

Optische Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation in sehr verdünnter äthylalkoholischer Lösung

Von

Philipp Groß und Alexander Goldstern

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. Februar 1930)

Die quantitative Untersuchung der Abhängigkeit der Lichtabsorption dissoziierender Verbindungen von der Konzentration ist zur Bestimmung von deren Dissoziationsgrad¹ geeignet, vorausgesetzt, daß der Extinktionskoeffizient der Dissoziationsprodukte verschieden ist von dem des nicht dissoziierten Bestandteiles und daß der störende Einfluß anderer Effekte (Solvatation², Deformation³) genügend genau in Rechnung gesetzt werden kann. Den Annahmen der Theorie der verdünnten Lösungen gemäß, wird die letzterwähnte Voraussetzung bei genügend kleinen Konzentrationen dadurch erfüllt, daß die Solvatation konzentrationsunabhängig und unabhängig von den übrigen (genügend verdünnten) Bestandteilen wird und der Einfluß der Deformation verschwindet. Ist im besonderen die aufgelöste Substanz ein binärer Elektrolyt, so wird für den Fall praktisch vollkommener Dissoziation (etwa typische Salze) der Extinktionskoeffizient konstant sein, für den anderen Fall merklich teilweiser Dissoziation das verallgemeinerte Verdünnungsgesetz⁴ erfüllt sein,

¹ N. Bjerrum, Proc. 7, Internat. Congr. Applied Chemistry. Sect. X, London 1909, H. v. Halban und L. Ebert, Z. physikal. Chem. 112, 1924, S. 321, 359. In einer Nachschrift bei der zweiten Korrektur bemerken die Autoren, daß die endgültige Wahl der Dissoziationskonstante der Pikrinsäure in der wässrigen Lösung der weiteren, eingehenden theoretischen und experimentellen Durcharbeitung eines möglichst vielseitigen Materials vorbehalten bleiben müßte. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß der von ihnen verwendete Aktivitätskoeffizient durch die Formeln der Debye'schen Theorie nicht dargestellt werden kann, auch nicht bei Einführung von Ionenradienkorrekturen, wenigstens nicht mit einem einheitlichen Ionenradius, und daß sich die Verteilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln unter Annahme vollständiger Dissoziation durch die Debye'sche Theorie ohne weitere Verwendung von individuellen Konstanten befriedigend darstellen läßt. (Ph. Groß u. O. Halpern, Physikal. Ztschr. 25, 1924, S. 393.) Auch bei der Berechnung der Verteilungsversuche, deren nichtwässrige Phase Chloroform-Toluolgemische sind (W. Herz u. A. Kurzer, Z. Elektrochem. 16, 1910, S. 872), nach derselben Methode erhält man durchaus befriedigende Übereinstimmung. ² A. Hantzsch und H. Carlsson, Z. anorg. Chem. 156, 1926, S. 199. ³ K. Fajans, Z. Elektrochem. 34, 1928, S. 502, H. v. Halban, Z. Elektrochem. 34, 1928, S. 489. ⁴ Vgl. Ph. Groß und O. Halpern, l. c.; W. Nernst, Z. physikal. Chem. 135, 1928, S. 237.

$$\frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = k_c = \frac{k}{f^3}, \quad (1)$$

wobei c die Konzentration, αf den stöchiometrischen ⁵ Aktivitätskoeffizienten und α den wahren Dissoziationsgrad

$$\alpha = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0} \quad (2)$$

(ε = gemessener molarer Extinktionskoeffizient, ε_0 = molarer Extinktionskoeffizient der undissoziierten Verbindung, ε_1 = Summe der molaren Extinktionskoeffizienten der Ionen) bedeutet. Sind die Konstanten ε_0 und ε_1 bekannt, so kann man (1) zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten im besonderen zur Prüfung der Debye'schen ⁶ Elektrolytheorie heranziehen. Nach dieser Theorie ist der Aktivitätskoeffizient in sehr verdünnten Lösungen gegeben durch:

$$\ln f = - \frac{[\varepsilon]^2 z_i^2}{2 D k T} x, \quad x^2 = \frac{4 \pi [\varepsilon]^2}{D k T} \sum n_i z_i^2 \quad (3)$$

(D = Dielektrizitätskonstante, z_i = Ionenwertigkeit, n_i = Zahl der Ionen im cm^3 , die universellen Konstanten sind wie üblich bezeichnet). Die Gültigkeit dieser Formel für verdünnte wässrige Lösungen wurde experimentell bestätigt ⁷, der obere Gültigkeitsbereich theoretisch festgelegt ⁸.

Zur Bestimmung der Dissoziationskonstante von Pikrinsäure in verdünnten äthylalkoholischen Lösungen und ihres Aktivitätskoeffizienten haben wir die Extinktionskoeffizienten von äthylalkoholischen Lösungen von Lithiumpikrat und Lithiumpikrat bei Lithiumchloridzusatz und von Pikrinsäure allein und bei Zusatz von Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Natriumbromid (Salzsäure, Magnesiumchlorid) untersucht. Die Messungen wurden mit einem König-Martenschen Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von $436 m\mu$ ausgeführt.

Eine Quecksilberquarzlampe, deren Bild mittels einer Linse auf der Mattscheibe der Beleuchtungsvorrichtung entworfen wurde, diente als Lichtquelle. Es erwies sich als vorteilhaft, sowohl Objektiv- als auch Okularspalt möglichst eng zu halten. Die Messungen wurden bei Schichtdicken (d) von 1—250 mm vorgenommen. Wir überzeugten uns durch sorgfältiges Abmessen von der richtigen Länge der verwendeten Absorptionsröhren und Vollzylinder. Die Raumtemperatur wurde möglichst nahe 20° C gehalten ⁹. Der Extinktionskoeffizient wurde bei jeder untersuchten Konzentration drei- bis viermal gemessen. Zu jeder dieser Einzelunter-

⁵ N. G. Lewis und M. Randall, übersetzt und mit Zusätzen versehen von O. Redlich, Wien 1927, S. 280; J. N. Brönsted, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1920, S. 761.

