

Beitrag zur neueren Auffassung der Elektrolyte. III.**Die Hydratation des Wasserstoffions.**

ERLING SCHREINER.

Mit 3 Figuren im Text.

Man kann sagen, daß die Frage nach der Hydratation der Ionen der elektrolytischen Dissoziationstheorie ihr während ihrer ganzen Entwicklung wie ein Schatten gefolgt ist. Und charakteristisch für diese Entwicklung ist es, daß man noch heute nicht sagen kann, daß die Hydratationsfrage völlig aufgeklärt ist; das Hydratationsproblem ist noch immer ein aktuelles und wichtiges Problem. In dieser Verbindung genügt es, auf die Ausführungen von M. BORN¹⁾ und R. LORENZ in der deutschen Bunsengesellschaft mit anschließender Diskussion hinzuweisen. Diese Diskussion gibt in Wirklichkeit ausgezeichnet unsere heutige Auffassung von der Wechselwirkung zwischen den Ionen und dem wäßrigen Medium wieder. Es treten zwei verschiedene Auffassungen besonders in den Vordergrund, die man als die stöchiometrische und die elektrostatische oder kurz als die chemische und die physikalische Auffassung bezeichnen kann. Als Vertreter für die erstere Auffassung genügt es, WERNER²⁾ und seine grundlegende Arbeit auf diesem Gebiet zu nennen. BORN und LORENZ z. B. bestreiten freilich nicht, daß es eine chemische Hydratation gibt, aber sie meinen zugleich, daß die Hydratation, soweit sie die Atomionen betrifft, durch die Annahme erklärt werden kann, daß das elektrische Feld, worin sich die Ionen befinden, eine mehr oder minder starke Verdichtung der Wassermoleküle in der Umgebung des Ions hervorbringt.³⁾ Die rein physikalische Auffassung ist im übrigen schon von KOHLRAUSCH verfochten worden, der sich für diese erklärt, wenn er von der Wasseratmosphäre der Ionen spricht.

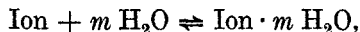
¹⁾ *Z. Elektrochem.* 26 (1920), 401 bzw. 511; vgl. auch das soeben erschienene Buch von R. LORENZ: Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit.

²⁾ *Z. anorg. Chem.* 3 (1893), 267.

³⁾ l. c., S. 401.

Inzwischen hat besonders R. LORENZ¹⁾ auf dieser Grundlage das Hydratationsproblem in den Vordergrund der elektrolytischen Forschung gebracht.²⁾

Auf welchen Standpunkt man sich auch stellen möge — sei es auf den physikalischen oder auf den chemischen, — es wird die Frage, wie viele Wassermoleküle das betreffende Ion zu binden vermag, von der größten Bedeutung für alle exakten Rechnungen mit den Elektrolyten. Es ist deshalb ganz natürlich, daß die Hydratation der Ionen auch von der neueren Auffassung über die vollständige Dissoziation der starken Elektrolyten und von der Lehre über die interionischen Kräfte aus behandelt worden ist. So weist N. BJERRUM³⁾ auf die Notwendigkeit hin, den Wassergehalt der verschiedenen Teile des Elektrolyten in gelöstem Zustand zu kennen, damit man z. B. den Molenbruch oder die x -Konzentration von diesen angeben kann; denn den Molenbruch sollte man bei elektrolytischen Berechnungen speziell vor Augen haben. Was z. B. die Aktivität der ungeladenen Moleküle anbelangt, so läßt sich diese am besten durch die x -Konzentration ausdrücken. Und bei Bestimmung der Aktivität von Ionen, z. B. durch Potentialmessungen, da wird nur die Aktivität der wasserfreien Ionen gemessen; um die Aktivität des wirklichen, wasserhaltigen Ions zu finden, müssen wir außerdem mit der Aktivität des Wassers rechnen nach der Hydratationsgleichung



wo m entweder einen stöchiometrischen Wert oder einen statistischen Durchschnittswert der Hydratationszahl des betreffenden Ions bezeichnet.⁴⁾

Wenn wir die Abhängigkeit der Aktivität nahe verwandter Ionen von dem Hydratationsgrad zu bestimmen suchen, so liegt es auf Grund der Vorstellung über die interionischen Kräfte nahe, anzunehmen, daß die am stärksten hydratisierten Ionen größere Aktivität zeigen werden als die minder hydratisierten. Denn es ist im allgemeinen zu vermuten, daß die Aktivität des betreffenden Ions davon abhängt, wo die Ionenladungen, räumlich gesehen, wirken.

¹⁾ Eine ausgezeichnete Übersicht über den Standpunkt und die Resultate dieses Forschers findet sich in *Z. Elektrochem.* 26 (1920), 424.

²⁾ Spätere Hinzufügung: Vgl. auch die bemerkenswerte Arbeit von FAJANS: *Die Naturwissenschaften* 9 (1921), 729—738, sowie CIAMICIAN, *ebenda*, 993.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 109 (1920), 280.

⁴⁾ Siehe später, S. 326.

Wenn das betreffende elektrisch geladene Atom oder die Atomgruppe sich mit einer gewissen Anzahl Wassermoleküle umgibt, so müssen wir annehmen, daß das elektrische Feld um das Ion herum geschwächt wird oder mit anderen Worten, daß die interionischen Kräfte zwischen diesen beschützten Ionen kleiner werden, und infolgedessen die Aktivität größer wird als die der unbeschützten Ionen. Bedienen wir uns der Ausdrucksweise KOHLRAUSCHS, so müssen wir sagen: Die direkte Wirkung zwischen den Ionen und der Außenwelt wird desto kleiner, je größer die Wasseratmosphäre der Ionen wird.

