

Optische Bestimmung von Ionungleichgewichten in verdünnter äthylalkoholischer Lösung

Von

PHILIPP GROSS, AMALIA JAMOCK und FRANZ PATAT

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1933)

1. Im folgenden teilen wir das Ergebnis einiger Messungen über die Lichtabsorption von Pikrinsäure und Pikraten in äthylalkoholischer Lösung, die zur Ergänzung einer früheren Untersuchung¹ durchgeführt wurden, mit. Bei dieser hatte es sich gezeigt, daß ein geringer Wassergehalt des Alkohols große Änderungen in der Extinktion der Pikrinsäure hervorruft. Dieser Einfluß wurde nun quantitativ untersucht und die früheren Messungen nach einer Arbeitsmethodik wiederholt, die eine Gewähr dafür bietet, daß Fehler durch das Eindringen von Spuren von Wasser ausgeschlossen sind. Da früher nur die Extinktion von Lithiumpikrat als vollkommen dissoziiertem Bezugsselektrolyten gemessen wurde, war eine Ergänzung, die wir durch Untersuchung der Extinktion von Ammoniumpikrat und Tetramethylammoniumpikrat durchführten, wünschenswert. Die Wahl fiel auf diese beiden Salze, einerseits weil die Eigenschaften vierfach substituierter Alkylammoniumsalze als in vielen Lösungsmitteln lösliche, typische Elektrolyte häufig studiert wurden, andererseits weil die Löslichkeitsbeeinflussung starker Elektrolyte in äthylalkoholischer Lösung durch Ammonsalze vor einiger Zeit untersucht wurde². Da schließlich die Messungen von GROSS und GOLDSTERN nur bei *einer* Wellenlänge durchgeführt wurden, schien eine Ergänzung in einem weiter ausgedehnten Spektralgebiet angebracht, wozu Messungen im Gebiete von 220—460 $m\mu$ nach der photographischen Methode ausgeführt wurden, welche dementsprechend weniger genau als die mit dem KOENIG-MARTENSCHEN Spektrophotometer (bei 436 $m\mu$) durchgeführten sind.

¹ Ph. GROSS und A. GOLDSTERN, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 316, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 208.

² SEWARD und SCHUMB, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 1930, S. 3962.

2. Die einzelnen Untersuchungen mit dem KOENIG-MARTENSCHEN Spektrophotometer sind in genau derselben Weise wie früher durchgeführt worden. Die Meßanordnung war dieselbe; nur wurden die Rinnen, die zur Aufnahme der Absorptionsröhren dienen, durch Röhren ersetzt, um die Wasser von 20° C floß, das in einem Thermostaten auf diese Temperatur gebracht worden war.

Die photographischen Messungen wurden mit dem „Quarzspektrographen für Chemiker“ von Zeiß nach der Methode von SCHEIBE³ vorgenommen. Als Lichtquelle diente ein Wolframfunken. Die Spaltbreite betrug 0.03 mm, die Belichtungszeit 100 Sekunden, die meist verwendete Sektoröffnung 36°; nur bei der konzentrierteren der beiden Pikrinsäurelösungen mußten, um wegen des flachen Verlaufes der Absorptionskurve die Messungen zu häufen, auch Messungen mit einer Sektoröffnung von 72° und 90° gemacht werden. Zur Variation der Schichtdicke wurde ein Küvettensatz verwendet.

3. Die Verdünnungen erfolgten nach dem Volumen. Sämtliche Pipetten und Meßkolben waren sorgfältig geeicht worden. Das Auffüllen und Pipettieren geschah im Thermostaten bei 20° C. Die durch diese Operationen bedingten Konzentrationsfehler liegen in der Größenordnung von 0.05%. Sämtliche Konzentrationen sind in Mol/Liter angegeben. Für die Dichte der Lösungen im wasserfreien Alkohol darf man ohne wesentlichen Fehler mit der Dichte des reinen Alkohols rechnen. Bei der Umrechnung von Größen, die sich auf Lösungen, die Wasser enthalten, beziehen, wird man im allgemeinen mit der Dichte des reinen Alkohols rechnen dürfen.