⁶ P. Debye und E. Hückel, Physikal. Z. **24**, 1923, S. 185. ⁷ J. N. Brönsted und V. K. La Mer, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1924, S. 555. W. P. Baxter, Journ. Amer. Chem. Soc. **148**, 1926, S. 615. Theoretische Zusammenstellung: A. A. Noyes Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1924, S. 1080. Differenzen bei höherer verschiedener Wertigkeit: V. K. La Mer und C. F. Mason, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1929, S. 410.

⁸ H. A. Kramers, kgl. Akad. van wetensch. te Amsterdam, Proc. **30**, 1927, S. 145; R. H. Fowler, Trans. Faraday Soc. **23**, 1927, S. 443. ⁹ Alle Berechnungen, bei denen nicht ausdrücklich eine andere Temperatur angegeben ist, wurden bei 20° C durchgeführt.

suchungen wurden 24 Winkelablesungen vorgenommen. Die mit Lösung und Lösungsmittel gefüllten Röhren wurden je nach der vierten, zwölften, sechzehnten, zwanzigsten miteinander vertauscht, die mit Lösung gefüllte Röhre lag also am Schlusse der Beobachtungen auf derselben Seite wie zu Beginn. Aus dem Mittelwerte der Winkelablesungen einer Messung wurde der molare Extinktionskoeffizient

$$\varepsilon = \frac{1}{c d} \log \frac{\text{tg } \alpha_1}{\text{tg } \alpha_2}$$

berechnet, aus den verschiedenen Messungen gleicher Konzentration das Mittel genommen. Die größte Differenz zwischen dem Extinktionskoeffizienten, aus einer Messung berechnet, und dem Mittelwert betrug weniger als $\pm 2\%$, der mittlere Fehler des Mittels ist etwa $\pm 1\%$ ¹⁰.

Wir führen ein Beispiel einer Messung in extenso an:

Tabelle 1.

Pikrinsäure.

$c = 1.091 \cdot 10^{-5}$ Mol/l¹¹, Schichtdecke $d = 25$ cm, $\lambda = 436 \mu\mu$, $t = 20^\circ$ C, Winkelablesung φ und ψ .

φ_1	φ_2	φ_1'	φ_2'	ψ_1	ψ_2	ψ_1'	ψ_2'
76.0	122.5	256.0	302.6	21.4	177.9	201.7	357.4
76.1	121.9	255.4	302.6	22.1	177.2	201.7	357.4
75.3	123.1	255.8	303.0	21.7	177.8	201.4	357.0
Mittel 75.8,	122.5 ₀	255.7 ₃	302.7 ₃	21.7 ₃	177.6 ₃	201.6 ₀	357.2 ₇
$\overline{\varphi_1} - \overline{\varphi_2} + 180 = 133.3$		$\overline{\varphi_1'} - \overline{\varphi_2'} + 180 = 24.10$				$E_1 = 1.031$	
$\overline{\varphi_1'} - \overline{\varphi_2'} + 180 = 133.0$		$\overline{\varphi_1''} - \overline{\varphi_2''} + 180 = 24.33$				ebenso $E_2 = 1.068$	
$2\alpha_1 = 133.1_5$		$2\alpha_2 = 24.22$				$E_3 = 1.048$	
						$E = 1.049$	
						$\varepsilon = 3846$	

¹⁰ Eine photoelektrische Apparatur (H. v. Halban) stand uns leider nicht zur Verfügung, sie bietet neben dem Vorteil größerer Genauigkeit den wesentlich größeren Geschwindigkeit und Materialersparnis. Versuche zur Verwendung eines Zeißschen Stufenphotometers haben wir in Gang. Die volle Ausnützung der Genauigkeit der photoelektrischen Anordnung stellt in unserem Verdünnungsgebiet sehr hohe Anforderungen an die Reinheit der verwendeten Materialien, weil der Extinktionskoeffizient unter Umständen von geringen Verunreinigungen sehr stark abhängig ist. Bei der Besprechung der Reindarstellung der Pikrinsäure kommen wir darauf noch zurück. Es sei hier erwähnt, daß ein verhältnismäßig geringer Wassergehalt des Alkohols zu ganz anderen Dissoziationsgraden der Pikrinsäure führen kann, offenbar durch Verschiebung des Gleichgewichts unter Bildung von neuen OH⁻-Ionen (H. Goldschmidt, Z. physikal. Chem. 60, 1907, S. 723; K. Fajans und G. Joos, Ztschr. Physik 23, 1924, S. 1). So ist zum Beispiel der Extinktionskoeffizient einer Pikrinsäure von der Konzentration $c = 2.66 \cdot 10^{-4}$ in wasserfreiem Alkohol $\varepsilon = 2380$, in einer Lösung derselben Pikrinsäurekonzentration bei einer Wasserkonzentration von 0.44 Mol/Liter (0.8 % Wasser) $\varepsilon = 3700$, also um mehr als 50% höher. Wir hoffen, nach Vermehrung des diesbezüglichen Experimentalmaterials hierauf im Zusammenhang mit der erwähnten Gleichgewichtsverschiebung noch zurückzukommen. Um unsere Versuchsergebnisse vor derartigen systematischen Fehlern zu bewahren, haben wir nur den mit verschiedenen Ausgangsmaterialien (bzw. verschiedenen Reinigungs- und Trocknungsmethoden) erhaltenen und übereinstimmenden Ergebnissen Gewicht beigelegt. ¹¹ Der verwendete Alkohol hat eine Dichte $d_4^{15} = 0.7929$, die konzentrierteste Pikrinsäurelösung $c = 7.04 \cdot 10^{-3}$ eine Dichte $d_4^{15} = 0.7950$, eine konzentrierte Lithiumchloridlösung $c = 4.11 \cdot 10^{-3}$ eine Dichte

