

Prom. Nr. 2746

Über die Aciditätsverhältnisse im System Wasser-Essigsäure

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

PER STEN STENSBY

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.

Norwegischer Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach

Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Trümpler

Juris-Verlag Zürich
1957

Leer - Vide - Empty

**MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET**

Leer - Vide - Empty

Diese Arbeit ist auf Anregung und unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. G. Schwarzenbach

im Anorganisch-Chemischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule ausgeführt worden. Für seine Anteilnahme und seine Hilfe möchte ich Herrn Professor G. Schwarzenbach an dieser Stelle den herzlichsten Dank aussprechen.

An dieser Stelle möchte ich "Norges Teknisk - Naturvitenskaplige
Forskningsraad" für ihre durch ein Stipendium geleistete Unterstützung
danken.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
EINLEITUNG	9
<u>THEORETISCHER TEIL</u>	
A. ALLGEMEINES	11
B. LITERATURBESPRECHUNG	13
I. DIE ESSIGSAEURE. EIGENSCHAFTEN UND REINIGUNG	13
II. ALLGEMEINES UEBER LOESUNGSMITTEL	14
III. PROTONENDONATOREN UND AKZEPTOREN IN EISESSIG	15
IV. MESSKETTEN IN ESSIGSAEURE	28
V. ACIDITAETSMESSUNGEN MIT HILFE VON INDIKATOREN	35
<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	
A. ALLGEMEINES UND APPARATIVES. VERSUCHE	39
I. REINIGUNG DER SUBSTANZEN	39
a) Essigsäure	39
b) Tetramethylammoniumchlorid	41
c) Natriumacetat	41
II. HERSTELLUNG DER SAEUREN	42
a) Perchlorsäure	42
b) Chlorwasserstoff	44
c) Bromwasserstoff	44
d) Jodwasserstoff	45
III. MESSEINRICHTUNGEN	47
a) Elektroden	47
b) Prüfung der Elektroden	47
c) Wasserstoff	48
d) Korrektur des Wasserstoffdruckes	48
e) Messzellen	48
f) Potentiometer	52
IV. INDIKATOREN FUER DIE "ACIDITY FUNCTION"	52
a) p-Nitranilin	53
b) o-Nitranilin	53
c) pK-Wert-Bestimmung des o-Nitranilins in 90%iger Essigsäure	54

	Seite
V. MESSDATEN	58
a) Messungen an HCl	58
b) Messungen an HBr	61
c) Messungen an HJ	65
d) Messungen an HClO_4	70
e) Messungen an einem Gemisch von HCl und HClO_4	73
f) Messungen an einem Gemisch von 0,02-m HClO_4 und 0,01-m $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	73
g) Messungen an einem Gemisch von 0,01-m HClO_4 und 0,1-m $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	76
h) Messungen an einem Gemisch von CH_3COONa und $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	79
B. DISKUSSION	82
C. ZUSAMMENFASSUNG	92
D. LITERATURVERZEICHNIS	93

EINLEITUNG

P. Walden fängt sein Buch "Electrochemie nichtwässriger Lösungen" mit einem Spruch an, den Faraday schon im Jahr 1834 verfasst hat: "Das Wasser ist nur eine unter einer sehr zahlreichen Klasse von Substanzen und keineswegs die alleinige und wesentliche".

Faraday hat recht gehabt. Heute erleben wir die Erforschung der nichtwässrigen und wasserähnlichen Lösungsmittel, die oft von grosser praktischer Bedeutung sind. Die Erforschung der nichtwässrigen Lösungsmittel begann anfangs des zwanzigsten Jahrhunderts ernstlich und entwickelte sich lawinenartig, so dass heute unzählige Arbeiten über die verschiedensten Solventien vorliegen. Die Essigsäure ist heute das Lösungsmittel für Titrationen von organischen Basen, die in wässriger Lösung zu schwach protolysieren. Man spricht sogar über die "Eisessig"-methode und meint dabei die Möglichkeit, schwache Basen durch Auflösen in Eisessig zur Protolyse zu bringen, wonach sie zum Beispiel mit Perchlorsäure titriert werden können.

Ueber die Essigsäure weiss man, dass diese die am längsten bekannte Säure ist, und dasjenige organische Lösungsmittel, welches am frühesten in reiner, wasserfreier Form dargestellt worden ist. Lowitz von St. Petersburg stellte im Jahr 1789 die erste kristallisierbare Essigsäure, deswegen Eisessig genannt, her. Die ersten Studien an Eisessig als Solvens führte Konowalow hundert Jahre später durch.

In den letzten fünfzig Jahren sind dann viele Arbeiten über die Essigsäure gemacht worden, die wir später besprechen möchten. Das Gebiet ist aber noch lange nicht erschöpft; zum Beispiel über das Verhalten von Säuren, Basen und Salzen herrscht noch keine Klarheit. Unsere Arbeit ist als ein Beitrag gemeint zum Verständnis dieser Probleme.

Als Sörensen im Jahr 1909 den pH-Wert definierte und die Methode festlegte, wie dieser zu bestimmen wäre, hatte man wahrscheinlich noch keine Ahnung von der Bedeutung, die dieser Grösse zukommen sollte.

Die Entwicklung der Messtechnik von pH und ähnlicher Grössen hat so grosse Fortschritte gemacht, dass ihr die theoretische Deutung vielerorts gar nicht folgen konnte.

Zu dieser Arbeit, die verschiedenen Messgrössen zu verstehen und in ein System einzuordnen, haben Schwarzenbach und Bates einen wesentlichen Beitrag geliefert, indem sie Grössen einführten, die auch in nichtwässrigen Lösungen angewandt werden können.

Die Essigsäure ist für die Organiker ein wichtiges Lösungsmittel. Besonders sind die oben erwähnte Titration von Basen und die Säurekatalyse in Eisessig studiert worden.

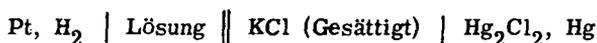
Anfänglich untersuchten wir die Polyoxyanthrachinone in Alkohol-Wasser Gemischen. Später gingen wir zu Eisessig über. Dabei entdeckten wir die katalytische Wirkung von Säuren wie zum Beispiel konz. Schwefelsäure auf die Bildung von Farblacken der Borsäure mit Polyoxyanthrachinonen. Dies erweckte unser Interesse für die Aciditätsverhältnisse in reinem Eisessig und für das Wasser-Eisessig System.

THEORETISCHER TEIL

A. ALLGEMEINES

Es sind viele Untersuchungen über Säure-Base Gleichgewichte in Eisessig gemacht worden, dagegen haben wir in der Literatur nur zwei Arbeiten gefunden, die das System Wasser-Essigsäure bis hinauf zu reinem Eisessig behandeln.

Tomiček und Heyrovsky¹⁾ haben ihre Messungen mit der folgenden Kette durchgeführt:



Das Lösungsmittel wurde variiert von reinem Wasser bis zu 100%-iger Essigsäure und weiter bis zu einem 30%-igen Acetanhydrid Ueberschuss. Die Lösung enthielt dabei 0,1-m Perchlorsäure im einen und 0,1-m Natriumacetat im andern Fall.

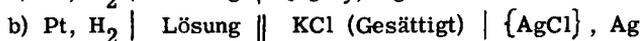
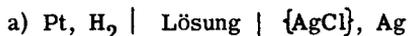
Noyce und Castelfranco²⁾ untersuchten die "Acidity Function" H_0 von 1-m und 0,005-m H_2SO_4 in Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung im Bereich von 0 bis 100 Vol. % Essigsäure mit Hilfe spektrophotometrischer Messungen mit den Indikatoren o-Nitranilin und p-Nitranilin.

Die Arbeit von Tomiček, Heyrovsky weist den Mangel auf, dass mit einem unbekanntem und veränderlichen Phasengrenzpotential gemessen wurde. Die Messungen von Noyce, Castelfranco besitzen auch einige Schönheitsfehler. Wir werden diese zwei Arbeiten im Folgenden noch näher besprechen.

Aus dieser kleinen Uebersicht ist zu schliessen, dass über die Aciditätsverhältnisse im Wasser-Eisessig System recht wenig bekannt ist.

Hingegen ist die "Acidity Function" H_0 bereits untersucht worden von Braude und Stern³⁾ für Chlorwasserstoff in den binaeren Systemen Wasser-Aethanol, Wasser-Dioxan und Wasser-Aceton mit p- und m-Nitranilin als Indikatoren.

Bates und Schwarzenbach⁴⁾ führten in dem System Wasser-Aethanol Potentialmessungen durch mit den Ketten:



Das binaere Gemisch wurde mit den folgenden 3 Puffersystemen untersucht:

- I. 0,002-m HCl + 0,008-m NaCl,
- II. 0,02-m CH₃COOH + 0,01-m CH₃COONa + 0,005-m NaCl
- III. 0,004-m N(CH₂-CH₂-OH)₃HCl + 0,02-m N(CH₂-CH₂-OH)₃ und

Ferner wurden diese Serien noch spektrophotometrisch untersucht, wobei die Grösse H₀ mit den Indikatoren m-Nitranilin, p-Chloranilin und Diäthyltoluidin und die Grösse H₋ mit den Indikatoren 1,6-Dinitro-4-Chlorphenol, 2,4-Dinitrophenol, Dimedon und p-Nitrophenol bestimmt wurden.

Wir haben uns als Aufgabe gestellt, einen Beitrag zur Aufklärung der Aciditätsverhältnisse im binaeren System Wasser-Essigsäure zu liefern, in ähnlicher Weise wie Bates und Schwarzenbach das System Wasser-Aethanol untersuchten.

B. LITERATURBESPRECHUNG

I. Die Essigsäure, Eigenschaften und Reinigung

Die Essigsäure ist in reiner Form bei Atmosphärendruck zwischen + 16,6 und 118,5° C flüssig. Weil sie durch leichtes Abkühlen in schönen weissen Kristallen erhältlich ist, wird sie auch Eisessig genannt.

Eine Uebersicht der verwendeten Reinigungsmethoden von Essigsäure findet man bei Maass und Jander⁵⁾ und bei Weissberger und Proskauer⁶⁾.

Die Oxydation von organischen Verunreinigungen (Aldehydreste) geschieht mittels Chromtrioxyd. Für die Entwässerung werden zahlreiche Methoden angegeben: azeotrope Destillation, fraktionierte Destillation, Entwässerung durch Acetanhydrid, durch Phosphorpentoxyd und durch Triacetylborat.

Diese Operationen werden meistens durch mehrmaliges Ausfrieren ergänzt.

Die Reinheit der Essigsäure kann durch konduktometrische oder kryoskopische Messungen bestimmt werden.

Wie ganz reines Wasser (Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 80,36$ bei 20° C)⁷⁾ leitet reine Essigsäure ($\epsilon = 6,15$ bei 20° C)⁸⁾ den elektrischen Strom nur sehr wenig. Sobald aber gewisse Stoffe in der Essigsäure aufgelöst werden, steigt die Leitfähigkeit wesentlich an. Man darf daraus schliessen, dass diese Stoffe mindestens in teilweise dissoziiertem Zustand vorliegen.

Die Dielektrizitätskonstante von Wasser-Essigsäure Gemischen sind nicht bekannt. In reinem Wasser und reiner Essigsäure sind die ϵ -Werte leicht bestimmbar. Liegen aber Gemische von Wasser-Essigsäure vor, wird eine Ermittlung wegen der grossen Leitfähigkeit schwierig.

Der Schmelzpunkt der Essigsäure wird von den verschiedenen Autoren verschieden angegeben. Die Werte streuen zwischen 16,50 bis 16,70° C. Hess und Haber⁹⁾ haben eine Arbeit publiziert, in welcher eine genaue Beschreibung der Herstellung reinsten Eisessigs gegeben wird.

In ihrer Arbeit findet sich auch eine Zusammenstellung der von den verschiedenen Autoren verwendeten Reinigungsverfahren und der erzielten Schmelzpunkte. Hess und Haber bestimmten - unabhängig vom Reinigungsverfahren - den Schmelzpunkt der Essigsäure zu

$$16,635 \pm 0,002^{\circ} \text{C}$$

Sie besprechen auch die hygrokopische Empfindlichkeit der Essigsäure, und stellen fest, dass zum Beispiel die Qualitätsverminderung durch einmaliges Umgiessen einer Schmelzpunkterniedrigung von $16,619^{\circ}$ auf $16,578^{\circ}$ entspreche.

Sogar eine kurze Berührung mit der Aussenluft soll eine Feuchtigkeitsaufnahme des Eisessigs verursachen. Hess und Haber schreiben: "Daher können Präparate von der Qualität Schmp. $\geq 16,59^{\circ}$ nicht umgegossen werden, sondern müssen mit einer Gummiballvorrichtung und trockener Luft übergedrückt werden."

Im Gegensatz zu Hess und Haber behauptet Audrieth und Kleinberg¹⁰⁾ dass der Eisessig ohne besondere Schutzmassnahmen gegen die Luftfeuchtigkeit behandelt werden kann, und dass wenig Feuchtigkeit von der Essigsäure absorbiert wird.

Die Dichte von Essigsäure beträgt bei 20°C $1,0498 \text{ g/cm}^3$ ⁵⁾. Die Dichte von Wasser bei dieser Temperatur ist $0,998 \text{ g/cm}^3$. Bei zunehmendem Essigsäure-Gehalt im System Wasser-Essigsäure erreicht die Dichte ein Maximum von $1,071 \text{ g/cm}^3$ bei 77 % Essigsäure. Diese Zusammensetzung entspricht etwa dem Monohydrat $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

II. Allgemeines über Lösungsmittel

Die Lösungsmittel können nach verschiedenen Prinzipien in Klassen eingeteilt werden, wie dies zum Beispiel von Audrieth und Kleinberg¹¹⁾ gemacht worden ist.

Bei dem Studium von Aciditätsverhältnissen in Wasser-Essigsäure-Gemischen ist zu bedenken, dass es sich um ein Gemisch zweier protolytischer Lösungsmittel handelt, in welchem bei steigendem Essigsäuregehalt der saure Charakter ständig zunimmt. Unter protolytischen Lösungsmitteln versteht man solche, in welchen Protonenübertragungen die Säure-Base-Verhältnisse bestimmen, d. h. in welchen das Proton das Reaktionsgeschehen beherrscht. In diesen Lösungsmitteln nimmt ein Lösungsbestandteil entweder vom Lösungsmittel ein Proton auf, oder er gibt an das Lösungsmittel ein Proton ab.

Die protolytischen Lösungsmittel kann man wiederum in zwei Unterklassen einteilen, es sind dies:

- a) protophile, (basische) zum Beispiel NH_3 , bei welchen die basischen Eigenschaften ausgeprägter sind als die sauren,

b) protogene, (saure) zum Beispiel CH_3COOH (wenig basisch), bei welchen die sauren Eigenschaften ausgeprägter sind als die basischen.

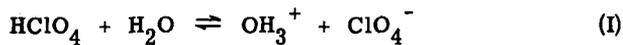
Streng genommen sind aber die Molekeln aller protolytischen Lösungsmittel sowohl Protonenakzeptoren und Protonendonatoren. Deshalb werden sie oft amphiprotische Lösungsmittel genannt. Amphiprotisch im engeren Sinne ist das Wasser, bei dem protophile und protogene Eigenschaften etwa gleich stark ausgeprägt sind.

Ausser den protolytischen existieren noch die aprotischen Lösungsmittel. Dies sind solche, die weder Protonen aufnehmen noch abgeben können, wie zum Beispiel Benzol. Protonenübergänge können hier nur stattfinden zwischen zwei Lösungsbestandteilen, etwa einem in Benzol gelösten Amin und in Benzol gelösten, anhydriischen Chlorwasserstoff. Solche Neutralisationsreaktionen sind zum Beispiel von G. N. Lewis studiert worden.

Bei einer weiteren Klasse von Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Thionylchlorid, sind elektrolytische Dissoziationsvorgänge und Neutralisations-analoge Reaktionen nicht auf Protonenübertragung, sondern auf Absättigung bestehender Elektronenlücken zurückzuführen (Lewis-Säuren).

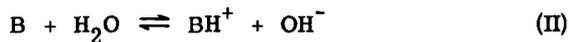
III. Protonendonatoren und Akzeptoren in Eisessig

Wird eine starke Säure, wie zum Beispiel HClO_4 , in Wasser gelöst, tritt die folgende Reaktion ein:

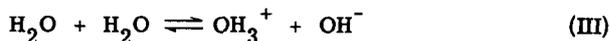


Das Gleichgewicht liegt dabei ganz rechts, so dass die Oxoniumionen-Konzentration mit guter Annäherung gleich der stoechiometrischen Konzentration der Säure gesetzt werden darf. In analoger Weise kann auch die Essigsäuremolekel in Eisessig ein Proton aufnehmen.

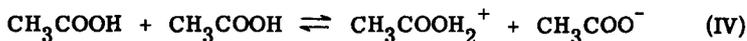
Basen reagieren mit Wasser durch Uebernahme eines Protons vom Lösungsmittel:



und Analoges findet natürlich statt, wenn eine Base in reinem Eisessig gelöst wird. Aus diesem Grunde nennen wir sowohl Wasser als auch Essigsäure amphiprotische Lösungsmittel. In einem solchen findet auch immer ein Uebergang des Protons zwischen zwei Lösungsmittelmolekeln statt. In Wasser kommt es zu folgender Reaktion:



In Eisessig lautet die entsprechende Reaktion:



Allgemein wird das beim Uebertritt eines Protons auf die Lösungsmittelmolekel entstehende solvatisierte Proton Lyoniumion genannt. In den oben erwähnten Fällen entstehen dabei Hydroxoniumionen (OH_3^+) bzw. Acet-Acidiumionen ($\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$). Verliert die Lösungsmittelmolekel ein Proton, entstehen die sogenannten Lyationen, in unseren Fällen das Acetation (CH_3COO^- , eine Base) in Eisessig, welches dem Hydroxylion (OH^-) in Wasser entspricht.

Das Produkt der Lyonium- und Lyationen-Aktivität ist eine Konstante. Das entsprechende Produkt der Konzentrationen ist natürlich ausser von der Temperatur noch von Lösungsmittelbestandteilen abhängig, vor allem von der ionalen Stärke, die bei Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstante, wie Eisessig, von sehr grossem Einfluss sein wird.

Das Produkt der Ionenaktivität von Lyonium- und Lyationen wird Autoprotolysenkonstante des Lösungsmittels genannt, kurz manchmal auch einfach Ionenprodukt. Die Konstante für Wasser hat bei 25°C den Wert von $1,008 \cdot 10^{-14}$.

Für Eisessig ist das Ionenprodukt von verschiedenen Autoren zu bestimmen versucht worden. Eine Uebersicht wird in Tabelle 1 (Seite 20) gegeben.

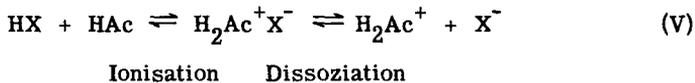
Ein Mass für die Stärke einer Säure ist die Tendenz, Protonen an eine bestimmte Base abzugeben. In gleicher Weise kann man die Stärke von Basen messen durch die Fähigkeit, Protonen von einer bestimmten Säure aufzunehmen. Die relative Stärke von Säuren und Basen ist aber nur in einem bestimmten Lösungsmittel gültig. Beim Uebergang von einem Lösungsmittel in ein anderes können sich die Verhältnisse stark ändern, weil die sogenannte "protolysierende" Kraft des Lösungsmittels von der Dielektrizitätskonstante, dem chemischen Charakter und anderen physikalischen Eigenschaften abhängig ist (Hammett¹⁷, Hägg¹⁸). Obschon die Zahlenwerte der Tabelle 1 stark schwanken, kann man sagen, dass das Ionenprodukt in Wasser und Eisessig von derselben Grössenordnung ist. Die Essigsäure besitzt aber einen saureren Charakter als das Wasser und hat eine viel kleinere Dielektrizitätskonstante. Wenn man also die relative Stärke von Säuren und Basen betrachtet, hat man ganz andere Vorgänge zu berücksichtigen als in Wasser.

Nach Kolthoff und Bruckenstein¹⁹ sind nicht einmal die stärksten Elektrolyte in Eisessig vollständig in Ionen dissoziiert. Dasselbe gilt für andere Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante. Selbst von echten Salzen, die

in festem Zustand Ionengitter bilden, ist die Dissoziationskonstante nur von der Grössenordnung von 10^{-5} . Weil die Dielektrizitätskonstante des Eisessigs so klein ist, ist nämlich die Anziehungskraft zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen sehr viel grösser als in Wasser. Es ist also anzunehmen, dass es in Eisessig keine Elektrolyte gibt, die so stark dissoziieren werden wie in Wasser.

Die grössere Anziehungskraft der solvatisierten Ionen führt zur Assoziation. Es entstehen Ionenpaare, Triplets oder höhere Ionenaggregate. Ionenaggregate, Ionenpaare und einfache Ionen sind miteinander im Gleichgewicht.

Die Reaktion einer Säure HX in Eisessig lässt sich also folgendermassen formulieren:

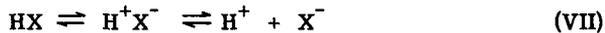


Mit dem Zeichen $\text{H}_2\text{Ac}^+\text{X}^-$ wird ein Ionenpaar, eventuell ein höheres Ionenaggregat symbolisiert. Zusammensetzungsmässig handelt es sich einfach um ein Solvat der undissoziierten Säure HX. Das Proton ist aber auf die Essigsäuremolekel übergetreten, so dass sich $\text{H}_2\text{Ac}^+\text{X}^-$ optisch so verhält wie die Ionen H_2Ac^+ und X^- , was besonders zu bedenken ist, wenn HX ein Indikator ist.

Analog müssen wir das Gleichgewicht mit einer Base B folgendermassen darstellen:



Da man das Ausmass der Solvation des Protons nicht kennt, kann man die Gleichung (V) auch folgendermassen schreiben:



Die "Ionisationskonstante" (Gleichgewichtskonstante des linken Gleichgewichts in den Gleichungen V, VI, VII) ist ein zweckmässigerer Ausdruck zur Beurteilung der Stärke von Säuren und Basen als die "Dissoziationskonstante". Eine sehr starke Säure wird, in Form von Ionen und Ionenpaaren (zum Beispiel Perchlorsäure) und eine schwache Säure in Form von Ionen, Ionenpaaren und Molekeln (zum Beispiel Salzsäure) in Eisessig vorliegen.

Das Teilchen $\text{H}_2\text{Ac}^+\text{X}^-$ kann nach Hantzsch²⁰⁾ Acet-Acidiumsalz genannt werden. Schon dieser Forscher erkannte, dass die starken Säuren in Eisessig in Form solcher Acet-Acidiumsalze vorliegen und mittelstarke Säuren dem gegenüber auch noch als gewöhnliche Solvate.

Es ist bekannt, dass viele Substanzen wie zum Beispiel Harnstoff, die in Wasser keine basischen Eigenschaften aufweisen, trotzdem in Eisessig Salze bilden können.

Löst man solche schwachen Basen in Eisessig, so bilden sie zum Beispiel mit Perchlorsäure oder Schwefelsäure Salze, die in Wasser sofort hydrolysierten würden. Darin äussert sich der stärker saure Charakter der Eisessiglösungen gegenüber Wasserlösungen.

Wegen dieser Eigenschaft der Lösungen starker Säuren in Eisessig wurden sie von Conant, Hall und Mitarbeiter^{13, 21 - 30}), "superacid solutions" genannt. Gestützt auf diese Salzbildung schliessen die Autoren²¹), dass die Säuren in Eisessig "stärker sauer" sind als in Wasser.

Jander und Mitarbeiter³¹) können diese Auffassung, dass zum Beispiel HClO_4 und H_2SO_4 in Eisessig "hyperaziden" Charakter besitzen, nicht teilen, weil dieser Gedanke nach ihren Ansichten mit verschiedenen Tatsachen im Widerspruch stehe.

Zum Beispiel haben sie durch Leitfähigkeitsmessungen feststellen können, dass die Perchlorsäure wohl ein starkes Säureanalogon in Eisessig darstellt, dass sie aber als Elektrolyt viel schwächer ist als in Wasser. Aus der Form der Titrationskurve von "schwachen" Basen mit Perchlorsäure in Eisessig schliessen die Autoren, dass Perchlorsäure ein viel schwächerer Elektrolyt ist als in Wasser; diese Tatsache haben sie auch³²) durch Molekulargewichtsbestimmungen nachgewiesen.

Bei der von Jander aufgeworfenen Frage, ob die Perchlorsäure in Eisessig eine starke Säure sei, so wie es Conant und Hall behaupten, oder eine schwächere Säure als in Wasser; gemäss den Ansichten von Jander handelt es sich um einen Streit um Worte. Perchlorsäure ist in Eisessig sicher ein schwächerer Elektrolyt. Nach Brönsted ist aber die Elektrolytnatur kein Mass für die Acidität. Eine Trennung der Elektrolytnatur von der Säure-Basen-Natur klärt die Verhältnisse sofort auf.

Die Acidität muss als Protonenaktivität gemessen werden, nämlich als die Tendenz einer Lösung einem Lösungs-partner ein Proton aufzudrücken. Sie wird gemäss dem Massenwirkungsausdruck der Reaktion (VIII)



vom Verhältnis der Aktivitäten der beiden Partikeln Säure und Base abhängen, die sich um ein Proton voneinander unterscheiden. In logarithmischer Form bekommen wir:

$$p\oplus = pK + \log \frac{(\text{Base})}{(\text{Säure})} \quad (1)$$

Mit $p\oplus$ bezeichnen wir den negativen Logarithmus der Protonenaktivität analog der üblichen Definition des pH-Wertes. Ist $p\oplus$ niedrig (eventuell negativ), so ist die Acidität der betreffenden Lösung hoch und umgekehrt. In wässriger Perchlorsäure haben wir zwei Säure-Base-Paare, nämlich $H_3O^+ - H_2O$ und $HClO_4 - ClO_4^-$ und da die Reaktion I ganz nach rechts abgelaufen ist, so ist die Perchlorsäure ein starker Elektrolyt. Die analogen Säure-Base-Paare in Eisessig sind: $H_2Ac^+ - HAc$ und wiederum $HClO_4 - ClO_4^-$. Da die Reaktion (V) im Gegensatz zu (I) nur zu einem sehr geringen Ausmass nach rechts abläuft, ist das Aktivitätsverhältnis $(ClO_4^-)/(HClO_4)$ in Eisessig viel kleiner als in Wasser, so dass nach Gleichung (1) der $p\oplus$ niedriger ist, entsprechend einer höheren Acidität. Perchlorsäure ist in Eisessig ein schwächerer Elektrolyt als in Wasser, aber eine stärkere Säure, womit sowohl die Befunde von Jander als auch diejenige von Conant und Hall erklärt sind.