4. Der Alkohol wurde im wesentlichen wie früher gereinigt und getrocknet. Um aber das Eindringen von Feuchtigkeit weitestgehend auszuschalten, wurden die einzelnen Operationen folgendermaßen durchgeführt:

Der vorgereinigte und vorgetrocknete Alkohol wurde 14—16 Stunden in elektrischen Ofen am Rückflußkühler mit Aluminiumamalgam gekocht und sodann unter ständigem Durchleiten von trockenem Stickstoff in einer Schlißapparatur, die nur aus Jenaer Glas bestand, in eine vorher mit Stickstoff gefüllte Schlißvorlage abdestilliert. Der so getrocknete Alkohol wurde nach dem Abbrechen der Destillation in dem Vorlagekolben sofort mit einem Schlißstopfen verschlossen und unter einem Stickstoffüberdruck von etwa 0.1 Atm. gesetzt. Er wurde sodann unter Stickstoffüberdruck in den inzwischen gereinigten, getrockneten und mit trockenem Stickstoff gefüllten Destillationskolben gehebert, in dem sich die notwendige Menge Sulfanilsäure befand, von wo er neuerlich in derselben Weise abdestilliert und unter Stickstoffüberdruck aufbewahrt wurde. Aus dem Vorlagekolben wurde er dann in die Meßkolben gehebert, in denen die Lösungen hergestellt wurden. Sämtliche Operationen, Überhebern, Abpipettieren usw., wurden in einem Gegenstrom von trockenem Stickstoff durchgeführt, und zwar so, daß über den Hals der Kolben ein weiteres Rohr mit einem seitlichen Ansatz geschoben wurde, durch das ein Strom getrockneten Stickstoffes geleitet wurde. Der Alkohol hatte eine Leitfähigkeit von 2.10^{-8} reziproken Ohm.

³ G. SCHEIBE, F. MAY und H. FISCHER, Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 1330.

Die Pikrinsäure wurde über das Kaliumpikrat gereinigt und bis zur Konstanz der Extinktion umkristallisiert, wobei sich zeigte, daß diese Operationen weniger oft wiederholt werden müssen, wenn man die rohe Pikrinsäure mehrfach mit 2 normaler Salzsäure schüttelt.

Zur Darstellung von Ammoniumpikrat wurde eine heiße, alkoholische, gesättigte Lösung von Pikrinsäure mit reinstem, konzentriertem Ammoniak von Kahlbaum überneutralisiert und das sich beim Erkalten abscheidende Ammoniumpikrat einige Male bis zur optischen Konstanz umkristallisiert.

Zur Darstellung von Tetramethylammoniumpikrat wurde reinstes Tetramethylammoniumjodid von Kahlbaum in heißer, möglichst konzentrierter wässriger Lösung mit einer heißen Lösung von Natriumpikrat in geringem Überschuß versetzt. Aus der Lösung schied sich beim Erkalten Tetramethylammoniumpikrat aus, das nach 5–6maligem Umkristallisieren den von v. HALBAN und EBERT⁴ an Natriumpikrat gefundenen Wert der Extinktion zeigte.

5. Die Extinktionskoeffizienten von Ammoniumpikrat und die von Tetramethylammoniumpikrat bei 436 $m\mu$ in absolutem Alkohol sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I.

Extinktionskoeffizient von Pikraten in absolutem Alkohol.

c = Konzentration in Mol/l, ϵ_0 = molarer Extinktionskoeffizient, $t = 20^\circ \text{C}$,
 Z = Zahl der Messungen bei jeder Konzentration.

Ammonpikrat			Tetramethylammonpikrat		
c	Z	ϵ_0	c	Z	ϵ_0
$6 \cdot 286 \cdot 10^{-4}$	3	4016	$2 \cdot 999 \cdot 10^{-3}$	3	4018
$6 \cdot 286 \cdot 10^{-5}$	3	4019	$2 \cdot 397 \cdot 10^{-4}$	3	4030
$2 \cdot 514 \cdot 10^{-6}$	3	4023	$2 \cdot 376 \cdot 10^{-5}$	4	4038
			$4 \cdot 792 \cdot 10^{-6}$	3	4018

Mittelwert: 4019 ± 3

Mittelwert: 4026 ± 8

Aus diesen Messungen ist ersichtlich, daß beide Salze im gesamten, mehr als drei Zehnerpotenzen umfassenden Konzentrationsbereich denselben konstanten molaren Extinktionskoeffizienten zeigen, woraus wir auf praktisch vollkommene Dissoziation dieser Salze schließen.