Der zu den Versuchen verwendete Alkohol wurde zunächst über Silberoxyd¹² von Aldehyd befreit und über gebranntem Kalk vorgetrocknet. Die Entfernung des verbleibenden Restes Wasser erfolgte entweder (nach einem Vorschlag von Herrn K. Schwarz¹³) durch Aluminiumäthylat (Kochen am Rückflußkühler), das vorher längere Zeit im Vakuum auf 100° erhitzt wurde, oder¹⁴ durch Anwendung von Aluminiumamalgam¹⁵ und darauffolgende Destillation über im Vakuum bei 100° getrocknete Sulfanilsäure. Der größte Teil des Alkohols ging im trockenen Stickstoffstrom konstant über ($K_{p_{780}} = 78.35 \pm 0.05^\circ \text{C}$). Die letzten Destillationen erfolgten in einer Schlißapparatur aus Jenaer Glas. Die Leitfähigkeit des Alkohols betrug $\kappa_{18} = 1.7 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\Omega}$. Pikrinsäure Kahlbaum z. A. und Merck p. a.

wurde mehrfach aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert. Die Extinktionskoeffizienten von daraus mit reiner Natronlauge in geringem Überschuß hergestellten Lösungen von Natriumpikrat wurden gemessen, sie waren voneinander und von dem Wert von Halban und Ebert verschieden (ϵ_v Halban und Ebert = 4154, ϵ Kahlbaumpräp. = 4530, ϵ Merckpräp. = 4350) und änderten sich auch durch erneute Umkristallisation aus Leitfähigkeitswasser nicht merklich. Wir haben deshalb aus Wasser umkristallisierte Merck'sche p. a. Pikrinsäure in Wasser aufgelöst, sie bei Siedehitze mit analysenreiner Kalilauge in Überschuß versetzt, das in der Kälte abgeschiedene Kaliumpikrat abfiltriert, dieses zweimal aus Wasser umkristallisiert, schließlich aus der heißen gesättigten Lösung mit Salzsäure die freie Säure gefällt und diese zweimal aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert. Die so gewonnene Pikrinsäure wurde im Vakuum über Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure getrocknet und aufbewahrt. Daraus hergestellte Lösungen von Natriumpikrat hatten innerhalb der Meßfehler denselben Extinktionskoeffizienten, den v. Halban und Ebert gefunden hatten, und denselben wie Natriumpikratlösungen, bereitet aus genau so gereinigter Pikrinsäure Kahlbaum z. A. Die Lösungen wurden durch direkte Einwaage oder durch Verdünnung solcher Lösungen hergestellt¹⁶. Lösungen, die durch Verdünnung derselben Urlösung entstanden sind, sind in den Tabellen durch gleiche römische Ziffern bezeichnet. Lithiumchlorid wurde durch wiederholte Fällung des reinsten Handelsproduktes mit gesättigter Ammoniumkarbonatlösung und Wiederauflösen in Salzsäure Merck p. a. gereinigt, im Salzsäurestrom bei Dunkelrotglut und schließlich im Vakuum über Kaliumhydroxyd getrocknet. Die Konzentration der neutral reagierenden absolut-alkoholischen Urlösung wurde gravimetrisch (Silberchlorid) bestimmt. Natriumchlorid de Haën z. A. „mit Garantieschein“ wurde nach dem Trocknen direkt eingewogen, Natriumbromid, reinstes Handelsprodukt, wurde zweimal umkristallisiert, bei 150° getrocknet und direkt eingewogen. Alkoholische Lösungen von Lithiumpikrat wurden folgendermaßen hergestellt: Absolut-alkoholische, etwa einmolare, auf die früher beschriebene Weise hergestellte Lithiumchloridlösungen wurden mit

$d_4^{15} = 0.7940$. Zur Umrechnung der Konzentrationen, die stets in Mol pro Liter angegeben sind, kann man innerhalb der Versuchsfehler mit der Dichte des reinen Lösungsmittels bei den betreffenden Temperaturen rechnen. ¹² F. L. Dunlap, Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1906, S. 395. ¹³ F. Henle, Ber. D. ch. Ges. 53, 1920, S. 719. ¹⁴ Die nach beiden Verfahren getrockneten Alkohole konnten in gleicher Weise verwendet werden. ¹⁵ Pozzi Escot, Chem. Centr. 1909, I, S. 1929; P. Walden, Z. physikal. Chem. 114, 19, S. 280. ¹⁶ Die Lösungen wurden in doppelt verschlossenen Kolben aus gut ausgedämpftem Jenaer Glas aufgehoben, da es sich gezeigt hatte, daß ihr Extinktionskoeffizient sich beim Aufbewahren in anderen Gefäßen rasch ändert.

überschüssigem, trockenem Silberchlorid geschüttelt und vom restlichen Silberoxyd und gebildeten Silberchlorid abfiltriert. Die entstandene Lösung von Lithiumhydroxyd ergab mit Silbernitrat keine Chlorreaktion; ihre Konzentration wurde azidimetrisch bestimmt und die Lösung mit einer gegebenen Menge Pikrinsäure fast neutralisiert. Die Konzentration des bei der Neutralisation gebildeten Wassers war in der konzentriertesten der verwendeten Lösungen kleiner als $1.6 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter.

Das Ergebnis der Messungen an Lithumpikrat ist in Tabelle 2 wiedergegeben:

Tabelle 2.