Betrachten wir nun den Chlorwasserstoff, so können wir feststellen, dass gleichkonzentrierte Lösungen von HCl und $HClO_4$ in Wasser sich in ihrer Acidität nicht voneinander unterscheiden. Das ist damit zu erklären, dass die Reaktion I mit beiden Säuren völlig nach rechts abläuft. Nach Gleichung (1), angewandt auf das System $H_3O^+ - H_2O$, erkennt man leicht, dass die Protonenaktivität beider Lösungen gleich sein muss. Anders ist es aber in Eisessig, wo sowohl $HClO_4$ als auch HCl nur wenig dissoziiert sind, so dass die Totalkonzentration der Säure angenähert identisch ist mit der Konzentration HCl bzw. $HClO_4$. Die Dissoziationskonstante von $HClO_4$ ist dabei etwa 10^{-5} und diejenige von HCl etwa 10^{-9} . Diesem Unterschied in den Dissoziationskonstanten entspricht ein Unterschied in der Konzentration H_2Ac^+ beider Lösungen, die, obschon gegenüber der undissoziierten Säure vernachlässigbar, bei $HClO_4$ viel grösser ist als bei HCl. Nach Gleichung (1) angewandt auf das Säure-Base-Paar: $H_2Ac^+ - HAc$ bedeutet das eine wesentlich höhere Acidität der Perchlorsäurelösung.

In den letzten zwei Jahren haben besonders Kolthoff und Bruckenstein (16, 19, 33, 34) die Aciditätsverhältnisse in Eisessig quantitativ mit Hilfe photometrischer und potentiometrischer Messungen untersucht. Hierbei ist es ihnen gelungen, eine Aciditätsskala in Eisessig aufzustellen und die Dissoziationskonstanten verschiedener Säuren und Salze zu ermitteln. Sie zeigten auch, wie die potentiometrischen Titrationskurven von Basen mit Perchlorsäure an einer pH-Elektrode interpretiert werden können.

Die von ihnen und anderen Autoren bestimmten Konstanten sind in den Tabellen 1, 2, 3 und 4 angegeben worden.

Als Basis aller potentiometrischen Messungen verwendeten die Autoren die

Tabelle 1

Bisher angegebene Ionenprodukte für Eisessig

Autor	Bestimmungs- methode	Ionenprodukt	Temp.
Kolthoff und Willman ¹²⁾	Konduktometr. Messungen	a) $2,5 \cdot 10^{-13}$	25° C
		b) $1 \cdot 10^{-15}$	20° C
Kolthoff ¹²⁾ aus Hall und Conant ¹³⁾ Werte	Potentiometr.	$3 \cdot 10^{-10}$	25° C
	Titrationss- kurve		
Kilpi ¹⁴⁾	Potentiometr. Messungen	$2,8 \cdot 10^{-13}$	20° C
Tomiček u. Heyrovsky ¹⁾	Potentiometr. Messungen ab- geschätzt	$1 \cdot 10^{-13}$	18° C
Jander und Klaus ¹⁵⁾	Potentiometr. *) Messungen	$9,5 \cdot 10^{-13}$	20° C
Bruckenstein u. Kolthoff ¹⁶⁾	Potentiometr. Messungen	$3,5 \cdot 10^{-15}$	25° C

a) Unter Benützung von experimentellen Grenzleitfähigkeit;

b) Unter Benützung von Grenzleitfähigkeit berechnet auf Grund der Walden'schen Regel.

*) Gold-Elektrode.

Dissoziationskonstanten von HCl einerseits und Pyridin andererseits. Diese wurde photometrisch mit Hilfe eines Farbindikators ermittelt, indem sowohl die Totalkonzentration des Indikators C_I als auch die Totalkonzentration der HCl variiert wurde. Photometrisch kann man die Grössen $\sum [HI]$ und $[I]$ messen.

$$\begin{aligned} \sum [HI] &= [HI^+Cl^-] + [HI^+] \\ C_I &= [HI^+Cl^-] + [HI^+] + [I] \end{aligned}$$

Aus diesen bestimmbaren Grössen ist es mit Hilfe einer genügenden Anzahl

Tabelle 2

Dissoziationskonstanten von Säuren in Eisessig

Autor	Bestimmungs- methode	Säure	Dissoziations- konstante	pK
Smith u. Elliott ³⁵⁾ aus Kolthoff u. Willman ¹²⁾	Konduktom.	HClO ₄	K _d = 9 · 10 ⁻⁷	pK _d = 6,05
		HBr	1,9 · 10 ⁻⁷	6,73
		H ₂ SO ₄	7,4 · 10 ⁻⁹	8,13
		HCl	5,1 · 10 ⁻¹⁰	9,29
Smith u. Elliott ³⁵⁾	H ₀ (Indikator)	HClO ₄	9 · 10 ⁻⁷ Basis	6,05
		HBr	2,8 · 10 ⁻⁷	6,55
		H ₂ SO ₄	3,9 · 10 ⁻⁹	8,41
		HCl	9,3 · 10 ⁻¹¹	10,03
Hall u. Voge ²⁶⁾	Konduktom.	H ₂ SO ₄	10 ⁻⁹	9,0
Kolthoff u. Bruckenstein 19)	Spektro- photom.	HCl	K _{od} = 2,8 · 10 ⁻⁹	8,55
		HTs	K _{od} = 7,3 · 10 ⁻⁹	8,14
		HClO ₄	K _i = 1 *)	0
Bruckenstein und Kolthoff ¹⁶⁾	Potentio- metr.	HClO ₄	K _{od} = 1,35 · 10 ⁻⁵	4,87
		H ₂ SO ₄	" = 5,7 · 10 ⁻⁸	7,24
		HTs	" = 3,6 · 10 ⁻⁹	8,44
		HCl	" = 2,8 · 10 ⁻⁹ Basis	8,55

K_d = Dissoziationskonstante des Ionenpaares

K_{od} = "over-all"-Dissoziationskonstante

K_i = "Ionisations"-Konstante

*) In einer späteren Mitteilung³³⁾ wird darauf aufmerksam gemacht, dass dieser Wert durch falsche Annahmen berechnet worden ist.

Tabelle 3

Dissoziationskonstanten von Basen in Eisessig

Autor	Bestimmungsmethode	Base	Dissoziationskonstante	pK
Bruckenstein und Kolthoff ³³⁾	Spektropho- tometr.	DMAAB	$K_i = 10^{-1}$	+ 1
		DMAAB	$K_d = 5 \cdot 10^{-6}$	5,30
		DMAAB	$K_{od} = 4,6 \cdot 10^{-7}$	6,34
		H ₂ O	$K_{od} = 8,4 \cdot 10^{-11}$	10,08
		Pyridin	$K_i = 5,37 \cdot 10^{-0}$	- 0,73
		Pyridin	$K_d = 9,4 \cdot 10^{-7}$	+ 6,03
		Pyridin	$K_{od} = 7,9 \cdot 10^{-7}$	6,10
Bruckenstein und Kolthoff ¹⁶⁾	Potentiom.	TBA	$K_{od} = 4,2 \cdot 10^{-6}$	5,38
		DAEA	" = $1,66 \cdot 10^{-6}$	5,78
		Pyridin	" = $7,9 \cdot 10^{-7}$	Basis 6,10
		Kaliumacetat	" = $7,1 \cdot 10^{-7}$	6,15
		DMAAB	" = $4,8 \cdot 10^{-7}$	6,32
		Natriumacetat	" = $2,1 \cdot 10^{-7}$	6,68
		Lithiumacetat	" = $1,62 \cdot 10^{-7}$	6,79
		2,5-Dichloranilin	" = $3,3 \cdot 10^{-10}$	9,48
Harnstoff	" = $5,7 \cdot 10^{-11}$	10,24		

DMAAB = p,p'-N,N'-Dimethylaminoazobenzol

TBA = Tribenzylamin

DAEA = N,N'-Diäthylanilin

Tabelle 4

Dissoziationskonstanten von Salzen in Eisessig

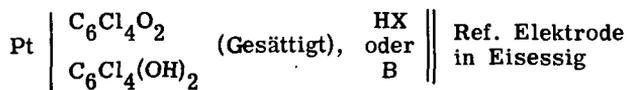
Autor	Bestimmungs- methode	Salz	Dissoziations- konstante	pK
Smith und Elliott ³⁵⁾	Konduktom.	LiCl	$7,4 \cdot 10^{-8}$	+ 7,13
Bruckenstein und Kolthoff ¹⁶⁾	Potentiom.	NaClO ₄	$K_{od} = 3,3 \cdot 10^{-6}$	5,48
		DAEA·ClO ₄	$1,66 \cdot 10^{-6}$	5,78
		TBA·HCl	$1,95 \cdot 10^{-7}$	6,71
		DAEA·HCl	$1,44 \cdot 10^{-7}$	6,84
		KCl	$1,32 \cdot 10^{-7}$	6,88
		U·HCl	$1,10 \cdot 10^{-7}$	6,96
		LiCl	$8,3 \cdot 10^{-8}$	7,08
		DCA·HCl	$3,5 \cdot 10^{-8}$	7,45

U = Harnstoff und DCA = Dodecylamin

verschiedener Messungen möglich, die "over-all"-Dissoziationskonstante von HCl bzw. Pyridin zu bestimmen. Bei der Bestimmung von K_{HCl} wurde die Annahme gemacht, dass $C_{HX} = [HX]$ gesetzt werden darf, d. h., dass die Salzsäure in Eisessig als ein sehr schwacher Elektrolyt behandelt wurde.

In den von den Autoren untersuchten Lösungen mit kleiner Ionenkonzentration wurde weiter angenommen, dass die Aktivitätskoeffizienten aller Ionen gleich 1 sind. Ähnliche Annahmen wurden bei der Bestimmung der "over-all"-Dissoziationskonstante des Pyridins gemacht.

Für die potentiometrischen Messungen verwendeten Kolthoff und Bruckstein die Kette:



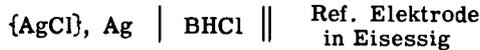
deren Potential durch die folgende Gleichung gegeben ist:

$$E = E_0 + s \cdot \log (H^+)$$

Das vorhandene Phasengrenzpotential ist dabei mit E_0 vereinigt und die Annahme gemacht worden, dass es für sämtliche Messungen konstant bleiben würde. E_0 wurde mit einer Lösung von HCl ermittelt, indem $(H^+) = [H^+] = \sqrt{C_{HCl} \cdot K_{HCl}}$ gesetzt wurde. Nachdem derart E_0 bekannt geworden ist, kann man mit der Chloranilelektrode die Dissoziationskonstanten K_{HX} beliebiger anderer Säuren bestimmen. Alle, auch die starken Säuren sind ja schwach dissoziiert in Eisessig und man kann setzen $[H^+] = [X^-]$ und $[HX + H^+X^-] = C_{HX} - [H^+]$. Eine Bestimmung von $[H^+]$ liefert also die "over-all"-Konstante: $K_{HX} = [H^+] \cdot [X^-] / [HX + H^+X^-]$.

Aehnlich kann man mit der Chloranilelektrode die Dissoziationskonstante K_B von Basen bestimmen. Man ermittelt wiederum $[H^+]$, wobei $[Ac^-]$ gegeben ist: $K_S = [H^+] \cdot [Ac^-]$. Weiter setzt man $[B + HB^+Ac^-] = C_B - [Ac^-]$, und kann nun K_B berechnen: $K_B = [HB^+] \cdot [Ac^-] / [B + HB^+Ac^-]$.

Für die Bestimmung der Konstanten von Chloriden verwendeten die Autoren eine auf Chloridionen ansprechende Silber-Silberchloridelektrode in folgender Messkette:



Auch hier wurde das Phasengrenzpotential als konstant bleibend angenommen und der E_0 -Wert wiederum mit Hilfe der Konstanten K_{HCl} ermittelt.

Nun kann man mit dieser Kette die Konzentration $[Cl^-]$ in Lösungen der Hydrochloride beliebiger Basen bestimmen. Die Konzentration von $[Cl^-]$ ist aber gleich derjenige von $[BH^+] : [Cl^-] = [BH^+]$. Wenn die Base stark ist, gilt weiter: $C_B = [HB^+Cl^- + BH^+]$ und so findet man die Dissoziationskonstante, $K_d^{BHCl} = [BH^+] [Cl^-] / [BH^+Cl^-]$. Im Falle schwacher Basen findet man die "over-all"-Dissoziationskonstante $K_{BHCl} = [BH^+] [Cl^-] / [B + BH^+Cl^-]$. Die Konstanten von anderen Salzen als Chloriden bestimmten Kolthoff und Bruckstein auf zwei Arten:

a) Sie mischen das Salz BHX mit der Säure HX oder mit der Base B und bestimmen mit der Chloranilelektrode die Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$. Ist im ersten Fall K_{HX} der Säure bekannt, so ist es aus dem gemessenen $[H^+]$ -Wert möglich, die Grösse K_{BHX} zu ermitteln. $[H^+]$ liefert mit $K_{HX} = [H^+] \cdot [X^-] / C_{HX} - [H^+]$ die Konzentration $[X^-]$. Nun berücksichtigt man die Elektroneutralität: $[H^+] + [HB^+] = [X^-]$ und kann die Grösse $[HB^+]$ finden und somit auch K_{BHX} berechnen.

Mischt man das Salz mit einer Base, so gelten ähnliche Ueberlegungen. Das Poten-

tial liefert den Wert für $[H^+]$ und mittels $K_s = [H^+] \cdot [Ac^-]$ auch den Wert für $[Ac^-]$, wobei dann aus $K_B [HB^+]$ bestimmt werden kann. Berücksichtigt man wiederum die Elektroneutralität $[HB^+] = [X^-] + [Ac^-]$ so kann $[X^-]$ und somit K_{BHX} berechnet werden.

b) In ähnlicher Weise können Dissoziationskonstanten von Salzen mit der Silberchloridelektrode bestimmt werden. Die Potentialmessungen werden vorgenommen an einem Gemisch eines Salzes mit dem Chlorid desselben Kations. Bei dieser Kette ermittelt man die Chlorid- statt die Wasserstoffionenkonzentration und berechnet damit $[BH^+]$ mit Hilfe der "over-all"-Dissoziationskonstanten des Chlorids: $K_{BHCl} = [BH^+] [Cl^-] / C_{BHCl} - [Cl^-]$. Nun gilt aber: $[BH^+] = [X^-] + [Cl^-]$, somit kann man auch $[X^-]$ und $C_{BHX} - [X^-] = [BH^+X^- + BHX]$ berechnen.

Nachdem Kolthoff und Bruckenstein derart die Autoprotolysenkonstante von Eisessig, sowie die Dissoziationskonstanten einiger Säuren, Basen und Salze bestimmen konnten, ist es ihnen gelungen, potentiometrische Titrationskurven verschiedener Basen mit Perchlorsäure in Eisessig rechnerisch zu erfassen. Weiter haben sie die während solcher Titrationsbeobachteten Indikatorumschläge, d. h. das Verhältnis zwischen der sauren und basischen Form des Indikators berechnen können. Ihre Anschauungen haben in Versuchen von Kolthoff und Conant, Hall und Mitarbeiter^{13, 21-25)} ihre Bestätigung gefunden.

Da alle Basen in Eisessig schwache Elektrolyte sind, so muss die Acetatienkonzentration proportional mit der Wurzel der Basenkonzentration C_B zunehmen, oder: $[H_2Ac^+] = \text{prop. } 1 / \sqrt{C_B}$, oder: $\text{pH} = \text{konst.} + 1/2 \cdot \log C_B$. Eine hundertfache Zunahme der Konzentration der Base erhöht den pH-Wert um eine Einheit. Ist aber die "over-all"-Dissoziationskonstante der Base und des bei der Titration entstehenden Salzes der Base von gleicher Grösse, so verläuft paradoxerweise die Titrationskurve der schwachen Base mit Perchlorsäure in Eisessig wie diejenige einer starken Base mit einer starken Säure in Wasser. Wird ein Gemisch einer Base mit ihrem Perchloratsalz (Puffer) in Eisessig verdünnt, so verschiebt sich bei zehnfacher Verdünnung der pH-Wert des Gemisches um 0,5 Einheiten; in einer wässrigen Lösung würde der pH-Wert des Puffergemisches hingegen konstant bleiben.

Wird eine schwache Base in Gegenwart irgend eines Salzes titriert, so ist die Form der Titrationskurve vom eventuell zugegebenen Inertelektrolyt abhängig.

In einer reinen Lösung des Aminperchlorates ist beim Äquivalenzpunkt der pH-Wert von der Konzentration des Salzes, d. h. von der Konzentration der zu

titrierenden Base unabhängig. Das heisst also, dass der Aequivalenzpunkt bei einer Titration der Base mit Perchlorsäure durch einen konstanten pH-Wert ausgezeichnet ist und nicht lediglich durch das Maximum der Differentialquotienten dpH/da .

Das Acetation ist eine Base, analog zum Hydroxylion in Wasser. Doch sind die Alkaliacetate in Eisessig keineswegs die stärksten Basen, so wie es die Alkalihydroxyde in Wasser sind. Das kommt davon her, dass auch die Alkaliacetate in Eisessig schwache Elektrolyte sind und eventuell weniger dissoziiert sind als zum Beispiel Diäthylammoniumacetat.

Allgemein hat man beobachtet, dass innerhalb einer Reihe, die Stärke der Basen mit der Grösse des Kations zunimmt. Zum Beispiel nimmt die Stärke der Basen bei zunehmendem Kationradius in der Reihenfolge Li-, Na- und K-acetat zu. (Unter anderem untersucht durch potentiometrische Titrations mit Goldelektroden von Jander und Klaus³⁶⁾).

Durch kryoskopische Messungen haben Jander und Klaus³²⁾ die gleiche Reihenfolge feststellen können.

Bruckenstein und Kolthoff¹⁶⁾ haben die Dissoziationskonstanten der Alkaliacetate mit Hilfe potentiometrischer Messungen bestimmt, und fanden wiederum die Reihenfolge Li Na K. Als stärkste Basen in Eisessig beschreiben die Autoren Tribenzylamin, N, N'-Diäthylanilin, Tetramethylammoniumacetat und Pyridin. Alle diese Amine liegen in Eisessig weitgehend in Form ihrer Acetate vor (d. h. die linke Hälfte des Gleichgewichts VI liegt rechts) und man erkennt dann, dass es Salze mit grossen Kationen sind. Amine können also in Eisessig stärker basisch sein als Alkaliacetate.

In den Tabellen 2, 3 und 4 sind einige Dissoziationskonstanten für Säuren, Basen und Salze in Eisessig angegeben.

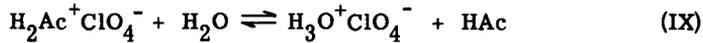
Wie beeinflussen Wasserspuren die Protolyse der Säuren und Basen in Eisessig?

In der letzten Zeit ist dieses Problem von verschiedenen Forschern behandelt worden. Kolthoff und Bruckenstein^{19, 33)}, Smith und Elliott³⁵⁾ und Jander und Klaus³¹⁾ untersuchten auf verschiedene Weise die Rolle des Wassers in der Chemie des Eisessigs.

Von Interesse ist vor allem der Einfluss kleiner Mengen Wasser auf die Lösung einer Säure in Eisessig. Die Substanz H_2O ist vor allem ein wesentlich stärkerer Protonenakzeptor als CH_3COOH , aber dafür ein schwächerer Protonendonator. Das hat zur Folge, dass sich Säuren in Eisessig mit dem neuen Lösungspartner H_2O umsetzen und zwar ist der Einfluss bei einer starken Säure (zum Beispiel $HClO_4$) anders als bei einer schwachen Säure (zum Beispiel HCl). Aber auch

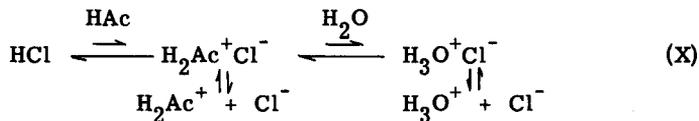
auf Basen in Eisessig haben kleine Mengen von Wasser einen Einfluss und zwar ist er überraschenderweise ähnlich, wie wenn wir eine Säure zu der Eisessiglösung der Basen zufügen würden.

Setzt man kleine Mengen Wasser zu einer Lösung von Perchlorsäure in Eisessig, so stellt sich das folgende Gleichgewicht ein:



Die beiden Ionenpaare $\text{H}_2\text{Ac}^+\text{ClO}_4^-$ und $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ dissoziieren wahrscheinlich in etwa gleichem Ausmass. Die Ionenkonzentration und somit die Leitfähigkeit wird deshalb durch Wasserzugabe nur unbedeutend beeinflusst.

Wird hingegen Wasser zu einer Lösung von Salzsäure in Eisessig gefügt, so verursacht dies eine Zunahme der freien Ionen, was man beim Betrachten der folgenden Gleichgewichte erkennt:



In Abwesenheit von Wasser liegt der Chlorwasserstoff grösstenteils als nichtionisierte Molekel vor. Die Konzentration von $\text{H}_2\text{Ac}^+\text{Cl}^-$ ist nur klein. Bei der Zugabe von Wasser werden sich die Gleichgewichte aber nach rechts verschieben und eine Erhöhung der Konzentration der Ionen verursachen. Aus HCl und $\text{H}_2\text{Ac}^+\text{Cl}^-$ entsteht dann die Verbindung $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$, so dass die Konzentration der Ionenpaare wesentlich ansteigt und damit auch die Konzentration der damit im Gleichgewicht stehenden freien Ionen, was eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Eisessiglösung verursacht.

Wasser erhöht die Leitfähigkeit einer HClO_4 -Lösung in Eisessig nur unbedeutend, diejenige einer HCl -Lösung dagegen stark. Anders ist die Veränderung der Acidität einer Lösung von Säuren in Eisessig bei Zugabe von Wasser.

Perchlorsäure in Eisessig liegt vor in Form von $\text{H}_2\text{Ac}^+\text{ClO}_4^-$. Dieses Ionenpaar und das Acet-Acidiumion H_2Ac^+ sind sehr starke Protonendonatoren. Mit Wasser werden sie verschwinden, wobei die äquivalente Menge $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ entsteht, welches ein viel schwächerer Protonendonator ist. Wasser wird also die Acidität einer HClO_4 -Lösung in Eisessig stark reduzieren. Bei Chlorwasserstoff in Eisessig handelt es sich um eine Lösung mit undissoziierten HCl -Molekeln, die von vornherein weniger acid sind als die Teilchen $\text{H}_2\text{Ac}^+\text{ClO}_4^-$ der Perchlorsäurelösung. Nach Zugabe von Wasser liegt wiederum eine Lösung des Oxoniumsalzes

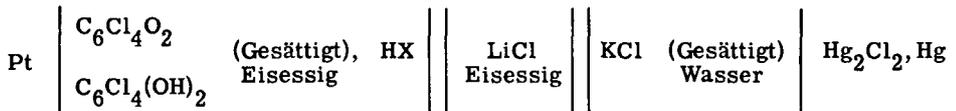
vor, in diesem Fall $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$ mit einer ähnlichen Acidität wie $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$. Die durch Wasser bewirkte Senkung der Acidität ist also bei der HCl -Lösung viel weniger ausgeprägt als bei der HClO_4 -Lösung. Dass dem so ist, kann man mit geeigneten Indikatoren sehr leicht zeigen.

Jander und Klaus³¹⁾ stellten durch potentiometrische Titration mit "gebremsten" Goldelektroden fest, dass das Wasser eine äusserst schwache "Basenanaloge Substanz" darstellt. Die Autoren unterstützen die Forscher, die bei verschiedenen Untersuchungen in Eisessig Wasserspuren als unwesentlich betrachten. Nach obiger Ausführung ist dies keineswegs allgemein richtig.

Mit Hilfe spektrophotometrischer Bestimmungen haben Bruckenstein und Kolthoff³³⁾ einen "abnormalen" Effekt des Wassers auf Indikatorbasen in Eisessig feststellen können. Die Untersuchungen betreffen die eigentlichen Indikatoren sowohl als auch Pyridin und N,N'-Diäthylanilin. In beiden Fällen konnte die "abnormale" Wirkung des Wassers beobachtet werden. Trotzdem das Wasser in Eisessig eine Base ist, verursacht es nämlich eine Zunahme der Konzentration der sauren Form der Base, nämlich der Teilchen HB^+ und HB^+Ac^- . Die Zugabe von Perchlorsäure und Wasser haben also optisch den gleichen Effekt!

IV. Messketten in Essigsäure

In den schon erwähnten Arbeiten von Hall und Conant,^{13, 21)} werden die ersten potentiometrischen Titrations in Eisessig beschrieben. Es wurde eine Chloranilelektrode verwendet, die gegen eine gesättigte Kalomelektrode in Wasser geschaltet war:



Als Verbindung der Lösungen diente eine mit LiCl in Eisessig gefüllte "Brücke". Es wurden eine grosse Anzahl organischer Basen titriert. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet folgten von den gleichen Autoren und ihren Mitarbeitern^{22 - 30)}.

Hall und Conant definierten einen für Eisessiglösungen gültigen pH-Wert mit der Gleichung:

$$\text{pH}^{\text{HAc}} = \frac{0,566 - E}{0,0591}$$

Die Konstante 0,566 wurde durch Vergleich von Dissoziationskonstanten verschiedener Verbindungen in Eisessig und in Wasser festgelegt. Hall und Mitarbeiter^{29, 30)} untersuchten die Grössen pH^{HAc} und H_0 von Schwefelsäurelösungen in Eisessig und stellten die folgende Beziehung auf:

$$\text{H}_0 = \text{pH}^{\text{HAc}} + 2$$

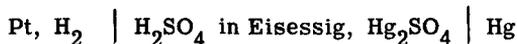
Die Grösse pH^{HAc} ist aber eine konventionelle Messgrösse und ist lediglich für den Vergleich der Aciditäten bezogen auf eine pH-Skala in Eisessig nützlich. Sie gibt kein Mass für die Protonenaktivität bezogen auf wässrige Standardlösungen. Wegen den vorhandenen Phasengrenzen ist eine thermodynamische Deutung der gemessenen Potentiale unmöglich.

Nach diesen klassischen Arbeiten, die die Möglichkeit zeigten, schwache Basen in Eisessig zu titrieren, ist eine Menge weiterer Publikationen erschienen. Die meisten davon sind aber rein empirischen Charakters und haben lediglich analytisches Interesse.

Tomiček und Heyrovsky¹⁾ und Jander und Klaus³⁶⁾ bringen Zusammenstellungen über die verschiedenen Arbeiten, die die potentiometrischen Titrationen in Eisessig betreffen.

Wir möchten nur einige von den wichtigsten besprechen: Blumrich und Bandel³⁷⁾ titrierten weitere Basen in Eisessig und machten die ersten Versuche mit der Glaselektrode in diesem Medium. Tomiček³⁸⁾ versuchte mehrere Messketten. Ausser der Chloranil- und Chinhydronelektrode stellte der Autor eine spezielle Art Glaselektrode her für die Messung in Eisessig. Statt einer Brücke mit LiCl in Eisessig benutzte er eine solche mit LiCl in 96%igen Aethanol und beschrieb weitere Aenderungen betreffend Einzelheiten über den Einbau der Kalomelektrode als Vergleichselektrode. Diese wurde direkt neben der Glaselektrode in Form eines zu einer engen Spitze ausgezogenen Glasröhrchens, das mit einem Asbestfaden verschlossen war, in die Messlösung eingesetzt.