Die Messungen an Pikrinsäure in äthylalkoholischer Lösung sind in Tabelle II angegeben.

⁴ H. v. HALBAN und L. EBERT, Z. physikal. Chem. 112, 1924, S. 321, 359.

Tabelle II.

Messungen von Pikrinsäure in absolutem Äthylalkohol.

c = Konzentration in Mol/l, $t = 20^\circ \text{C}$, ε = molarer Extinktionskoeffizient, Z = Zahl der Messungen bei jeder Konzentration, α = wahrer Dissoziationsgrad, K_0 = thermodynamische, K_c = klassisch berechnete Dissoziationskonstante, μ = Ionenkonzentration, Nr. = Nummer der Einwaage.

c	Z	ε	α	$4 + \log K_c$	$10^4 \cdot \sqrt{\mu}$	$4 + \log K_0$	Nr.
$6 \cdot 189 \cdot 10^{-3}$	3	801 ₈	0.199 ₂	0.486	351	0.219	XIV
$4 \cdot 475 \cdot 10^{-3}$	4	934 ₀	0.232 ₀	0.496	322	0.249	III
$3 \cdot 308 \cdot 10^{-3}$	3	1024	0.254 ₃	0.458	290	0.236	IX
$2 \cdot 168 \cdot 10^{-3}$	3	1199	0.297 ₈	0.438	254	0.243	VIII
$1 \cdot 176 \cdot 10^{-3}$	2	1477	0.372 ₁	0.401	206	0.243	V
$1 \cdot 141 \cdot 10^{-3}$	3	1498	0.366 ₉	0.398	208	0.239	X
$1 \cdot 121 \cdot 10^{-3}$	3	1495	0.371 ₄	0.391	204	0.235	XI
$8 \cdot 870 \cdot 10^{-4}$	4	1628	0.404 ₄	0.387	189	0.242	VII
$4 \cdot 932 \cdot 10^{-4}$	3	1971	0.489	0.364	191	0.245	I
$4 \cdot 440 \cdot 10^{-4}$	3	2037	0.506	0.362	176	0.247	VII
$2 \cdot 592 \cdot 10^{-4}$	3	2358	0.585	0.332	123	0.238	XIII
$1 \cdot 389 \cdot 10^{-4}$	4	2765	0.686	0.320	99 ₀	0.245	VII
$1 \cdot 102 \cdot 10^{-4}$	3	2893	0.719	0.306	90 ₀	0.238	VII

Mittelwert: 0.240 ± 0.005

Aus den gemessenen Extinktionen wurde wie früher unter der Annahme, daß bei $436 \text{ m}\mu$ keine Absorption durch die undissoziierte Säure erfolgt, der Dissoziationsgrad und damit die scheinbare Dissoziationskonstante berechnet, deren Wert, der DEBYESCHEN Elektrolytheorie entsprechend, gegen die Quadratwurzel aus der Ionenkonzentration aufgetragen wurde. Die Messungen passen sich gut einer Geraden an, die gegeben ist durch

$$4 + \log K_c = 0.240 + 7.6_5 \sqrt{\alpha c}.$$

Die mit der Neigung 7.6_5 aus den einzelnen Messungen berechneten Werte von $\log K_0$ sind in der vorletzten Spalte der Tabelle II angegeben. Die aus der Neigung der Geraden berechneten Aktivitätskoeffizienten, auf die es in erster Linie ankam, stimmen praktisch vollkommen mit den Werten von GROSS und GOLDSTERN überein, weshalb wir von einer weiteren Diskussion absehen⁵;

⁵ Aus Versuchen über die Löslichkeitsbeeinflussung von KBrO_3 in absolutem Äthylalkohol, auf die wir demnächst ausführlich zurückkommen wollen, erhält man praktisch dieselben Aktivitätskoeffizienten; vgl. auch Gross, Z. Elektrochem. 36, 1930, S. 787.

auf die Differenz zwischen den beiden Werten von K_0 , kommen wir noch zurück.