Wenn diese Betrachtung richtig ist, so hat uns die neue elektrolytische Theorie in Wirklichkeit eine neue Grundlage zur Behandlung der Hydratationsfrage geliefert. So findet BJERRUM¹⁾ — besonders in bezug auf das Wasserstoffion —, daß dessen Aktivität größer ist als die Aktivität der anderen bisher untersuchten einwertigen Atomionen, was der Aktivitätskoeffizient f_a für HCl zum Ausdruck bringt, eine Größe, die sich durch: $\lg f_a = \div 0,2 \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}}$ (C_{Ion} = totale Ionenkonzentration) ausdrücken läßt. Die Aktivitätskonstante für Chlorwasserstoff ist mit anderen Worten gleich 0,2, während die Aktivitätskonstante für Salze wie Kaliumchlorid 0,25 beträgt; für die meisten anderen einwertigen Salze hat sie Werte, die um 0,3 und 0,4 liegen. Dieser Umstand kann darauf deuten, daß das Wasserstoffion bedeutend stärker hydratisiert ist als z. B. das Kaliumion; diese Annahme stimmt übrigens überein mit der Auffassung, die besonders HEVESY²⁾ geltend gemacht hat, daß nämlich die Hydratation eines kleinen Ions größer sein dürfte als die eines großen Ions mit derselben Ladung. Diese Auffassung findet auch HEVESY bestätigt durch R. LORENZ' Arbeiten über die Hydratation organischer Ionen, Arbeiten, die zeigen, daß hinreichend große einwertige organische Ionen nicht hydratisiert sind.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen über das Hydratationsproblem werde ich im folgenden die Messungen und Berechnungen anführen, die ich über die Hydratation des Wasserstoffions ausgeführt habe. Es sei im voraus gesagt, daß das Ergebnis die obestehende qualitative Annahme und zugleich das quantitative Ergebnis, zu dem BJERRUM³⁾ schon gelangt ist, bestätigen dürfte, nämlich, daß das Wasserstoffion durchschnittlich 8—9 Moleküle Wasser bindet. Dieses Ergebnis konnte BJERRUM durch konsequente Be-

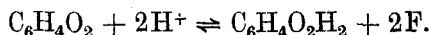
¹⁾ l. c.

²⁾ Z. *Elektrochem.* 27 (1921), 76.

³⁾ Z. *anorg. u. allg. Chem.* 109 (1920), 275—292.

rechnung auf Grund der neuen elektrolytischen Theorien nach den ihm vorliegenden Aktivitätsmessungen von ELLIS¹⁾ und HARNED²⁾ ableiten.

Meine Messungen sind basieret auf elektromotorischer Messung der Wasserstoffionenaktivität in 0,001, 0,002 und 0,005 molarem HCl in KCl-Lösungen, deren Konzentrationen von 0,001 bis 3,0 molar variieren, sowie in den reinen Säurelösungen der genannten Konzentrationen. Die Messungen wurden im Wasserthermostat bei 18° mit Hilfe der neuen Wasserstoffelektrode ausgeführt, der Chinhydron-elektrode, die wir E. BILMANN³⁾ verdanken. Die elektrochemische Wirkung des Chinhydrons beruht bekanntlich auf der Reaktion⁴⁾:



Man kann also die Chinhydron-elektrode als eine Wasserstoff-elektrode auffassen, die bei Anwendung von blankem, ausgeglühtem Platin vollkommen reversibel wirkt, was auch aus den folgenden Messungsergebnissen hervorgehen wird. BILMANN kombinierte eine Chinhydronwasserstoffelektrode mit der gewöhnlichen Wasserstoff-elektrode von dem Wasserstoffdruck einer Atmosphäre und fand eine Potentialdifferenz zwischen diesen beiden „Elektrodenkonzentrationsketten“ im Betrage von 0,7044 Volt bei 18°, was einem Wasserstoffdruck der Chinhydron-elektrode von 10^{-24,40} Atmosphären entspricht. Drei Umstände bedingen besonders den Vorteil der Chinhydron-elektrode gegenüber der gewöhnlichen Wasserstoff-elektrode: die Chinhydron-elektrode läßt sich für Lösungen anwenden, die sonst die gewöhnliche Elektrode depolarisieren, sie läßt sich außerdem äußerst leicht herstellen und gestattet ein bequemes Hantieren und schließlich stellen sich die Potentiale praktisch momentan ein. Die beiden letzten Umstände waren besonders günstig für die vorliegende Untersuchung. Die Salzsäure-Kaliumchloridlösungen wurden in Meßkolben zubereitet, wozu Chinhydron, entsprechend einer 0,005 molaren Lösung, zugesetzt wurde; durch Schütteln wurde das Chinhydron ziemlich rasch aufgelöst. Die klare Lösung wurde in gewöhnliche OSTWALD'sche Elektrodengefäße gebracht,

¹⁾ *Journ. Am. Chem. Soc.* **38** (1916), 737.

²⁾ *Journ. Am. Chem. Soc.* **37** (1915), 2460; **38** (1916), 1986.

³⁾ Festschrift, Kjöbenhavns Universitet, November 1920.

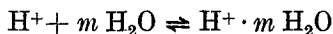
Für die Überlassung von reinem kontrollierten Chinhydron, sowie für wertvolle Ratschläge über den Gebrauch der Chinhydron-elektrode, sage ich Herrn Prof. Dr. E. BILMANN meinen besten Dank.

