

Über die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure.

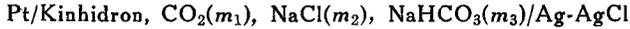
von Süreyya AYBAR.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Ankara.

I. Teil

Özet : Jeoloji, biyoloji ve kimyada önemli bir cisim olan karbonik asidin dissosiyasyon sabitleri bir çok araştırmacılar tarafından muhtelif metotlarla, hususiyile kondüktometrik ve potansiyometrik ölçülerden tayin edilmiş bulunmaktadır. Birinci dissosiyasyon sabiti için elde edilen neticeler, muhtelif sıcaklıklar için ayrı ayrı olmak üzere, meselâ 25°C için $3,5 \cdot 10^{-7}$ ve $4,5 \cdot 10^{-7}$ gibi birbirinden % 30 kadar farklı olan iki değer etrafında toplanmaktadır.

Böyle farklı değerler elde edilmesinin sebebini araştırmak maksadiyle karbonik asidin $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ birinci dissosiyasyonu, metin içinde anlatılmış ve Şekil 1 de gösterilmiş olan hücrede, bir kinhidron elektrot ve bir gümüş-gümüş klorür elektrot ile teşkil edilen diffüzyon potansiyelli

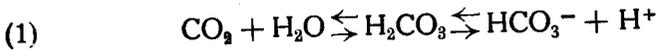


pili vasıtasıyla incelenmiştir.

Hücrenin karbon dioksit gönderilen kısmında lastik tıplar iyice kapatılıp gazın kolayca kaçmasına imkân verilmediği takdirde, karbonik asidin birinci dissosiyasyon sabiti için $4,42 \cdot 10^{-7}$ değeri elde edilmiştir ki, bu da diğer diffüzyon potansiyelsiz hücrelerle elde edilmiş olan değerlere gayet iyi uyaktadır.

Wegen ihrer theoretischen und praktischen Wichtigkeit in der Geologie, Biologie und anorganischen Chemie sind die Dissoziationskonstanten der Kohlensäure von einer Reihe von Forschern hauptsächlich durch konduktometrische [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] und potentiometrische [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21] Messungen bestimmt worden. Es wurden jedoch von den verschiedenen Autoren zwei Gruppen von Werten für die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure festgestellt, die stark voneinander abweichen; so ergeben sich z.B. bei 25°C die Werte von $3,5 \cdot 10^{-7}$ bzw. $4,5 \cdot 10^{-7}$, was eine Variation von etwa 30 % darstellt.

Um bei der ersten Dissoziation der Kohlensäure



die Konstante

$$(2) \quad K = \frac{\overline{\overline{\text{H}^+}} \cdot \overline{\overline{\text{HCO}_3^-}}}{\overline{\overline{\text{CO}_2}}}$$

zu bestimmen, leiten Kauko und seine Mitarbeiter (16, 17, 18) das Kohlendioxyd durch wässrige Hydrokarbonatlösungen, und diese Lösungen werden in der Kette:

(A) Pt/Chinhydron, Hydro-/gesättigte KCl/Veibelsche Lösung,/Pt
karbonatlösung Chinhydron

gegen die Veibelsche Lösung geschaltet, wodurch ihr pH gemessen und ihr log K nach Gleichung

$$(3) \quad \log K = \log \overline{\overline{\text{H}^+}} + \log (s + \overline{\overline{\text{H}^+}} - \overline{\overline{\text{OH}^-}}) + \log f_3 - \log k_0 - \log p_{\text{CO}_2}$$

die von Gleichung (2) abgeleitet ist, berechnet wurde. Dabei bedeuten:

K die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure,

$\overline{\overline{\text{H}^+}}$ und $\overline{\overline{\text{HCO}_3^-}}$ die Aktivitäten der Wasserstoff- und Hydrokarbonationen,

$\overline{\overline{\text{CO}_2}}$ die Aktivität der Kohlendioxyd-Moleküle,

s die Molarität des Natrium-Hydrokarbonats,

$\overline{\overline{\text{H}^+}}$ und $\overline{\overline{\text{OH}^-}}$ die Molaritäten der Wasserstoff- und Hydrokarbonationen,

f_3 den Aktivitätskoeffizienten der Hydrokarbonationen,

p_{CO_2} den CO_2 -Druck der Hydrokarbonatlösung

$k_0 = \overline{\overline{\text{CO}_2}}/p_{\text{CO}_2}$ den Löslichkeitskoeffizienten von CO_2 .