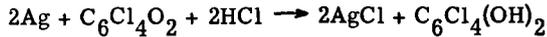
Andere Forscher verwendeten eine Wasserstoffelektrode. Von diesen waren Hutchinson und Chandlee³⁹⁾ die ersten, die eine Messkette ohne Phasengrenze benutzten, nämlich:



Eine andere Kette ohne Phasengrenze untersuchten Heston und Hall²⁸⁾. Sie verwendeten die Chloranilelektrode, die gegen eine Silber-Silberchloridelektrode gemessen wurde.



Ein Nachteil dieser Kette besteht darin, dass die folgende Reaktion an der Silber-
elektrode stattfinden kann, ohne elektromotorisch wirksam zu werden:



Kilpi¹⁴⁾ benutzte als Elektrode eine Glas- und eine Kalomelektrode.
Eine ähnliche Kette verwendeten auch Tomiček und Heyrovsky¹⁾. Diese
Autoren untersuchten auch die Antimon- und Tellurelektrode in Eisessig.

In den letzten 10 Jahren ist die Kombination Glaselektrode gegen Kalomel-
elektrode für die empirischen Basentitration in Eisessig allgemein üblich ge-
worden. Markunas und Riddick^{40, 41)}, Higuchi und Mitarbeiter^{42, 43, 44)}
(Ueber weitere Arbeiten dieser Verfasser siehe Literaturübersicht⁴³⁾), Pfifer
und Wollish^{45, 46)}, Seaman und Allen⁴⁷⁾ verwendeten diese Kette.

Fritz⁴⁸⁾ und Fritz und Keen⁴⁹⁾ benutzten ebenfalls eine Glaselektrode,
vermieden aber das wässrige Vergleichssystem, indem sie einen Silberdraht mit
Silberchloridschicht als abgetrennte Bezugslektrode in Eisessig benutzten.

Bei einer "Round Table"-Diskussion im Jahre 1952 stellte eine Gruppe von
Forschern unter der Leitung von Riddick⁵⁰⁾ fest, dass noch kein Elektroden-
system zur Verfügung stehe, das bei Reaktionen in Lösungsmitteln mit kleiner
Dielektrizitätskonstante eine zufriedenstellende Interpretation der Potentiale er-
lauben würde.

Scarano und Ceglie⁵¹⁾ untersuchten eine neue Indikatorelektrode für
Neutralisations-Titrations in Eisessig. Als Referenzelektrode benutzten sie eine
gesättigte Kalomelektrode (in Wasser), die durch eine KCl-Agar-Agar-Brücke
mit der Messlösung verbunden wurde.

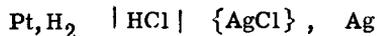
Die Indikatorelektrode war eine Quecksilber-Quecksilber(I)-acetat-Elektro-
de ($\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Diese Elektrode stellte man her, indem eine Goldplatte
katodisch in einer sauren Lösung von Quecksilber(I)-nitrat mit einer Deckschicht
von Quecksilber versehen wurde. Dann folgte eine anodische Elektrolyse in einer
Lösung von 1-m Essigsäure, wobei eine weisse Schicht von $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ent-
stand. Die Elektrode musste aber vor jeder Messung neu hergestellt werden und
ist deshalb unpraktisch. Das Potential der Indikatorelektrode erwies sich als von
der Dicke der Acetatschicht abhängig. Die Elektrode sprach aber auf eine Ver-
änderung in der Acetationenkonzentration an. Die vorhandenen Phasengrenzen er-
lauben wiederum keine thermodynamische Interpretation.

Jander und Klaus³⁶⁾ verwendeten bei ihren Untersuchungen in Eisessig eine "gebremste" Goldelektrode als Indikatorelektrode. Wie die Quecksilber-Quecksilber(I)-acetat-Elektrode scheint die Goldelektrode auf Acetationen anzusprechen. Die Messkette, ohne flüssig-flüssige Phasengrenze, besteht aus zwei Goldelektroden. Die eine befindet sich in einer Kapillare, in welcher der Golddraht von der vorgelegten Lösung umgeben ist. Die Kapillare und der andere Golddraht stecken beide in der Messlösung. Die Kapillarelektrode dient dabei als Referenzelektrode. So entsteht eine Potentialdifferenz. Die Autoren schreiben:

"Es ist anzunehmen, dass sich auf der Elektrodenoberfläche eine Acetat-deckschicht bildet, die ein Ansprechen auf Acetationen ermöglicht". Eine thermodynamisch gesunde Interpretation solcher Messungen ist aber wohl unmöglich.

Die Autoren führen potentiometrische Titrations von Säuren und Basen in Eisessig mit der obgenannten Messkette durch^{31, 36)} und bestimmen mit der gleichen Anordnung auch das Ionenprodukt der Essigsäure¹⁵⁾, wie vorn erwähnt.

Eine ältere aber für uns als Vergleich besonders wichtige Arbeit stammt von Owen⁵²⁾. Er führte als einziger Potentialmessungen mit einer Kette ohne Phasengrenze in Wasser-Essigsäure-Gemischen (0 bis 60 Gew. %) durch:



Aus diesen Werten berechnete er den primären, sekundären und totalen Medium-effekt einiger Chlorwasserstofflösungen in den obgenannten Lösungsmittelgemischen. (Der primäre, sekundäre und totale Medium-effekt wird von uns Medium-, Salz- und Totaleffekt genannt).

Bei den Betrachtungen über pH-Werte in Wasser-Essigsäuregemischen werden wir uns der Terminologie von Bates und Schwarzenbach⁴⁾ bedienen.

Wie schon erwähnt, erfolgt in den meisten Lösungsmitteln eine Anlagerung des Protons an die Lösungsmittelmolekel, wenn ein starker Protonendonator darin gelöst wird. Es entstehen dann zum Beispiel in Wasser Hydroxoniumionen und in Eisessig Acet-Acidiumionen. Liegt ein Gemisch dieser zwei Lösungsmittel vor, wird das Proton an dasjenige übertreten, das den stärker basischen Charakter besitzt, in diesem Fall das Wasser. Nimmt die Wasserkonzentration ab, wird ein Lösungsmittelgemisch erreicht werden, bei welchem das Proton teilweise vom Wasser, teilweise von der Essigsäure solvatisiert ist. Schlussendlich werden dann die Protonen nur noch von der Essigsäure solvatisiert werden und als Acet-Acidiumionen vorliegen. Diese solvatisierten Protonen wollen wir kurz Wasserstoffionen nennen.

Proton:

Solvatisiertes Proton oder Wasserstoffion: H^{\oplus} (zum Beispiel OH_3^{\oplus} oder $\text{CH}_3\text{COOH}_2^{\oplus}$)

Unter der Protonenaktivität (\oplus) versteht man die Intensität mit welcher das Proton in verschiedenen Lösungen dem Lösungspartner angeboten wird. Die Aktivität des solvatisierten Protons (die Wasserstoffionenaktivität) bezeichnet man mit (H), und seine Konzentration mit [H].

Definitionsgemäss wollen wir setzen:

$$\text{a) } p \oplus = - \log (\oplus)$$

$$\text{b) } \text{paH} = - \log (\text{H}) \text{ und}$$

$$\text{c) } \text{pcH} = - \log [\text{H}]$$

Nach Brönsted^{53, 54)} wird eine verdünnte, wässrige Lösung als Bezugslösung für die Definition der Protonenaktivität gewählt. In einer solchen Lösung soll die Protonen- und die Wasserstoffionenaktivität numerisch gleich sein:

$$(\oplus) \equiv (\text{H}) \quad (\text{Verd. wässriger Lösung}) \quad (2)$$

In einem andern Lösungsmittel kann man wiederum eine unendlich verdünnte Lösung mit Protonen als Bezugslösung zur Definition der Wasserstoffionenaktivität wählen. Ist $\mu = 0$ (μ = Ionenstärke), so darf $(\text{H}) = [\text{H}]$ gesetzt werden. In einer andern Lösung, in welcher $\mu \neq 0$ ist, gilt

$$(\text{H}) = f_{\text{H}}^{\text{S}} \cdot [\text{H}] \quad (3)$$

Die Grösse f_{H}^{S} ist der übliche Aktivitätskoeffizient, der an ein bestimmtes Lösungsmittel gebunden ist.

Ist die Protonenaktivität einer verdünnten Lösung irgend eines Lösungsmittels (zum Beispiel eines Wasser-Essigsäure-Gemisches) gesucht, so wird uns diese durch die Arbeit geliefert, die man aufwenden muss, um das Proton aus der wässrigen Bezugslösung in die obengenannte Lösung überzuführen. In einer verdünnten Lösung darf man die Aktivität des Lösungsmittels als konstant annehmen. Die Protonenaktivität wird dann der Wasserstoffionenaktivität proportional sein.

$$(\oplus) = f_{\text{H}}^{\text{m}} \cdot (\text{H}) \quad (4)$$

Die Grösse f_{H}^{m} gibt uns den Aktivitätsunterschied (Unterschied in der Intensität) an, mit welcher ein bestimmter Protonendonator das Proton an zwei verschiedene Lösungsmittel zur Verfügung stellt.

Der negative Logarithmus der Grössen f_{H}^{S} und f_{H}^{m} wird Salz-, bzw. Medium-effekt genannt.

Die Summe dieser zwei Grössen nennt man den Totaleffekt:

$$\log f_{\text{H}}^{\text{t}} = \log f_{\text{H}}^{\text{s}} \cdot f_{\text{H}}^{\text{m}} \quad (5)$$

Führt man für andere Ionen eine analoge Ueberlegung durch, kann man zum Beispiel für das Chlorion die Grössen $\log f_{\text{Cl}}^{\text{t}}$, $\log f_{\text{Cl}}^{\text{s}}$ und $\log f_{\text{Cl}}^{\text{m}}$ als Total-, Salz- und Mediumeffekt definieren. Es ist thermodynamisch nicht möglich, die Aktivität eines Ions zu bestimmen. Ein Proton liegt nie allein in einer Lösung vor, sondern hat immer X^- (z. B. Br^- , Cl^- oder J^-) als Gegenion.

In diesem Fall ist es uns also nur möglich, die Aktivität des Halogenwasserstoffes (HX) zu bestimmen. Eine Einzelbestimmung der Wasserstoffionenaktivität ist unmöglich. Für die Bestimmung der Aktivität von (HX) kann die Zelle I verwendet werden.



Ist das Lösungsmittel Wasser, so gilt:

$$E_{\text{I}}^{\text{W}} = E_{\text{OI}}^{\text{W}} + s \cdot \log(\text{HX})^2 = E_{\text{OI}}^{\text{W}} + s \cdot \log[\text{H}][\text{X}] f_{\text{H}}^{\text{s}} \cdot f_{\text{X}}^{\text{s}} \quad (6)$$

wobei $s = RT/F \cdot 2,303$ und E_{OI}^{W} das Normalpotential der Kette in Wasser mit einer Halogen- und Wasserstoffionenaktivität von je dem Wert 1 bedeutet. Für die wässrige Lösung haben Guggenheim⁵⁵⁾ und Hitchcock⁵⁶⁾ eine pW^{H} -Einheit eingeführt:

$$\text{pW}^{\text{H}} = -\log(f_{\text{H}}^{\text{s}} \cdot f_{\text{X}}^{\text{s}} \cdot m_{\text{H}}) \quad \text{oder} \quad (7)$$

$$\text{pW}^{\text{H}} = -\log(\text{H}) \cdot f_{\text{X}}^{\text{s}} \quad (8)$$

Durch Umformung der Gleichung (6) erhalten wir

$$\text{pW}^{\text{H}} = E_{\text{OI}}^{\text{W}} - E_{\text{I}}^{\text{W}}/s + \log[\text{X}] \quad (9)$$

Mit Hilfe der Zelle I ist es uns also möglich, die pW^{H} -Werte beliebiger Lösungen (mit Halogenionen) zu ermitteln.

In einer verdünnten wässrigen Lösung, in welcher das Grenzgesetz von Debye-Hückel gültig ist, darf man annehmen, dass $f_{\text{H}}^{\text{s}} = f_{\text{X}}^{\text{s}}$ ist, d. h.

$$f_{\pm}^{\text{s}} = \sqrt[2]{f_{\text{H}}^{\text{s}} \cdot f_{\text{X}}^{\text{s}}} \quad (10)$$

falls es sich um einfach geladene Ionen handelt.

Es gilt dann:

$$E_I^W = E_{O_I}^W + s \cdot \log [H] \cdot [X] + 2s \cdot \log f_{\pm}^S \quad (11)$$

Da $[H]$ und $[X]$ die stoechiometrischen Konzentrationen sind, kann f_{\pm}^S durch Messungen bestimmt werden.

Andererseits ist

$$p_aH = - \log [H] \cdot f_{\pm}^S \quad (12)$$

womit auch diese Grösse bestimmbar ist.

In einer Essigsäurelösung muss man den Einfluss des Mediums auf das Potential der Zelle I auch noch berücksichtigen:

$$E_I^E = E_{O_I}^W + s \cdot \log [H] \cdot [X] + s \cdot \log (f_H^S \cdot f_H^m \cdot f_X^S \cdot f_X^m) \quad (13)$$

$$\log (f_H^t \cdot f_X^t) = E_I^E - E_{O_I}^W / s - \log [H] \cdot [X] \quad (14)$$

E_I^E bedeutet hier das Potential der Zelle I, in der die Lösung aus einem Gemisch von Wasser und Essigsäure oder aus reinem Eisessig besteht, in welchem ein Halogenwasserstoff gelöst ist.

Man könnte f_H^S und f_X^S ermitteln durch Extrapolation auf $\mu = 0$. Um die Abhängigkeit der f -Werte von der Konzentration der Verbindung HX mit Hilfe eines Debye-Hückel-Ausdrucks im voraus zu berechnen, muss die Dielektrizitätskonstante des Mediums bekannt sein, was in Gemischen von Wasser-Essigsäure nicht der Fall ist. Die Grössen f_H^m und f_X^m können aber nie bestimmt werden, sondern stets nur deren Produkt.

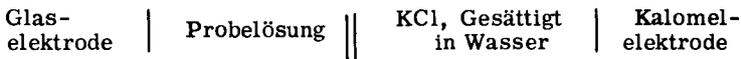
Auch für Essigsäurelösungen kann man eine Grösse messen, die dem p_wH -Wert in Wasser entsprechen würde, die man logischerweise mit $p_w\oplus$ bezeichnen muss. Aus Gleichung (13) folgt:

$$(E_I^E - E_{O_I}^W) / s = \log (\oplus) \cdot [X] \cdot f_X^t = -p_w\oplus + \log [X] \quad (15)$$

$$p_w\oplus = (E_{O_I}^W - E_I^E) / s + \log [X] \quad (16)$$

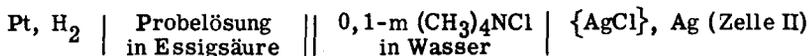
Bei der Bestimmung vom "pH"-Wert einer Lösung verwendet man üblicherweise eine Glas- und eine Kalomelelektrode. Die Glaselektrode gibt uns ein Mass für die Wasserstoffionenaktivität. Die Kalomelelektrode dient als Bezugslektrode.

Eine Zelle für die Bestimmung des "pH"-wertes wäre zum Beispiel:



Diesen "pH"-Wert werden wir den konventionellen pH-Wert nennen und ihn mit (pH)conv. bezeichnen.

Wir haben in unserer Arbeit die Glaselektrode durch eine Wasserstoffelektrode ersetzt, weil man nicht wissen kann, wie sich das Potential einer Glaselektrode beim Uebergang in ein nichtwässriges System verändert. Die Kalomel-elektrode wurde ferner durch eine Silber-Silberchloridelektrode ersetzt:



Das Potential der Bezugselektrode $E_{\text{OII}}^{\text{W}}$ muss durch Messung einer bekannten wässrigen Pufferlösung bestimmt werden. Es gilt dann:

$$(\text{pH})\text{conv.} = (E_{\text{OII}}^{\text{W}} - E_{\text{II}}^{\text{E}})/s \quad (17)$$

E_{II}^{E} bedeutet das Potential der Zelle, wenn das Lösungsmittel aus einem Gemisch von Wasser und Essigsäure oder aus reinem Eisessig besteht. Die Grösse (pH)-conv. hat keine bekannte thermodynamische Bedeutung in Essigsäurelösungen, da man über das Phasengrenzpotential an der Berührungsfläche flüssig-flüssig keine Aussage machen kann.

Potentiometrisch messbar sind also die Grössen pw^{\oplus} und (pH)conv. Die erste dieser Grössen bedeutet thermodynamisch:

$$\text{pw}^{\oplus} = -\log(\oplus) \cdot f_{\text{X}}^{\dagger} \quad (18)$$

während die Bedeutung von (pH)conv. nicht angegeben werden kann.

V. Aciditätsmessungen mit Hilfe von Indikatoren

Ausser den potentiometrischen Bestimmungen der Aciditätsverhältnisse in nichtwässrigen Lösungen besteht die Möglichkeit, diese durch spektrophotometrische Messungen zu untersuchen, was natürlich mit Indikatoren gemacht werden muss.

Liegt zum Beispiel eine elektroneutrale Indikatorbase vor und besitzt der betreffende Protonendonator eine passende Stärke in dem zu untersuchenden Lösungsmittel, so wird sich ein Gleichgewicht zwischen der sauren und der basischen Form, IH^{\dagger} und I, des Indikators einstellen. Das Konzentrationsverhältnis der basischen und sauren Teilchen gibt uns ein Mass für die Acidität der Lösung. In einer wässrigen Lösung gilt:

$$p\text{aH} = p\text{K} + \log\left(\frac{[\text{I}]}{[\text{IH}]}\right) + \log\left(\frac{f_{\text{I}}^{\text{S}}}{f_{\text{IH}}^{\text{S}}}\right) \quad (19)$$

$p\text{K}$ ist der negative Logarithmus der thermodynamischen Aciditätskonstanten des Indikators IH.

Will man die Protonenaktivität einer nichtwässrigen Lösung z.B. einer konzentrierten Essigsäurelösung ermitteln, muss diese mit einem Standard, einer wässrigen Lösung verglichen werden. Bei den Messungen mit Indikatoren geschieht dies derart, dass wir den $p\text{K}$ -Wert des Indikators für Wasser ($p\text{K}^{\text{W}}$) beibehalten und das Konzentrationsverhältnis der Farbstufen im neuen Medium bestimmen. Will man eine für nichtwässrige Lösungen geltende Gleichung aufstellen, die der für wässrige Lösungen gültigen Gleichung (19) entspricht, so müsste man den neu dazugetretenen Mediumeffekt durch die Aktivitätskoeffizienten f_{I}^{m} und f_{IH}^{m} berücksichtigen, so dass wir bekommen:

$$p \oplus = p\text{K}^{\text{W}} + \log\left(\frac{[\text{I}]}{[\text{IH}]}\right) + \log\left(\frac{f_{\text{I}}^{\text{t}}}{f_{\text{IH}}^{\text{t}}}\right) \quad (20)$$

Nun ist aber die Grösse $\log\left(\frac{f_{\text{I}}^{\text{t}}}{f_{\text{IH}}^{\text{t}}}\right)$ unbekannt und in keiner Art und Weise unabhängig zu ermitteln. Das bedeutet dass es auch mit Hilfe von Indikatoren nicht möglich ist, den Wert $-\log(\oplus)$ zu bestimmen.

Hammett^{57, 58)} hat eine experimentell messbare Grösse definiert, die eng mit der Protonenaktivität zusammen hängt und mit "Acidity Function" H bezeichnet wird. Die Definitionsgleichung lautet:

$$H \equiv p\text{K}^{\text{W}} + \log\left(\frac{[\text{I}]}{[\text{IH}]}\right) \quad (21)$$

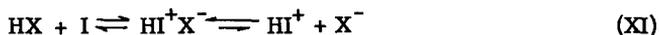
Als Index wird der Ladungszustand der Indikatorbase vermerkt, so dass wir bekommen H_{O} , H_{-} , H_{+} , H_{++} usw. Der Nachteil dieser Bestimmungsmethode ist, dass die mit einem bestimmten Indikator ermittelte Acidität individuell vom Indikator abhängt, was man sofort erkennt, wenn (21) mit (20) verglichen wird:

$$H = p(\oplus) - \log\left(\frac{f_{\text{I}}^{\text{t}}}{f_{\text{IH}}^{\text{t}}}\right) \quad (22)$$

Es ist zu vermuten, dass das Glied mit den Aktivitätskoeffizienten vor allem vom Ladungstyp des Indikators abhängen wird. Zwei oder mehrere verschiedene Indikatoren vom gleichen Ladungstyp sollten also den gleichen Wert der "Acidity Function" ergeben. Es hat sich gezeigt, dass dem wirklich so ist bei Lösungen hoher Dielektrizitätskonstante. Anders ist es sicher, wenn Lösungen kleiner Dielektrizitätskonstante untersucht werden. Bates und Schwarzenbach⁴⁾ haben bei ihren Untersuchungen mit Indikatoren in Wasser-Aethanol-Gemischen das Verhältnis bestätigt, dass die verschiedenen Indikatoren bei hohen Alkoholgehalten sich individuell verhielten. Auch bei unseren Messungen konnten wir dieses Verhalten beobachten.

Die Aciditätsfunktion H_0 hat besonders in übersauren und in nichtwässrigen Lösungen als Mass der Acidität Verwendung gefunden. Hall und Mitarbeiter^{29, 30)} bestimmten H_0 in Eisessig-Schwefelsäure-Gemischen mit Hilfe der Indikatoren o- und p-Nitranilin. Andere spektrophotometrische Untersuchungen in reinem Eisessig mit den Indikatoren α -Naphtholbenzein und o-Nitranilin haben Smith und Elliott³⁵⁾ durchgeführt, wobei verschiedene Säuren untersucht worden sind.

Liegt eine Indikatorbase I und eine schwache Säure in Eisessig vor, so bildet sich, weil die Säure HX ein stärkerer Protonendonator ist als CH_3COOH , das Indikatrorsalz, das vor allem als Ionenpaar vorliegen wird:



Die Lösung wird nur wenige Ionen enthalten, so dass die Farbe durch HI^+X^- bestimmt sein wird: $K_i^{HIX} = [HI^+X^-]/[HX] \cdot [I]$ oder das Verhältnis: $[HI^+X^-]/[I] = K_i^{HIX} \cdot C_{HX}$. Die "Acidity Function" H_0 sollte also mit dem log der Säurekonzentration absinken: $H_0 = pK + \log [I]/[HX^+I^-] = pK - \log K_i^{HIX} - \log C_{HX}$.

Ist die Säure stark, so wird sie in Form von $H_2Ac^+X^-$ vorliegen und damit im Gleichgewicht kleine Mengen Ionen H_2Ac^+ und X^- auftreten. Das Acet-Acidiumsalz setzt sich wieder mit dem Indikator um, und das Gleichgewicht lautet dann:



und die Gleichgewichtskonstante: $K = [HI^+X^-]/[H_2Ac^+X^-] \cdot [I]$. Umgeformt erhalten wir den gleichen Ausdruck für das Farbverhältnis wie für eine schwache Säure: $[HI^+X^-]/[I] = K \cdot C_{HX}$, weil $C_{HX} \approx H_2Ac^+X^-$ ist. Nun ist anzunehmen, dass bei Benutzung desselben Indikators die Grösse K (bei XII) grösser sein wird als K_i^{HIX} (bei XI). Versuche mit einem und demselben Indikator und einer Reihe von Säuren HX, HY und HZ zunehmender Stärke sollten Verhältnisse von $\Sigma [HI]/[I]$ liefern, die mit der Säurestärke zunehmen.

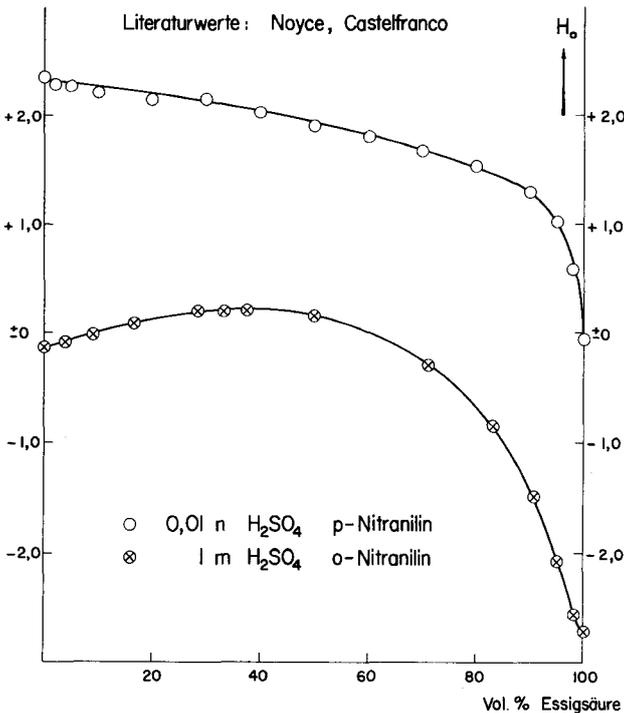
Smith und Elliott haben diese Aussage durch Versuche bestätigen können. Sie fanden für verschiedene Säuren, wenn H_0 gegen $\log C_{HX}$ aufgetragen wurde, parallele Geraden mit der Steigung 1, wobei H_0 mit der Stärke der Säure bei einer bestimmten Konzentration einen immer negativeren Wert zeigte. In dieser Weise haben sie eine Zunahme der Stärke der Säuren in der folgenden Reihe feststellen können: Chlorwasserstoffsäure < Methansulfosäure < Schwefelsäure < Carboxymethansulfosäure < Chlormethansulfosäure < Chlorcarboxymethansulfosäure < Perchlorsäure < Methandisulfosäure < Chlormethandisulfosäure < Methantrisulfosäure.

Smith und Elliott berechneten aus den konduktometrischen Werten von

Kolthoff und Willman¹²⁾ die in Tabelle 2 angegebenen Dissoziationskonstanten für Säuren in Eisessig. Weiterhin bestimmten sie aus dem Unterschied in den H_0 -Werten zweier Säuren gleicher Konzentration in Eisessig, die ebenfalls in der Tabelle 2 angegebenen Dissoziationskonstanten, wobei der aus den konduktometrischen Daten berechnete pK-Wert der Perchlorsäure als Basis diente.

Ausser den Autoren Smith und Elliott haben Ludwig und Adams⁵⁹⁾ und Kolthoff und Bruckenstein^{19, 34)} die Aussage experimentell bestätigt, dass das Farbverhältnis einer Indikatorbase und somit die H_0 -Grösse proportional mit $\log C_{HX}$ in Eisessig abnimmt.

Wie schon erwähnt, sind Noyce und Castelfranco²⁾ die einzigen, die die Aciditätsverhältnisse in Wasser-Eisessig-Gemischen mit Hilfe von p- und o-Nitranilin als Indikatoren untersuchten. Sie ermittelten die H_0 -Werte für 0,01-n und 1-m H_2SO_4 -Lösungen in Essigsäure von 0 bis 100 Vol. % Gehalt und fanden dabei die in Figur 1 graphisch dargestellten Kurven, die erst am Schluss des experimentellen Teils besprochen werden sollen.