⁴⁾ HABER u. RUSS, *Z. phys. Chem.* **47** (1904), 294.

die mit einer kurzen, etwa 1 cm langen und 0,4 mm dicken, blanken Platindrahtelektrode versehen wurden. Es zeigte sich, daß es unbedingt notwendig war, BIILMANNs Angabe zu befolgen, die Platinelektroden in einer Spiritusgebläseflamme auszuglühen, um rasche und genaue Potentialeinstellung zu erhalten. Es genügte, die Elektrode nur einmal für jede Reihe von Messungen auszuglühen. Als Normalelektrode diente zu sämtlichen Messungen ein und dieselbe 3,5 n-Kalomelektrode mit 3,5 n-Kaliumchloridlösung als Verbindungsflüssigkeit. Natürlich wurden die gewöhnlichen Vorsichtsregeln beachtet, die Heberöhren jedesmal nachzuspülen, wenn eine Elektrode eingesetzt oder herausgenommen wurde. Im übrigen wurden 5 Chinhydronelektroden auf einmal gegen die Normalelektrode gemessen; die Messungen wurden mit einem Kompensationsapparat von O. WOLFF, Berlin, und mit einem Spiegelgalvanometer als Nullinstrument ausgeführt. Die so gemessenen Potentiale wurden durch Rechnung nach HENDERSONs Formel für das Diffusionspotential korrigiert. Hier, bei so kleinen Säurekonzentrationen, ist dies Verfahren nicht nur sicher, sondern auch notwendig, da man nicht zum Ziele kommen würde, wenn man nach BJERRUMs gewöhnlicher Methode unter Anwendung von 3,5 und 1,75 n-KCL-Lösung als Zwischenflüssigkeit experimentell korrigieren würde. Denn bei dieser Korrektionsart bekommt man bekanntlich keine Korrektion für den Teil des Diffusionspotentials, der infolge der nicht ganz gleich großen Wanderungsgeschwindigkeit des Kalium- und des Chlorions auftritt; hier, wo sich diese Ionen neben den Wasserstoffionen stark geltend machen, muß auf diesen Umstand unbedingt Rücksicht genommen werden.¹⁾

Die Berechnung der Messungen ist auf Grund der neuen elektrolytischen Auffassung unternommen worden, der zufolge das Kaliumchlorid und die Salzsäure vollständig dissoziiert sind, unter Berücksichtigung der interionischen Kräfte, die in den Lösungen herrschen. Ich habe so in der Hauptsache der neuen Berechnungsmethode folgen können, die BJERRUM²⁾ bei den oben genannten Berechnungen entwickelt hat und die ich schon in einer früheren Untersuchung über den Dissoziationszustand der Essigsäure angewandt habe.³⁾

Für den Hydratationsprozeß des Wasserstoffions:



¹⁾ Z. *Elektrochem.* 17 (1911), 389.

²⁾ l. c.

³⁾ Z. *anorg. u. allg. Chem.* 115 (1920), 181.

können wir nach dem Massenwirkungsgesetz schreiben:

$$\frac{a_{\text{H}^+}}{A_{\text{H}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}^m} = \text{const},$$

wenn a_{H^+} die Aktivität des hydratisierten Ions, A_{H^+} die Aktivität des wasserfreien Ions und $a_{\text{H}_2\text{O}}$ die Aktivität des Wassers bezeichnet; m ist die Hydratationszahl des Wasserstoffions. Als Maß für die Aktivität des hydratisierten Wasserstoffions können wir dann schreiben:

$$a_{\text{H}^+} = A_{\text{H}^+} \left(\frac{p}{p_0} \right)^m, \quad (1)$$

wenn wir die Aktivität des Wassers in Lösungen durch dessen Dampfdruck im Verhältnis zu dem Dampfdrucke des reinen Wassers messen¹⁾: $a_{\text{H}_2\text{O}} = p/p_0$. Durch Logarithmierung erhält man:

$$\lg a_{\text{H}^+} = \lg A_{\text{H}^+} + m \lg a_{\text{H}_2\text{O}} = \lg C_{\text{H}^+} + \lg f_{a_{\text{H}^+}}, \quad (2)$$

wo C_{H^+} die Konzentration ist und $f_{a_{\text{H}^+}}$ der Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffions. Letztere Größe kann durch die Aktivitätskonstante $k_{a_{\text{H}^+}}$ ausgedrückt werden nach der Gleichung:

$$\lg f_{a_{\text{H}^+}} = \div k_{a_{\text{H}^+}} \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}}. \quad (3)$$

Für die direkt gemessene Aktivität der wasserfreien Wasserstoffionen, die apparente Wasserstoffionenaktivität, können wir bei 18° schreiben:

$$\lg A_{\text{H}^+} = \frac{\Delta E - E_0}{0,0577}, \quad (4)$$

wenn ΔE die gemessene Potentialdifferenz zwischen der Chinhydronelektrode und der Normalelektrode ist und E_0 die Spannung einer Chinhydronelektrode, deren Wasserstoffionenaktivität gleich 1 ist gegenüber derselben 3,5 n-Kalomelnormalelektrode.

Die Aktivität des Wassers können wir entweder nach der angenäherten Gleichung:

$$\lg a_{\text{H}_2\text{O}} = \lg \frac{p}{p_0} = \div \frac{2 C_{\text{Ion}}}{2,3 \cdot 55,5} = \div 0,0157 C_{\text{Ion}} \quad (5)$$

berechnen, oder genauer nach vorliegenden Gefrierpunktmessungen und der Schmelzwärme des Eises mit Hilfe der exakten thermodynamischen Formel:

$$\frac{d \ln p/p_0}{dt} = \div \frac{Q}{R(273,1 + t)^2}.$$

¹⁾ Vgl. hierzu: NERNST, Theoretische Chemie, 6. Aufl., S. 649.

