

Die Säurestärke des Ammoniumions bei hohen Salzkonzentrationen.

Von
M. G. Fouad.

Aus dem Department of Chemical Technology, Alexandria University, Egypt.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. November 1954.)

Zwecks Auswertung kinetischer Messungen wurde die klassische Säurekonstante des Ammoniumions bzw. die klassische Basenkonstante des Ammoniaks bei 15° bis 35° C in Kaliumchlorid- und Natriumchloridlösungen im Molalitätsbereiche 0,2 bis 4 mit Hilfe von Potentialmessungen bestimmt.

Everett und Wynne-Jones¹ bestimmten die Wasserstoffionenkonzentration in Pufferlösungen von Ammoniak und Ammoniumchlorid bei Zusatz wechselnder Kaliumchloridmengen bis zu einem Gesamtsalzgehalt von 0,2 Mol pro Liter Lösung. Sie berechneten daraus die thermodynamische Säure-Dissoziationskonstante des Ammoniumions für wäßrige Lösungen von 10° zu 10° C zwischen 5° C bis 45° C. Durch Verknüpfung dieser Resultate mit den Werten für das Ionenprodukt des Wassers erhielten sie die Gleichgewichtskonstanten für die Ammoniakdissoziation bei den verschiedenen Temperaturen. Eine andere Bestimmung, die als zufriedenstellend bezeichnet werden kann, ist die von Owen². Um die Basenstärke des Ammoniaks zu bestimmen, verwendete er eine Wasserstoffelektrode und eine Silber-Silberjodidelektrode in Pufferlösungen von Ammoniak und Ammoniumjodid. Diese in einer Anmerkung zitierte Messung wird jedoch nur als orientierender Versuch für die Frage angesehen, ob die Silber-Silberjodidelektrode für die Bestimmung der Basenstärke verwendet werden kann.

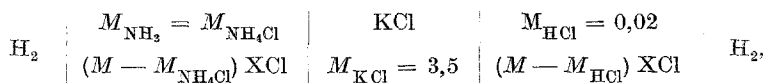
¹ D. H. Everett und W. F. K. Wynne-Jones, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **169**, 190 (1938).

² B. B. Owen, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2785 (1934).

In der vorliegenden Arbeit, die in erster Linie zum Zwecke kinetischer Berechnungen durchgeführt wurde, wurden die Messungen von *Everett* und *Wynne-Jones* in Kalium- bzw. Natriumchloridlösungen bis zur Gesamtsalzmolalität 4 ausgedehnt.

Versuchsdurchführung.

Die Meßmethode war im wesentlichen die gleiche, die *Everett* und *Wynne-Jones*¹ anwendeten. Die Spannung des galvanischen Elements:



wobei X Kalium oder Natrium ist, wurde mit Hilfe eines Cambridge-Potentiometers gemessen. In beiden Halbelementen ist die gesamte Salzmolalität die gleiche, nämlich M .

Die verwendeten galvanischen Elemente waren ähnlich denjenigen von *Unmack* und *Guggenheim*³, nur waren sie ganz aus Jenaer Glas mit austauschbaren Glasschliffen. Jedes Halbelement faßt ungefähr 20 ccm Lösung. Um den Wasserstoff mit dem Wasserdampf der Lösung zu sättigen, waren 2 Waschflaschen mit je 15 ccm der Lösung vor jedes Halbelement geschaltet. Die Wasserstoffelektroden waren platiniierte Platinelektroden nach *Popoff*, *Kunz* und *Snow*⁴. Sie wurden neuerlich platiniiert, sobald die Spannung um mehr als 0,05 Millivolt differierte. Der Wasserstoff der Gasflasche wurde durch aktives Kupfer bei 450° C von Sauerstoff befreit. Wegen der Symmetrie des galvanischen Elements war es nicht notwendig, die Meßresultate auf Atmosphärendruck zu reduzieren. Die Messungen wurden im Thermostaten bei 15,0° C, 25,0° C und 35,0° C vorgenommen.