Extinktionskoeffizient von Lithumpikrat in Äthylalkohol, 20°C , $\lambda = 436 \text{ m}\mu$, c = Konzentration in Mol/l, Nr. = Nummer der Einwaage, ε = Extinktionskoeffizient.

c	Nr.	ε
$1.543 \cdot 10^{-3}$	IV	4063
$8.592 \cdot 10^{-4}$	III	4013
$2.558 \cdot 10^{-4}$	III	4071
$1.280 \cdot 10^{-4}$	III	4048
$1.171 \cdot 10^{-4}$	II	4047
$1.022 \cdot 10^{-4}$	III	4084
$2.052 \cdot 10^{-5}$	III	4032
$2.046 \cdot 10^{-5}$	III	4022
		<u>4047 + 9</u>

Der Extinktionskoeffizient ist über den ganzen untersuchten Konzentrationsbereich konstant (Fig. 1), woraus wir schließen, daß die Dissoziation bis zu Konzentrationen von etwa $1.5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter praktisch vollständig ist und daß Deformationswirkungen bei diesen Konzentrationen nicht auftreten. Um den letzterwähnten Einfluß weiter zu verfolgen, haben wir einige Extinktionsmessungen von Lithumpikrat bei Zusatz von Lithiumchlorid vorgenommen, aus denen sich ergab, daß er erst bei Konzentrationen von etwa $1 \cdot 10^{-2}$ Mol Lithiumchlorid/Liter merklich wird,

Z. B. $c_{\text{LiCl}} = 3 \cdot 10^{-3}$	$\varepsilon = 405_0$
$c_{\text{LiCl}} = 1.3 \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon = 416_0$
$c_{\text{LiCl}} = 2.6 \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon = 427_0$

und zwar steigt der Extinktionskoeffizient mit der Konzentration des Zusatzsalzes. Hantzsch und Carlsson haben einige Messungen bei höheren Konzentrationen in dem kleineren Konzentrationsbereich von $c = 1 \cdot 10^{-2}$ bis $c = 1 \cdot 10^{-3}$ an „Reinecke-Salzen“ vorgenommen. Innerhalb dieses Konzentrationsbereiches fanden sie den Extinktionskoeffizienten an den kristallwasserhaltigen Salzen konstant, doch traten bei der Verwendung kristallwasserfreier Salze bei Konzentrationen von $c = 1 \cdot 10^{-2}$ geringe Verschiedenheiten des molaren Extinktionskoeffizienten bei wechselndem Kation auf. Wir glauben

nicht, daß diese Änderungen durch Solvatation, eher daß sie durch Deformation zu erklären sind; da wir so hohe Konzentrationen nicht in den Bereich unserer Betrachtungen ziehen, ist dies aber für das Folgende gleichgültig. Wir identifizieren den Mittelwert des bei kleinen Konzentrationen gefundenen Extinktionskoeffizienten von Lithiumpikrat mit dem Extinktionskoeffizienten des Pikrations.

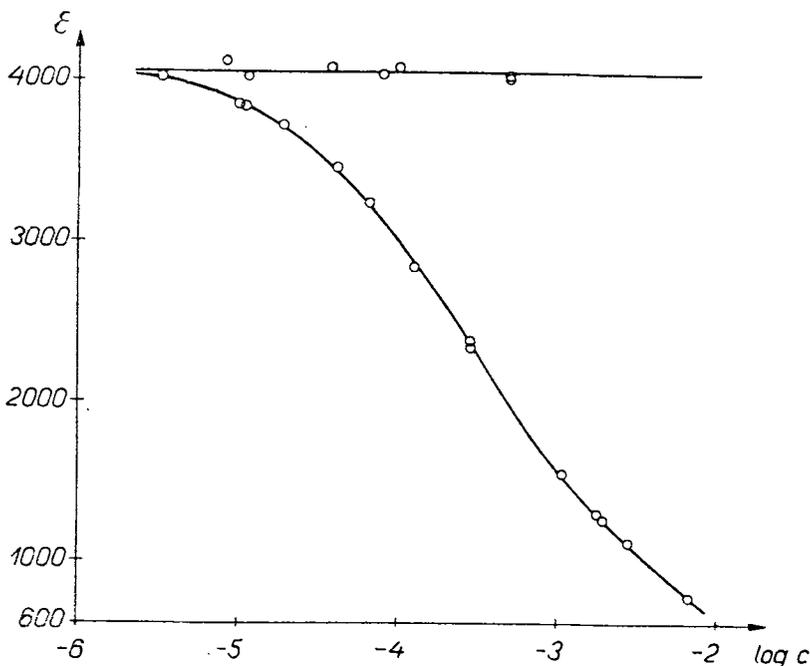


Fig. 1.

Extinktionskoeffizient von Lithiumpikrat (Punkte der oberen Horizontalen) und von Pikrinsäure (Kurve) in Äthylalkohol, $t = 20^{\circ} \text{C}$, $\lambda = 436 \text{ m}\mu$.

Die Extinktionskoeffizienten von äthylalkoholischen Lösungen von Pikrinsäure sind in der vierten Spalte der Tabelle 3 angegeben und in Fig. 1 gegen den Logarithmus der Konzentration aufgetragen. Aus der graphischen Darstellung ist ersichtlich, daß sich sämtliche Meßpunkte einer Kurve, welche den bei teilweiser Dissoziation eines binären Elektrolyten charakteristischen Verlauf zeigt, einfügen lassen. In der zweiten Spalte der Tabelle ist die Nummer ¹⁷ der Einwaage angeführt.

¹⁷ In der Regel wurde zu neuer Einwaage auch neu gereinigter Alkohol verwendet. Die Pikrinsäurepräparate waren teilweise verschiedener Herkunft und unabhängig von einander gereinigt. Man sieht, daß sich alle Punkte dem gemeinsamen Kurvenzug gleichmäßig anpassen.

Unter Z steht in der dritten Spalte die Zahl der Messungen bei jeder Konzentration.

Tabelle 3.