Ich habe es vorgezogen, mit dieser Formel zu rechnen. Indem BJERRUM¹⁾ die Schmelzwärme Q als Funktion der Temperatur einführte, fand er:

$$\lg a_{\text{H}_2\text{O}} = \lg \frac{p}{p_0} = \div 0,00421 \cdot t, \quad (5a)$$

wenn man ein quadratisches Glied von t (der Gefrierpunktserniedrigung) vernachlässigt. Die notwendigen Gefrierpunktmessungen gelten hier hauptsächlich den Kaliumchloridlösungen, da wir offenbar nicht auf die kleinen Chlorwasserstoffkonzentrationen besondere Rücksicht zu nehmen brauchen, um so mehr, da die Berechnung der Hydratationszahl m selbst nur für die 5—6 konzentriertesten Lösungen ausgeführt werden kann, wo die HCl-Konzentration für alle drei Reihen von Messungen im Maximum 5% und im Minimum $\frac{1}{3}\%$ der Salzkonzentration ausmacht. Neuere kryoskopische Untersuchungen sind von RODEBUSCH²⁾ ausgeführt worden. Seine Messungen liefern für die Gefrierpunktserniedrigungen eines Mols KCl, aufgelöst in 1000 g Wasser, folgende Werte: 3,228, 3,225, 3,222, 3,234, 3,238 für die entsprechenden Salzkonzentrationen: 0,951, 1,445, 2,331, 3,043, 3,192, also im Mittel den Wert 3,23. Ich habe mit der Durchschnittszahl dieses Wertes und des sonst gebräuchlichen³⁾ Wertes 3,25, also mit 3,24 gerechnet. So erhält man:

$$\lg a_{\text{H}_2\text{O}} = \lg \frac{p}{p_0} = \div 0,00421 \cdot 3,24 \cdot C'_{\text{Ion}} = \div 0,01364 C'_{\text{Ion}}, \quad (5b)$$

wo C' hier und im folgenden die Konzentration, gemessen in Mol, pro 1000 g Wasser ist und C'_{Ion} gleich der Summe der Konzentrationen des Kaliumchlorids und des Chlorwasserstoffs.

Durch Einführung von (3), (4) und (5a, b) in die Gleichung (2) erhält man:

$$17,33 \Delta E + k_{a_{\text{H}^+}} \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} = \lg C_{\text{H}^+} + 17,33 E_0 + m 0,01364 C'_{\text{Ion}}. \quad (6)$$

Aus dieser Gleichung können wir m und E_0 bestimmen, wenn $k_{a_{\text{H}^+}}$ die Aktivitätskonstante des Wasserstoffions, bekannt ist. Ich habe gefunden, daß man für diese am besten den Wert 0,2 einsetzt, das ist der Wert, der für die Ionen der Salzsäure gilt.⁴⁾ Für die

¹⁾ l. c., S. 286.

²⁾ *Journ. Am. Chem. Soc.* 40, II (1918), 1204.

³⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN'S Tabellen.

⁴⁾ BJERRUM, l. c.

Hydratationszahl bekommen wir bei Benutzung dieses Wertes in Verbindung mit letzter Gleichung:

$$m = \frac{a - y}{\lg a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{y - a}{0,01364 \cdot C'_{\text{Ion}}}, \quad (7)$$

wenn wir setzen:

$$y = 17,33 \Delta E + k_{a_{\text{H}}} \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \quad \text{und} \quad a = \lg C_{\text{H}} + 17,33 E_0.$$

An dieser Stelle werden folgende Bemerkungen am Platze sein: Zu den drei Größen m , E_0 und $k_{a_{\text{H}}}$ ist zunächst zu bemerken, daß wir in Wirklichkeit E_0 als eine eindeutig bestimmte Größe ansehen können, die nämlich entweder im voraus durch vorliegende Spannungsmessungen bekannt ist oder die wir durch die im folgenden angegebenen Messungen als bestimmt ansehen können. Wählen wir letzteres Verfahren, so dürften wir also erwarten, daß unsere E_0 -Werte mit anders bestimmten Werten derselben Größe zusammenfallen. Unsere weitere Aufgabe ist es also, einen $k_{a_{\text{H}}}$ -Wert festzusetzen, der die Eigenschaft haben müßte, daß er die Kubikwurzelgleichung (3) befriedigt, und im übrigen damit übereinstimmt, was nach der osmotischen Theorie zu erwarten ist. Als einen rein thermodynamischen Anhaltspunkt für diese Wahl der Aktivitätskonstante dürften wir die Forderung konstanter m -Werte stellen können, deren Berechnung unsere eigentliche Aufgabe ist.