6. Die Ergebnisse der Untersuchung nach der photographischen Methode an zwei Pikrinsäurelösungen ($c_1 = 2.464 \cdot 10^{-4}$ und $c_2 = 5.336 \cdot 10^{-4}$) und zwei Ammonpikratlösungen ($c'_1 = 1.495 \cdot 10^{-4}$ und $c'_2 = 2.516 \cdot 10^{-4}$) sind in Fig. 1 angegeben, als Abszisse sind

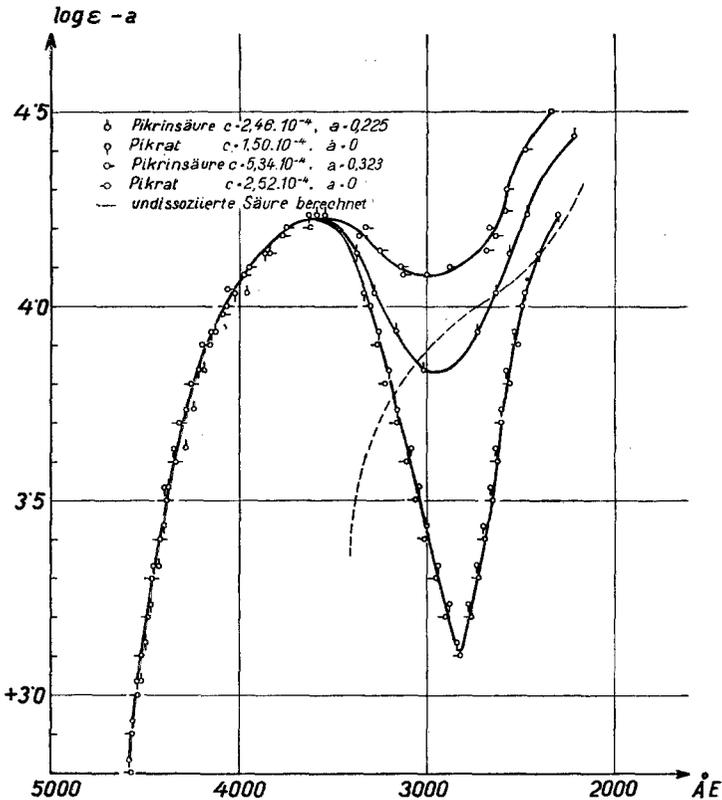


Fig. 1.

Molarer Extinktionskoeffizient ϵ von Ammonpikrat und Pikrinsäure in absolutem Äthylalkohol.

die Wellenlängen, als Ordinate die Logarithmen der molaren Extinktionskoeffizienten aufgetragen. Um die Kurven für die Pikrinsäure mit denen der Pikratlösungen zur teilweisen Deckung zu bringen, mußten sie parallel verschoben werden, und zwar um den Betrag $a_1 = -0.225$ für die Pikrinsäure $c_1 = 2.46 \cdot 10^{-4}$ und um den Betrag $a_2 = -0.323$ für die Pikrinsäure $c_2 = 5.34 \cdot 10^{-4}$. Diese Beträge stimmen mit den Logarithmen der Dissoziations-

grade ($\alpha_1 = 0.595$, $\alpha_2 = 0.475$) überein, die man aus den Messungen bei $436 m\mu$ errechnet, wenn man annimmt, daß die undissoziierte Säure in diesem Gebiet nicht absorbiert und die Salze praktisch vollkommen dissoziiert sind. Die hier dargelegte Übereinstimmung bestätigt die zugrunde gelegten Annahmen und zeigt, daß die undissoziierte Pikrinsäure vom Sichtbaren bis etwa $360 m\mu$ nicht absorbiert.