Die Ammoniakpufferlösungen wurden in der Weise hergestellt, daß bestimmte Mengen carbonatfreier Kalilauge bekannten Titers zu den Ammoniumchloridlösungen zugefügt wurden und daß Alkalisalz bis zur erforderlichen Salzmolalität zugesetzt wurde. Die Säurelösung wurde aus der gleichen konstant siedenden Salzsäure hergestellt, die auch zur Titerstellung des Alkalihydroxyds diente. Reinstes Ammoniumchlorid wurde durch 2- bis 3stündiges Erwärmen auf 130° C getrocknet und im Vakuumexsikkator aufbewahrt. Alle Lösungen wurden mit Leitfähigkeitswasser (spez. Leitfähigkeit kleiner als 10^{-6}) hergestellt und sobald als möglich nach ihrer Herstellung verwendet. Der Gehalt der Lösungen wurde in Molen pro 1000 g Wasser (Molalität) ausgedrückt. Im Falle der gesamten Salzmolalität 4 wurde im Zwischengefaß 4 molale Kaliumchloridlösung verwendet.

Ergebnisse.

Die Resultate sind in der Tabelle 1 für Kaliumchlorid, in Tabelle 2 für Natriumchlorid zusammengestellt. Die ersten zwei Kolonnen enthalten die gesamte Salzmolalität M und die Molalität des Ammoniumchlorids. E ist die Spannung des galvanischen Elements in Volt bei der

³ *A. Unmack* und *E. A. Guggenheim*, Kgl. Danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. **10**, 8 (1930).

⁴ *Popoff*, *Kunz* und *Snow*, J. Physic. Chem. **32**, 1056 (1928).

Tabelle 1. Potentiale und Säureexponenten von NH_4^+ in KCl-Lösungen.

M	$M_{\text{NH}_4^+}$	E_{15}°	$-\log K_{15}^\circ$	E_{25}°	$-\log K_{25}^\circ$	E_{35}°	$-\log K_{35}^\circ$
4	0,04	0,4865	10,210	0,4839	9,884	0,4810	9,519
	0,03	0,4865	10,210	0,4836	9,878	0,4807	9,513
	0,02	0,4851	10,186	0,4825	9,849	0,4793	9,492
3	0,04	0,4760	10,031	0,4732	9,704	0,4702	9,344
	0,03	0,4759	10,029	0,4728	9,697	0,4700	9,342
	0,02	0,4760	10,031	0,4732	9,704	0,4702	9,344
2	0,04	0,4669	9,871	0,4642	9,553	0,4610	9,197
	0,03	0,4669	9,871	0,4640	9,549	0,4609	9,195
	0,02	0,4669	9,871	0,4638	9,546	0,4608	9,193
1	0,04	0,4573	9,703	0,4547	9,394	0,4513	9,037
	0,03	0,4573	9,703	0,4545	9,398	0,4514	9,039
	0,02	0,4573	9,703	0,4543	9,385	0,4513	9,037
0,5	0,04	0,4547	9,659	0,4516	9,339	0,4482	8,989
	0,03	0,4547	9,659	0,4515	9,337	0,4481	8,985
	0,02	0,4547	9,659	0,4514	9,336	0,4481	8,985
0,2	0,04	0,4514	9,601	0,4481	9,279	0,4449	8,934
	0,03	0,4515	9,604	0,4480	9,277	0,4450	8,935
	0,02	0,4515	9,604	0,4475	9,269	0,4449	8,934

Tabelle 2. Potentiale und Säureexponenten von NH_4^+ in NaCl-Lösungen.