Figur 1

EXPERIMENTELLER TEIL

A. ALLGEMEINES UND APPARATIVES. VERSUCHE

I. Reinigung der Substanzen

a) Essigsäure

Die für Lösungsmittelgemische bis zu 90% benötigte Essigsäure wurde durch Destillation als Mittelfraktion des käuflichen CIBA-Eisessigs gewonnen. CIBA-Eisessig enthält keine organische Verunreinigungen und lässt sich über Chromtrioxyd destillieren. Das Handelsprodukt weist einen Gehalt von 99,0 - 99,5% Essigsäure auf.

Für Messungen in absoluter Essigsäure bildet die möglichst restlose Entfernung des Wassers das Hauptproblem. Diese Essigsäure, die auch für Lösungsmittelgemische von mehr als 90% verwendet wurde, lässt sich wie folgt herstellen:

CIBA-Eisessig wurde über Chromtrioxyd und Essigsäureanhydrid während 3 Stunden am Rückfluss gekocht und anschliessend destilliert. Das Destillat wurde erst 2 Stunden über wasserfreiem Natriumacetat am Rückfluss gekocht und dann destilliert. Die Mittelfraktion dieses Destillates wurde 1-2 Mal ausgefrozen und zum Schluss die nach nochmaliger Destillation gewonnene Mittelfraktion in einer Schliffflasche aufbewahrt. Die totale Ausbeute betrug ca. 30 - 40%. Solchermassen gewonnene Essigsäure ist höchstens noch durch Spuren von Wasser verunreinigt. Dieser Wassergehalt lässt sich durch eine Schmelzpunktbestimmung bequem ermitteln.

Hess und Haber⁹⁾ bestimmten den Schmelzpunkt reiner Essigsäure zu $16,635 \pm 0,002^{\circ}\text{C}$. Die kryoskopische Konstante von Essigsäure beträgt $3,90^{\circ}/\text{Mol}$ ⁸⁾, somit errechnet sich für eine Gefrierpunkterniedrigung von $0,1^{\circ}\text{C}$ ein Wassergehalt von $0,0256 \text{ Mol}/1000 \text{ g}$ oder $0,0482\%$.

Als Messeinrichtung (Figur 2) für die Schmelzpunktbestimmung diente ein Dewargefäss (A), in dessen Schliffkonus man mit Hilfe eines Teflonstopfens ein Beckmann-Thermometer (B) einsetzen konnte. Das Beckmann-Thermometer liess sich auf $1/100^{\circ}\text{C}$ ablesen. Der Rührer (C) bestand aus 7 horizontal gelegenen Ringen, die über 3 senkrechte Stäbchen mit dem Vibrator (D) verbunden waren. Derjenige Teil des Rührers, welcher mit dem Eisessig in Berührung kam, war elektrolytisch vergoldet.

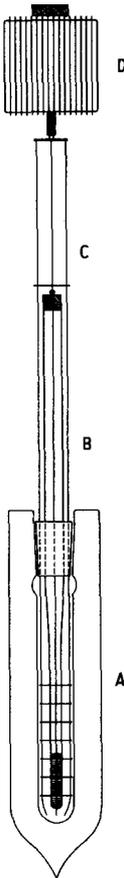
Als Fixpunkt der Thermometerskala diene der Umwandlungspunkt des Darapskits der von Redlich und Löffler⁶⁰⁾ zu $13,154 \pm 0,0011^\circ \text{C}$ bestimmt wurde:

$$13,154 \pm 0,0011^\circ \text{C}$$

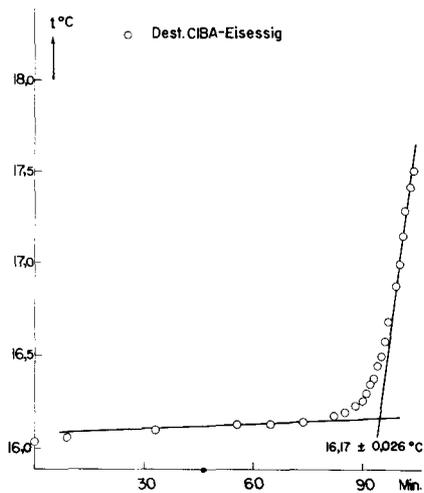


Die Schmelzpunktbestimmung an den Essigsäureproben (ca. 70 ml) wurde mittels der Auftaumethode bestimmt. Der Schmelzpunkt ist nach Stull⁶¹⁾ gegeben durch den Schnittpunkt der Tangenten der Kurvenäste der Temperatur-Zeit-Kurve. Während der Messungen wurden die Proben ständig vibriert. Mehrfachbestimmungen zeigten keine messbaren Abweichungen.

Die Temperatur-Zeit-Kurve für den destillierten CIBA-Eisessig findet sich in Figur 3. Figur 4 gibt die Kurve für gereinigte Essigsäure wieder.



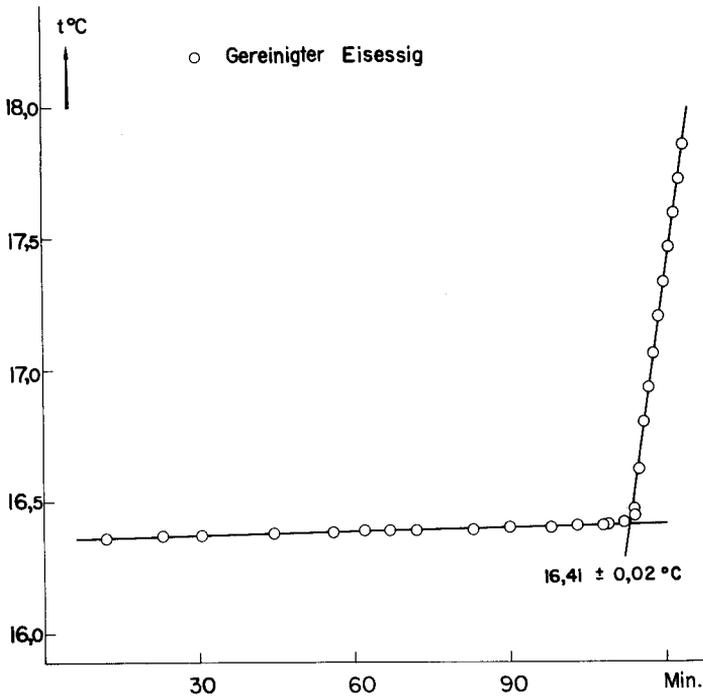
Figur 2



Figur 3

Resultate

	Smp.	Wassergehalt Mol/1000 g	Reinheit
a) Dest. CIBA-Eisessig	$16,17 \pm 0,026^\circ \text{C}$	$0,118 \pm 0,01$	$99,79 \pm 0,02\%$
b) Gereinigter Eisessig	$16,41,7 \pm 0,016^\circ \text{C}$	$0,054 \pm 0,003$	$99,90 \pm 0,02\%$



Figur 4

b) Tetramethylammoniumchlorid

Als Ausgangsmaterial diente ein Produkt der Firma "FLUKA". Die Reinigung erfolgte durch mehrfaches Umkristallisieren aus destilliertem CIBA-Eisessig und Trocknen am Hochvakuum bei 90°C . Die Reinheitsbestimmung erfolgte argentometrisch. Zur Herstellung der Messlösungen tarierte man das Wasser bzw. Eisessig enthaltende Gefäss, gab schnell Tetramethylammoniumchlorid zu und bestimmte die Gewichtszunahme.

c) Natriumacetat

Analysenreines Natriumacetat der Firma "RIEDEL de HAEN", das 3 Kristallwasser enthält, wurde durch gelindes Erwärmen geschmolzen und das Kristallwasser so grösstenteils vertrieben. Anschliessend wurde am Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Lösungen wurden durch Einwägen der so getrockneten Substanz hergestellt.

II. Herstellung der Säuren

a) Perchlorsäure

1. Wässrige Perchlorsäure-Lösungen. Wässrige Perchlorsäure konnte für Lösungen bis zu 90% Essigsäure gebraucht werden. Sie wurde durch Verdünnung käuflicher 70%iger Perchlorsäure ("FLUKA") hergestellt. Die Normalität wurde durch elektrometrische Titration bestimmt.

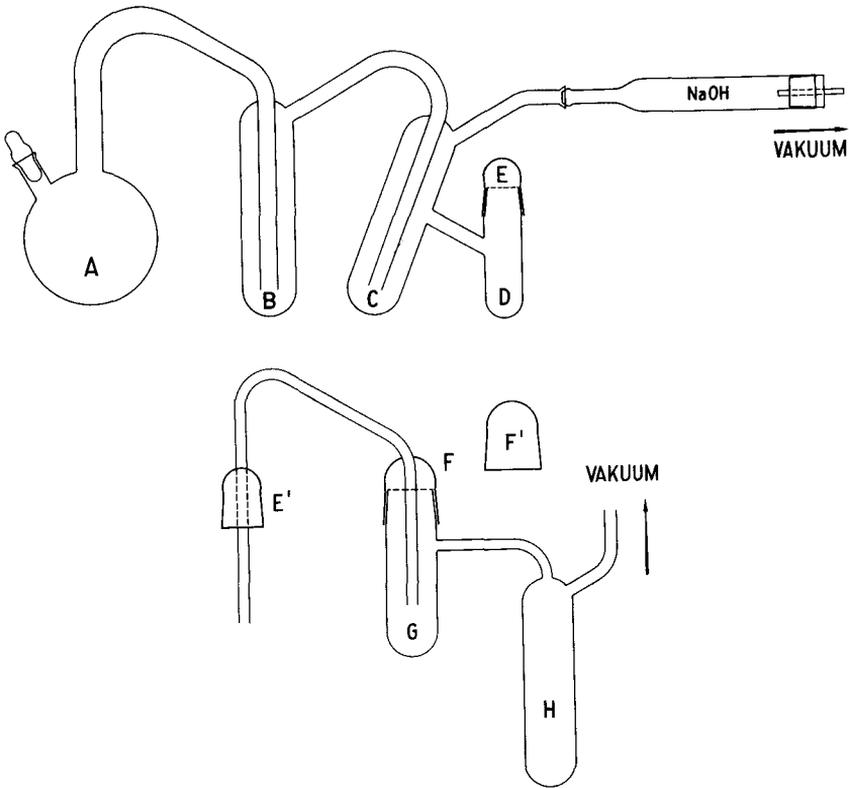
2. Lösungen von reiner Perchlorsäure in Eisessig. Für die Herstellung von Lösungen, die über 90% Essigsäure enthielten, wurde von Lösungen von reiner Perchlorsäure in reinem Eisessig ausgegangen. Zwei hergebrachte Darstellungsmethoden für solche Perchlorsäurelösungen in reinstem Eisessig sollen kurz erwähnt werden:

aa) Zu ca. 70%iger Perchlorsäure wird unter Kühlung die genau berechnete Menge Acetanhydrid tropfenweise zugesetzt. Die letzten Wasserspuren werden sich natürlich nur sehr langsam mit dem Acetanhydrid umsetzen, weshalb z. B. Kilpi⁶²⁾ solche Lösungen vor Gebrauch 3 - 5 Monate stehen lassen musste. Ein Ueberschuss von Anhydrid darf nicht zugegeben werden, weil ein solcher zu hohe Aciditäten verursachen würde. (1).

bb) Silberperchlorat wird in Eisessig gelöst und das Silber durch Einleiten von gereinigter, trockener HCl ausgefällt. Ueberschüssiger Chlorwasserstoff lässt sich durch Ausblasen mit trockener Luft entfernen.

cc) Die von uns entwickelte Methode beruht auf direkter Vermischung wasserfreie Perchlorsäure mit absoluten Eisessig. Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, dass das Arbeiten mit 100%iger Perchlorsäure grösste Vorsicht und extreme Sauberkeit verlangt. Die benötigte wasserfreie Perchlorsäure wurde aus 70%iger HClO_4 durch Entwässerung mit 20%igem Oleum und anschliessender mehrfacher Destillation gewonnen⁶³⁾.

In einer absolut trockenen und staubfreien Apparatur nach Figur 5 wurden in Kolben (A) unter Eiskühlung ca. 25 g 70%ige Perchlorsäure vorgelegt und portionenweise ca. 100 g 70%iges Oleum zugegeben. Die Glasschliffe wurden jeweils mit Oleum gedichtet. Durch Anlegen eines Vakuums von ca. 1 mm Hg lässt sich allfällig vorhandenes SO_2 entfernen. Kühlt man jetzt die Vorlage (B) mit Aceton-Trockeneis, so destilliert 100%ige HClO_4 von (A) nach (B). Durch langsames Erwärmen (ca. 30° C pro Stunde) des Kolbens (A) bis auf 75° C wird die Destillation beendet. Diese wasserfreie Perchlorsäure lässt sich nun nach (C) destillieren, indem man das Dewargefäss mit Trockeneis-Aceton von (B)



Figur 5

nach (C) hinüberwechselt. Feuchtigkeitsspuren bleiben als weisses Hydroxonium-perchlorat in (B) zurück.

Die Destillation kann beschleunigt werden, indem man (B) mit Wasser von 30°C wärmt (Vorsicht!). Nach langsamem Einlassen von getrockneter Luft kippt man die ganze Apparatur vorsichtig, um die reine Perchlorsäure in das gekühlte Gefäß (D) überzuführen.

Bei (E) wurde nun der zweite Teil der Apparatur (E') aufgesetzt und die Perchlorsäure durch Saugen nach (G) überführt. (H) wurde zur Hälfte mit reinem Eisessig gefüllt und dieser mit Trockeneis-Aceton ausgefroren und tiefgekühlt. Nachdem man den Aufsatz (F) gegen die Kappe (F') ausgewechselt hat, wird der

Druck auf 1 mm Hg erniedrigt und die Perchlorsäure von (G) nach (H) destilliert. Man lässt nun die ganze Apparatur stehen, bis der Eisessig geschmolzen ist und sich mit der Perchlorsäure vermischt hat. Diese ca. 10%ige Perchlorsäure-Essigsäurelösung wurde in Pyrexampullen eingefüllt und diese nach dem Ausfrieren in Trockeneis-Aceton vorsichtig hinter einer kleinen Schutzwand abgeschmolzen. Diese Ampullen wurden bis zum Gebrauch bei einer Temperatur von -10°C aufbewahrt.

Für die Herstellung einer gewünschten Messlösung wurde eine solche Pyrexampulle noch kalt geöffnet und mit Eisessig übergossen. Nach dem Auftauen des Ampulleninhaltes wurde in einen Messkolben umgefüllt und der Titer durch Fällungen der Perchlorsäure als KClO_4 mittels einer Lösung von Kaliumacetat in Eisessig bestimmt. Diese Bestimmungsmethode lieferte gute Resultate.

b) Chlorwasserstoff

Lösungen von Chlorwasserstoff in Eisessig wurden durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in Eisessig gewonnen. Das Salzsäuregas wurde in üblicher Weise aus konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Schwefelsäure hergestellt und mittels Schwefelsäure getrocknet. In Eisessig lösen sich ca. 21% HCl . Diese Lösung ist farblos und im Gegensatz zu Lösungen der anderen Halogenwasserstoffe beständig. Der Chlorwasserstoff-Partialdruck über HCl in Essigsäure ist viel grösser als über HCl in Wasser.

Aus dieser Stammlösung wurde durch Verdünnen eine Lösung von ca. 0,1-m Chlorwasserstoff in Eisessig hergestellt und deren Titer durch argentometrische Titration bestimmt. Die Endpunktsbestimmung erfolgte potentiometrisch⁶⁴⁾.

Die für die eigentlichen Messlösungen berechneten Mengen an HCl -Eisessiglösung wurden jeweils aus einer Mikrobürette in 100 ml Messkolben gegeben und diese mit Lösungsmittel aufgefüllt, so dass schliesslich Gemische folgender Essigsäurekonzentration resultierten: 0, 10, 30, 50, 70, 80, 90, 95, 98 und 99,9 Gew. % Essigsäure. Durch Wägung liess sich bequem der Essigsäureprozentgehalt der Lösung bestimmen. Alle Messlösungen wurden 2 mal hergestellt und gemessen.

c) Bromwasserstoff

Lösungen von HBr in Eisessig wurden analog den Lösungen von HCl gewonnen. Trockenes Bromwasserstoffgas wurde in üblicher Weise aus Tetralin und Brom hergestellt. Mitgerissenes Brom wurde mittels Tetralin ausgewaschen und

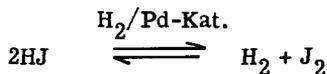
weitere allfällige Brom- und Feuchtigkeitsspuren in einer Kühlfalle aufgefangen. Eine ungefähr gesättigte Bromwasserstoff-Eisessiglösung ist ca 40%ig. Die von uns verwendeten Stocklösungen waren etwa 8%ig und viele Wochen beständig. Sie färbten sich erst nach längerer Zeit durch Bromausscheidung gelblich.

d) Jodwasserstoff

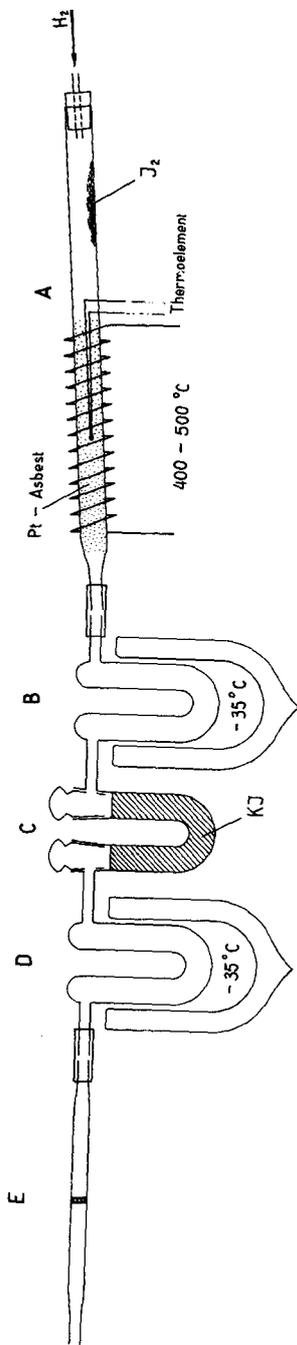
Die Jodwasserstoff Eisessiglösungen wurden ebenfalls aus reinem HJ durch Absorption in reinem Eisessig hergestellt. Der dazu benötigte Jodwasserstoff wurde in einer Apparatur nach Figur 6 aus den Elementen zubereitet.

Gereinigtes Wasserstoffgas, welches ein Pyrexrohr (A) durchströmte, wurde periodisch mit J_2 beladen, indem man das vorgelegte Jod mittels einer kleinen Flamme verdampfte. Das Gasgemisch durchstrich nun einen auf 400 - 500° C gehaltenen Platinasbestkatalysator, wobei sich Jodwasserstoff bildete. Nicht umgesetztes Jod sowie Feuchtigkeitsspuren wurden in den zwei Absorptionsrohren (B) und (D) ausgefroren, (-35° C), zwischen welche ein Absorptionsrohr (C) mit Kaliumjodid geschaltet war. Der gereinigte Jodwasserstoff wurde über eine Fritte (E) nach einer mit Essigsäure gefüllten Absorptionsflasche geleitet. Die Absorptionsflasche war eisgekühlt und gegen Licht geschützt.

Jodwasserstoff-Eisessiglösungen sind unstabil. Maas und Jander⁵⁾ haben sogar festgestellt, dass Jodwasserstoff die Essigsäure zersetzt. Wir beobachteten jedoch, dass solche Lösungen völlig klar und beständig bleiben, solange die Luft völlig ferngehalten wird. Sobald aber Spuren von Sauerstoff Zutritt bekommen, tritt eine Zersetzung des Jodwasserstoffes ein. Wir versuchten, eine solche leicht braun gewordene Lösung mit Palladiumkohle und gereinigtem Wasserstoff zu reduzieren. Statt einer Ueberführung des Jods in Jodwasserstoff bewirkte der Katalysator aber eine weitere Zersetzung. Das Gleichgewicht:



ist natürlich vom Lösungsmittel abhängig. In verdünnter Essigsäure bis hinauf zu 80 - 90% ist die Dissoziationsreaktion endergonisch, so dass es möglich ist, Jod mit Wasserstoff völlig zu reduzieren. - In Eisessig liegt dagegen das Gleichgewicht derart, dass neben HJ immer merkliche Mengen elementaren Jods vorhanden sind. Frisch hergestellte farblose Lösungen von Jodwasserstoff in Eisessig sind deshalb thermodynamisch unstabil, und sobald ein Katalysator wie Palladiumkohle hinzukommt, scheidet sich Jod aus und die Lösung wird braun. Auch wässrige Lösungen von Jodwasserstoff sind sauerstoffempfindlich. Weil



Figur 6

diese Oxydation durch das Licht beschleunigt wird, bewahrt man solche Lösungen am besten im Dunkeln bei -10° C auf.

III. Messeinrichtungen

a) Elektroden

1. Die Silberhalogenidelektroden wurden nach der Methode von Bates⁶⁵⁾ hergestellt. Dabei wird eine Paste von vielfach ausgewaschenem reinem Silberoxyd, hergestellt aus Silbernitrat und Natronlauge, auf einem Platindraht aufgetragen und bei einer Temperatur von ungefähr 500° C zu Silber reduziert. Nach mehrfachem Auftragen und Reduzieren des Silberoxyds ist die Silberschicht genügend dick. Nun wurden diese Elektroden in ca. 1-m Lösungen der betreffenden Halogenwasserstoffe anodisch mit einer Silberhalogenidschicht versehen. (10 mA, 45 Minuten).

2. Tomiček und Heyrovsky¹⁾ wie auch Russel und Cameron⁶⁶⁾ zeigten, dass platinierete Platinelektroden für Messungen in Eisessig ungeeignet sind. Als Wasserstoffelektroden dienten deshalb Palladiumelektroden, die folgendermassen hergestellt wurden: Ein frisch geglühetes Platin-Elektrodenblech wurde in einer Lösung von 1 g Gold-(III)-chlorid, 10 g Kaliumcyanid und 5 Tropfen Kalilauge in 100 g Wasser kathodisch bei kleiner Stromdichte ($2 - 3 \text{ mA/cm}^2$) mit einer dünnen Goldschicht versehen. Die nachfolgende Palladierung erfolgte in einer mit Bleichlorid gesättigten 1-m Salzsäure die 2% Palladiumchlorid enthielt. Die Abscheidung wurde bei hoher Stromdichte vorgenommen, indem man einen 4 Volt Akkumulator direkt an die Palladiumanode und die vergoldete Elektrode anschloss. Das abgeschiedene Palladium bildete eine schwarze samtartige Schicht. Die fertigen Elektroden wurden in Lösungsmitteln ähnlicher Zusammensetzung wie die jeweils zu messenden Lösungen aufbewahrt. Im allgemeinen mussten die Elektroden nach 1 - 2 Messungen neu vergoldet und palladiert werden.

b) Prüfung der Elektroden

Von den Silberhalogenidelektroden, Ag, AgCl, Ag, AgBr und Ag, AgJ waren stets mehrere im Gebrauch. Sie wurden zur Prüfung einzeln in wässrigen 0,01-m, HCl-, HBr- und HJ-Lösungen gegen eine und dieselbe Wasserstoffelektrode geschaltet. Dabei zeigten sich Abweichungen vom Sollwert von maximal $\pm 0,5 \text{ mV}$. Etwas grössere Schwankungen traten bei den Silberjodidelektroden auf.

In analoger Weise wurden die Wasserstoffelektroden geprüft, die gegen eine und dieselbe Silberhalogenidelektrode geschaltet wurden. Auch hier zeigten die beobachteten Werte keine grösseren Abweichungen als 0,5 mV vom Sollwert.

Jede einzelne Zahl der folgenden Tabellen der Messerien ist das arithmetische Mittel zweier Einzelmessungen, die mit verschiedenen Elektroden ausgeführt worden sind und in keinem Fall einen grösseren Potentialunterschied als $\pm 0,3$ mV aufweisen. Einzig in Lösungen mit mehr als 80% Essigsäuregehalt waren die Abweichungen grösser. Am besten reproduzierbar waren die Messungen mit HCl-Lösungen, wo die Abweichungen selbst in reinem Eisessig nur wenige mV betragen.

c) Wasserstoff

Der für die Messungen benötigte Wasserstoff wurde wie folgt gereinigt: Beigemengter Sauerstoff kann bei 250°C durch auf einer Trägermasse fein verteiltes Kupfer entfernt werden⁶⁷⁾. Ebenfalls kann man bei 200°C an einem Platinasbestkontakt die letzten Spuren Sauerstoff in Wasser überführen. Kohlendioxid und Feuchtigkeit wurden mittels Absorptionsflaschen, die mit Natronlauge, Calciumchlorid respektive Schwefelsäure gefüllt waren, entfernt. Vor dem Einleiten in die Messeinrichtung sättigte man den gereinigten Wasserstoff mit dem entsprechenden Lösungsmitteldampf.

d) Korrektur des Wasserstoffdruckes

Die bei den Messungen mit Palladium-Wasserstoffelektroden angegebenen Potentiale sind korrigiert auf einen Wasserstoffdruck von 760 mm Hg. In den "International Critical Tables"⁶⁸⁾ finden sich Partialdruckangaben von Essigsäure bei 20°C in Funktion der Konzentration. Durch Subtraktion der interpolierten Werte (Tabelle 5a) vom herrschenden Aussendruck ergab sich der jeweilige Wasserstoffpartialdruck. Tabelle 5b gibt die errechneten Potentialkorrekturen für die Wasserstoffelektrode wieder. Bei den Messerien g) und h) wurde wegen der grösseren ionalen Stärke der Lösung eine Lösungsmittelpartialdruckverminderung von 2,5 mm Hg in Rechnung gestellt.

e) Messzellen

1. Die Zelle I. Der linke Teil der Messapparatur (Figur 7) war mit demjenigen von Bates und Schwarzenbach⁴⁾ identisch. In (A) wurde das Wasserstoffgas mit dem Lösungsmittel gesättigt. (B) ist der Wasserstoffelektroden-

Tabelle 5a

Dampfdruck des Wasser-Essigsäure Gemisches 20⁰ C

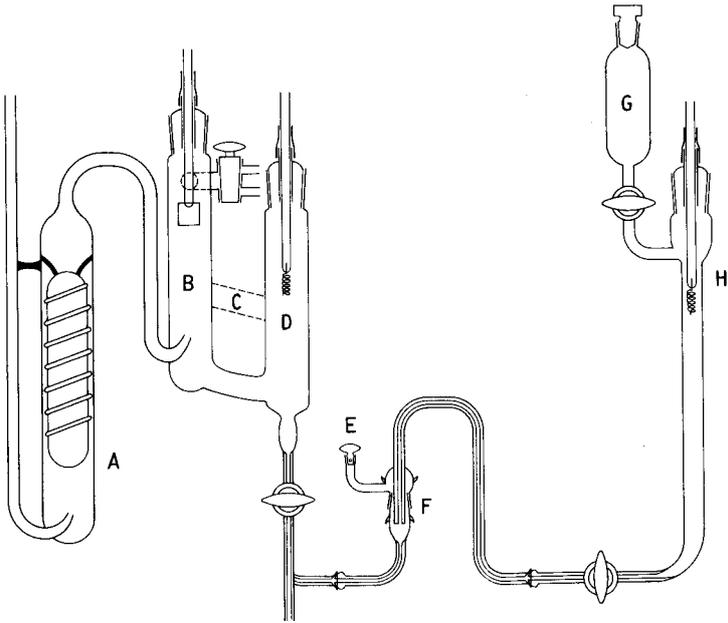
Gew. % Essigsäure	mm Hg
0	17,5
5	17,2
10	17,0
30	16,2
50	15,7
70	15,4
80	15,1
90	14,3
95	13,4
98	12,4
100	11,7

Tabelle 5b

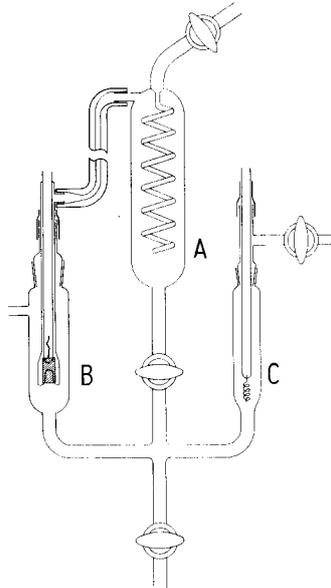
Korrekturtabelle des Wasserstoffdruckes

s = 0,05816 Volt bei 20⁰ C

Gesamt-Wasserstoffdruck mm Hg	Korrektur des Wasserstoffpotentials in Millivolt
690	1,22
695	1,13
700	1,04
705	0,95
710	0,86
715	0,77
720	0,68
725	0,60
730	0,51



Figur 7



Figur 8

behälter und (D) das Gefäss für die Silberhalogenidelektrode. In einer der Apparaturen hatten wir das die Gefässe (B) und (D) verbindende Rohrstück (C), welches eine Zirkulation der Lösung begünstigte, eingebaut. Das war besonders für die Messungen mit Jodwasserstoff günstig, weil sich im oberen Teil des Rohres (D) gern Jod ausschied, da beim Einfüllen dort die Luft nicht völlig ferngehalten werden konnte. Im Verlauf der Messungen gelangte dann dieses Jod durch Zirkulation an die Wasserstoffelektrode und wurde dort wieder reduziert.