Da nach Untersuchungen von LEY und ARENDS⁶ die Extinktion des Ammoniumions in Wasser erst bei einer Wellenlänge von $200 m\mu$ beginnt und eine wesentliche Änderung in äthylalkoholischer Lösung nicht zu erwarten ist, stellt die an Ammoniumpikrat erhaltene Kurve die Absorptionskurve des Pikrations dar. Die Extinktionskurve für das Pikration in Alkohol zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die von Pikrat in Wasser⁷, insbesondere stimmen die ausgeprägten Maxima der wässerigen und äthylalkoholischen Lösung bei $360 m\mu$ miteinander überein, ebenso entsprechen die Minima bei $280 m\mu$ einander. Der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten beträgt an diesen Stellen in Alkohol 4.2 bzw. 3.1 und in Wasser 4.1 bzw. 3.5⁸.

Aus den Absorptionskurven für die Lösungen der Pikrinsäure in Alkohol läßt sich die Extinktion der undissoziierten Pikrinsäure berechnen. Die Berechnung wird bei den gewählten Konzentrationen besonders einfach, da die Konzentration der Pikrationen in den Ammonpikratlösungen $c'_1 = 1.49 \cdot 10^{-4}$ bzw. $c'_2 = 2.52 \cdot 10^{-4}$ mit den Pikrationenkonzentrationen in den Pikrinsäurelösungen $c_1 = 2.46 \cdot 10^{-4}$ bzw. $c_2 = 5.34 \cdot 10^{-4}$ innerhalb der Fehler der photographischen Methode übereinstimmen. Eine derartige Berechnung aus zwei photographisch ermittelten Extinktionskurven führt zu entsprechend wenig sicheren Werten. Hierauf führen wir es zurück, daß die beiden aus je einer Pikrat-

⁶ H. LEY und B. ARENDS, *Z. physikal. Chem.* 17, 1932, S. 177.

⁷ H. v. HALBAN und EISENBRAND, *Z. physikal. Chem.* 146, 1930, S. 294.

⁸ Hingegen ist der von v. HALBAN und EISENBRAND aus den Untersuchungen an verschiedenen Nitraten abgeleitete Satz, daß der Ersatz von Wasser durch Alkohol wie eine Erhöhung der Konzentration wirkt, in unserem Fall — soweit sich ein solcher Vergleich überhaupt durchführen läßt — nicht erfüllt, denn der Beginn der Absorption ist im Alkohol gegen kürzere Wellen verschoben, während der Zusatz von Kaliumchlorid zur wässerigen Pikratlösung den Beginn nach längeren Wellen zu verschieben scheint. Allerdings handelt es sich auch dort beim Zusatz von 2 normaler Kaliumchloridlösung nur um geringe Änderungen, die von dem eben erwähnten Satz offenbar nicht erfaßt werden.

und Pikrinsäurekurve erhaltenen Extinktionskurven nicht völlig miteinander übereinstimmen. Immerhin zeigen sie einen bei $340\text{ m}\mu$ beginnenden Steilanstieg, der dem in Schwefelsäure bei etwa $400\text{ m}\mu$ und in Hexan bei $360\text{ m}\mu$ beginnenden entspricht.

7. Mit dem Zusatz von Wasser zu sehr verdünnten alkoholischen Lösungen von Tetramethylammoniumpikrat steigt die Extinktion zunächst linear an, biegt dann ab und erreicht bei einer Konzentration von 0.8 Mol/Liter einen Grenzwert des Extinktionskoeffizienten, der dem des Pikrations in Wasser gleich ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle III angegeben. Da Dissoziationsänderungen nicht in Betracht kommen, so dürfte die Ursache hierfür in der Anhäufung von Wassermolekeln in der Nähe des Pikrations, bedingt durch elektrostatische ⁹ Kräfte, liegen.

Tabelle III.

Tetramethylammoniumpikrat in schwach wässrigen äthylalkoholischen Lösungen.

c = Konzentration von Tetramethylammoniumpikrat in Mol/l, n = Konzentration des Wasserzusatzes in Mol/l, $t = 20^\circ\text{C}$, ϵ'_0 = molarer Extinktionskoeffizient.