M_{NaCl}	$M_{\text{NH}_4^+}$	E_{15}°	$-\log K_{15}^\circ$	E_{25}°	$-\log K_{25}^\circ$	E_{35}°	$-\log K_{35}^\circ$
4	0,04	0,4958	10,377	0,4931	10,040	0,4902	9,672
	0,03	0,4958	10,377	0,4930	10,038	0,4901	9,668
	0,02	0,4937	10,341	0,4909	10,006	0,4880	9,672
3	0,04	0,4856	10,197	0,4827	9,863	0,4798	9,499
	0,03	0,4856	10,197	0,4827	9,863	0,4797	9,497
	0,02	0,4855	10,195	0,4826	9,861	0,4797	9,497
2	0,04	0,4751	10,017	0,4723	9,697	0,4694	9,332
	0,03	0,4745	10,006	0,4716	9,678	0,4686	9,320
	0,02	0,4735	9,987	0,4706	9,659	0,4676	9,297
1	0,04	0,4663	9,855	0,4633	9,537	0,4605	9,190
	0,03	0,4661	9,859	0,4630	9,531	0,4602	9,184
	0,02	0,4655	9,848	0,4628	9,526	0,4596	9,172
0,5	0,04	0,4590	9,733	0,4563	9,420	0,4530	9,064
	0,03	0,4591	9,734	0,4560	9,413	0,4528	9,061
	0,02	0,4590	9,733	0,4563	9,420	0,4530	9,064
0,2	0,04	0,4559	9,679	0,4524	9,351	0,4491	9,001
	0,03	0,4558	9,678	0,4525	9,353	0,4490	8,999
	0,02	0,4550	9,663	0,4517	9,341	0,4483	8,989

gegebenen Temperatur. Der Logarithmus der klassischen Säure-Dissoziationskonstante des Ammoniumions wurde nach der Gleichung:

$$\log K_{\text{NH}_4^+} = -\frac{EF}{2,3RT} + \log M_{\text{HCl}} + \log \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_4^+}}$$

berechnet. Die Molalität der Salzsäure war bei allen Experimenten 0,02.

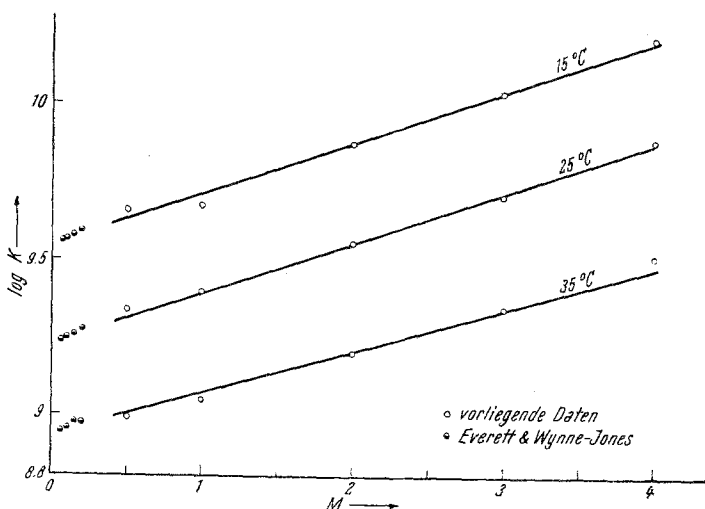


Abb. 1.

— $\log K_{\text{NH}_4^+}$ in KCl-Lösungen. Klassische Werte bei 15°, 25° und 35° C als Funktion der Gesamtsalzmolalität M.

Tabelle 3. Klassische Gleichgewichtskonstanten von NH_4^+ , H_2O und NH_3 in KCl-Lösungen.

Salzgesamtmolalität	0	0,2	0,5	1	2	3
— $\log K_{\text{NH}_4^+}$	9,529	9,603	9,659	9,703	9,871	10,030
15° — $\log K_{\text{H}_2\text{O}}$	14,346	14,106	14,077	14,122	14,251	14,587
— $\log K_{\text{NH}_3}$	4,817	4,503	4,418	4,419	4,380	4,557
— $\log K_{\text{NH}_4^+}$	9,215	9,275	9,337	9,392	9,549	9,701
25° — $\log K_{\text{H}_2\text{O}}$	13,997	13,756	13,725	13,768	13,892	14,019
— $\log K_{\text{NH}_3}$	4,782	4,481	4,388	4,376	4,343	4,318
— $\log K_{\text{NH}_4^+}$	8,923	8,934	8,986	9,037	9,195	9,343
35° — $\log K_{\text{H}_2\text{O}}$	13,680	13,436	13,403	13,443	13,561	13,682
— $\log K_{\text{NH}_3}$	4,757	4,502	4,417	4,406	4,366	4,339

In den Tabellen 3 und 4 wurden die vorliegenden Resultate für das Ammoniumion mit den Daten für das Ionenprodukt des Wassers von

Tabelle 4. Klassische Gleichgewichtskonstanten von NH_4^+ , H_2O , NH_3 in NaCl-Lösungen.