Wenn ein CO_2 -Gas von bekanntem Partialdruck durch eine Hydrokarbonatlösung von bekannter Zusammensetzung geleitet wird, kann sein p_{H} aus der abgelesenen elektromotorischen Kraft, die in der obigen Kette (A) entwickelt wird, bestimmt werden; und wenn k_0 und f_3 dabei ebenfalls bekannt sind, so kann daraus nach Gleichung (3) log K und dementsprechend K errechnet werden. Jedoch wirken bei dieser Kette auch die Diffusionspotentiale mit.

Um diese Diffusionspotentiale auszuschalten, haben Mac Innes und Belcher [15], später Harned und Davis [19] und dann Har-

ned und Bonner [20] bei ihren Versuchen Ketten ohne Diffusionspotentiale benutzt.

Für die Bildung von Ketten ohne Diffusionspotentiale zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Säuren werden als Elektroden eine Wasserstoff- und eine Silber-Silberchlorid-Elektrode benutzt. Mac Innes und Belcher [15] verwendeten statt einer Wasserstoff-eine Glaselektrode, während Harned und seine Mitarbeiter [19, 20] eine Wasserstoffelektrode gebrauchten und Wasserstoff und Kohlendioyd als Gemisch durch die Lösung schickten. Sowohl Mac Innes und Belcher als auch Harned und Davis haben auf diese Weise für die erste Dissoziationskonstante einander sehr nahe Werte gefunden, d. h. $4,54 \cdot 10^{-7}$, bzw. $4,45 \cdot 10^{-7}$.

Um zu untersuchen, warum eine Gruppe von Autoren [4, 5, 16, 17, 18] für die erste Dissoziationskonstante von Kohlensäure Werte um $3,5 \cdot 10^{-7}$ fand, während die andere Gruppe [9, 15, 19, 21] Werte um $4,5 \cdot 10^{-7}$ berechnete, und von der Annahme ausgehend, dass bei Harned [19, 20] vielleicht eine Komplikation dadurch entstanden sei, dass CO_2 und H_2 als eine Mischung an die Platinelektrode geführt worden sind, wurde bei unserem Versuch als eine Elektrode die von Kauko und seinen Mitarbeitern zum Teil benutzte Chinhydron-Elektrode verwendet und damit die Kette

(B) Pt/Chinhydron, $\text{CO}_2(m_1)$, $\text{NaHCO}_3(m_2)$, $\text{NaCl}(m_3)/\text{AgCl} - \text{Ag}$ ohne Diffusionspotentiale gebildet. Eine ähnliche Kette wurde von Harned und Wright [22] mit wässriger HCl-Lösung benutzt und erzielte sehr gute Resultate.

Die elektromotorische Kraft, die bei einer solchen Kette abgelesen wird, entsprechend einer Zellenreaktion

(4) $\text{Chinon} + 2\text{HCl} + 2\text{Ag} \rightarrow \text{Hydrochinon} + 2\text{AgCl}$
wird durch die Gleichung

$$(5) \quad E = E_{0\text{Chin}} - E_{0\text{AgAgCl}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

gegeben, wenn die Chinhydronelektrode die positive und die Silber-Silberchloridelektrode die negative Elektrode ist.

Wenn die Standardpotentiale der Chinhydronelektrode $E_{0\text{Ch}}$ und der Silber-Silberchloridelektrode $E_{0\text{AgAgCl}}$ nach Harned und Wright [22] als 0,69964 und 0,22223 Volt angenommen werden,

ergibt sich die Standard elektromotorische Kraft dieser Zelle $E_0 = E_{\text{CCh}} - E_{0\text{AgAgCl}}$ als 0,47746 Volt. Wenn jetzt dieser Wert und der Wert $2,303 \cdot \frac{RT}{F}$ für 25°C eingesetzt werde, erhält man für die elektromotorische Kraft der Zelle

$$(6) \quad E = 0,47746 + 0,05915 \log c_{\text{H}^+} + 0,05915 \log c_{\text{Cl}^-} \cdot f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-},$$

woraus man für $\log c_{\text{H}^+}$

$$(7) \quad \log c_{\text{H}^+} = \frac{E - 0,47746}{0,05915} - \log c_{\text{Cl}^-} \cdot f_{\text{Cl}^-} \cdot f_{\text{H}^+}$$

bekommt.