Extinktionskoeffizient von Pikrinsäure in Äthylalkohol 20° C $\lambda = 436 \text{ m}\mu$.

c	Nr.	Z	ϵ	α	$4 + \log K_c$	$10 \sqrt[4]{\mu}$	$4 + \log K$
$7 \cdot 041 \cdot 10^{-3}$	VIII	4	779	$0 \cdot 192_3$	0.510	368	(0.229)
$2 \cdot 857 \cdot 10^{-3}$	VIII	3	1118	$0 \cdot 276_1$	0.478	280	0.264
$2 \cdot 021 \cdot 10^{-3}$	X	5	1252	$0 \cdot 309_3$	0.448	250	0.257
$1 \cdot 795 \cdot 10^{-3}$	V	4	1305	$0 \cdot 322_4$	0.440	241	0.257
$1 \cdot 087 \cdot 10^{-3}$	IV	3	1550	$0 \cdot 383_1$	0.412	204	0.256
$4 \cdot 872 \cdot 10^{-4}$	V	3	199 ₉	$0 \cdot 493_9$	0.370	155	0.253
$2 \cdot 876 \cdot 10^{-4}$	XI	4	234 ₁	$0 \cdot 578_3$	0.358	130	0.260
$2 \cdot 863 \cdot 10^{-4}$	V	4	237 ₃	$0 \cdot 586_3$	0.377	130	0.278
$1 \cdot 280 \cdot 10^{-4}$	III	3	284 ₈	0.703	0.329	94.7	0.257
$6 \cdot 631 \cdot 10^{-5}$	II	3	324 ₁	0.801	0.330	72.8	0.274
$4 \cdot 080 \cdot 10^{-5}$	III	3	346 ₈	0.857	0.320	59.0	0.275
$1 \cdot 873 \cdot 10^{-5}$	II	3	372 ₀	0.919	0.292	41.4	0.260
$1 \cdot 091 \cdot 10^{-5}$	IV	3	384 ₅	0.950	0.295	32.2	0.271
$1 \cdot 022 \cdot 10^{-5}$	III	3	385 ₄	0.952	0.288	31.1	0.265
$3 \cdot 310 \cdot 10^{-6}$	II	4	401 ₃				

Mittelwert: $\overline{0.2636} \pm 0.0024$

$$K = 1.835 \pm 0.010 \cdot 10^{-4}$$

α = Dissoziationsgrad, K_c = klassisch berechnete, K = thermodynamische Dissoziationskonstante, c = Konzentration (Mol/l).

Der Dissoziationsgrad kann aus den molaren Extinktionskoeffizienten nur bei Kenntnis des Extinktionskoeffizienten ϵ_0 der undissoziierten Säure (bzw. einer mit der Pseudosäure im Gleichgewicht stehenden echten Säure¹⁸) und ϵ_1 des Pikrations, den wir gleich dem von Lithiumpikrat setzen, berechnet werden. Zur Bestimmung von ϵ_0 können im Prinzip Extinktionsmessungen bei hohem Überschuß an einer starken Säure, beispielsweise Salzsäure, dienen. Wir haben derartige Messungen durchgeführt, sind hiebei aber auf unerwartete, die einwandfreie Verwertung beeinträchtigende Schwierigkeiten, auf welche wir später noch ausführlich zurückkommen werden, gestoßen und haben deshalb, zunächst probeweise und in Analogie zu dem von v. Halban und Ebert für wässrige Lösung begründeten Ansatz, den Extinktionskoeffizienten der undissoziierten Säure gleich Null gesetzt. Die unter dieser Annahme berechneten Dissoziationsgrade sind in der 5. Spalte der Tabelle 3 angegeben. Aus den so gefundenen Dissoziationsgraden wurde die klassische Gleichgewichtskonstante K_c berechnet (6. Spalte der Tabelle 3) und deren Logarithmus gegen die Quadratwurzel aus der halben Ionenkonzentration, die

¹⁸ A. Hantsch, Z. Elektrochem. 29, 1923, S. 221, 30, 1924, S. 194, 31, 1925, S. 167, 455; dagegen H. v. Halban, Z. Elektrochem. 29, 1923, S. 434, 30, 1924, S. 601, 31, 1925, S. 454.

für einwertige Elektrolyte mit der Ionenstärke¹⁹ $\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ (c_i = Ionenkonzentration = $2\alpha c$) übereinstimmt (Fig. 2, Kreise) aufgetragen.

Die Punkte passen sich bis zu einer Ionenstärke von etwa $= 1 \cdot 10^{-3}$ sehr gut einer Geraden an, die sich darstellen läßt durch

$$4 + \log K_c = 0.263_6 + 7.62 \sqrt{\mu}$$

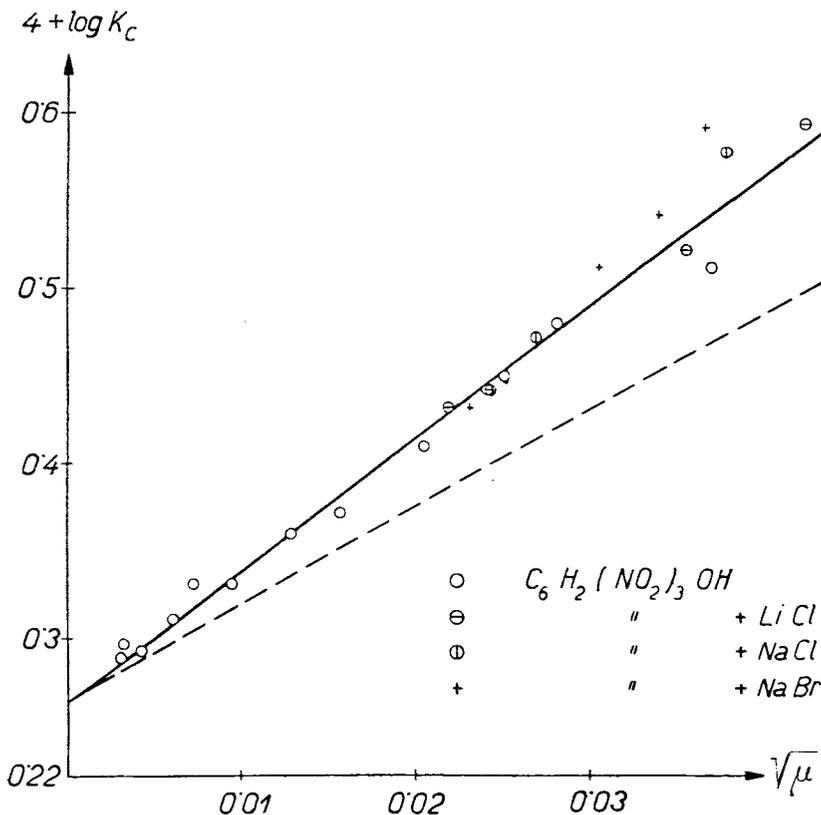


Fig. 2.