Hinsichtlich des Wertes, der für die Aktivitätskonstante des Wasserstoffions gelten soll, dürften wir im übrigen einen gewissen Anhaltspunkt daran haben, daß der Wert $k_{a_{\text{H}}} = 0,2$ wie gesagt der Wert ist, der sich am besten für das Wasserstoffion + Chlorion in der Salzsäure eignet; für das Chlorion ist $k_{a_{\text{Cl}}} = 0,25$ der Wert, den BJERRUM¹⁾ durch Messung und Berechnung der Chlorionenkonzentrationsketten findet. Das würde also darauf deuten, daß die Aktivitätskonstante für das Wasserstoffion in der Salzsäure 0,15 sein müßte. Bei Rechnung mit dieser Zahl wird jedoch die oben genannte Forderung eines richtigen E_0 -wertes und konstanter m -Werte nicht befriedigt. Letztere nehmen mit sinkender Elektrolytenkonzentration bedeutend ab. Theoretisch gesehen, ist es jedoch nicht zu erwarten, daß die Aktivität eines Ions — in casu des Wasserstoffions — in verschiedenen Elektrolytenlösungen dieselbe ist. Wir können mit anderen Worten nicht davon ausgehen, daß die Aktivitätskonstante des Wasserstoffions in einer Chlorwasserstofflösung

¹⁾ Forhandl. ved 16. skandinaviske naturforskermöte, 1916, 236.

dieselbe ist wie in einer Lösung, in der der überwiegende Teil des Elektrolyten aus Kaliumchlorid besteht. Diese Annahme entspricht in Wirklichkeit dem, was ich für die Ionen der Essigsäure habe zeigen können, nämlich, daß deren Aktivität in NaCl und KCl-Lösungen eine andere ist, als in Lösungen der reinen Säure bzw. deren Natriumsalz. Wir dürften also annehmen, daß der Wert, der die Messungen am besten befriedigt, nämlich $k_{a_H} = 0,20$, für die Aktivität des Wasserstoffions in den angewandten Kaliumchlorid-Lösungen gilt.

In bezug auf die Konzentrationsangabe ist es bei diesen Rechnungen prinzipiell nicht ganz gleichgültig, ob wir mit der Konzentration, durch Mol pro 1000 ccm Lösung oder durch Mol pro 1000 g Wasser ausgedrückt, rechnen, selbst wenn auch die Aktivität des Wassers in beiden durch die Gleichung (5a) bzw. (5b) bestimmt ist. Deshalb zog ich es vor, die Berechnung sowohl durch konsequente Rechnung mit „Volumenkonzentrationen“ als auch mit „Grammkonzentrationen“ auszuführen. Die diesen verschiedenen Rechnungsverfahren entsprechenden Ergebnisse haben im folgenden entsprechende Bezeichnung erhalten. Da die KCl (+ HCl)-Lösungen durch Auflösen des Salzes zu einem bestimmten Volumen hergestellt wurden, habe ich später die Umrechnung zu Mol pro 1000 g Wasser ausgeführt, indem ich das scheinbare Molarmvolumen des Kaliumchlorids in Lösungen zu 30 ccm angenommen habe.

Anschließend an Gleichung (7) gilt weiter: Da $a = y$ für $C_{\text{Ion}} = 0$ ist, so habe ich den a -Wert innerhalb jeder Reihe von Messungen folgendermaßen bestimmt. Nach der ersten Messungsreihe (vgl. Tabelle 1) mit $\text{HCl} = 0,001$ m wurde ein provisorischer Mittelwert von a für die Ionenkonzentrationen 0,003—0,021 gebildet, da die Messungen in den beiden letzteren, verdünnteren Lösungen für weniger sicher als in den genannten Lösungen angesehen werden müssen. Hieraus findet man vorläufig $y = a = 4,8712$. Da die $(y - a)$ -Werte übrigens proportional mit der Ionenkonzentration variieren, so werden wir aus den drei ersten Messungen finden, daß man schreiben kann: $y - 0,122 C_{\text{Ion}} = a$ und $y' - 0,117 C'_{\text{Ion}} = a'$. Nach diesen Relationen wurden die a -Werte für jede der Konzentrationen der drei Messungsreihen gebildet. Die Mittelwerte jeder dieser Zahlenreihen wurden als die endgültigen a -Werte festgesetzt.

Auf diese Weise kam folgende Übersicht über die Messungen und Berechnungen zustande:

Tabelle 1.

Hydratationszahl (m) des Wasserstoffs nach Aktivitätsmessungen in:
0,001 m HCl + KCl (0,000 \rightarrow 3,0 m).

C_{KCl}	ΔE	$\Delta E_{\text{korr.}}$	C_{Ion}	$\sqrt[3]{\frac{0,2}{C_{\text{Ion}}}}$	y	a	C'_{KCl}	C'_{Ion}	$\sqrt[3]{\frac{0,2}{C'_{\text{Ion}}}}$	y'	a'
3,0	0,28600	0,28601	3,0	0,2884	5,2450	4,8790	3,30	3,30	0,2978	5,2544	4,8683
2,0	0,28053	0,28056	2,0	0,2520	5,1141	4,8701	2,13	2,13	0,2574	5,1195	4,8703
1,0	0,27624	0,27638	1,0	0,2000	4,9897	4,8677	1,03	1,03	0,2020	4,9917	4,8712
0,5	0,27483	0,27508	0,501	0,1588	4,9259	4,8648	0,508	0,509	0,1597	4,9268	4,8672
0,2	0,27520	0,27570	0,201	0,1172	4,8951	4,8706	0,2012	0,2022	0,1174	4,8953	4,8716
0,1	0,27550	0,27610	0,101	0,0932	4,8780	4,8657	0,1003	0,1013	0,0932	4,8780	4,8661
0,05	0,27635	0,27710	0,051	0,0742	0,8763	4,8701	0,050	0,051	0,0742	4,8763	4,8703
0,02	0,27735	0,27828	0,021	0,0552	4,8778	4,8752	0,020	0,021	0,0552	4,8778	4,8753
0,01	0,27751	0,27851	0,011	0,0444	4,8710	4,8697	0,010	0,011	0,0444	4,8710	4,8697
0,005	0,27783	0,27893	0,006	0,0363	4,8702	4,8695	0,005	0,006	0,0363	4,8702	4,8695
0,002	0,27789	0,27909	0,003	0,0288	4,8654	4,8702	0,002	0,003	0,0288	4,8654	4,8691
0,001	0,27765	0,27890	0,002	0,0252	4,8585		0,001	0,002	0,0252	4,8585	
0,000	0,27800	0,27930	0,001	0,0200	4,8603	Mittel	0,000	0,001	0,0200	4,8603	Mittel