Andererseits kann für die Konstante K des bei Auflösung von CO_2 entstehenden Gleichgewichtes (1) die Gleichung:

$$(8) \quad K = \frac{\overline{\text{H}^+} \cdot \overline{\text{HCO}_3^-}}{\overline{\text{CO}_2}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}}{f_{\text{CO}_2}}$$

und bei Annahme von $f_{\text{CO}_2} = 1$ für $\log K$ die Gleichung:

$$(9) \quad \log K = \log c_{\text{H}^+} - \log \frac{c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{CO}_2}} + \log f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}$$

geschrieben werden. Wenn bei dieser Gleichung für $\log c_{\text{H}^+}$ der Wert aus Gleichung (7) eingesetzt wird, erhält man

$$(10) \quad -\log K = \frac{0,47746 - E}{0,05915} + \log \frac{c_{\text{Cl}^-}}{c_{\text{HCO}_3^-}} + \log c_{\text{CO}_2} \\ + \log \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-}}{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}}$$

und da festgestellt wurde, dass für die Löslichkeit von CO_2 auch in salzigen Lösungen das Henry'sche Gesetz gilt [20], kann für c_{CO_2}

$$(11) \quad c_{\text{CO}_2} = k_0 p_{\text{CO}_2}$$

angenommen und die Gleichung in folgender Form geschrieben werden:

$$(12) \quad -\log K' = - \left[\log K + \log \frac{f_{\text{H}^+} f_{\text{Cl}^-}}{f_{\text{H}^+} f_{\text{HCO}_3^-}} \right] = \frac{0,47746 - E}{0,05915} + \\ + \log k_0 + \log p_{\text{CO}_2} + \log \frac{c_{\text{Cl}^-}}{c_{\text{HCO}_3^-}}$$

Für nicht stark verdünnte Lösungen, bei welchen die durch Auflösung der CO_2 entstehenden Hydrokarbonationen neben den

Hydrokarbonationen von Natriumhydrokarbonat vernachlässigt werden können, kann man die Natriumchlorid- und Natriumhydrokarbonat-Konzentrationen einander gleichnehmen und dann die Gleichung (12) in einfacherer Form schreiben:

$$(13) \quad -\log K' = -\left[\log K + \log \frac{f_{\text{H}^+} f_{\text{Cl}^-}}{f_{\text{H}^+} f_{\text{HCO}_3^-}} \right] = \frac{0,47746}{0,05915} + \\ + \log p_{\text{CO}_2} + \log k_0$$

In den Fällen jedoch, wo die Natriumchlorid- und die Natriumhydrokarbonat-Konzentrationen einander nicht gleich sind, oder wo die Natriumhydrokarbonatlösung sehr verdünnt ist, muss nach Gleichung (12) gerechnet werden.

Wie aus Gleichungen (12) und (13) leicht ersichtlich, nähern sich bei fortschreitender Verdünnung die Produkte von $f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-}$ und $f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}$ dem Wert eins, und dadurch die Werte von $-\log K'$ dem Wert von $-\log K$. Wenn nun bei fortschreitender Verdünnung der Konzentration der in Zelle (B) vorhandenen Lösung bei Durchleiten von Kohlendioxyd unter bekanntem Druck die elektromotorischen Kräfte E abgelesen werden, können nach dieser Methode die Werte von $-\log K'$ berechnet und gegen ionale Stärke graphisch aufgetragen werden. In diesem Falle muss der Grenzwert des $\log K$ bei unendlicher Verdünnung als Minuslogarithmus der ersten thermodynamischen Dissoziationskonstante von Kohlensäure erhalten werden.

Die für die Bestimmung der Dissoziationskonstante verwendete Zelle.

Wie aus Bild 1 ersichtlich, besteht die für die Bestimmung der Dissoziationskonstante verwendete Zelle aus den Teilen A und B. Der Teil A ist eine etwas veränderte Form der von Kauko und Mitarbeitern benutzten Zelle. Im ganzen ähnelt die Zelle der von Harned und Wright verwendeten. In Teil A wird die Chinhydronelektrode, in Teil B die Silber-Silberchloridelektrode getaucht.

Teil A hat unten eine Kapillare, durch welche das Kohlendioxyd geleitet wird, sowie ein Ansatzrohr, durch welches der Glaslöffel L, der das Chinhydrone für Messungen trägt, eingeführt wird. Wie ebenfalls leicht aus Bild 1 ersichtlich, ist Teil A

durch einen Gummistopfen fest verschlossen, durch welchen die Brücke zu Teil B, die Chinhydronelektrode, die Glasfeder F, durch welche das CO_2 entweicht und die am oberen Ende eine kurze Kapillare trägt und schliesslich ein nach einer Seite offenes kleines Manometer M hindurchführen. Auch der Glaslöffel, der das Chinhydron trägt, ist mittels eines Gummistopfens fest eingesetzt.