Klassische Gleichgewichtskonstante von Pikrinsäure in äthylalkoholischer Lösung als Funktion der Quadratwurzel der Ionenstärke.

Die in der letzten Spalte der Tabelle 3 angegebenen Werte des Logarithmus der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante sind nach dieser Gleichung berechnet. Die lineare Ab-

¹⁹ N. G. Lewis und M. Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1921, S. 1112, Thermodynamik (Deutsche Ausgabe), S. 322.

hängigkeit von der Wurzel aus der Ionenstärke steht in Übereinstimmung mit der Debye'schen Theorie.

Die Messungen, die bei Zusatz der Salze Lithiumchlorid (\ominus in der Fig. 2), Natriumchlorid (\odot) und Natriumbromid ($+$) durchgeführt wurden, sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4.

Extinktionskoeffizient von Pikrinsäure bei Zusatz von Salzen. c = Konzentration der Pikrinsäure, c_s = Konzentration der zugesetzten Salze.

$10^4 c$	Nr.	$10^4 c_s$	ε	α	$4 + \log K_c$	$10^2 \int_{\mu}^{-}$	$\log K$
Lithiumchlorid							
2·337	VIII	3·27	259 ₈	0·642	0·430	2·18	0·263
2·930	VIII	4·10	246 ₆	0·608	0·441	2·43	0·257
2·914	VIII	10·19	259 ₆	0·640	0·521	3·47	0·256
2·323	VIII	16·78	285 ₄	0·705	0·593	4·29	0·266
1·453	VIII	41·11	338 ₄	0·835	0·793	6·51	
Natriumchlorid							
2·331	VIII	5·64	266 ₄	0·658	0·471	2·68	0·267
2·344	VIII	12·44	282 ₄	0·698	0·577	3·75	
Natriumbromid							
2·331	VIII ₁	3·78	259 ₈	0·642	0·429	2·30	0·253
2·645	XIII ₃	7·44	263 ₈	0·652	0·510	3·03	0·279
2·855	VIII ₁	9·30	263 ₈	0·652	0·542	3·39	
3·178	XIII ₂	11·14	264 ₆	0·652	0·590	3·63 ₅	
2·855	VIII ₁	14·88	286 ₄	0·707	0·687	4·11	

In der dritten Spalte sind die Konzentrationen der zugesetzten Salze c_s (verschiedene Einwaagen durch Indizes der römischen Ziffern der 2. Spalte bezeichnet) angegeben. Die wie früher berechneten Konstanten K stimmen untereinander und mit der aus den Messungen ohne Zusatzsalz berechneten bei Ionenstärken bis $\mu = 1 \cdot 10^{-3}$ überein, bei höheren Konzentrationen treten individuelle Abweichungen auf. Man wird vielleicht eher geneigt sein, auf individuelle bei höheren Konzentrationen auftretende Unterschiede in den Aktivitätskoeffizienten (Ionenradiusglieder) als auf spezifische Ionenwirkungen auf die Extinktion des Pikrations zu schließen, doch ist dieser Schluß ohne Verallgemeinerung nur bei Lithiumchlorid, dessen Einfluß auf die Extinktion von Lithiumpikrat wir früher besprochen haben, zulässig, bei dem allerdings auch erst bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen ($c_s = 0\cdot004$) größere Differenzen zwischen dem berechneten Wert von K und dessen Mittelwert auftreten. Einige Messungen an Magnesiumchlorid (in die Figur nicht aufgenommen) zeigen, daß bei einer Ionenstärke von $\mu = 3 \cdot 10^{-4}$

Übereinstimmung besteht, daß die Differenzen mit steigender Konzentration aber recht bald sehr groß werden²⁰.

Außer bei den eben behandelten Zusätzen haben wir noch einige Messungen bei Zusatz von Salzsäure durchgeführt, deren Ergebnis im Auszug ist:

c	c_{HCl}	ε	$\alpha_{\text{gef.}}$	$\alpha_{\text{ber.}}$	$\sqrt{\mu}$
$7 \cdot 05 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 00 \cdot 10^{-3}$	736	0.182	0.238	$3 \cdot 19 \cdot 10^{-2}$
$2 \cdot 87_5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 50 \cdot 10^{-3}$	623	0.154	0.168	$4 \cdot 41 \cdot 10^{-2}$
$2 \cdot 40 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 27 \cdot 10^{-1}$	55	0.014	0.015 ²¹	

Die Übereinstimmung ist schlechter als bei den übrigen Zusätzen bei derselben Ionenstärke. Wir haben zunächst vermutet, daß diese Unstimmigkeit durch eine Verunreinigung des Chlorwasserstoffs, der aus analysenreiner Salz- und Schwefelsäure hergestellt war, zurückzuführen ist, erhielten aber auch bei Darstellung des Chlorwasserstoffs aus Natriumchlorid z. A. und Schwefelsäure z. A. dasselbe Resultat. Deshalb haben wir schließlich eine alkoholische Lösung von Chlorwasserstoff verwendet, die wir herstellten, indem wir Chlorwasserstoff in einer Schliffapparatur aus Jenaer Glas aus Natriumchlorid z. A. und Schwefelsäure z. A. entwickelten, in einer Mischung von fester Kohlensäure und Azeton vorkühlten, durch Kühlung mit flüssiger Luft zur Kristallisation brachten und bei -70°C in den Alkohol verdampften. Das Ergebnis der Extinktionsmessungen blieb das gleiche. (Wir haben keine zeitliche Änderung der Extinktion gemerkt, wenn wir die Lösungen wie immer in gedämpften Gefäßen aus Jenaer Glas aufbewahrten.) Zur weiteren Klarstellung wurden die zu den Messungen verwendeten salzsauren Pikrinsäurelösungen mit wässriger Natronlauge in geringem Überschuß neutralisiert und hiebei eine Änderung des molaren Extinktionskoeffizienten ε gefunden, die auf eine chemische Veränderung schließen läßt. Wir geben die Extinktionskoeffizienten der neutralisierten, wässrigen Lösungen, die 8% Alkohol enthielten, an:

c	c_{HCl}	ε	$\varepsilon_{\text{v. Halban u. Ebert}}$
$5 \cdot 76 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 3 \cdot 10^{-5}$	480 ₀	4154
$2 \cdot 81 \cdot 10^{-4}$	0	418 ₀	

²⁰ Dieses Ergebnis soll nochmals überprüft werden; bei der Bestimmung der Löslichkeitsbeeinflussung von Salzen in Methylalkohol fand J. W. Williams (Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 1929, S. 1112) bei zweiwertigen (2:1) Salzen schon bei den kleinsten untersuchten Konzentrationen sehr große Differenzen zwischen der gefundenen und der theoretischen Beeinflussung, während der Effekt durch 1:1wertige Salze im allgemeinen mit der Debyeschen Theorie übereinstimmte. Bei verschiedenen höherwertigen Salzen zeigen sich in wässriger Lösung ähnliche Diskrepanzen (V. K. La Mer und C. F. Mason, l. c., V. K. La Mer und R. Graham Cook, Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 1929, S. 2622, und V. K. La Mer und F. H. Goldmann ebenda 51, 1929, S. 2632), die wohl auf Vernachlässigung höherer Glieder in der grundlegenden Differentialgleichung der Debyeschen Theorie zurückzuführen sind. (Gronwall, La Mer und Sandved, Physikal. Ztschr. 29, 1928, S. 358.) ²¹ Für den Aktivitätskoeffizienten haben wir einen Mittelwert des bei der angegebenen Salzsäurekonzentration gültigen Aktivitätskoeffizienten von Salzsäure in Äthylalkohol eingesetzt. $\gamma = 0.31$.

(Beim Zufügen von Natriumchlorid in der entsprechenden Konzentration zu der salzsäurefreien Pikrinsäurelösung trat keine die Fehlergrenze übersteigende Änderung der Extinktion ein.) Man könnte aus der Messung bei der höchsten Salzsäurekonzentration $c_{\text{HCl}} = 1 \cdot 2 \cdot 10^{-1}$ mit Sicherheit schließen, daß die der Berechnung von $\alpha = \frac{\epsilon}{\epsilon_1}$ zugrunde liegende Annahme über die Farbe der undissoziierten Säure (Pseudosäure) innerhalb der Versuchsfehler richtig ist. Wegen der auftretenden Störungen ist die Richtigkeit dieser Annahme nicht völlig sichergestellt, doch recht wahrscheinlich.

Aus der Gleichung für die Abhängigkeit der klassischen Dissoziationskonstante von der Ionenstärke ergibt sich für den Aktivitätskoeffizienten einwertiger Ionen in äthylalkoholischen Lösungen $\log f = -3,8, \sqrt{\mu}$, während nach der Debye'schen Elektrolyttheorie²² $\log f = -2,8 \sqrt{\mu}$ zu erwarten wäre. Man könnte versucht sein, diese Diskrepanz durch doch merkliche Extinktion der undissoziierten Säure zu erklären, doch würde durch eine entsprechende Annahme die allgemeine Übereinstimmung nur verschlechtert werden. Nimmt man an, daß der Extinktionskoeffizient der undissoziierten Säure etwa 2% von dem des Ions beträgt (bzw. ein entsprechendes Gleichgewicht zwischen der ungefärbten Pseudosäure und einer echten gefärbten Säure), so wird die Neigung der Geraden $\log K_c$ gegen $\sqrt{\mu}$ für die Versuche ohne Salzzusatz der Theorie gemäß, obwohl auch diese Punkte dann stärker als ohne diese Zusatzannahme (Abb. 2) streuen würden. Die Versuche mit Salzzusatz würden aber bei allen Konzentrationen ganz herausfallen; zu deren Erklärung müßte man individuelle Unterschiede schon bei kleinsten Konzentrationen annehmen (was an sich zumindest in so hohem Ausmaße der Debye'schen Theorie in ihrer ursprünglichen Form²³ nicht entspräche), wodurch der Vorzug, die Grenzgerade mit der richtigen Neigung erreicht zu haben, illusorisch würde, da dann auch für die Ionen der Pikrinsäure derartige individuelle Unterschiede nicht auszuschließen wären. Wir wollen in diesem Zusammenhang darauf hinweisen, daß der Aktivitätskoeffizient von Salzsäure in Äthylalkohol nach Messungen von elektromotrischen Kräften bei 25° C von I. W. Woolcock, H. Hartley²⁴, die bei höheren Konzentrationen mit denen von S. Danner²⁵ übereinstimmen, im Bereich von $c_{\text{HCl}} = 0 \cdot 0002$ bis $c_{\text{HCl}} = 0 \cdot 003$ sich darstellen läßt durch $\log f = -3 \cdot 4 \sqrt{\mu}$, also ebenfalls mit einem wesentlich höheren Proportionalitätsfaktor

²² Für die Dielektrizitätskonstante setzen wir hiebei $D_{200} = 25 \cdot 7$. Grimm und Patrick, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 1923, S. 2794, I. C. T. Bd. 6, S. 85. Der Wert der Neigung ist abhängig von der Wellenlänge, bei der die (makroskopische) Dielektrizitätskonstante bestimmt wird. ²³ Vgl. hiezu H. Müller, Physikal. Z. 29, 1927, S. 78. ²⁴ I. W. Woolcock, M. H. Hartley, Phil. Mag. (7) 5, 1923, S. 1132. ²⁵ S. Danner, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 1922, S. 2832. Aus den Messungen von H. S. Harned und M. H. Fleischer, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 1925, S. 32, würden sich noch stärkere Neigungen ergeben.