Salzgesamtmolalität	0	0,2	0,5	1	2	3
$-\log K_{\text{NH}_4^+}$	9,529	9,674	9,733	9,854	10,003	10,196
15° $-\log K_{\text{H}_2\text{O}}$	14,346	14,123	14,060	14,077	14,187	14,336
$-\log K_{\text{NH}_3}$	4,817	4,449	4,327	4,223	4,184	4,140
$-\log K_{\text{NH}_4^+}$	9,215	9,348	9,418	9,531	9,678	9,862
25° $-\log K_{\text{H}_2\text{O}}$	13,997	13,742	13,709	13,724	13,838	13,979
$-\log K_{\text{NH}_3}$	4,782	4,394	4,291	4,193	4,160	4,117
$-\log K_{\text{NH}_4^+}$	8,923	8,996	9,063	9,182	9,316	9,498
35° $-\log K_{\text{H}_2\text{O}}$	13,680	13,420	13,387	13,398	13,503	13,645
$-\log K_{\text{NH}_3}$	4,757	4,424	4,324	4,216	4,187	4,147

Harned und Mitarbeitern⁵ kombiniert und auf diese Weise die klassische Basenkonstanten des Ammoniaks bei höheren Salzmolalitäten erhalten. Die Abb. 1 zeigt den Auftrag unserer Werte von $\log K_{\text{NH}_4^+}$ gegen M für KCl bei 15, 25, 35° C, wobei auch die Daten von *Everett* und *Wynne-Jones* für Salzmolalitäten unter 0,2 aufgenommen sind. Unsere Werte für $\log K_{\text{NH}_4^+}$ schließen sich gut an diejenigen von *Everett* und *Wynne-Jones* an. Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß im Bereich oberhalb von etwa $M = 0,5$ der Logarithmus der klassischen Säurekonstante des Ammoniumions mit der gesamten Salzmolalität linear ansteigt. Das auffallendste Ergebnis der vorliegenden Arbeit sind die relativ großen Unterschiede in den Werten von E und dementsprechend von $\log K_{\text{NH}_4^+}$ für Kaliumchlorid- und Natriumchloridlösungen. Diese könnten darauf hindeuten, daß die Alkaliionen einen spezifischen Einfluß auf das Dissoziationsgleichgewicht des Ammoniumions haben. Eine Stütze für diese Vermutung kann in der Tatsache gesehen werden, daß Lithiumion mit Ammoniak reagiert⁶. Die Diskrepanz zwischen den Kaliumchlorid- und Natriumchloridwerten wird Gegenstand einer weiteren Untersuchung sein.

Der Verfasser drückt Herrn Prof. Dr. *Hermann Schmid* seinen aufrichtigen Dank für die Anregungen während dieser Arbeit und für die Durchsicht des Manuskriptes aus.

⁵ *H. S. Harned* und *W. J. Hamer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 2194 (1933). — *H. S. Harned* und *H. R. Copson*, *ibid.* **55**, 2206 (1933). — *H. S. Harned* und *G. E. Mannweiler*, *ibid.* **57**, 1873 (1935). — *H. S. Harned* und *J. G. Donelson*, *ibid.* **59**, 1280 (1937). — *H. S. Harned* und *C. G. Geary*, *ibid.* **59**, 2032 (1937).

⁶ *Gmelins* Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Nr. 20, S. 162. Berlin: Verlag Chemie. 1927. — *F. Ephraim*, *Inorganic Chemistry*, S. 25. London: Verlag Gurney & Jackson. 1948.