Wegen der grossen Sauerstoffempfindlichkeit der Lösung von HJ in starker Essigsäure wurde für Essigsäuregehalte oberhalb 80% die Apparatur der Figur 7 durch jene der Figur 8 ersetzt. Diese erlaubte die Herstellung der HJ-Lösung und deren Einfüllung in die Apparatur unter völligem Ausschluss von Luft.

(A) ist eine kleine Waschflasche für die Absorption des Jodwasserstoffes. Das Lösungsmittel wurde entweder durch den oberen Hahn eingefüllt, oder durch Anschliessen der Apparatur an eine Destillationsvorrichtung reiner Eisessig direkt in das Gefäss (A) eindestilliert. Nun wurde mit Wasserstoff gespült, die Herstellung von Jodwasserstoff aus J_2 und H_2 in Gang gesetzt und der mit überschüssigem Wasserstoff vermischte Jodwasserstoff in das Absorptionsgefäss (A) eingeleitet. Die Gefässe (B) und (C) waren vor Beginn des Versuches völlig getrocknet und mit Wasserstoff gefüllt worden. Die Wasserstoffelektrode in (B) wurde wie oben beschrieben hergestellt, mit Eisessig gewaschen und dann eingesetzt. Nun wurde warmer Wasserstoff durch die Apparatur geleitet bis die Elektrode völlig trocken war. In analoger Art und Weise wurde die Silber-Silberjodid-Elektrode im Gefäss (C) eingesetzt und im Wasserstoffstrom getrocknet. Nun schloss sich die Herstellung der Jodwasserstoff-Lösung in Eisessig an. Diese Lösung konnte nachträglich durch den unterhalb (A) befindlichen Hahn mit der Wasserstoffelektrode einerseits und der Silberelektrode andererseits in Berührung gebracht werden. Der Lufteintritt in (B) wurde durch ein kleines Quecksilberventil, das nur einen unbedeutenden Ueberdruck zur Betätigung benötigte, verhindert.

Der Gehalt der Lösung an Jodwasserstoff wurde nachträglich durch potentiometrische Bestimmung des Jodidgehaltes an der mit Wasser verdünnten Lösung festgestellt.

Es konnten derart in jedem Fall völlig farblose Lösungen von Jodwasserstoff in Essigsäure erzeugt werden, sogar in reinem Eisessig. Es zeigte sich dann aber, dass sich bei der Berührung dieser farblosen Lösung mit dem Palladiumbelag der Wasserstoffelektrode Jod ausschied, wenn der Essigsäuregehalt mehr als 97 - 98% betrug. Das beweist, dass Jodwasserstoff in reinem Eisessig eine thermodynamisch instabile Verbindung ist, wie es oben schon angedeutet wurde.

2. Die Zelle II. Eine stabile und reproduzierbare flüssig-flüssige Phasengrenze zwischen der Lösung in starker Essigsäure und einer wässrigen Lösung konnte im Teil (F) der Figur 7 dadurch erzeugt werden, dass die spezifisch schwerere Lösung in Essigsäure unterhalb die spezifisch leichtere wässrige Lösung geschichtet wurde. Im (G) befand sich ein Vorrat von wässriger 0,1-m Tetramethylammoniumchlorid-Lösung. Die gleiche Lösung umgab die Silber-Silberhalogenidelektrode in (H) und man konnte damit auch die Kapillare zu (F) füllen. Nach Abtrocknen des Kapillarendes bei (F) wurde der Schliff auf dem Konus der Verbindung zu (D) aufgesetzt. Bei offenem Hahn (E) wurde dann die essigsäure Messlösung durch langsames Öffnen des Hahns (D-F) bis ca. 1 cm oberhalb des Kapillarendes in (F) aufsteigen gelassen. Der Hahn (E) wurde sodann geschlossen und bei offenen Hahnen (D-F) und (H-F) das Potential der Zelle II zwischen der Wasserstoff- und der Silber-Silberchloridelektrode in (H) gemessen.

f) Potentiometer

Als Potentiometer diente ein Gerät der Firma "METHROM", welches das Potential auf 1/10 mV abzulesen gestattete und als Nullinstrument ein Spotgalvanometer der Firma "CAMBRIDGE INSTRUMENT CO., LTD., ENGLAND". Das Potentiometer wurde mit dem "Grossen Präzisions-Kompensator KLPF 4" der Firma HARTMANN und BRAUN A.G., Frankfurt am Main geeicht. Als Bezugspotential diente eine Cadmiumzelle der Firma W.G.PYE & Co. Ltd., Cambridge, England, mit einem Zertifikat des "National Physical Laboratory" (am 31.7.56).

IV. Indikatoren für die "Acidity Function"

Als Indikatoren für H_0 -Messungen in Essigsäure-Wasser-Mischungen eignen sich die Indikatoren p- und o-Nitranilin^{2, 35, 59}). Diese Indikatoren weisen bei gleicher Ladung (beides sind ungeladene Basen) verschiedene pK-Werte auf.

Die thermodynamischen Konstanten in Wasser betragen:

$$\text{p-Nitranilin } pK^W = +1,11 \quad 58)$$

$$\text{o-Nitranilin } pK^W = -0,17 \quad 58)$$

Wie wir später zeigen werden, ist der pK-Unterschied der beiden Indikatoren in Essigsäure mit mehr als 90% Gehalt grösser als in Wasser, nämlich 1,61 Ein-

heiten, weshalb für diese Lösungen der pK-Wert des o-Nitranilins gleich -0,50 gesetzt wurde.

a) p-Nitranilin

Käufliches p-Nitranilin der Firma "FLUKA" wurde erst zweimal aus Methanol-Wasser 1:1, dann 3 mal aus Methanol umkristallisiert und am Hochvakuum getrocknet.

Analyse:

	<u>p-Nitranilin</u>		
	$C_6H_6O_2N_2$		
Gefunden	C 52,21%	H 4,40%	N 20,11%
Berechnet	C 52,17%	H 4,38%	N 20,28%

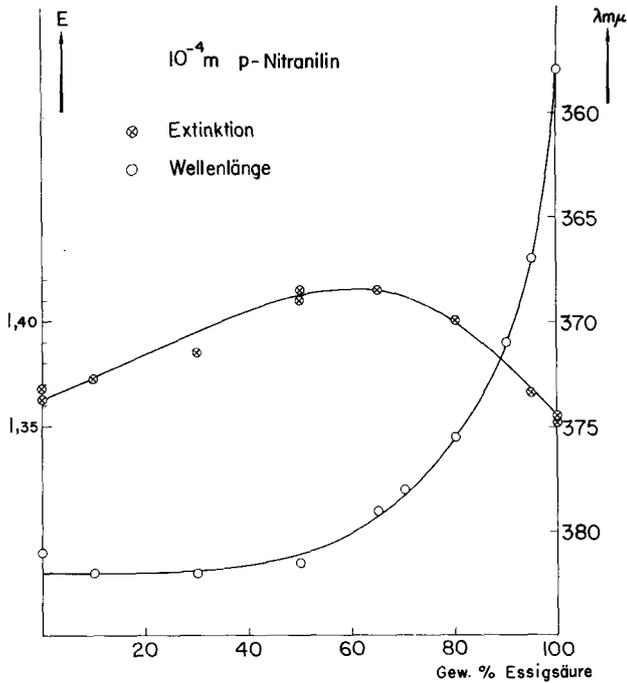
Heilbronner und Mitarbeiter⁶⁹⁾ untersuchten p-Nitranilin und stellten die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes für Konzentrationen zwischen $0,182 \cdot 10^{-4}$ und $1,21 \cdot 10^{-4}$ m fest. Der molare Extinktionskoeffizient von p-Nitranilin durchläuft in wässrigen Lösungen bei $381 \text{ m}\mu$ ein Maximum und beträgt dort 13652 ± 100 . In Eisessig andererseits liegt das Maximum bei $358 \text{ m}\mu$ und hat eine Höhe von 13560 ± 100 . Das Absorptionsmaximum hat in 60 - 70%iger Essigsäure einen maximalen molaren Extinktionskoeffizienten von $1,41 \cdot 10^4$.

Nach unseren Messungen verschiebt sich die Lage des Absorptionsmaximums bei zunehmendem Essigsäuregehalt der Lösung progressiv nach kleineren Wellenlängen. Figur 9 gibt die Extinktion wie auch die Lage des Absorptionsmaximums von 10^{-4} m p-Nitranilinlösungen in Funktion des Lösungsmittelgehaltes an Essigsäure wieder. Das Spektrum von 10^{-4} m p-Nitranilin in Wasser wie auch in Eisessig erleidet durch Zugabe von Natriumacetat keine Veränderungen. Perchlorsäure hingegen ergibt in beiden Fällen Veränderungen, die in Figur 10 aufgezeichnet sind. Allen diesen Verhältnissen wurden bei der Berechnung der H_0 -Werte Rechnung getragen.

b) o-Nitranilin^{*)}

Analysenreines o-Nitranilin weist in Eisessig ein Maximum bei $399 \text{ m}\mu$ mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 4850 ± 30 auf. Die Absorption ändert sich bei Zugabe von Natriumacetat nicht. Smith und Elliott³⁵⁾ stellten fest, dass o-Nitranilin bei den von uns verwendeten Konzentrationen (10^{-4} m) dem

*) Für die Ueberlassung des analysenreinen Präparates danken wir dem Organisch-Chemischen Laboratorium der E. T. H.



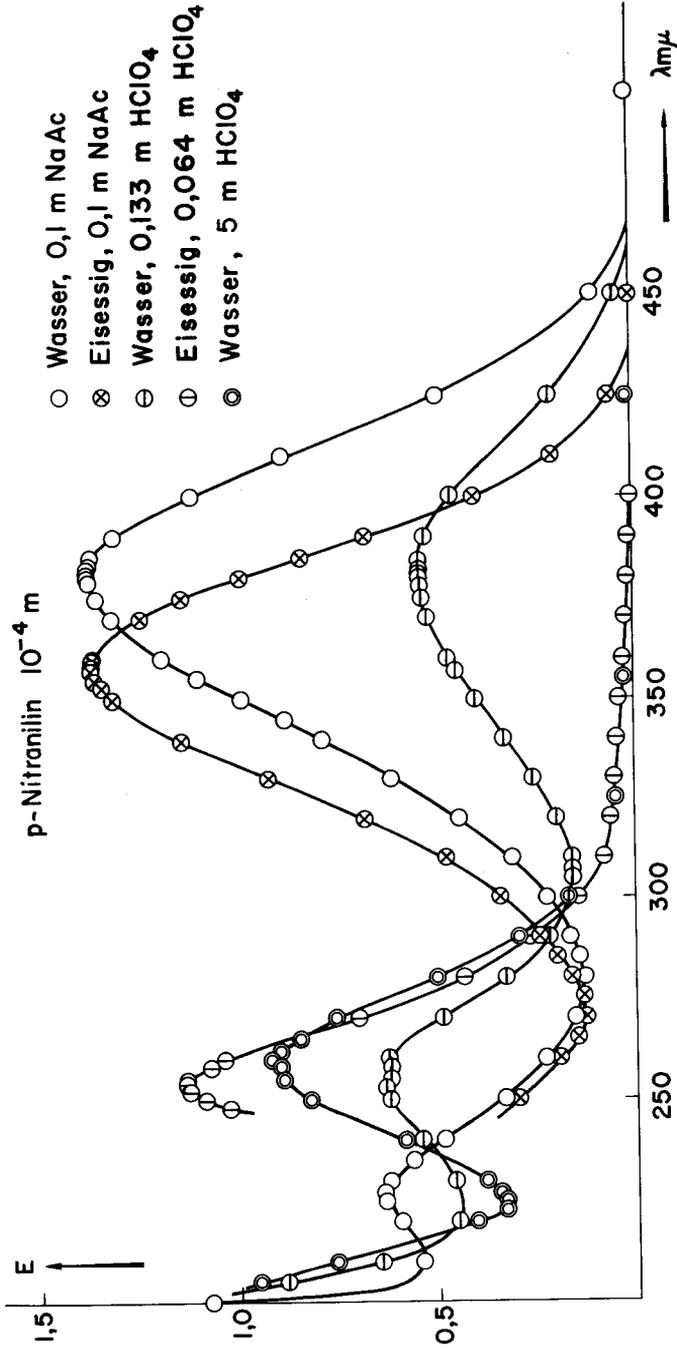
Figur 9

Beer'schen Gesetz folgt.

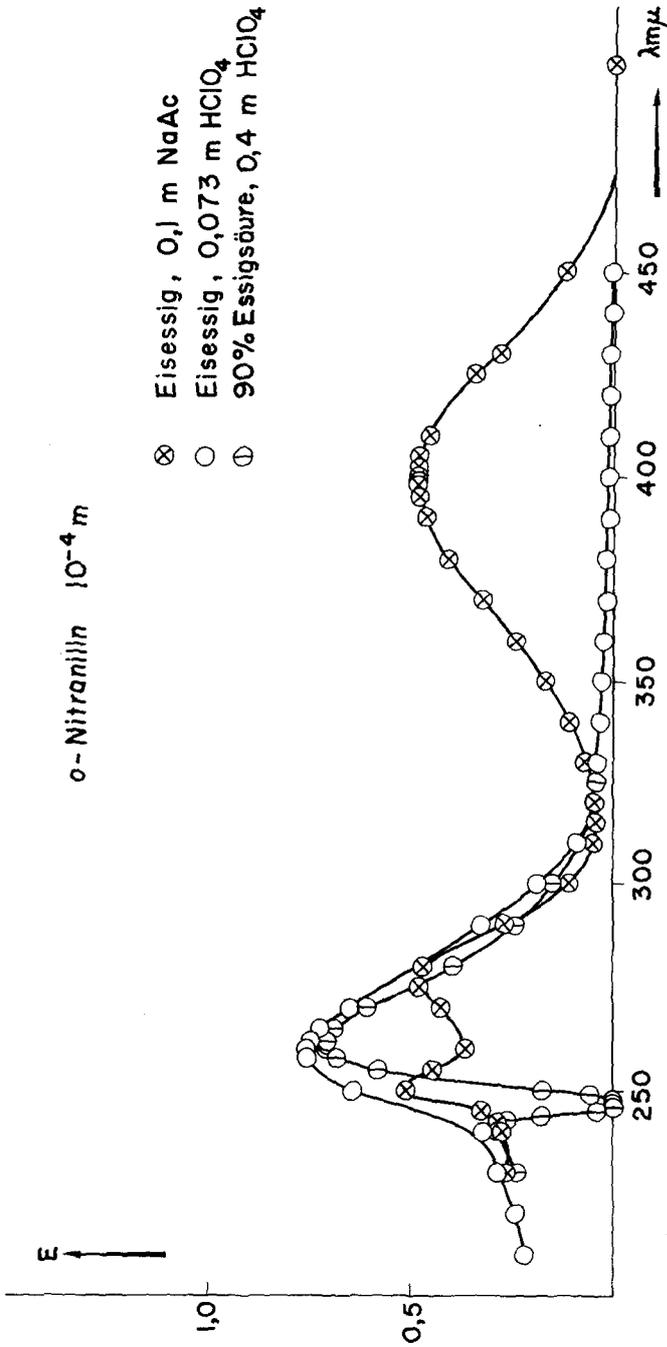
Nach unseren Messungen an 10⁻⁴ m Lösungen des Indikators bleibt die maximale Extinktion oberhalb 90% Essigsäure konstant, lediglich die Wellenlänge der maximalen Absorption wandert von 405 mμ bei 90% nach 399 mμ bei 100% Essigsäure. Die Figur 11 gibt über die Änderungen, die bei Zugabe von Perchlorsäure eintreten, Auskunft.

c) pK-Wert-Bestimmung des o-Nitranilins in 90% Essigsäure

Hammert⁵⁸⁾ bestimmte den pK-Wert des o-Nitranilins in wässriger Salzsäurelösung zu -0,17, wobei der pK-Wert +1,11 des p-Nitranilins als Grundlage diene. Nun aber verschieben sich die pK-Werte der beiden Indikatoren bei Veränderungen der Lösungsmittelzusammensetzung nicht parallel. Wir bestimmten deshalb photometrisch den pK-Wert des o-Nitranilins in 90%iger Essigsäure, wobei wieder der pK-Wert +1,11 für p-Nitranilin als Grundlage diene. Die Mes-



Figur 10



Figur 11

sungen wurden bei Konzentrationen von 0,02-m HBr, 0,04-m HBr und 0,02-m HClO₄ ausgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Das Konzentrationsverhältnis [I]/[IH] lässt sich aus der gemessenen Extinktion E_P folgendermassen berechnen, wenn die molaren Extinktionskoeffizienten ε_s und ε_b der sauren und der basischen Form des Indikators bekannt sind:

$$E_P = [HI] \cdot \epsilon_s + [I] \cdot \epsilon_b \quad (23)$$

Die Gesamtkonzentration des Indikators sei mit C_I bezeichnet:

$$[HI] + [I] = C_I \quad (24)$$

Wenn der Indikator in der Lösung mit der Konzentration C_I völlig in der sauren Form vorliegt, so hat diese die Extinktion E_s. Liegt der Indikator andererseits völlig als Indikatorbase vor, so hat die Lösung der Konzentration C_I die Extinktion E_b, also:

$$E_s = C_I \cdot \epsilon_s \quad ; \quad E_b = C_I \cdot \epsilon_b \quad (25)$$

Durch Kombination von (23), (24) und (25) ergibt sich die Gleichung:

$$[I]/[HI] = (E_P - E_s) / (E_b - E_P) \quad (26)$$

Alle Extinktionen^{*)} wurden bei einer molaren Konzentration von C_I = 10⁻⁴ aufgenommen. Stets wurde als Wellenlänge diejenige des Extinktionsmaximums gewählt, das für p-Nitranilin in Figur 9 abgelesen werden kann. (Für o-Nitranilin siehe z. B. Tabelle 8). Bei diesen Wellenlängen absorbiert praktisch nur die Form I der Indikator. E_b ist also stets grösser als E_P, und E_s ist verschwindend klein. Die für die Berechnung verwendeten Daten sind in den Tabellen (8, 10 und 13) aufgeführt und an Hand der Figuren 10 und 11 leicht verständlich.

Der Indikator o-Nitranilin wurde erst oberhalb 90% Essigsäure eingesetzt. In 90%iger Essigsäure überlappen sich die Indikatorengebiete von p- und o-Nitranilin genügend, so dass in diesem Lösungsmittel der neue Indikator mit p-Nitranilin eingestellt werden kann.

Aus den Werten der Tabelle 6 errechnet sich mit Gleichung (21) der pK-Wert des o-Nitranilins zu

$$pK_{o-N}^{90\%HAc} = -0,50$$

mit der Bezugsbasis

$$pK_{p-N}^{90\%HAc} = +1,11.$$

*) Als Spektrophotometer verwendeten wir ein UNICAM (Typ SP500G) Cambridge, England. Unterhalb 350 mμ benützten wir Quarzküvetten (10 mm).

Tabelle 6

Bestimmung des pK-Wertes von o-Nitranilin
in 90 Gew. %iger Essigsäure

Gew. % Essigsäure	Indikator	Säure Konzentration	$\log [I]/[IH]$	H_o
89,84	p-N	HBr 0,02 m	- 0,15	0,96
89,84	p-N	"	- 0,15	0,96
89,99	o-N	"	1,46	-
89,99	o-N	"	1,46	-
89,95	p-N	HBr 0,04 m	- 0,53	0,58
89,95	p-N	"	- 0,54	0,57
90,00	o-N	"	1,07	-
89,77	o-N	"	1,08	-
89,66	p-N	HClO ₄ 0,02 m	- 0,15	0,96
89,56	o-N	"	1,46	-

p-N = p-Nitranilin, o-N = o-Nitranilin

V. Messdaten

a) Messungen an HCl

1. Die potentiometrischen Messresultate an der Kette I für 0,01-m HCl sind in Tabelle 7 zusammengestellt und in Figur 12 graphisch aufgetragen. Unsere Messpunkte sind dabei als Kreise eingezeichnet. Fallen zwei oder mehrere Messpunkte zusammen, so ist deren Zahl durch die Zahl der angesetzten Striche symbolisiert. In Figur 12 sind auch die von uns für den Lösungsmittelbereich von 0 - 60% Essigsäure und gültig für 25^o C, auf 0,01-m HCl extrapolierten Werte der Messungen von Owen eingetragen. Bei kleinen Essigsäuregehalten stimmen die Werte praktisch mit den unsrigen überein, liegen aber bei 50% Essigsäure um etwa 12 mV tiefer.

Das Standardpotential E_{oi}^W für die Silber-Silberchlorid-elektrode in Wasser wurde einer Zusammenstellung von Bates⁶⁵⁾ entnommen. Die Messung an 0,01-m HCl in Wasser wurde bereits von Harned und Robinson⁷⁰⁾ ausgeführt; sie fanden bei 25^o C ein Potential von -0,4644 Volt.

Tabelle 7

Potentialmessungen an der Serie a) 0,01-m HCl 20° C

$$E_{\text{ol}}^{\text{W}} = - 0,2256 \text{ Volt}; s = 0,05816$$

Gew. % Essigsäure	E_{I}^{E}	pw⊕	$\log f_{\text{H}}^{\text{t}} \cdot f_{\text{Cl}}^{\text{t}}$
0	- 0,4625	+ 2,073	- 0,072
0	- 0,4627	2,076	- 0,076
10,70	- 0,4458	1,786	+ 0,215
10,00	- 0,4458	1,786	0,215
30,08	- 0,4145	1,248	0,753
29,99	- 0,4151	1,258	0,743
49,98	- 0,3748	0,565	1,436
50,00	- 0,3748	0,565	1,436
69,99	- 0,3101	- 0,547	2,548
70,01	- 0,3096	- 0,556	2,557
80,04	- 0,2594	- 1,419	3,420
79,79	- 0,2593	- 1,421	3,421
90,23	- 0,1713	- 2,934	4,934
89,85	- 0,1698	- 2,959	4,960
95,03	- 0,1030	- 4,108	6,109
94,95	- 0,1057	- 4,061	6,062
95,00	- 0,1055	- 4,065	6,066
97,83	- 0,0472	- 5,067	7,068
97,86	- 0,0551	- 4,931	6,932
99,90	- 0,0210	- 5,518	7,518
99,90	- 0,0260	- 5,432	7,432
100 *)	- 0,0050	- 5,793	7,794

*) Das Potential der Kette I für eine 0,01-m HCl Lösung in 100% Eisessig ist durch Extrapolation der Kurve in Figur 12 erhalten worden.

Tabelle 8

H₀-Messungen an der Serie a) 0,01-m HCl

$$pK_{p-N}^W = + 1,11$$

Gew. % Essig- säure	$\lambda(m\mu)$	E _s	E _b	E _P	$\log \frac{[I]}{[IH]}$	H ₀
0	381	0,01	1,363	1,225	0,95	+ 2,06
0	381	0,01	1,363	1,233	0,97	2,08
9,94	382	0,01	1,373	1,267	1,08	2,19
10,03	382	0,01	1,373	1,263	1,06	2,17
20,08	382	0,01	1,383	1,280	1,09	2,20
20,20	382	0,01	1,383	1,283	1,10	2,21
30,21	382	0,01	1,395	1,293	1,11	2,22
30,03	382	0,01	1,395	1,305	1,16	2,27
40,05	382	0,01	1,405	1,323	1,20	2,31
49,52	381	0,01	1,413	1,350	1,33	2,44
50,03	381	0,01	1,413	1,343	1,28	2,39
59,80	380	0,01	1,416	1,333	1,20	2,31
70,00	378,5	0,01	1,413	1,300	1,06	2,17
70,51	378,5	0,01	1,413	1,293	1,03	2,14
79,92	376	0,01	1,405	1,160	0,67	1,78
80,01	376	0,01	1,405	1,145	0,64	1,75
89,58	371	0,015	1,383	0,833	0,17	1,28
94,44	367	0,02	1,370	0,607	- 0,11	1,00
94,55	367	0,02	1,370	0,609	- 0,11	1,00
97,44	363	0,024	1,363	0,332	- 0,52	0,59
97,16	363	0,024	1,363	0,350	- 0,49	0,62
99,90	358	0,026	1,356	0,135	- 1,05	0,06
99,90	358	0,026	1,356	1,132	- 1,06	0,05

$$pK_{o-N}^{90\%HAc} = - 0,50$$

94,87	403	0,008	0,485	0,473	+ 1,59	+ 1,09
95,29	403	0,008	0,485	0,471	1,52	1,02
97,61	401	0,010	0,485	0,452	1,13	0,63
97,66	401	0,010	0,485	0,450	1,10	0,60
99,90	399	0,012	0,485	0,395	0,62	0,12
99,90	399	0,012	0,485	0,398	0,65	0,15
99,90	399	0,012	0,485	0,398	0,65	0,15
99,90	399	0,012	0,485	0,3945	0,63	0,13

Die Grössen $p_{w\oplus}$ und $\log f_{\text{H}}^t \cdot f_{\text{Cl}}^t$ errechneten sich nach der Gleichung (16) bzw. (14). Sie sind in Figur 18 graphisch dargestellt.

