2	$6.4 \cdot 10^{-11}$ (Shields).

¹ Walker hat bei seinen Rechnungen übersehen, daß auch die scheinbare Konstante, solange es sich um verdünnte Lösungen handelt, konstant sein muß, daraus dann den falschen Schluß gezogen, Kohlensäure müsse in Wasser weitgehend als Hydrat vorhanden sein.

² B. 47, 945 (1914); Z. f. Nahr. u. Genm., 31, 121 (1916); Z. f. Elektrochem., 22, 423 (1916).

³ Z. f. Elektrochem., 22, 206 (1916).

⁴ Am. chem. J., 29, 437 (1903).