als dem theoretischen (2.79 für 25° C). Derartige Diskrepanzen scheinen überhaupt mit sinkender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels immer mehr aufzutreten, denn Ch. A. Kraus und R. P. Seward²⁶ haben bei Versuchen über Löslichkeitsbeeinflussung von 1:1wertigen Salzen in Isopropylalkohol (Dielektrizitätskonstante = 20), $c = 0.4$ bis $3 \cdot 10^{-3}$, das Wurzelgesetz annähernd erfüllt, die Neigung aber etwa 11 gegen den theoretischen Wert von 3.95 gefunden. Die Bestimmungen aus Siedepunktserhöhungen²⁷ bzw. Gefrierpunktserniedrigungen²⁸, die Übereinstimmung mit der Theorie ergaben, bilden in diesem Zusammenhang keinen Beweis für die Theorie, weil sie bei hohen Konzentrationen durch Einführung willkürlicher Konstanten der Theorie angepaßt wurden und bei den Messungen bei den kleinsten Konzentrationen die Versuchsfehler bestenfalls gleich groß mit den hier behandelten Differenzen sind. Es soll aber noch erwähnt werden, daß bei Leitfähigkeitsmessungen in Äthylalkohol an verschiedenen Salzen²⁹ bei sehr kleinen Konzentrationen das Quadratwurzelgesetz zwar erfüllt, die Neigung aber verschieden von der nach Debye-Hückel-Onsager³⁰ berechneten, u. zw. ebenfalls größer war.

Zusammenfassung.

Zur Bestimmung des Dissoziationsgrades und des Aktivitätskoeffizienten wurden Messungen des Extinktionskoeffizienten von sehr verdünnten äthylalkoholischen Lösungen von Lithiumpikrat allein und bei Zusatz von Lithiumchlorid und von Pikrinsäure allein und bei Zusatz von Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Natriumbromid und Salzsäure mit dem König-Martensschen Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von $\lambda = 436 m\mu$ durchgeführt. Der Extinktionskoeffizient von Lithiumpikrat ist bei Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $1.5 \cdot 10^{-3}$ konstant, woraus auf die praktisch vollkommene Dissoziation dieses typischen Salzes geschlossen wird. Bei höheren Ionenkonzentrationen steigt der Extinktionskoeffizient mit der Salzkonzentration. Der Extinktionskoeffizient von Pikrinsäure wird im Konzentrationsbereich von $3.3 \cdot 10^{-6}$ bis $7.0 \cdot 10^{-3}$ gemessen und nimmt mit steigender Konzentration der Säure ab. Unter der Annahme, daß die Extinktion der undissoziierten Säure Null ist (bzw. eine eventuell gefärbte echte Säure nur in verschwindender Konzentration auftritt), wird unter Verwendung des den Messungen an Lithiumpikrat entnommenen Extinktionskoeffizienten des Pikrations $\varepsilon = 4047$ der Dissoziationsgrad der Pikrinsäure berechnet. Die nach der klassischen

²⁶ Ch. A. Kraus und R. P. Seward, J. phys. Chem. 32, 1923, S. 1924.

²⁷ O. E. Frivold, Physikal. Z. 25, 1924, S. 465; A. L. Robinson, J. phys. Chem. 33, 1929, S. 1193. ²⁸ E. Schreiner und O. E. Frivold, Z. physikal. Chem. 124, 1926, S. 1. ²⁹ L. Thomas und E. Marum, Z. physikal. Chem. A 143, 1929, S. 191; siehe auch P. Walden und H. Gloy, Z. physikal. Chem. A 144, 1926, S. 395.

³⁰ L. Onsager, Physikal. Z. 27, 1926, S. 338; 28, 1927, S. 277.

Theorie der verdünnten Lösungen berechnete Gleichgewichtskonstante K_c ist bis zu Ionenstärken (μ) von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ von der Natur der zugesetzten einwertigen Salze unabhängig und eine einfache Funktion der Ionenstärke:

$$4 + \log K_c = 0 \cdot 263_8 + 7 \cdot 62 \sqrt{\mu}$$

Bei der Untersuchung der Extinktion von verdünnten Pikrinsäure-Salzsäuremischungen treten Störungen durch anderweitige (sekundäre) Effekte auf, durch die ein strenger Beweis der gemachten Annahme verhindert wird, doch bleibt dieselbe wahrscheinlich. Der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten einwertiger Ionen in äthylalkoholischer Lösung wird nach der oben angegebenen Abhängigkeit von K_c von $\sqrt{\mu}$ in Übereinstimmung mit der Debyeschen Theorie der Elektrolyte (bis zu Ionenstärken einwertiger Ionen von $1 \cdot 10^{-3}$) proportional der Wurzel aus der Ionenstärke gefunden, doch ergibt sich statt des theoretischen Proportionalitätsfaktors 2·8 der Faktor 3·8. Es wird darauf verwiesen, daß sich aus Messungen von elektromotorischen Kräften der Wert 3·4 ergibt. Aus den wenigen vorliegenden exakten Untersuchungen bei genügend kleiner Konzentration geht hervor, daß die Differenzen zwischen dem nach der Debyeschen Theorie berechneten und den gefundenen Proportionalitätsfaktoren mit sinkender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels größer werden. Ähnliches scheint für den Proportionalitätsfaktor im Leitfähigkeitskoeffizienten zu gelten.

Die Kosten dieser Arbeit wurden teilweise aus einem Stipendium, das die van-'t-Hoff-Stiftung dem einen von uns zur Untersuchung nichtwässriger Elektrolytlösungen gewährt hat, bestritten. Der genannten Institution sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.