Unsere Messungen sind in Uebereinstimmung mit denen von Heston und Hall²⁸⁾, die eine Chloranil- gegen eine Silberchloridelektrode in HCl-sauren Eisessiglösungen schalteten. Wir können das von ihnen angenommene Normalpotential der Chloranilelektrode von 0,680 Volt bestätigen.

2. Die extinktiometrischen Messungen an der HCl sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Die graphische Darstellung des H_{O} -Verlaufes gibt Figur 18 wieder.

Smith und Elliott³⁵⁾ bestimmten mit Hilfe von o-Nitranilin für $5 \cdot 10^{-3}$ m HCl in 99,88% Eisessig einen H_{O} -Wert von +0,50 (aus ihrer graphischen Darstellung abgelesen, während in der Tabelle merkwürdigerweise $H_{\text{O}} = +0,40$ eingetragen ist). Extrapoliert man ihr Ergebnis auf 0,01-m HCl und rechnet mit dem von uns verwendeten pK-Wert des Indikators, so findet man $H_{\text{O}} \approx -0,13$, was einen Unterschied von etwa 0,2 Einheiten gegenüber unserem Ergebnis ausmacht.

b) Messungen an HBr

1. Die potentiometrischen Messresultate finden sich in Tabelle 9 und die graphische Darstellung in Figur 13. Figur 19 gibt graphisch die Funktionen $p_{w\oplus}$ und $\log f_{\text{H}}^t \cdot f_{\text{Br}}^t$ wieder. Der benutzte Wert E_{OI}^{W} für die Silberbromidelektrode beträgt nach Harned und Owen⁷¹⁾ -0,0738 Volt bei 20°C.

In der Literatur finden sich bereits die Messungen an der Kette: $\text{Pt}, \text{H}_2 | 0,01\text{-m HBr} | \{\text{AgBr}\}, \text{Ag}$. Lewis und Storch⁷²⁾ haben ihr Potential bei 25°C zu -0,3141 Volt bestimmt, was mit dem von uns bei 20°C gemessenen Wert ausgezeichnet übereinstimmt.

2. Die extinktiometrischen Messungen an der HBr sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Die graphische Darstellung des H_{O} -Verlaufes gibt Figur 19 wieder.

Zum Vergleich mit unseren Ergebnissen kann der Wert von Smith und Elliott³⁵⁾, $H_{\text{O}} = -1,05$, in einer $5 \cdot 10^{-3}$ m Bromwasserstofflösung in Eisessig erwähnt werden. Extrapoliert man, wie wir dies auch mit ihren Messungen von HCl in Eisessig gemacht haben, auf 0,01-m HBr und rechnet man mit dem von uns verwendeten pK-Wert des Indikators um, so findet man $H_{\text{O}} = -1,65$, was wiederum einen Unterschied von etwa 0,2 Einheiten gegenüber unserem Ergebnis ausmacht.

Tabelle 9

Potentialmessungen an der Serie b) 0,01-m HBr 20° C

$$E_{OI}^W = -0,0738 \text{ Volt}; s = 0,05816$$

Gew. % Essigsäure	E_I^E	pW^{\oplus}	$\log f_H^t \cdot f_{Br}^t$
0	- 0,3145	+ 2,138	- 0,138
0	- 0,3146	2,140	- 0,139
10,01	- 0,2991	1,874	+ 0,127
10,00	- 0,2996	1,882	0,119
30,43	- 0,2695	1,365	0,636
30,33	- 0,2691	1,358	0,643
50,16	- 0,2278	0,648	1,353
50,14	- 0,2293	0,673	1,327
69,98	- 0,1664	- 0,408	2,409
69,98	- 0,1627	- 0,477	2,472
69,98	- 0,1633	- 0,461	2,462
79,99	- 0,1107	- 1,366	3,366
80,02	- 0,1089	- 1,397	3,397
89,69	- 0,0110	- 3,080	5,081
90,07	- 0,0192	- 2,939	4,940
90,01	- 0,0189	- 2,944	4,945
95,07	+ 0,0635	- 4,361	6,361
94,99	+ 0,0614	- 4,325	6,325
97,83	+ 0,1238	- 5,387	7,398
97,80	+ 0,1248	- 5,414	7,415
99,90	+ 0,1833	- 6,420	8,421
99,90	+ 0,1939	- 6,603	8,603
100*)	+ 0,1900	- 6,536	8,536

*) Extrapoliert

Tabelle 10

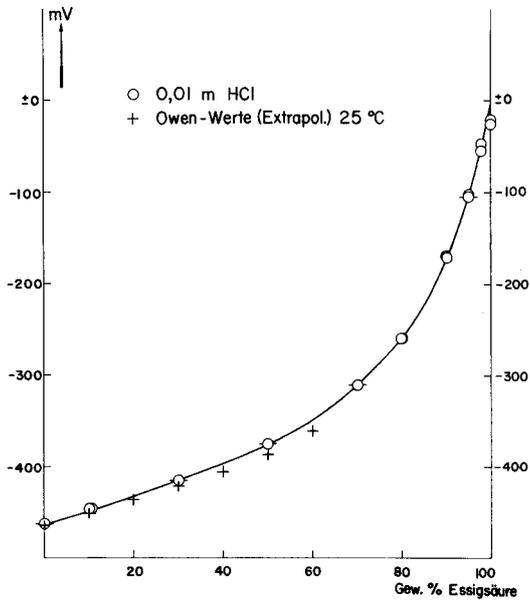
H₀-Messungen an der Serie b) 0,01-m HBr

$$pK_{p-N} = + 1,11$$

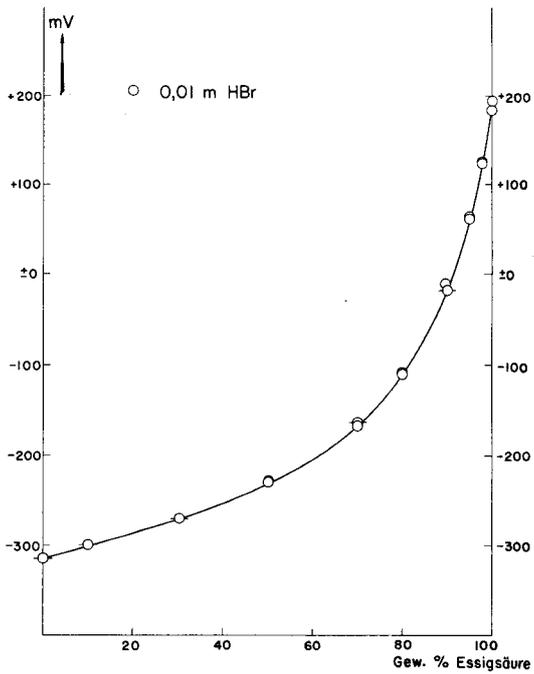
Gew. % Essigsäure	$\lambda(m\mu)$	E _S	E _b	E _P	$\log \frac{[I]}{[IH]}$	H ₀
0	381	0,01	1,363	1,238	0,99	+ 2,10
0	381	0,01	1,363	1,233	0,97	2,08
10,80	382	0,01	1,373	1,260	1,04	2,15
20,13	382	0,01	1,383	1,283	1,10	2,21
30,19	382	0,01	1,395	1,305	1,16	2,27
39,96	382	0,01	1,405	1,335	1,28	2,39
40,00	382	0,01	1,405	1,320	1,19	2,30
50,02	381	0,01	1,413	1,333	1,22	2,33
50,03	381	0,01	1,413	1,330	1,20	2,31
59,94	380	0,01	1,416	1,333	1,20	2,31
59,76	380	0,01	1,416	1,333	1,20	2,31
70,74	378,5	0,01	1,413	1,280	0,98	2,09
70,80	378,5	0,01	1,413	1,283	0,99	2,10
79,73	376	0,01	1,405	1,125	0,60	1,71
79,91	376	0,01	1,405	1,123	0,60	1,71
90,06	371	0,015	1,383	0,795	0,12	1,23
89,85	371	0,015	1,383	0,803	0,13	1,24
91,43	370	0,017	1,380	0,693	- 0,01	1,10
94,67	367	0,02	1,370	0,357	- 0,48	0,63
94,85	367	0,02	1,370	0,337	- 0,51	0,60

$$pK_{O-N}^{90\%HA_c} = - 0,50$$

94,83	403	0,008	0,485	0,455	+ 1,17	0,67
94,83	403	0,008	0,485	0,456	+ 1,19	0,69
97,59	401	0,010	0,485	0,387	+ 0,59	0,09
97,42	401	0,010	0,485	0,395	+ 0,63	0,13
99,90	399	0,012	0,485	0,062	- 0,93	- 1,43
99,90	399	0,012	0,485	0,062	- 0,93	- 1,43



Figur 12



Figur 13

c) Messungen an HJ

Die potentiometrischen Messresultate an der Kette I für Jodwasserstoff sind in den Tabellen 11 zusammengestellt und in Figur 14 graphisch aufgetragen. Die graphische Darstellung der Funktionen pw^{\oplus} und $\log f_{\text{H}}^{\text{t}} \cdot f_{\text{J}}^{\text{t}}$ findet sich in Figur 20.

In der Literatur konnten wir keine Angaben für das Standardpotential der Silber-Silberjodid-Elektrode finden. Wir berechneten dieses deshalb aus dem Mittelwert des ersten Messpunktes der Tabellen 11a und bunter Benutzung der Aktivitätskoeffizienten von Kielland ⁷³⁾ $f_{\text{H}}^{\text{S}} = 0,914$ für das H-Ion und $f_{\text{J}}^{\text{S}} = 0,899$ für das Jodion:

$$E_{\text{I}}^{\text{W}} = E_{\text{OI}}^{\text{W}} + s \cdot \log [0,01]^2 \cdot f_{\text{H}}^{\text{S}} \cdot f_{\text{J}}^{\text{S}}$$

Damit findet man:

$$E_{\text{OI}}^{\text{W}} = +0,149(8) \text{ Volt}$$

Die HJ-Lösungen in Lösungsmitteln bis zu 70 % Essigsäuregehalt wurden aus zwei wässrigen Standardlösungen von Jodwasserstoff durch Verdünnen mit Wasser und Essigsäure hergestellt. Die Resultate an den verschiedenartig hergestellten Lösungen derselben Zusammensetzung zeigten dabei Differenzen bis zu maximal 2,5 mV.

Die Jodwasserstofflösungen in Lösungsmitteln mit mehr als 80% Essigsäure wurden in der Zelle der Figur 8 erzeugt. Damit konnte keine Lösung mit dem gewünschten HJ-Gehalt gewonnen werden, sondern die Konzentrationen schwankten zwischen 0,01-m und 0,05-m. Wir bestimmten deswegen das Potential mehrerer Lösungen mit verschiedenen Jodwasserstoffkonzentrationen in 80, 90, 95, 98 und 99,90 %iger Essigsäure. Die in einem Lösungsmittel bestimmter Zusammensetzung für verschiedene Jodwasserstoffkonzentrationen gemessenen Potentiale sollten eine lineare Abhängigkeit von der Molarität der Lösungen an HJ zeigen. Dies ist angenähert der Fall (Tabelle 11 c). Die beste durch die Messpunkte der graphischen Darstellung durchzulegende Gerade kann mit Hilfe der von Linder ⁷⁴⁾ angegebenen Methode berechnet werden. Der Wert dieser Geraden bei $c = 0,01$ liefert das Potential einer 0,01-m HJ-Lösung in den gewünschten Lösungsmitteln.

Das Produkt der Steigungen b_y (gleich dem Tangens des Winkels der berechneten Gerade mit der X-Achse) und b_x (gleich dem Tangens des Winkels der berechneten Gerade mit der Y-Achse) wird das Bestimmtheitsmass genannt und

Tabelle 11a

Potentialmessungen an der Serie c) 0,01-m HJ 20° C

$$E_{OI}^W = + 0,1498 \text{ Volt}; s = 0,05816$$

Gew. % Essigsäure	E_I^E	pw⊕	$\log f_H^t \cdot f_J^t$
0	- 0,0850	+ 2,037	- 0,036
0	- 0,0871	2,073	- 0,072
10,09	- 0,0724	1,820	+ 0,181
10,08	- 0,0732	1,834	0,167
30,13	- 0,0493	1,423	0,578
30,24	- 0,0490	1,418	0,583
50,00	- 0,0134	0,806	1,195
49,96	- 0,0131	0,801	1,200
70,62	+ 0,0544	- 0,360	2,361
70,01	+ 0,0515	- 0,310	2,311
79,93	+ (0,1100)	- (1,316)	(3,317)
79,93	+ (0,1072)	- (1,268)	(3,268)

Tabelle 11b

0	- 0,0896	+ 2,116	- 0,115
0	- 0,0878	2,085	- 0,084
0	- 0,0875	2,080	- 0,079
0	- 0,0896	2,116	- 0,115
10,08	- 0,0785	1,925	+ 0,076
10,14	- 0,0784	1,923	0,077
29,99	- 0,0534	1,494	0,507
30,13	- 0,0519	1,468	0,533
49,72	- 0,0182	0,888	1,112
49,90	- 0,0179	0,883	1,118
69,87	+ 0,0523	- 0,324	2,325
69,83	+ 0,0527	- 0,331	2,331

Tabelle 11 c

80,18 % Essigsäure		90,00 % Essigsäure	
Molarität von HJ	E_I^E	Molarität von HJ	E_I^E
0,04913	+ 0,1715	0,03793	+ 0,2419
0,02246	0,1393	0,01662	0,2200
0,01217	0,1169	0,02934	0,2343
0,04229	0,1159	0,01566	0,2146
0,01873	0,1337		

94,98 % Essigsäure		97,88 % Essigsäure	
Molarität von HJ	E_I^E	Molarität von HJ	E_I^E
0,01250	+ 0,2694	0,02606	+ 0,3596
0,03988	0,3143	0,02964	0,3598
0,01628	0,2901	0,00942	0,3513
0,02644	0,2922	0,02234	0,3576
0,00977	0,2685	0,02912	0,3646
0,05799	0,3218		
0,03070	0,3074		
0,01388	0,2821		

99,90 % Essigsäure	
Molarität von HJ	E_I^E
0,03863	+ 0,4412
0,00371	0,4422
0,06439	0,4562
0,02590	0,4169
0,01522	0,4272
0,07882	0,4372
0,03365	0,4312
0,02598	0,4372
0,02598	0,4532

Tabelle 11 d

Durch statistische Rechnung für 0,01-m HJ berechnetes Potential für 20° C

Gew. % Essigsäure	E_I^E	Bestimmtheitsmass	pw⊕	$\log f_H^t \cdot f_J^t$
80,18	+ 0,1217	0,980	-1,517	+ 3,518
90,00	0,2104	0,964	-3,042	5,043
94,98	0,2753	0,875	-4,158	6,159
97,88	0,3514	0,854	-5,466	7,467
99,90	0,4286	0,266 ^{*)}	-6,793	8,794
100 ^{**)}	0,4300	-	-6,817	8,818

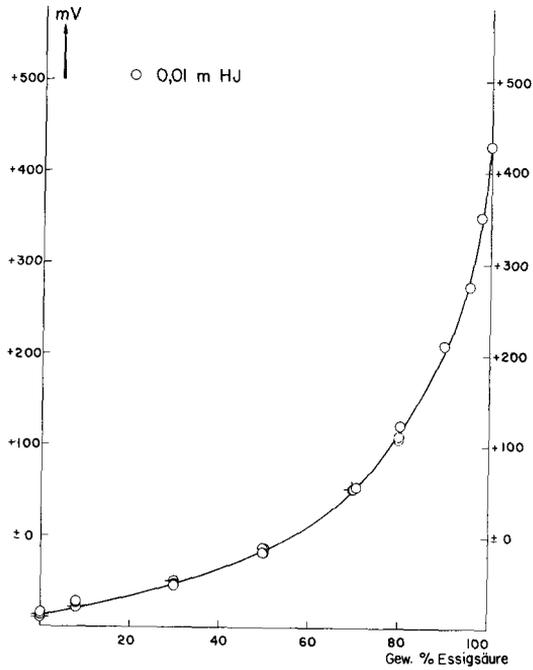
*) Das Bestimmtheitsmass bei 99,90%iger Essigsäure ist wegen der geringen Steigung b_x der Gerade kleiner geworden als die Streuung der Punkte erwarten lässt.

***) Das Potential einer 0,01-m HJ-Lösung in 100%igem Eisessig ist durch Extrapolation der Kurve in der Figur 14 ermittelt worden.

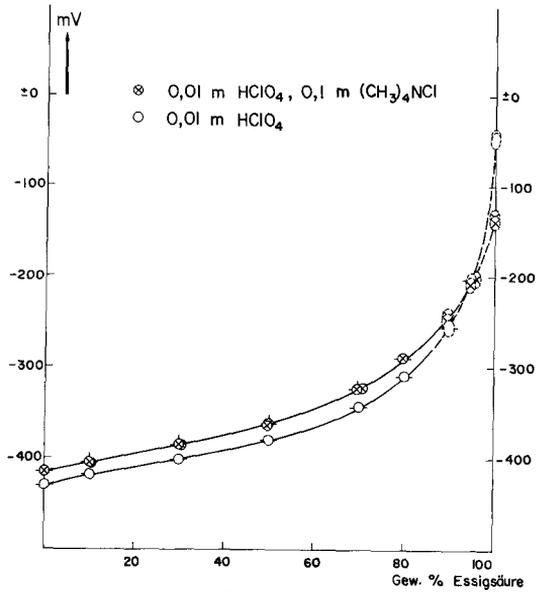
nimmt je nach Streuung der Messpunkte Werte zwischen 0 und 1 an (Tabelle 11 d). Liegen alle Punkte auf der Gerade, so ist das Bestimmtheitsmass gleich 1.

Während der Messungen an Jodwasserstofflösungen in Lösungsmitteln bis hinauf zu 95%iger Essigsäure fand keine Jodausscheidung statt. In 98%igem Eisessig setzte erst nach 5 - 6 Minuten eine sichtbare Zersetzung des Jodwasserstoffes ein, die durch das Palladiumschwarz katalysiert wurde. In 99,90% Eisessig dagegen entstehen, sobald die Jodwasserstofflösungen mit der Wasserstoffelektrode in Berührung kommt, violett-braune Schlieren von ausgeschiedenem Jod. Damit ist eine genaue Bestimmung des Potentials einer 0,01-m HJ-Lösung in reinem Eisessig nicht möglich. Der von uns angegebene Potentialwert für 99,90% Eisessig kann deswegen mit einem Fehler von $\pm 30 - 40$ mV behaftet sein.

Wegen der Luftempfindlichkeit der Jodwasserstofflösungen haben wir auf optische Messungen mit Indikatoren verzichtet.



Figur 14



Figur 15

d) Messungen an HClO_4

1. Eine zu I analoge Kette kann für Perchlorsäurelösungen nicht angewandt werden, weil es keine auf das Perchloration ansprechende Elektrode gibt. Mit der Zelle II dagegen haben wir Messungen an 0,01-m HClO_4 durchgeführt, deren Resultate in Tabelle 12 (Seite 71), zusammengestellt und in Figur 15 (Seite 69) aufgetragen sind. Mit diesen Werten, eingesetzt in Gleichung 17, ist es möglich, die Grösse (pH)conv. für Lösungsmittel verschiedener Essigsäurekonzentrationen zu ermitteln, deren Verlauf aus der Figur 21 (Seite 87) ersichtlich ist. Den Wert für $E_{\text{OII}}^{\text{W}}$, das Potential der Bezugselektrode, berechneten wir mit Hilfe des ersten Messpunktes der Tabelle 12 (Seite 71):

$$E_{\text{OII}}^{\text{W}} = E_{\text{II}}^{\text{W}} - s \cdot \log [0,01] \cdot f_{\text{H}}^{\text{S}}$$

Damit findet man:

$$E_{\text{OII}}^{\text{W}} = -0,3110 \text{ Volt}$$

Tabelle 12 (Seite 71) zeigt, dass bis zu einem Essigsäuregehalt von 80 % gut reproduzierbare Werte über die flüssig-flüssige Phasengrenze erhalten werden können. Bei hohen Essigsäuregehalten treten jedoch Schwankungen auf und es lassen sich dort nur noch ungefähre Werte ermitteln.

Die extinktiometrischen Messungen an der HClO_4 sind in Tabelle 13 (Seite 72) zusammengefasst. Die graphische Darstellung des H_0 -Verlaufes findet sich in Figur 21 (Seite 87).

Aus den Messungen von Smith und Elliot³⁵⁾ lässt sich für eine 0,01-m HClO_4 -Lösung in 99,98 % Eisessig ein $\text{H}_0 \approx -1,76$ berechnen, wenn man den von uns bestimmten pK-Wert des Indikators verwendet. Auch Ludwig und Adams⁵⁹⁾ führten H_0 -Bestimmungen mit Perchlorsäure in 95 - 100%iger Essigsäure durch. Extrapoliert man ihre Ergebnisse auf 0,01-m HClO_4 und rechnet man mit dem von uns bestimmten pK-Wert des o-Nitranilins um, so erhalten wir die folgenden H_0 -Werte:

In 100 % Eisessig -2,33, in 99,99 %igem -2,16, in 99,97 %igem -2,01, in 99,49-%iger Essigsäure -0,97, in 99,02 %iger -0,79 und in 98,06 %iger Essigsäure -0,53. Aus diesen Werten kann man für 99,90%ige Essigsäure (wie die unsrige) einen H_0 -Wert von ca. -1,80 abschätzen. Der von uns erhaltene experimentelle Wert von $\text{H}_0 = -1,87$ in unserem konzentrierten Eisessig würde gemäss den Messungen von Ludwig und Adams einer Lösungsmittelzusammensetzung von ca. 99,93 %igem Eisessig entsprechen.

Tabelle 12

Potentialmessungen an der Serie d) 0,01-m HClO_4 20° C

$$E_{\text{oII}}^{\text{W}} = -0,3110 \text{ Volt}; s = 0,05816$$

Gew. % Essigsäure	E_{II}^{E}	(pH)conv.
0	- 0,4297	+ 2,041
0	- 0,4297	2,041
10,01	- 0,4196	1,867
10,05	- 0,4181	1,841
29,99	- 0,4013	1,553
30,04	- 0,4014	1,554
50,02	- 0,3801	1,188
49,98	- 0,3802	1,190
70,01	- 0,3436	0,561
69,84	- 0,3442	0,571
79,95	- 0,3100	- 0,017
79,87	- 0,3101	- 0,016
89,86	- (0,2560 ± 0,006)	(- 0,946)
89,87	- (0,2560 ± 0,002)	(- 0,946)
94,77	- (0,2049 ± 0,002)	(- 1,824)
94,79	- (0,2035 ± 0,005)	(- 1,848)
99,90	- (0,0465 ± 0,010)	(- 4,547)
99,90	- (0,0486 ± 0,010)	(- 4,511)

Tabelle 13

H₀-Messungen an der Serie d) 0,01-m HClO₄
 $pK_{p-N}^W = + 1,11$

Gew. % Essig- säure	$\lambda(m\mu)$	E _s	E _b	E _p	$\log \frac{[I]}{[IH]}$	H ₀
0	381	0,01	1,363	1,225	0,94	+ 2,05
0	381	0,01	1,363	1,230	0,96	2,07
10,00	382	0,01	1,373	1,255	1,02	2,13
20,05	382	0,01	1,383	1,290	1,13	2,24
20,16	382	0,01	1,383	1,288	1,12	2,23
29,95	382	0,01	1,395	1,302	1,15	2,26
40,04	382	0,01	1,405	1,318	1,18	2,29
49,97	381	0,01	1,413	1,338	1,25	2,36
50,11	381	0,01	1,413	1,333	1,22	2,33
59,77	380	0,01	1,416	1,330	1,19	2,30
59,71	380	0,01	1,416	1,333	1,20	2,31
70,80	378,5	0,01	1,413	1,290	1,02	2,13
70,68	378,5	0,01	1,413	1,303	1,07	2,18
79,75	376	0,01	1,405	1,135	0,62	1,73
79,84	376	0,01	1,405	1,108	0,58	1,69
90,02	371	0,015	1,383	0,818 ⁵	0,15	1,26
90,03	371	0,015	1,383	0,838	0,18	1,29
94,60	367	0,02	1,370	0,443	- 0,34	0,77
94,76	367	0,02	1,370	0,427 ⁵	- 0,36	0,75
97,41	363	0,024	1,363	0,151	- 0,98	0,13

$$pK_{O-N}^{90\% \text{ HAc}} = - 0,50$$

94,61	403	0,008	0,485	0,458	1,22	+ 0,72
94,69	403	0,008	0,485	0,457	1,21	0,71
97,63	401	0,010	0,485	0,389 ⁵	0,60	0,10
97,63	401	0,010	0,485	0,397	0,64	0,14
98,04	401	0,010	0,485	0,378	0,54	0,04
99,90	399	0,012	0,485	0,0315	- 1,37	- 1,87
99,90	399	0,012	0,485	0,0315	- 1,37	- 1,87

e) Messungen an einem Gemisch von HCl und HClO₄

Mit Kette I ohne flüssige Phasengrenze kann nur gemessen werden, wenn neben HClO₄ auch Chlorid in die Lösung gebracht wird. Wir haben einmal HCl und das andere Mal (CH₃)₄NCl zugefügt.