c	n	ϵ'_0
$5.951 \cdot 10^{-4}$	0.093 ₂	4046
$5.986 \cdot 10^{-4}$	0.188	4066
$5.988 \cdot 10^{-4}$	0.376	4121
$5.985 \cdot 10^{-4}$	0.469	4145
$2.132 \cdot 10^{-3}$	0.328	4100
$2.139 \cdot 10^{-3}$	0.706	4174
$1.125 \cdot 10^{-3}$	1.560	4157
$1.125 \cdot 10^{-3}$	3.147	4179
$1.983 \cdot 10^{-4}$	0.332	4102
$1.983 \cdot 10^{-4}$	1.108	4162

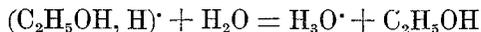
Viel größer ist der Einfluß, den geringe Wasserzusätze auf die Extinktion von Lösungen der Pikrinsäure ausüben. Wir haben es hier mit einer Änderung der Dissoziation der Pikrinsäure, bedingt durch das bekannte Gleichgewicht ¹⁰ zwischen solvatisierten H-Ionen und Hydroxoniumionen zu tun (Protonenverteilung zwischen Wasser und Alkohol ¹¹). Aus den Ergebnissen der Messun-

⁹ P. DEBYE, Z. physikal. Chem. 130, 1927, S. 56.

¹⁰ H. GOLDSCHMIDT, Z. physikal. Chem. 60, 1907, S. 728. K. FAJANS und G. JOOS, Z. physikal. Chem. 23, 1924, S. 1.

¹¹ J. N. BRÜNSTED, J. physic. Chem. 30, 1926, S. 777; Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 2049.

gen, die in Tabelle IV angegeben sind, wurde die Konstante des Gleichgewichtes:



berechnet¹², wobei angenommen wurde, daß der molare Extinktionskoeffizient des Pikrations gleich dem einer an Wasser gleich konzentrierten Lösung des Tetramethylammoniumpikrats ist.

Tabelle IV.

Extinktion von Pikrinsäure in schwach wässerigen äthylalkoholischen Lösungen.

c = Konzentration in Mol/l, n = Konzentration des Wasserzusatzes in Mol/l, ϵ'_0 = Extinktionskoeffizient von Tetramethylammoniumpikrat bei entsprechendem Wasserzusatz, ϵ' = molarer Extinktionskoeffizient der Pikrinsäure, $t = 20^\circ \text{C}$, α' = Dissoziationsgrad, K_n = scheinbare Dissoziationskonstante, r = Konstante des Gleichgewichtes $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{H})' + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}' + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

$c \cdot 10^{-4}$	$10 n$	ϵ'_0	ϵ'	α'	$4 + \log K_n$	r
11·13	0·553	4038	1976	0·489	0·718	0·0539
11·13	1·108	4054	2304	0·568	0·920	0·0517
11·21	1·514	4065	2431	0·598	0·999	0·0561
11·17	1·979	4070	2631	0·646	1·121	0·0517
11·13	2·215	4078	2706	0·664	1·163	0·0517
11·13	3·543	4108	3045	0·741	1·373	0·0482
11·13	4·426	4124	3125	0·758	1·421	0·0525
2·595	0·276	4033	2666	0·661	0·524	0·0507
2·592	0·553	4038	2839	0·703	0·635	0·0562
2·592	1·108	4054	3127	0·771	0·829	0·0538
2·592	2·215	4078	3429	0·841	1·061	0·0532
2·592	4·423	4124	3733	0·905	1·350	0·0493

Mittelwert: $0\cdot0524 \pm 0\cdot001$

Die Konzentration des Wassers wurde gleich der analytischen Konzentration gesetzt, was auf jeden Fall dann berechtigt ist, wenn die Pikrationenkonzentration, die ihrerseits größer ist als die Hydroxoniumionenkonzentration, klein ist gegen die analytische Konzentration des Wassers. Die Gleichgewichtskonstante des GOLDSCHMIDTSCHEN Gleichgewichtes ergibt sich dann zu:

$$r = \frac{n}{\frac{K_n}{K_c} - 1}$$

¹² Die obige, naheliegende Formulierung geht über das Ergebnis unserer Messungen insoweit hinaus, als wir auf Grund derselben keine Aussage über die Zahl der Alkoholmoleküle machen können, die sich mit dem Wasserstoffion verbinden.

wobei n die analytische Konzentration des Wassers, K_o die Dissoziationskonstante der Pikrinsäure in einer gleich ionalen¹³ absoluten äthylalkoholischen Lösung bedeutet und $K_n = \frac{\alpha'^2 c}{1 - \alpha}$; hierbei ist α' gleich dem Verhältnis der molaren Extinktion einer Pikrinsäurelösung und einer Pikratlösung gleicher Wasserkonzentration.

