

## 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 Bjerrum<sup>1</sup> 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 Bestimmung<sup>2</sup> von  $pK^{II}$  von  $H_2S$  gibt Anlaß zu einer erneuten Diskussion. Trägt man die besten bekannten Werte der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten<sup>3</sup> der Chalkogenwasserstoffe,

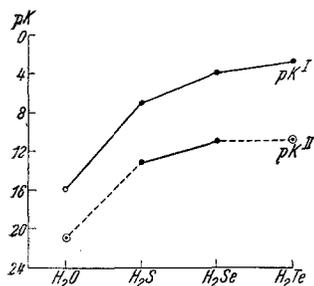


Abb. 1. Dissoziationszahlen der Chalkogenwasserstoffe.

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

<sup>1</sup> Z. physik. Chem. 106, 230ff. (1923).

<sup>2</sup> Vgl. die vorhergehende Arbeit von N. Konopik und O. Leberl.

<sup>3</sup>  $pK^I$ -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):

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

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.