C_{KCl}	$y - a$	m	$\div \lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	C'_{KCl}	$y' - a'$	m'
3,0	0,3748	8,33	0,0450	3,30	0,3853	8,56
2,0	0,2439	8,38	0,0291	2,13	0,2504	8,60
1,0	0,1195	8,47	0,0141	1,03	0,1226	8,70
0,5	0,0557	8,04	0,00693	0,508	0,0577	8,33
0,2	0,0259	9,46	0,00274	0,2012	0,0262	9,56
	Mittel:	8,5			Mittel:	8,7

Tabelle 2.

0,002 m HCl + KCl (0,000 \rightarrow 3,0 m).

C_{KCl}	ΔE	$\Delta E_{\text{korr.}}$	C_{Ion}	$\sqrt[3]{\frac{0,2}{C_{\text{Ion}}}}$	y	a	C'_{KCl}	C'_{Ion}	$\sqrt[3]{\frac{0,2}{C'_{\text{Ion}}}}$	y'	a'
3,0	0,30333	0,30337	3,0	0,2884	5,5458	5,1798	3,30	3,30	0,2978	5,5554	5,1692
2,0	0,29830	0,29838	2,0	0,2520	5,4229	5,1789	2,13	2,13	0,2574	5,4283	5,1791
1,0	0,29365	0,29382	1,002	0,2001	5,2920	5,1700	1,03	1,032	0,2021	5,2940	5,1733
0,5	0,29250	0,29282	0,502	0,1590	5,2336	5,1724	0,508	0,510	0,1598	5,2344	5,1747
0,2	0,29242	0,29295	0,202	0,1174	5,1942	5,1676	0,2012	0,2032	0,1176	5,1944	5,1706
0,1	0,29310	0,29377	0,102	0,0934	5,1844	5,1720	0,1003	0,1023	0,0935	5,1845	5,1725
0,05	0,29392	0,29473	0,052	0,0746	5,1823	5,1760	0,050	0,052	0,0746	5,1823	5,1762
0,02	0,29450	0,29545	0,022	0,0560	5,1761	5,1734	0,020	0,022	0,0560	5,1761	5,1735
0,01	0,29495	0,29605	0,012	0,0458	5,1763	5,1748	0,010	0,012	0,0458	5,1763	5,1749
0,005	0,29467	0,29580	0,007	0,0382	5,1644	5,1636	0,005	0,007	0,0382	5,1644	5,1636
0,002	0,29480	0,29601	0,004	0,0318	5,1617	5,1728	0,002	0,004	0,0318	5,1617	5,1728
0,001	0,29450	0,29573	0,003	0,0288	5,1538		0,001	0,003	0,0288	5,1538	
0,000	0,29580	0,29710	0,002	0,0252	5,1739	Mittel	0,000	0,002	0,0252	5,1739	Mittel

C_{KCl}	$y - a$	m	$\div \lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	C'_{KCl}	$y' - a'$	m'
3,0	0,3730	8,29	0,0450	3,30	0,3826	8,50
2,0	0,2521	8,66	0,0291	2,13	0,2555	8,78
1,0	0,1191	8,45	0,0141	1,03	0,1212	8,60
0,5	0,0608	8,76	0,00694	0,508	0,0616	8,88
0,2	0,0214	7,75	0,00276	0,2012	0,0216	7,83
0,1	0,0116	8,41	0,00138	0,1003	0,0117	8,48
	Mittel:	8,4			Mittel:	8,5

Tabelle 3.
0,005 m HCl + KCl (0,000 → 3,0 m).

C _{KCl}	ΔE	ΔE _{korrr.}	C _{Ion}	0,2		α	C _{KCl}	C _{Ion}	0,2		α'
				$\sqrt{C_{Ion}}$	y				$\sqrt{C_{Ion}}$	y'	
3,0	0,32734	0,32739	3,0	0,2884	5,9621	5,5961	3,3	3,30	0,2978	5,9715	5,5855
2,0	0,32116	0,32125	2,005	0,2522	5,8195	5,5749	2,13	2,135	0,2576	5,8249	5,5751
1,0	0,31633	0,31655	1,005	0,2003	5,6861	5,5635	1,03	1,035	0,2023	5,6881	5,5670
0,5	0,31570	0,31611	0,505	0,1593	5,6375	5,5759	0,508	0,513	0,1601	5,6383	5,5783
0,2	0,31531	0,31600	0,205	0,1179	5,5942	5,5692	0,2012	0,2062	0,1182	5,5945	5,5704
0,1	0,31587	0,31673	0,105	0,0944	5,5833	5,5705	0,1003	0,1053	0,0944	5,5833	5,5710
0,05	0,31694	0,31794	0,055	0,0762	5,5861	5,5794	0,050	0,055	0,0762	5,5861	5,5797
0,02	0,31706	0,31823	0,025	0,0585	5,5734	5,5703	0,020	0,025	0,0585	5,5734	5,5704
0,01	0,31740	0,31867	0,015	0,0493	5,5719	5,5718	0,010	0,015	0,0493	5,5719	5,5718
0,005	0,31790	0,31893	0,010	0,0431	5,5702	5,5690	0,005	0,010	0,0431	5,5702	5,5690
0,002	0,31773	0,31912	0,007	0,0382	5,5685	5,5741	0,002	0,007	0,0382	5,5685	5,5738
0,001	0,31804	0,31944	0,006	0,0363	5,5722		0,001	0,006	0,0363	5,5722	
0,000	0,31850	0,31992	0,005	0,0342	5,5784	Mittel	0,000	0,005	0,0342	5,5784	Mittel