Die potentiometrischen Messresultate der Kette I für das Gemisch von 0,01-m HCl und 0,01-m HClO₄ sind in Tabelle 14 zusammengestellt und in Figur 16 (Seite 81) graphisch aufgetragen. Die graphische Darstellung des pw[⊕]- Verlaufes gibt Figur 18 (Seite 83) wieder.

f) Messungen an einem Gemisch von 0,02-m HClO₄ und 0,01-m (CH₃)₄NCl

Die potentiometrischen Messresultate der Kette I für das Gemisch 0,02-m HClO₄ und 0,01-m (CH₃)₄NCl sind in Tabelle 15 (Seite 75) zusammengestellt und in Figur 16 (Seite 81) graphisch dargestellt. Weil durch Umsatz bei Zusammengeben der genannten zwei Substanzen ein Gemisch von 0,01-m HCl, 0,01-m HClO₄

Tabelle 14

Potentialmessungen an der Serie e) 0,01-m HCl und 0,01-m HClO₄

$$E_{\text{OI}}^{\text{W}} = - 0,2256 \text{ Volt; } s = 0,05816 \text{ } 20^{\circ} \text{ C}$$

Gew. % Essigsäure	E_{I}^{E}	pw⊕
0	- 0,4462	+ 1,793
0	- 0,4464	1,796
10,02	- 0,4338	1,580
10,04	- 0,4328	1,562
30,05	- 0,4049	1,083
30,14	- 0,4049	1,083
49,91	- 0,3663	0,419
49,92	- 0,3666	0,424
69,60	- 0,3034	- 0,662
69,61	- 0,3041	- 0,650
79,79	- 0,2511	- 1,562
79,73	- 0,2520	- 1,546
89,75	- 0,1741	- 2,885
89,88	- 0,1732	- 2,901
89,94	- 0,1709	- 2,940
94,85	- 0,1067	- 4,044
94,93	- 0,1059	- 4,058
95,79	- 0,0919	- 4,299
97,84	- 0,0509	- 5,004
97,84	- 0,0502	- 5,016
97,84	- 0,0499	- 5,021
99,90	+ 0,0122	- 6,088
100 ^{*)}	+ 0,0150	- 6,137

*) Extrapoliert

Tabelle 15

Potentialmessungen an der Serie f) 0,02-m HClO_4
und 0,01-m $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$. 20°C

$$E_{\text{of}}^{\text{W}} = - 0,2256 \text{ Volt}; s = 0,05816$$

Gew. % Essigsäure	E_{I}^{E}
0	- 0,4463
0	- 0,4466
10,04	- 0,4337
9,99	- 0,4342
29,97	- 0,4048
29,99	- 0,4051
49,92	- 0,3652
49,89	- 0,3651
69,81	- 0,3021
69,79	- 0,3020
79,81	- 0,2501
79,87	- 0,2497
89,96	- 0,1660
89,89	- 0,1655
95,33	- 0,1006
95,42	- 0,0960
97,83	- 0,0370
98,00	- 0,0416
98,00	- 0,0421
99,90	- 0,0119
99,90	+ 0,0049
100 *)	+ 0,0150

*) Extrapoliert

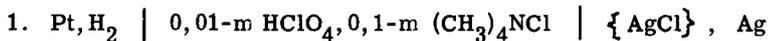
und 0,01-m $(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$ entsteht, sind die Messlösungen der Serie e) und f) abgesehen von der Anwesenheit des Inertelektrolyten Tetramethylammoniumperchlorat identisch. Durch Vergleich der Tabellen 14 und 15 ist ersichtlich, dass die gemessenen Potentialwerte der zwei Serien nahezu identisch sind. Die Kurven in Figur 16 (Seite 81) überdecken sich deswegen auch vollständig, weshalb eine weitere Auswertung dieser Messreihe sich erübrigt.

In Gemischen oberhalb 90 % Essigsäure fiel ein Teil des Tetramethylammoniumperchlorates als weisser Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat trotz der eingetretenen Aenderung der ionalen Stärke zu Potentialmessungen verwendet.

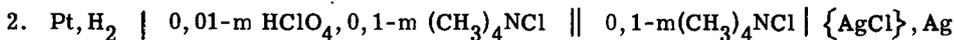
g) Messungen an einem Gemisch von 0,01-m HClO_4 und 0,1-m $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$

Die potentiometrischen Messresultate der Kette I und II für das Gemisch 0,01-m HClO_4 und 0,1-m $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ sind in der Tabelle 16 zusammengestellt und in der Figur 17 (Seite 81) bzw. Figur 15 (Seite 69) graphisch aufgetragen. Durch Umsatz entsteht wiederum 0,01-m HCl , 0,09-m $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ und 0,01-m $(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$. Auch hier fiel Tetramethylammoniumperchlorat oberhalb 90%igem Essigsäuregehalt aus.

Mit der Messzelle II, die eine flüssig-flüssige Phasengrenze aufweist, liessen sich auch diesmal bei Lösungsmitteln mit mehr als 80 % Essigsäure keine reproduzierbaren Potentiale mehr erhalten. Das für die Berechnung des (pH)conv.- Wertes aus den Messdaten der Serie g) nötige Normalpotential der Bezugselektrode, $E_{\text{oII}}^{\text{W}}$, musste ermittelt werden. Zu diesem Zweck benutzten wir die mit der Zelle I und II in Wasser gemessene Potentiale:



$$E_{\text{I}}^{\text{W}} = - 0,4148 \text{ Volt (Mittelwert)}$$



$$E_{\text{II}}^{\text{W}} = - 0,4116 \text{ Volt (Mittelwert)}$$

Vernachlässigen wir den Unterschied der Aktivitätskoeffizienten zweier Chloridlösungen mit der Ionenstärke $\mu = 0,1$ und $\mu = 0,11$, so darf man das Einzelpotential der Silberelektroden der zwei Ketten gleich setzen. Die Differenz der Po-

Tabelle 16

Potentialmessungen an der Serie g) 0,01-m

HClO_4 und 0,1-m $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 20°C

$E_{\text{OI}}^{\text{W}} = -0,2256$ Volt; $E_{\text{OII}}^{\text{W}} = -0,2942$ Volt; $s = 0,05816$

1. Messreihe

Gew. % Essigsäure	E_{I}^{E}	E_{II}^{E}	pw \oplus	(pH)conv.
10,01	- 0,3897	-	+ 1,821	-
10,02	- 0,3900	-	1,827	-
10,14	- 0,3968	-	1,943	-
10,04	- 0,3959	- 0,4061	1,923	+ 1,924
10,45	- 0,3957	- 0,4064	1,925	1,929
29,91	- 0,3622	-	1,349	-
30,14	- 0,3660	-	1,414	-
30,50	- 0,3644	- 0,3864	1,386	1,585
49,78	- 0,3254	-	0,716	-
49,70	- 0,3295	- 0,3635	0,786	1,192
51,49	- 0,3219	-	0,656	-
69,88	- 0,2696	-	- 0,243	-
70,86	- 0,2692	- 0,3233	- 0,250	0,500
79,52	- 0,2267	-	- 0,981	-
89,76	- 0,1549	-	- 2,216	-
94,54	- 0,1024	-	- 3,118	-
98,78	- 0,0177	-	- 4,574	-
99,90	- 0,0043	-	- 4,805	-

2. Messreihe

Gew. % Essigsäure	E_I^E	E_{II}^E	pW_{\oplus}	(pH)conv.
0	- 0,4111	- 0,4145	+ 2,189	+ 2,068
0	- 0,4121	- 0,4150	2,207	2,077
9,97	- 0,3941	- 0,4048	1,897	1,902
10,00	- 0,3943	- 0,4047	1,900	1,900
29,92	- 0,3639	- 0,3851	1,378	1,563
30,00	- 0,3627	- 0,3851	1,357	1,563
49,93	- 0,3257	- 0,3619	0,721	1,164
50,01	- 0,3264	- 0,3614	0,733	1,155
69,83	- 0,2700	- 0,3235	- 0,237	0,504
69,86	- 0,2702	- 0,3234	- 0,233	0,502
79,75	- 0,2249	- 0,2902	- 1,012	- 0,069
79,63	- 0,2259	- 0,2901	- 0,995	- 0,071
89,75	- 0,1571	- 0,2489	- 2,178	- 0,779
89,73	- 0,1558	- 0,2431	- 2,200	- 0,879
94,60	- 0,0981	-(0,209 ± 0,013)	- 3,192	(- 1,465)
95,70	- 0,0798	-(0,203 ± 0,010)	- 3,507	(- 1,568)
99,90	- 0,0077	-(0,134 ± 0,004)	- 4,746	(- 2,754)
99,90	- 0,0090	-(0,140 ± 0,004)	- 4,724	(- 2,651)
100 ^{*)}	+ 0,0090	- 0,137	- 5,033	(- 2,703)

*) Extrapoliert

tentiale $E_{II}^W - E_I^W = E = 0,0032$ Volt, ist also das Potential, verursacht durch die Phasengrenze.

Das Einzelpotential der Silber-Silberchloridelektrode für 25° C ist gegeben durch die folgende Gleichung:

$$E_{AgCl, Ag} = -0,2256 + s \cdot \log [Cl] \cdot f_{Cl}^S$$

In einer wässrigen Chloridlösung mit der Ionenstärke $\mu = 0,1$ wie in unserem Fall ist nach Kielland⁷³⁾ der Aktivitätskoeffizient des Chlorions $f_{Cl}^S = 0,755$. Mit Hilfe dieser Werte berechnete sich das Einzelpotential der Silberelektrode in den obigen Ketten zu $-0,2910$ Volt. Berücksichtigt man noch das durch die Phasengrenze verursachte Potential, so ergibt sich ein E_{oII}^W -Wert von $-0,2942$ Volt.

Die mit Hilfe dieser Grösse ermittelten (pH) conv.-Werte sind in der Figur 18 (Seite 83) dargestellt und in Figur 22 (Seite 90) findet sich den Verlauf der pw^{\oplus} -Werte dieser Serie graphisch aufgetragen.

h) Messungen an einem Gemisch von CH_3COONa und $(CH_3)_4NCl$

Die potentiometrischen Messresultate der Kette I für das Gemisch $0,01$ -m CH_3COONa und $0,1$ -m $(CH_3)_4NCl$ sind in Tabelle 17 zusammengestellt und in Figur 17 graphisch aufgetragen. Figur 22 (Seite 90) gibt den Verlauf der pw^{\oplus} -Werte graphisch wieder.

Tabelle 17

Potentialmessungen an der Serie h) 0,01-m CH_3COONa
und 0,1-m $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 20°C

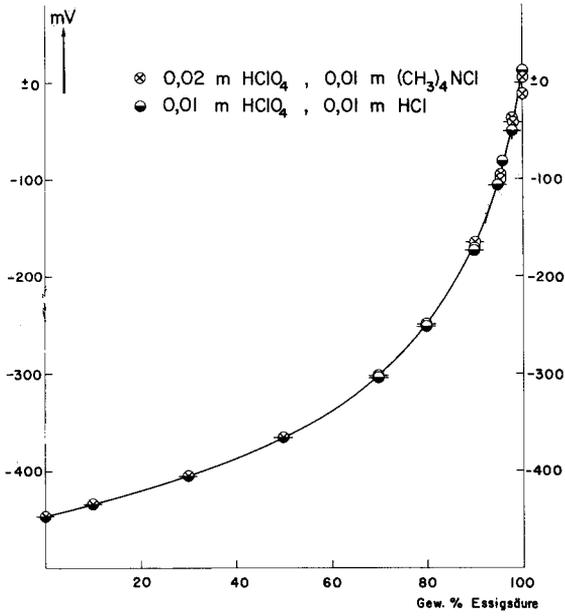
$$E_{\text{OI}}^{\text{W}} = -0,2256 \text{ Volt}; s = 0,05816$$

1. Messreihe

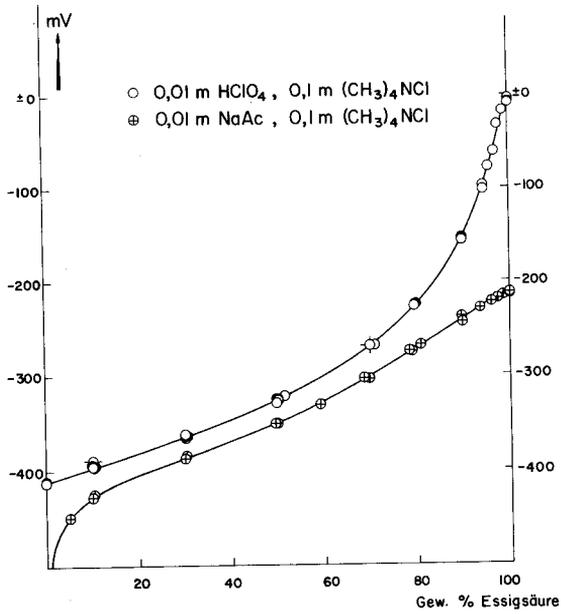
2. Messreihe

Gew. % Essig- säure	E_{I}^{E}	pw^{\oplus}	Gew. % Essig- säure	E_{I}^{E}	pw^{\oplus}
10,32	- 0,4250	+ 2,428	5,00	- 0,4485	+ 2,832
30,20	- 0,3844	1,730	9,98	- 0,4273	2,468
49,50	- 0,3507	1,151	29,96	- 0,3874	1,782
68,60	- 0,3038	0,345	49,93	- 0,3511	1,158
78,30	- 0,2757	- 0,139	59,15	- 0,3311	0,814
80,75	- 0,2687	- 0,259	69,78	- 0,3042	0,351
89,64	- 0,2390	- 0,770	79,05	- 0,2764	- 0,127
93,67	- 0,2300	- 0,924	89,75	- 0,2451	- 0,665
96,10	- 0,2229	- 1,046	99,90	- 0,2134	- 1,210
97,31	- 0,2196	- 1,103	99,90	- 0,2147	- 1,187
98,56	- 0,2157	- 1,170	100 ^{*)}	- 0,2139	- 1,201
99,90	- 0,2136	- 1,206			

*) Extrapoliert



Figur 16



Figur 17

B. DISKUSSION

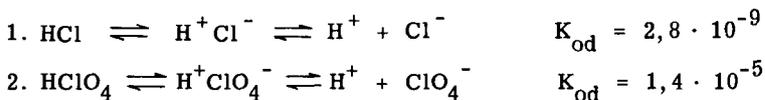
Wir haben uns als Aufgabe gestellt, Untersuchungen über die Aciditätsverhältnisse in Wasser-Essigsäure-Gemischen durchzuführen. Bei diesen Untersuchungen wurden Grössen wie H_0 , pw^+ und $(pH)_{conv}$ ermittelt.

Betrachten wir zuerst die pw^+ -Werte der drei Halogenwasserstoffsäuren (die Serien a), b) und c)), so sehen wir (Figur 18, 19 und 20), dass diese Grösse beim Uebergang von reinem Wasser zu reinem Eisessig immer negativere Werte annimmt. Die Kurven verlaufen bis ca. 60 Gew. % Essigsäure relativ flach, um dann immer steiler zu werden.

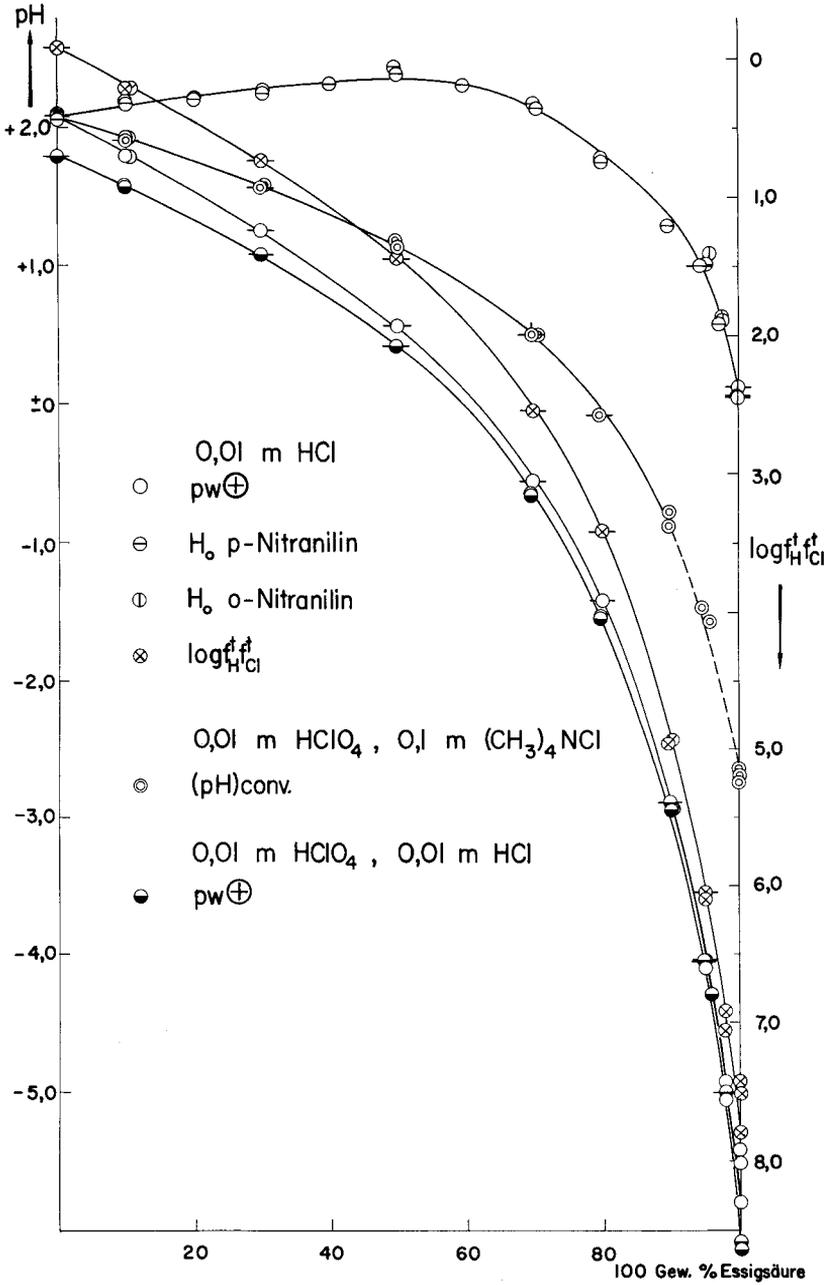
Die Salzsäure erreicht in Eisessig den pw^+ -Wert -5,80, der Bromwasserstoff den Wert -6,54 und Jodwasserstoff (soweit dieser Wert überhaupt bestimmt werden kann) -6,79.

Bis zu einer Konzentration von 80 Gew. % Essigsäure hat das Lösungsmittel noch keine differenzierende Wirkung, die Säuren scheinen alle gleich stark (pw^+ -Wert für alle ca. -1,40). In einem 90%igem Gemisch scheint die Jodwasserstoffsäure ($pw^+ = -3,04$) ganz wenig stärker zu sein als die anderen (-2,94) und erst in einer 95%igen Essigsäurelösung kann man einen deutlichen Unterschied zwischen der Salzsäure ($pw^+ = -4,06$) und der Bromwasserstoffsäure (-4,33) feststellen. Der ermittelte pw^+ -Wert der Jodwasserstoffsäure in 95 % Eisessig ist wahrscheinlich etwas zu positiv (-4,16).

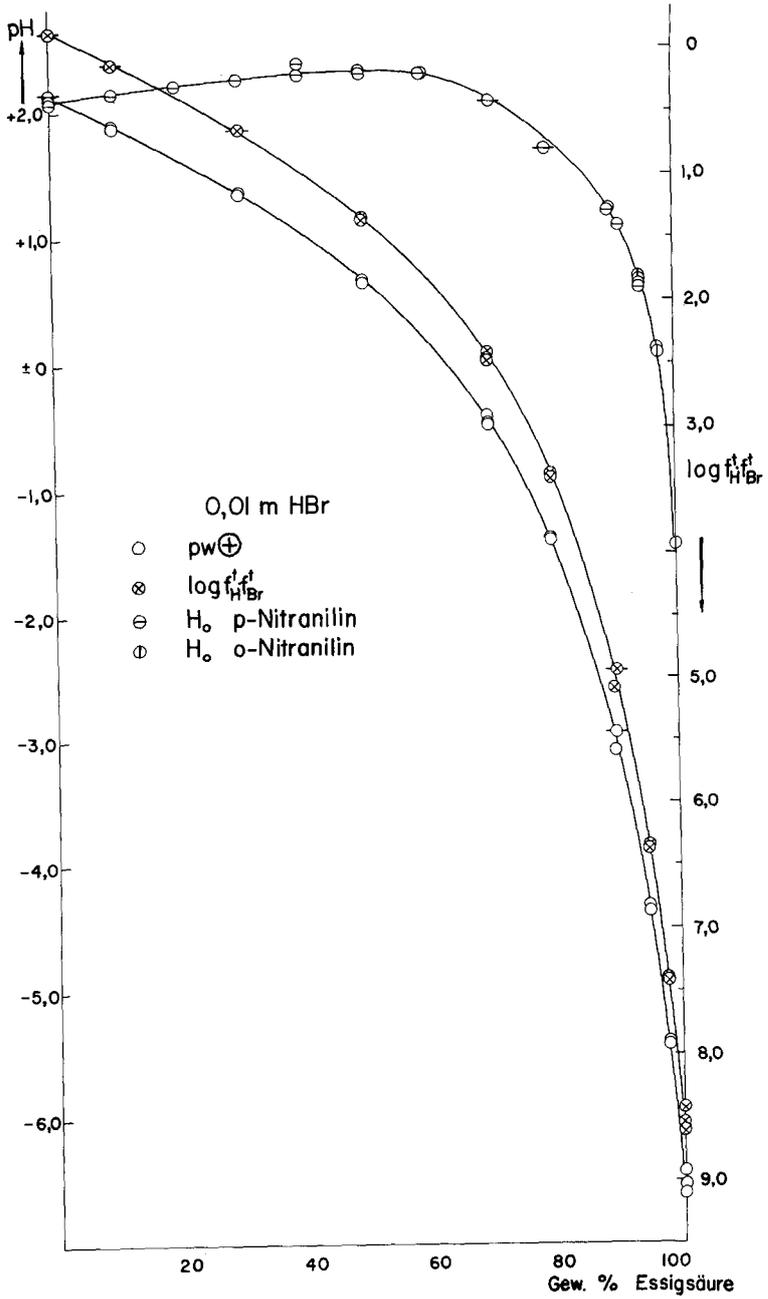
Der Unterschied der pw^+ -Werte 0,01-m HCl Lösungen in Wasser und in Eisessig beträgt 7,88 Einheiten (2,08 - (-5,80)). Da nun $HClO_4$ in Eisessig eine stärkere Säure ist als HCl, erwarteten wir, dass der Unterschied der pw^+ -Werte einer wässerigen und einer essigsäuren Lösung von 0,01-m $HClO_4$ und 0,01-m HCl (Serie e)) grösser sein würde als der entsprechende Unterschied der pw^+ -Werte der 0,01-m HCl Lösungen. Unsere Messungen haben aber gezeigt, dass der pw^+ -Unterschied des aus Perchlorsäure und Salzsäure bestehenden Gemisches fast genau gleich gross ist (1,80 - (-6,14) = 7,94) wie der Unterschied der pw^+ Werte der HCl Lösungen. Dieses unerwartete Verhalten erklärt sich aus der Lage der folgenden für reinen Eisessig gültigen Gleichgewichte:



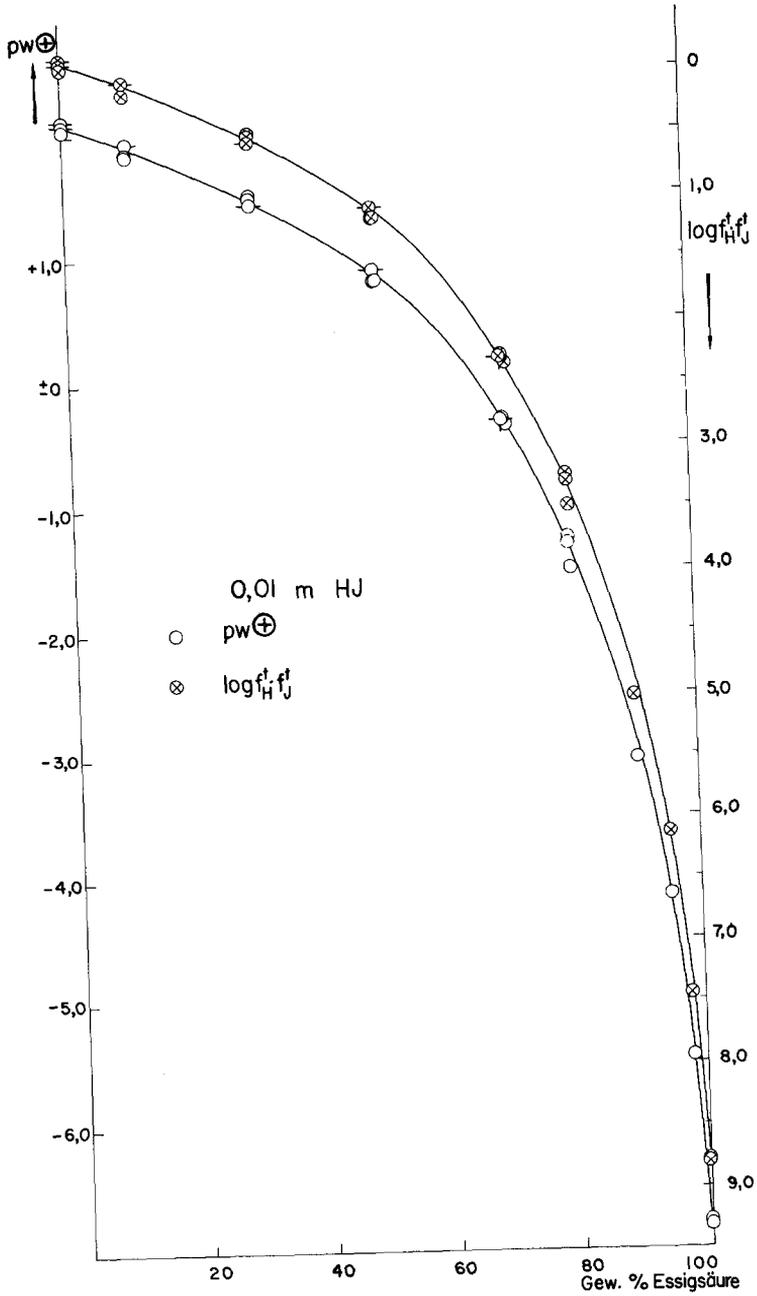
(Die K_{od} -Werte sind der Tabelle 2 entnommen).



Figur 18



Figur 19



Figur 20

Weil die Salzsäure in Eisessig eine "schwache" Säure ist (vergleichbar mit Schwefelwasserstoff in Wasser), so wird bei der Zugabe der starken Säure, Perchlorsäure, die Zahl der freien Chloridionen abnehmen. Vermehrt sich also bei der Dissoziation der zugesetzten Perchlorsäure die Zahl der Wasserstoffionen, so vermindert sich gleichzeitig die Zahl der Chloridionen.