Die so berechneten Konstanten sind in der letzten Spalte der Tabelle IV angegeben. Die Übereinstimmung der Werte untereinander und mit dem aus der Differenz der Beweglichkeiten der beiden Ionen durch Leitfähigkeitsmessung erhaltenen Werte 0.06 ist befriedigend¹⁴.

Die Rechnung stützt sich auf die bei den Versuchen erfüllte Voraussetzung, daß die Pikrationenkonzentration klein ist gegen die Wasserkonzentration. Sie bleibt, unabhängig von dieser Annahme, richtig, wenn die Wasserstoffionenkonzentration klein gegen r ist, welche Bedingung dann, wenn die Pikrationenkonzentration klein gegen r ist, sicher erfüllt ist. Wir nehmen nun an, daß die Differenz zwischen dem hier und dem früher¹ gefundenen Wert der thermodynamischen Dissoziationskonstante durch einen geringen Wassergehalt des Alkohols bedingt war und berechnen den Wassergehalt. Man erhält so $n = 2.5 \cdot 10^{-3}$, das heißt einen Wassergehalt des damals verwendeten Alkohols von weniger als 0.1%. Es ist durchaus plausibel, daß eine derartig geringe Menge Wassers konstant in dem damals verwendeten Alkohol verblieb oder in ihn während der ständig gleichen Manipulationen eindrang.

Zusammenfassung.

1. Der Extinktionskoeffizient von Ammoniumpikrat und Tetramethylammoniumpikrat wird in absolut äthylalkoholischer Lösung im Gebiet von $c = 2.5 \cdot 10^{-6}$ bis $c = 2.9 \cdot 10^{-3}$ bei 436 $m\mu$ bestimmt und konstant gefunden, woraus auf vollständige Dissoziation geschlossen wurde.

2. Es werden Messungen des Extinktionskoeffizienten von Pikrinsäure in absolutem Alkohol bei 436 $m\mu$ beschrieben. Um Änderungen durch geringe Spuren von Wasser auszuschließen, wird eine zweckentsprechende Methodik angewendet. Die aus den

¹³ Die geringfügige Änderung der Dielektrizitätskonstante bleibt ohne merklichen Einfluß und wurde nicht berücksichtigt.

¹⁴ L. THOMAS und E. MARUM, Z. physikal. Chem. 143, 1929, S. 212.

Messungen berechneten Aktivitätskoeffizienten stimmen mit den früher nach derselben Methode gefundenen überein, während der Wert der thermodynamischen Dissoziationskonstante von dem früher gefundenen etwas abweicht. Die Abweichung wird auf einen Wassergehalt von weniger als 0.1%₀₀ im früher verwendeten Alkohol zurückgeführt.

3. Es werden die Absorptionsspektren für Pikrat-Ion und undissoziierte Pikrinsäure in Äthylalkohol im sichtbaren und ultravioletten Gebiet durch Messung der Extinktionen von Ammoniumpikrat und Pikrinsäure in diesem Wellenlängengebiet bestimmt. Die Ergebnisse stehen mit den sub 1 und 2 angegebenen in Übereinstimmung und bestätigen die Voraussetzungen.

4. Die Extinktionsänderung von Pikrinsäure und Pikrat in äthylalkoholischen Lösungen durch Wasserzusatz wird quantitativ verfolgt und die Konstante des Gleichgewichtes $(C_2H_5OH, H)^+ + H_2O = H_3O^+ + C_2H_5OH$ berechnet.

Herrn Professor Dr. WOLF JOHANNES MÜLLER, der uns die Verwendung seines Quarzspektrographen zu den vorliegenden Messungen in entgegenkommendster Weise gestattete, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Diese Untersuchung wurde durch Mittel aus dem VAN 'T HOFF-Fonds unterstützt, für welche bestens gedankt sei.