C _{KCl}	y - α	m	÷ lg a _{H₂O}	C _{KCl}	y' - α'	m'
3,0	0,3880	8,62	0,0450	3,3	0,3977	8,84
2,0	0,2454	8,43	0,0291	2,13	0,2511	8,63
1,0	0,1120	7,94	0,0141	1,03	0,1143	8,11
0,5	0,0634	9,06	0,0700	0,508	0,0645	9,22
0,2	0,0201	7,16	0,0281	0,2012	0,0207	7,37
Mittel: 8,2				Mittel: 8,4		

Wie wir aus den drei angeführten Tabellen sehen, führt die Berechnung unserer Messungen zu ganz guten Konstanten für die Hydratationszahl m bzw. m' des Wasserstoffions. Wie es zu erwarten war, ist der Mittelwert jeder der drei m -Reihen nur wenig verschieden von den entsprechenden Mittelwerten der m' -Reihen. Der Mittelwert aller 6 Mittelwerte ist 8,5. Dieser Wert stimmt gut überein mit dem Wert $m = 9$, den BJERRUM nach HARNEDS Aktivitätsmessungen fand, und im übrigen liegt er dem von BJERRUM angegebenen Mittelwert 8 gleich nahe.

Hätten wir mit der angenäherten Formel für die Aktivität des Wassers gerechnet:

$$\lg a_{H_2O} = \div \frac{2 C_{Ion}}{2,3 \times 55,5} = \div 0,0157 C'_{Ion},$$

so würde jeder der gefundenen Hydratationszahlen im Verhältnis 0,01364 : 0,0157 = 0,87 verkleinert werden. Der Mittelwert der gefundenen Hydratationszahlen würde so $m = 7,4$ werden. Würde in obenstehender Formel mit der Volumenkonzentration C gerechnet, so wird jeder der angeführten m -Werte nicht gleich viel verändert; aber doch so, daß aus jeder der drei Versuchsreihen angenähert konstante m -Werte hervorgehen, deren Mittelzahl bei etwa $m = 7,7$ liegt.

Wie auf S. 328 gesagt wurde, schließt die gewählte Berechnungsmethode die Bestimmung der E_0 -Werte nach den hier vorliegenden Messungen in sich ein; hierdurch erhält man zugleich die notwendige Aufklärung, inwiefern die benutzten Chinhydronelektroden reversibel gearbeitet haben, wie vorausgesetzt wurde. Zu dieser Kontrolle hat man die Gleichung:

$$E_0 = \frac{a \div \lg C_{H^+}}{17,33}.$$

Man findet hieraus für die Reihen mit 0,001, 0,002 und 0,005 *m* HCl bzw. 0,45410; 0,45423 und 0,45488, im Mittel 0,45424 Volt. Da nach BILMANN: $\pi_p = 0,7887 - \pi_k$, wenn π_p die Spannung einer 0,1 n-Kalomelektrode gegen eine reguläre Wasserstoffelektrode ist und π_k die Spannung einer 3,5 n-Kalomelektrode gegen eine Chinhydronelektrode mit derselben Wasserstoffionenkonzentration (Aktivität) ist, so wird $\pi_p = E_0' = 0,7887 - 0,4542 = 0,3345$ Volt. Dies ist also das Potential der gewöhnlichen Wasserstoffelektrode, deren Wasserstoffionenaktivität gleich 1 ist, gemessen gegen eine 0,1 n-Kalomelektrode. Ein hiermit nahezu identischer Wert, nämlich 0,3348 Volt, läßt sich nach SÖRENSENS Potentialmessungen für verschieden zusammengesetzte Wasserstoffelektroden gegen eine 0,1 n-Kalomelektrode berechnen.¹⁾ Es zeigt sich also durch diese Kontrollrechnung, daß die benutzten Chinhydronelektroden reversibel gearbeitet haben und daß E_0 , berechnet nach den vorliegenden Messungen, den Wert hat, den man nach anderen erwarten sollte.

Ein gutes Bild der Gleichartigkeit der drei Messungsreihen, sowie des charakteristischen Einflusses der Hydratation bzw. der Aktivität des Wassers auf die gemessenen Spannungen erhält man durch die graphische Übersicht: Figg. 1, 2 und 3. Die krummen Linien illustrieren die Messungsergebnisse selbst, indem die gemessenen Potentialdifferenzen 17,33 vergrößert als Funktion von $\sqrt[3]{C_{\text{Ion}}}$ aufgezeichnet sind. Die geraden Linien illustrieren die Berechnung zufolge (6) nach folgender ungeordneter Gleichung:

$$17,33 \Delta E + 8 \lg a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}^+} = a \div k_{a_{\text{H}^+}} \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} = Z. \quad (6a)$$

Ich habe hier, praktische Verwendungen vor Augen, mit der Hydratationszahl 8, in Verbindung mit Volumenkonzentration gerechnet nach der Gleichung: $8 \lg a_{\text{H}_2\text{O}} = \div 8 \cdot 0,0157 C_{\text{Ion}}$.