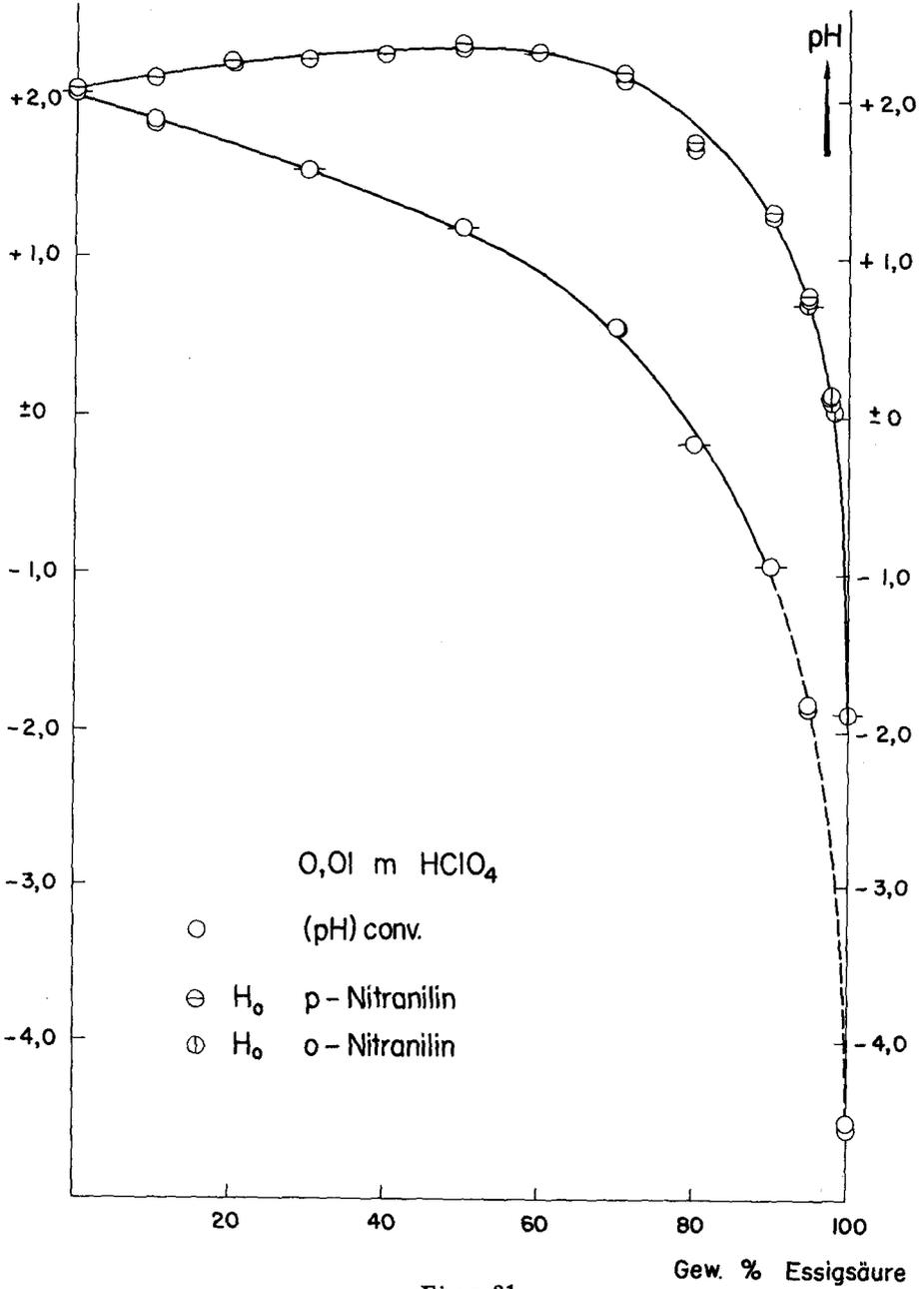
Da das Potential unserer Elektroden gerade von diesen 2 Ionenarten abhängig ist, verursacht eine Zugabe von Perchlorsäure eine Veränderung des Wasserstoffelektrodenpotentials, gleichzeitig aber verschiebt sich das Potential der Silberchloridelektrode in gleichem Sinne, so dass die Potentialdifferenz einer wässrigen und einer essigsäuren Lösung von einem Perchlorsäurezusatz unabhängig wird. So versteht man, dass der Unterschied im $p_{w\oplus}$ -Wert einer 0,01-m HCl Lösung gemessen in Wasser bzw. Eisessig gleich ist dem Unterschied im $p_{w\oplus}$ -Wert einer 0,01-m HCl plus 0,01-m HClO_4 Lösung gemessen in Wasser bzw. Eisessig. Hiermit ist gleichzeitig gezeigt, dass die Salzsäure sich wie eine "schwache" Säure in Eisessig verhält.

Für 0,01-m HCl, HBr und HClO_4 (Serie a), b) und d)) haben wir die H_0 -Funktion beim Uebergang von Wasser in Eisessig verfolgt. Die Kurven (Figur 18, 19 und 21) haben für alle drei Säuren bis 90 Gew. % Essigsäure ($H_0 = + 1,25$) den gleichen Verlauf.

Erst bei einer Lösungsmittelzusammensetzung von 95 % Eisessig weist das Lösungsmittel einen differenzierenden Effekt auf. Der H_0 -Wert der Salzsäure ist + 1,03, der von Perchlor- und Bromwasserstoffsäure bestimmte H_0 -Wert ist (Mittel) ca. + 0,68. In ca. 97,5 %igem Eisessig ist der Unterschied der H_0 -Werte von Salzsäure (+ 0,60) und der H_0 -Werte von Bromwasserstoff- und Perchlorsäure (beide + 0,11) noch grösser geworden, und in 99,90 %igem Eisessig zeigt sich auch der Unterschied in der Stärke von Perchlorsäure und Bromwasserstoffsäure. Die H_0 -Werte sind für HCl + 0,10, für HBr - 1,43 und für HClO_4 - 1,87.

Die Differenz der H_0 -Werte der 0,01-m HCl und HBr entspricht + 1,53 Einheiten. Der entsprechende Unterschied bei den $p_{w\oplus}$ -Werten war (-5,80 - (-6,54)) 0,64 Einheiten.

Die H_0 -Kurven durchlaufen zwischen 50 und 60 Gew. % Essigsäure ein Maximum (H_0 gleich ca. + 2,35). Für andere Lösungsmittelgemische wie Wasser-Dioxan, Wasser-Aethanol und Wasser-Aceton haben Braude und Stern³⁾ und Bates und Schwarzenbach⁴⁾ diese Erscheinung schon beobachtet. Wird das Wasser durch Essigsäure ersetzt, steigt der H_0 -Wert langsam an, um, nachdem das Maximum durchlaufen ist, sehr stark (abhängig von zugegebener Säure) abzufallen. Bei den anderen Lösungsmittelgemischen, die die obengenannten Autoren behandelten, ist in einer Salzsäurelösung die Zunahme der H_0 -Funktion bedeutend grösser (1 bis 2 Einheiten) als bei der Essigsäure (0,3 Einheiten), wenn das Wasser durch diese ersetzt wird.



Figur 21

Trotzdem die Essigsäure an sich schon sauer ist, verursacht diese primär eine kleine Abnahme der Protonenaktivität von Salz-, Bromwasserstoff- und Perchlorsäure in wässrigen Lösungen.

Dass wir, wenn das Wasser durch die Essigsäure ersetzt wird, keinen Anstieg bei den p_w^{\oplus} -Werten beobachten können, beruht auf der Abhängigkeit dieser Grösse von der Halogenionenaktivität, die bei einer Zunahme des Essigsäuregehaltes wahrscheinlich stark ansteigt.

Die anfängliche Abnahme in der Protonenaktivität, wobei ein Maximum in der H_0 -Kurve erzeugt wird, kann man sich folgendermassen erklären:

Das Wasser besitzt eine Art Kristallgitter. Die Wassermolekeln sind nicht frei beweglich, sondern sind stark assoziiert und durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Wird das Wasser durch Essigsäure teilweise ersetzt, so lässt sich annehmen, dass die Acidität zunehmen würde, da ja Wasser eine stärkere Base darstellt als die Essigsäure. Wir haben wie schon beschrieben das Gegenteil beobachtet.

Bei der Zugabe von Essigsäure wird die tetraedrische Struktur des Wassers schrittweise zerstört, wobei das Medium dichter gepackt und die Zahl der Wasserstoffbrücken vermindert wird. Hierbei nimmt die Stabilität der Hydroxoniumionen zu und die Fähigkeit des Lösungsmittels, Protonen abzugeben, nimmt ab. Ist dann der Gehalt an Essigsäure genügend gross, so werden die Hydroxoniumionen durch Acet-Acidiumionen ersetzt, wobei die H_0 -Werte wieder abnehmen. Bei den Salzsäurelösungen in den Gemischen Wasser-Dioxan, Wasser-Aethanol und Wasser-Aceton hat man festgestellt, dass das Maximum in der H_0 -Kurve ungefähr bei der äquimolekularen Zusammensetzung des Lösungsmittels liegt und dass bei steigender Konzentration der Salzsäure das Maximum gegen die wasserreicheren Lösungsmittelgemische verschoben wird.

Man erklärt diese Verschiebung durch die Mitwirkung der Salzsäure bei der Zerstörung der Wasserstruktur. So versteht man auch, dass bei den Salzsäure-, Bromwasserstoffsäure- und Perchlorsäurelösungen in Wasser-Essigsäure-Gemischen das Maximum schon bei 50 bis 60 Gew. % Eisessig auftritt. Essigsäure ist ja an sich schon eine viel stärkere Säure als die anderen untersuchten Lösungsmittelpartner Dioxan, Aethanol und Aceton.

Interessanterweise haben Noyce und Castelfranco²⁾ bei ihren Untersuchungen mit p-Nitranilin in Wasser-Essigsäure-Gemischen kein Maximum der H_0 -Kurve beobachten können bei den Messungen an Lösungen, die 0,01-n Schwefelsäure enthielten. Die H_0 -Werte nehmen linear mit der Zunahme des Essigsäuregehaltes zwischen 0 und 90 Vol. % ab, und zwar um etwas mehr als eine Einheit,

wonach die Aciditätsfunktion zwischen 90 und 100 % stärker absinkt, und zwar um ungefähr 1,3 Einheiten. Wir haben die von ihnen gemessenen H_0 -Werte in der Figur 1 aufgetragen.

Bei der Untersuchung einer 1-m H_2SO_4 Lösung hingegen finden sie schon bei ca. 40 Vol. % Essigsäure ein H_0 -maximum. Dies ist verständlich, nachdem wir den Grund der Verschiebung des Maximums gegen essigsäureärmere Lösungsmittelgemische besprochen haben.

Dass dagegen bei den 0,01-n H_2SO_4 Lösungen kein Maximum auftrat, ist uns nicht ganz verständlich. Leider wird nicht angegeben, ob die Autoren bei den Untersuchungen mit p-Nitranilin die Verschiebung des Lichtabsorptionsmaximums und die Aenderung der Extinktion mit der Lösungsmittelzusammensetzung berücksichtigt haben. Unbekannt ist uns auch, wie die Volumenprocente definiert sind und ob die bei der Mischung von Wasser und Eisessig auftretende Kontraktion berücksichtigt worden ist.

Ausser den schon besprochenen Grössen pw^{\oplus} und H_0 haben wir für die drei Halogenwasserstoffe den Ausdruck für den Totaleffekt ($\log f_H^t \cdot f_X^t$) berechnet. Logischerweise erhält man, wenn die Werte graphisch aufgetragen sind, Kurven, die, falls mit umgekehrtem Vorzeichen versehen und um + 2 Einheiten verschoben, mit den pw^{\oplus} -Kurven zusammenfallen würden. Wir haben die Ordinate rechts so eingeteilt, dass die pw^{\oplus} - und die $\log f_H^t \cdot f_X^t$ -Kurven mit einem Abstand von 0,5 Einheiten parallel laufen.

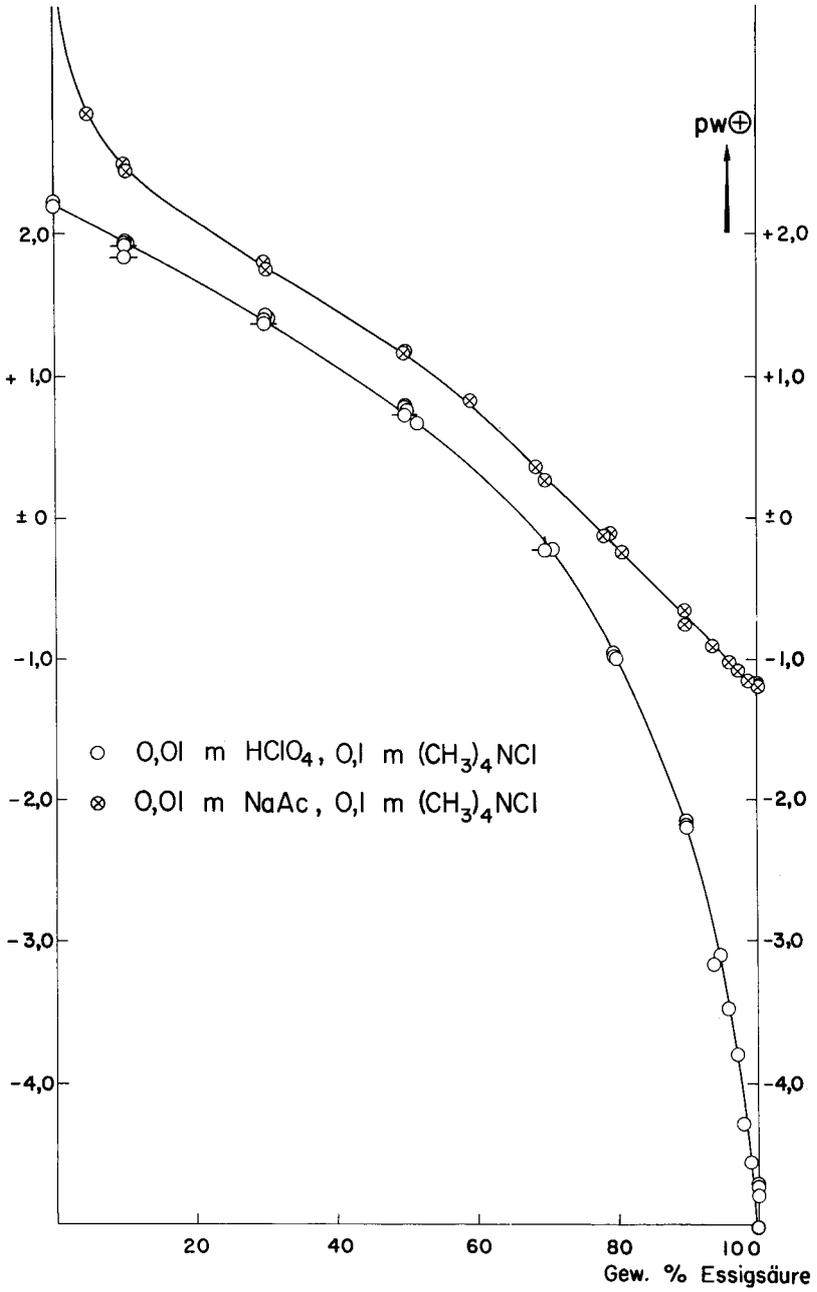
Für die Serie d) 0,01-m $HClO_4$ und die Serie g) 0,01-m HCl (durch Umsatz entstanden) plus Elektrolyt bestimmten wir die Grösse (pH) conv. Leider sind die Potentialmessungen über die Phasengrenze oberhalb 80 Gew. % Eisessig wegen schlechter Reproduzierbarkeit nicht mehr zuverlässig und dürfen darum nur noch als Näherungswerte gelten.

Es scheint aber, dass auch diese Grösse bis zu ca. 90 %iger Essigsäure für die beiden Säuren gleich ist, worauf zwischen 90 und 100 Gew. % die (pH) conv.-Werte für die Perchlorsäure viel stärker abnehmen als für die Salzsäure (siehe die Figuren 21, 18 und 15).

Mit Hilfe der Serien g) und h) untersuchten wir die pw^{\oplus} -Werte von einer 0,01-m HCl und 0,01-m CH_3COONa Lösung im System Wasser-Essigsäure. Beide Lösungen enthielten Chloridionen in der Konzentration 0,01-m.

Leicht verständlich ist die anfänglich sehr starke Zunahme der Protonenaktivität, die durch die Zugabe der ersten Procente Essigsäure zu der Natriumacetatlösung verursacht wird (Fig. 22).

Interessanterweise verlaufen dann die zwei pw^{\oplus} -Kurven zwischen 10 und 70 Gew. % Essigsäure in einem Abstand von etwa 0,2 Einheiten parallel. Das



Figur 22

heisst also, dass zum Beispiel in einer 50 %igen Essigsäurelösung die Protonenaktivität des 0,01-m Natriumacetats und der 0,01-m Salzsäure bis auf 0,2 pw^{\oplus} -Einheiten gleich ist.

Die Kurve des Natriumacetats verläuft bei den höheren Essigsäuregehalten ungefähr linear und erreicht bei 100 % Eisessig einen pw^{\oplus} -Wert von -1,2. Die Salzsäure-Kurve (Serie g) sinkt im Gebiet von 70 bis 100 % Essigsäure steil ab und erreicht den Endwert von -5,0 pw^{\oplus} -Einheiten.

Die von Tomiček und Heyrovsky ¹⁾ aus ähnlichen Messungen über eine Phasengrenze erhaltenen Potentialwerte für 0,1-m Natriumacetat- und auch für 0,1-m Perchlorsäurelösungen zeigen eine sehr ähnliche Abhängigkeit von der Essigsäurekonzentration wie unsere Messwerte (Figur 17).

Wir haben die primäre Abnahme der Acidität bis ca. 50 Gew. % Essigsäure schon besprochen. Von dieser Zusammensetzung weg geben uns alle Grössen pw^{\oplus} , (pH) conv. und H_0 einen Anstieg der Acidität an. Zwischen 70 - 80 % Essigsäure werden die Kurven immer steiler, um oberhalb 90 % je nach gelöster Säure sehr steil abzusinken. Es ist somit verständlich, dass besonders bei den drei "starken" Säuren HClO_4 , HJ und HBr mit besonders steilen Kurvenästen bei den obersten Essigsäurekonzentrationen die Acidität durch kleine Wasserzugaben stark herabgesetzt wird.

Diese Erscheinung beruht auf der Tatsache, dass die Wassermolekel (eine Base) ein stärkerer Protonenakzeptor ist als die Essigsäuremolekel.

Schon mit Hilfe konduktometrischer und potentiometrischer Messungen (über eine Phasengrenze) und durch Messungen mit Indikatoren hat man die "starken" Säuren in Eisessig in eine Reihe abnehmender Stärke ordnen können und zwar: HClO_4 , HJ, HBr und HCl. Diese Reihenfolge haben wir durch unsere Messungen bestätigt.

C. ZUSAMMENFASSUNG

Die Aciditätsverhältnisse im System Wasser-Essigsäure wurden untersucht. Dabei sind Potentialmessungen oder Messungen mit Indikatoren an Lösungen von Perchlorsäure, Jodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure und Natriumacetat in Essigsäure verschiedener Konzentrationen ausgeführt worden.

Man hat durch Messungen mit Indikatoren festgestellt, dass beim Ersatz des Wassers durch die Essigsäure die Protonenaktivitäten der Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Perchlorsäurelösungen zuerst schwach abnehmen, um oberhalb 50 - 60 % Essigsäure stark zuzunehmen. Auch mit anderen pH-Grössen liess sich zeigen, dass die in Wasser als "stark" bezeichneten Säuren in Lösungsmittelgemischen bis 90 %iger Essigsäure alle gleich stark sind und erst zwischen 90 und 100 % Essigsäure durch die differenzierende Wirkung des Lösungsmittels verschiedene Stärke aufzuweisen beginnen.

Die Zunahme der Protonenaktivität solcher Lösungen ist besonders in den wasserarmen Essigsäurelösungen beträchtlich.

Die Untersuchungen an einer Base (Natriumacetat) ergaben, dass die Protonenaktivität in wässriger Lösung bei einem Essigsäurezusatz zuerst stark zunimmt, um dann annähernd linear mit dem Essigsäuregehalt anzusteigen.

D. LITERATURVERZEICHNIS

1. O. Tomiček, A. Heyrovsky, Collection 15, 984 (1950).
2. D. S. Noyce, P. Castelfranco, J. Amer. chem. Soc. 73, 4482 (1951).
3. E. A. Braude, E. S. Stern, J. chem. Soc. 1948, 1976.
4. R. G. Bates, G. Schwarzenbach, Helv. 38, 699 (1955).
5. G. Maass, G. Jander, Fortschr. chem. Forsch. 2, 619 (1953).
6. A. Weissberger, E. S. Proskauer, "Organic Solvents, VII Technique of organic Chemistry", 390 (1935).
7. C. D. Hodgman, "Handbook of Chemistry and Physics", 2326 (1955/56).
8. A. Weissberger, E. S. Proskauer, "Organic Solvents, VII Technique of organic Chemistry", 145 (1935).
9. K. Hess, H. Haber, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 2205 (1937).
10. L. F. Audrieth, J. Kleinberg, "Non-Aqueous Solvents", 148 (1953).
11. L. F. Audrieth, J. Kleinberg, "Non-Aqueous Solvents", 10 (1953).
12. I. M. Kolthoff, A. Willman, J. Amer. chem. Soc. 56, 1007 (1934).
13. N. F. Hall, J. B. Conant, J. Amer. chem. Soc. 49, 3047 (1927).
14. S. Kilpi, An. Acad. Sci. Fennicae ser. A 57, Nr. 3 (1941) oder Chem. Zbl. 1, 2484 (1943).
15. G. Jander, H. Klaus, J. inorg. nucl. Chem. 1, 334 (1955).
16. S. Bruckenstein, I. M. Kolthoff, J. Amer. chem. Soc. 78, 2974 (1956).
17. L. P. Hammett, "Physical organic Chemistry", 256 (1940).
18. G. Hägg, "Die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie" 42, (1950).
19. I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein, J. Amer. chem. Soc. 78, 1 (1956).
20. A. Hantzsch, W. Langbein, Z. anorg. allg. Chem. 204, 193 (1932).
21. J. B. Conant, N. F. Hall, J. Amer. Chem. Soc. 49, 3062 (1927).
22. N. F. Hall, T. H. Werner, J. Amer. chem. Soc. 50, 2367 (1928).
23. J. B. Conant, T. H. Werner, J. Amer. chem. Soc. 52, 4436 (1930).
24. N. F. Hall, J. Amer. chem. Soc. 52, 5115 (1930).
25. N. F. Hall, J. chem. Revs. 8, 191 (1931).
26. N. F. Hall, H. H. Voge, J. Amer. chem. Soc. 55, 239 (1933).
27. B. O. Heston, N. F. Hall, J. Amer. chem. Soc. 55, 4729 (1933).
28. B. O. Heston, N. F. Hall, J. Amer. chem. Soc. 56, 1462 (1934).
29. N. F. Hall, W. F. Spengeman, J. Amer. chem. Soc. 62, 2487 (1940).
30. N. F. Hall, F. Meyer, J. Amer. chem. Soc. 62, 2493 (1940).
31. G. Jander, H. Klaus, Z. Elektrochem. 58, 237 (1954).

32. G. Jander, H. Klaus, *J. inorg. nucl. Chem.* 1, 228 (1955).
33. S. Bruckenstein, I. M. Kolthoff, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 10 (1956).
34. I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 1 (1957).
35. T. L. Smith, J. H. Elliott, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 3566 (1953).
36. G. Jander, H. Klaus, *J. inorg. nucl. Chem.* 1, 126 (1955).
37. K. Blumrich, G. Bandel, *Angew. Chem.* 54, 374 (1941).
38. O. Tomiček, *Collection* 13, 116 (1948).
39. A. W. Hutchinson, G. C. Chandlee, *J. Amer. chem. Soc.* 53, 2881 (1931).
40. P. C. Markunas, J. A. Riddick, *Anal. Chem.* 23, 337 (1951).
41. P. C. Markunas, J. A. Riddick, *Anal. Chem.* 24, 312 (1952).
42. T. Higuchi, M. L. Danguilan, A. D. Cooper, *J. Phys. Chem.* 58, 1167 (1954).
43. T. Higuchi, J. A. Feldman, C. R. Rehm, *Anal. Chem.* 28, 1120 (1956).
44. T. Higuchi, C. Rehm, C. Barnstein, *Anal. Chem.* 28, 1506 (1956).
45. C. W. Pfifer, E. G. Wollish, *Anal. Chem.* 24, 300 (1952).
46. C. W. Pfifer, E. G. Wollish, *Anal. Chem.* 24, 519 (1952).
47. W. Seaman, E. Allen, *Anal. Chem.* 23, 592 (1951).
48. J. S. Fritz, *Anal. Chem.* 22, 1028 (1950).
49. R. T. Keen, J. S. Fritz, *Anal. Chem.* 24, 564 (1952).
50. J. A. Riddick, *Anal. Chem.* 24, 310 (1952).
51. E. Scarano, A. Ceglie, *Analyt. chim. Acta* 12, 292 (1955).
52. B. B. Owen, *J. Amer. chem. Soc.* 54, 1758 (1932).
53. J. N. Brönsted, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 42, 718 (1923).
54. J. N. Brönsted, *Z. physical. Chem.* 169, 52 (1934).
55. E. A. Guggenheim, *J. phys. Chem.* 34, 1758 (1930).
56. D. I. Hitchcock, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 855 (1936).
57. L. P. Hammett, M. A. Paul, *J. Amer. chem. Soc.* 56, 827 (1934).
58. L. P. Hammett, "Physical organic Chemistry", 266, 267 (1940).
59. F. J. Ludwig, K. H. Adams, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 3853 (1954).
60. O. Redlich, G. Löfler, *Z. Elektrochem.* 36, 719 (1930).
61. D. R. Stull, *Ind. eng. Chem. (Anal. Ed.)* 18, 239 (1946).
62. S. Kilpi, *Z. physical. Chem.* 177, 116 (1936).
63. G. F. Smith, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 184 (1953).
64. V. J. Shiner, M. L. Smith, *Anal. Chem.* 28, 1043 (1956).

65. R. Bates, "Electrometric pH Determinations", 204, 208 (1954).
66. J. Russell, A. E. Cameron, J. Amer. chem. Soc. 60, 1345 (1938).
67. F. R. Meyer, G. Ronge, Angew. Chem. 52, 637 (1939).
68. E. W. Washburn, "International Critical Tables", III, 212, 217, 306 (1928).
69. W. Simon, G. Naville, H. Sulzer, E. Heilbronner, Helv. 39, 1107 (1956).
70. H. S. Harned, R. A. Robinson, J. Amer. chem. Soc. 50, 3157 (1928).
71. H. S. Harned, B. B. Owen, "The physical Chemistry of electrolytic solutions" 367 (1950).
72. G. N. Lewis, H. Storch, J. Amer. chem. Soc. 39, 2550 (1917).
73. J. Kielland, J. Amer. chem. Soc. 59, 1675 (1937).
74. A. Linder, "Statistische Methoden", 30 (1951).

Lebenslauf

Am 11. März 1931 wurde ich, Per Sten Stensby, norwegischer Staatsangehöriger, als Sohn von Astrid und Sten Stensby in Oslo geboren.

In Oslo besuchte ich während sieben Jahren die Volksschule und während fünf Jahren das Gymnasium. Im Sommer 1949 erhielt ich das Artiumzeugnis an "Riis høyere almenkole" und schrieb mich anschliessend als Fachhörer an der Abteilung für Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ein. Die Aufnahmeprüfung bestand ich nach einem Semester, wonach ich als Studierender immatrikuliert wurde. Am Anfang des Jahres 1954 wurde mir das Diplom als Ingenieur-Chemiker erteilt. Zur gleichen Zeit begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W.D. Treadwell mit einer Arbeit am Anorganisch-Analytischen Institut. Während eines Jahres wurde ich durch ein Stipendium des "Norges Teknisk-Naturvitenskaplige Forskningsraad" unterstützt. Im Jahre 1955 hat Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach wegen des Rücktritts von Herrn Prof. Dr. W.D. Treadwell die Leitung meiner Arbeit übernommen. Während der vorliegenden Arbeit, die ausschliesslich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Schwarzenbach ausgeführt wurde, war ich als Unterrichtsassistent tätig.

Zürich, Juni 1957