

Bemerkung zur zweiten Dissoziationskonstante des Wassers.

Von

L. Ebert, w. M. d. Österr. Akad. d. Wiss.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1949.)

Niels Bjerrum¹ hat als erster die Stärke der zweiten Dissoziationskonstante des Wassers zu $pK^{II} \sim 23,6$ abgeschätzt, gleichzeitig aber auch schon auf die Notwendigkeit eines — damals noch nicht möglichen — genaueren Vergleiches mit den pK -Werten von H_2S , H_2Se und H_2Te hingewiesen. pK^{II} von Wasser ist nicht nur theoretisch — unter anderem auch für die Berechnung des auf O^{2-} -Ionen bezogenen Normalpotentials des Sauerstoffs — von Interesse, sondern auch für die Diskussion von irreversiblen Elektrodenvorgängen bei der O_2 -Elektrolyse usw.

Die Revision der Bestimmung² von pK^{II} von H_2S gibt Anlaß zu einer erneuten Diskussion. Trägt man die besten bekannten Werte der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten³ der Chalkogenwasserstoffe,

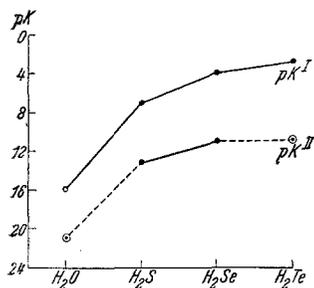


Abb. 1. Dissoziationszahlen der Chalkogenwasserstoffe.

ausgedrückt als $pK = -\log K$, graphisch auf (Abb. 1), so erkennt man einen gesetzmäßigen, zuerst raschen, dann langsamen Anstieg der Säure-

¹ Z. physik. Chem. 106, 230ff. (1923).

² Vgl. die vorhergehende Arbeit von N. Konopik und O. Leberl.

³ pK^I -Werte nach Gmelin (8. Aufl.), Syst.-Nr. 11, Tellur, S. 269 (Berlin 1940). — H. Hagiwara, Chem. Zbl. 1942 I, 1350. — H. Kubli, Helv. chim. Acta 29, 1962 (insbes. 1967ff.) (1946). — pK^{II} -Werte nach H. Hagiwara, l. c. und N. Konopik und O. Leberl, vorstehende Arbeit.

stärke der ersten Stufe mit wachsender Ordnungszahl — daher auch mit wachsendem Atomradius — des Chalkogens, sowie einen ähnlichen, wenn auch schwächeren Anstieg der zweiten Stufe von S zu Se. Ordnet man alle Werte in ein Differenzschema (pK -Werte fett, erste Differenzen normal, zweite Differenzen kursiv):

	pK^I	ΔpK	pK^{II}
H_2Te	2,6	(8,2)	(10,8)
ΔpK	1,3	$\leftarrow (I, I) \rightarrow$	(0,2)
H_2Se	3,9	7,1	11,0
ΔpK	3,2	$\leftarrow (I, I) \rightarrow$	2,1
H_2S	7,1	6,0	13,1
ΔpK	8,8	$\leftarrow (I, I) \rightarrow$	(7,7)
H_2O	15,9	(4,9)	(20,8)

so ergibt sich aus den empirischen Zahlen innerhalb des doppelt umrahmten Teiles eine einfache Beziehung: die *horizontale* Differenz von pK^I und pK^{II} des H_2Se beträgt 7,1, die analoge Differenz bei H_2S 6,0; sie ist also bei H_2Se um 1,1 größer. Dasselbe gilt aber auch für den Vergleich der *vertikalen* Differenz $\Delta pK=3,2$ der beiden K^I -Werte von H_2Se und H_2S gegenüber der Differenz $\Delta pK=2,1$ der beiden K^{II} -Werte. Macht man die naheliegende Annahme, daß die gleiche Differenzbeziehung auch für das Stoffpaar H_2S-H_2O gilt (rechter unterer Teil des Schemas!), so ergibt sich — entweder aus pK^I von H_2O oder aus pK^{II} von H_2S — als Wert für pK^{II} von Wasser die Zahl **20,8**. Diese Größe dürfte bis auf weiteres als angemessene Schätzung des wichtigen, aber experimentell noch unzugänglichen Wertes pK^{II} gelten können.

Die entsprechende Fortsetzung des Schemas rechts oben zum H_2Te wird sich mit bekannten Methoden experimentell prüfen lassen.

Die beiden extrapolierten Werte sind in Abb. 1 mit den experimentell bestimmten durch strichlierte Linien verbunden.