¹⁾ BJERRUM und GJALDBÆK, Den kgl. Veterinaer og Landbohøiskoles aarsskrift, Kjöbenhavn 1919. Siehe auch Verf. l. c.

Aus der Figur geht deutlich hervor, wie die drei Einzelfiguren durch Koordinatenverschiebung zur vollkommenen Deckung gebracht werden können, indem Fig. 3 Fig. 1 gibt durch Subtraktion von 0,7 und Fig. 2 Fig. 1 gibt durch Subtraktion von 0,3 von den entsprechenden Ordinaten, so wie es nach Gleichung (6) bzw. (6a) verlangt wird. Jede der drei Figuren gibt so bei graphischer Bestimmung die Aktivitätskonstante 0,2 für das Wasserstoffion und $E_0 = 0,454$, wenn man mit der Hydratationszahl 8 für das Wasserstoffion und der einfachen Dampfdruckformel (5) für die Aktivität des Wassers rechnet.

Grafische Darstellung der Potentialmessungen in HCl-KCl-Lösungen: Ohne (x) und mit (o) Berücksichtigung der Hydratation.

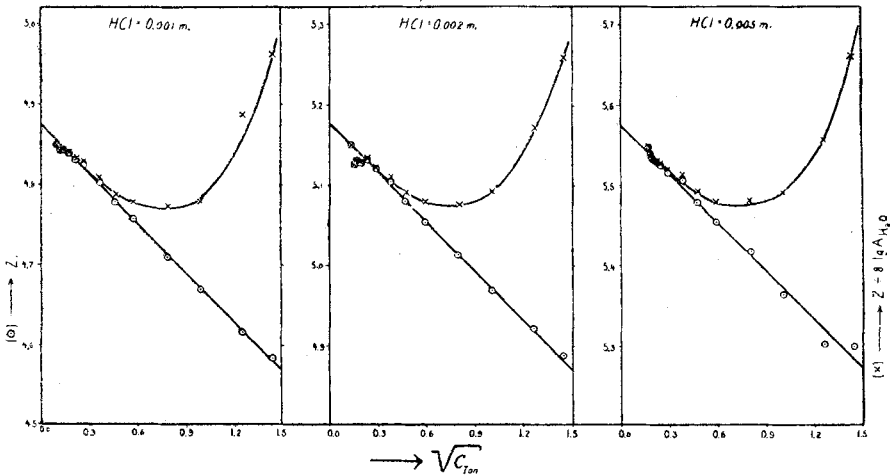
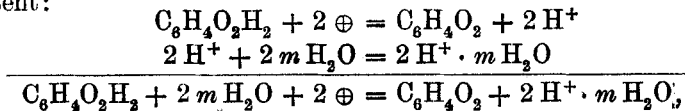


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Schließlich sei angeführt, daß die Berechnung dieser Messungen nur unter der Voraussetzung richtig sein kann, daß die gemessene Reaktion wirklich nur aus den beiden angenommenen Teilreaktionen besteht:



mit anderen Worten, wenn man annimmt, daß das Hydrochinon und Chinon nicht hydratisiert bzw. gleich stark hydratisiert sind. In einem gewissen Zusammenhang hiermit muß man auch fordern, daß das Aktivitätsverhältnis zwischen Chinon und Hydrochinon während aller Messungen unverändert bleibt. Jedoch zeigt

es sich nach Messungen, die neulich von SÖRENSEN¹⁾ unternommen worden sind, daß eine Chinhydronelektrode und eine Wasserstoffelektrode nicht immer dieselbe Spannung gegeneinander zeigen, selbst wenn auch der Elektrolyt derselbe ist. Während so die Chinhydronelektrode gegenüber der Wasserstoffelektrode zwar eine konstante Spannung von 0,7044²⁾ (bzw. 0,7048 nach SÖRENSEN) Volt aufweist bei verdünntem HCl als gemeinsamem Elektrolyten, so nimmt diese Spannung durch Hinzufügung von NaCl um z. B. 1,3 Millivolt für einen Elektrolyten ab, der aus 0,01 n-HCl + 0,99 n-NaCl besteht. Dieser „Salzfehler“, den NaCl bei der Chinhydronelektrode bewirkt, besteht augenscheinlich gerade in einer Veränderung des Aktivitätsverhältnisses zwischen dem Hydrochinon und dem Chinon in der Lösung. SÖRENSEN nimmt zur näheren Erklärung dessen eine ungleich große „Aussalzung“ der beiden Komponenten des Chinhydrons an. Man könnte das Phänomen erklären, indem man annimmt, daß das Hydrochinon in der Lösung stärker hydratisiert ist als das Chinon. Jedoch, solange die nähere Untersuchung des Salzeffektes auch für andere Salze und speziell für das hier benutzte KCl nicht vorliegt, sollte man auf Grundlage der gefundenen Übereinstimmung zwischen der hier mit Hilfe der Chinhydronelektrode bestimmten Hydratationszahl und der Hydratationszahl, die BJERRUM nach HARNEDS Messungen mit der gewöhnlichen Wasserstoffelektrode gefunden hat, den Schluß zulassen, daß die angenommene Grundgleichung (8) der gemessenen und berechneten Reaktion nahezu entspricht.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, die in dem chemischen Laboratorium der landwirtschaftlichen Hochschule zu Kopenhagen ausgeführt wurde, bringe ich Herrn Prof. Dr. NIELS BJERRUM meinen besten Dank dar.

¹⁾ *Medd. fra Carlsberglaboratoriet* 14 (1921), Nr. 14, 1.

²⁾ BILMANN, l. c.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der landwirtschaftlichen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Januar 1922.