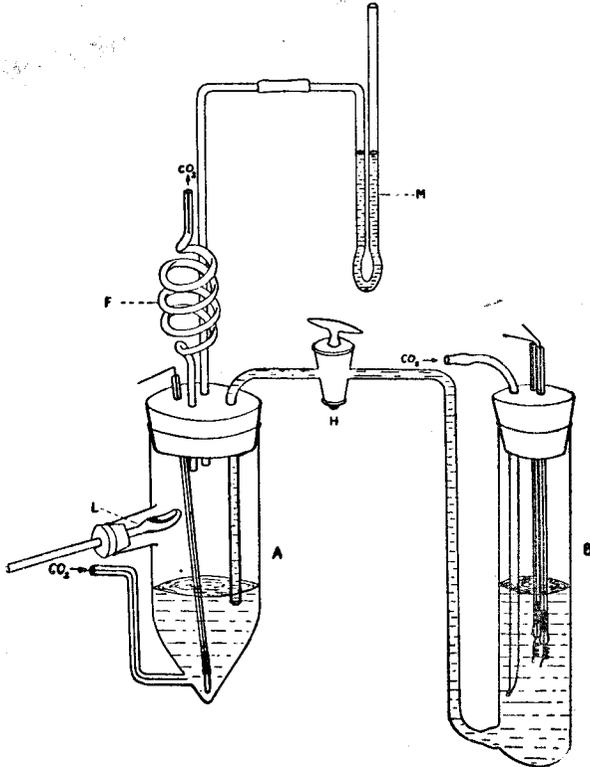


Abb. 1

Teil B ist mittels eines Korkstopfens verschlossen, durch welchen zwei Silber-Silberchloridelektroden und ein Glasrohr zur Einführung von CO_2 hindurchgehen.

Als Chinhydronelektrode wurde eine Platinplatte von etwa $0,5 \text{ cm}^2$ Grösse verwendet und diese Elektrode bis auf den Boden von Teil A getaucht. Von den benutzten 4 Silber-Silberchloridelektroden wurden 2 nach Noyes und Ellis [23] und 2 nach Harned [22] hergestellt. Die elektromotorische Kraft wurde

an einem Potentiometer von Leeds Northrup Type K bei Verwendung eines Galvanometers von General Electric mit Empfindlichkeit von 0,0014 Mikroampere pro Teilstrich abgelesen.

Bereitung der Lösungen.

Um die Natriumhydrokarbonat- und Natriumchloridlösung herzustellen, wurde NaCl (Merck Proanalysis) genommen, in Salzsäurelösung rekristallisiert, dann erst bei 120°C getrocknet und darauf in einem elektrischen Ofen auf 700°C 2 Tage lang erhitzt. NaHCO₃ (Baker and Adamson Reagent) wurde genommen, ebenfalls in einem elektrischen Ofen 4 Stunden lang auf 400°C erhitzt und in Form von Dinatriumkarbonat gebracht. Dann wurden von diesen beiden solche Mengen genommen, dass die Hydrokarbonationenkonzentration der Chlorionenkonzentration entsprach, z. B. für eine Messreihe 1,555 g NaCl und 1,258 g Na₂CO₃, und beide in einem 500 ml Messkolben in doppelt destilliertem Wasser aufgelöst. Darauf wurde durch diese Lösung so lange CO₂ geleitet, bis sie mit Phenolphthalein keine basische Reaktion mehr zeigte. Das CO₂ wurde aus einer Bombe entnommen und vor Benutzung nacheinander durch gesättigte Kupfer-sulphat- und Natriumhydrokarbonatlösungen geleitet.

Die auf diese Weise hergestellten Natriumchlorid- und Natriumhydrokarbonatlösungen wurden für die Messungen verwendet und wurden für Änderung der Konzentrationen 2, 2,5... u.s.w. Mal wieder mit doppelt destilliertem Wasser verdünnt.

Bei den Messungen wurden die Teile A und B erst einige Male mit der Lösung ausgespült. Dann wurde die Lösung in Teil B bei offenem Hahn H so gegeben, dass auch der Hebel sich füllte. Nun wurde Hahn C geschlossen. Darauf wurde der Hebel und die Chinhydronelektrode in Teil A, der schon im Paraffinöl-Thermostat von $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$ befestigt war, gesteckt und der Gummistopfen fest verschlossen. Dabei tauchte auch Teil B in den Thermostat. Nun wurde Hahn H geöffnet und gewartet, bis soviel der Lösung von Teil B nach Teil A geflossen war, dass sie in beiden Teilen das gleiche Niveau erreichte, und dann Hahn H wieder geschlossen. Auf den Löffel L wurde Chinhydrone gegeben und der Rohransatz mit Löffel gut verschlossen und in Teil B die Silber-Silberchloridelektroden getaucht. Dann wurde, immer noch bei geschlossenem Hahn H, in beide

Teile A und B Kohlendioxyd geleitet, dessen Geschwindigkeit mit einem Differentialmanometer gemessen wurde. Das CO_2 wurde vorher durch Waschflaschen geleitet, die eine Lösung von entsprechender Konzentration enthielten und auch im Thermostat befestigt waren. Bei Leitung durch Teil A war auch das den Löffel enthaltende Ansatzrohr fest verschlossen, so dass das Gas nur durch die Glasfeder F entweichen konnte. Dabei wurde im Manometer M der Druck in Teil A beobachtet. Die Geschwindigkeit des Gases war im Anfang etwas grösser, wurde aber dann auf etwa 2 ml/min eingestellt, so dass der Druckunterschied im Manometer 2-3 mm H_2O betrug.

Bei den Vorversuchen wurde festgestellt, dass die elektromotorische Kraft der Zelle sich stark mit der Geschwindigkeit des Kohlendioxyds ändert (etwa von 0,0020 bis 0,0105 V), wenn der Löffel vollständig entfernt wird oder die Stopfen nicht ganz dicht verschlossen sind; der höchste Wert der elektromotorischen Kraft bleibt jedoch dabei immer unter dem Wert (0,0120 V), der selbst bei kleiner Gasgeschwindigkeit erreicht wird, wenn das Gefäss und der Löffel dicht sind. Daher wurde bei den Messungen darauf geachtet, dass der Löffel L fest verschlossen gehalten und ein Entweichen von CO_2 nur durch die Glasfeder F gestattet wurde. So wurde die Messung der elektromotorischen Kräfte, die sich bei festem Verschluss der Stopfen nur wenig mit der Gasgeschwindigkeit ändert, nach längerer Durchleitung mit sehr kleiner Geschwindigkeit—1-2 ml/min wie oben angegeben—und unter Öffnung des Hahnes H durchgeführt.

Aus den Messdaten berechnete Resultate.

Die Versuche wurden nacheinander einige Male wiederholt und die Lösungen gewechselt. Die erhaltenen Resultate und die daraus berechneten Werte der $-\log K'$ sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1

Elektromotorische Kraft der Kette:

Pt/Chinhydron $\text{CO}_2(m_1)$ $\text{NaHCO}_3(m_2)$, $\text{NaCl}(m_3)$ AgCl-Ag bei 25°C , wobei $m_2 = m_3$, bei verschiedenen ionalen Stärken, und daraus berechnete Werte von $-\log K'$ zur Ermittlung der ersten Dissoziationskonstante von Kohlensäure.

Ionale Stärke μ	Barometerdruck B in mm Hg	CO_2 - in Druck mm Hg	Elektromotorische Kraft der Zelle E	Errechneter $-\log K'$
$1 \cdot 10^{-1}$	689,0	662	0,01263 V	6,325
			0,01258 V	
			0,01260 V	
$4 \cdot 10^{-2}$	688,2	661	0,01187 V	6,348
			0,01190 V	
			0,01184 V	
$2 \cdot 10^{-2}$	691,8	665	0,01179 V	6,349
			0,01187 V	
			0,01183 V	
$1 \cdot 10^{-2}$	691,8	665	0,01165 V	6,352
			0,01171 V	
			0,01167 V	
$5 \cdot 10^{-3}$	690,2	662	0,0115 V	6,353
			0,0114 V	
			0,0115 V	
$2 \cdot 10^{-3}$	690,9	663	0,0112 V	6,354
			0,0113 V	
			0,0111 V	

Die $-\log K'$ Werte wurden bei konzentrierten Lösungen nach Gleichung (13) berechnet, bei verdünnten Lösungen, bei denen die von der Auflösung von CO_2 herkommenden HCO_3^- -Ionen gegenüber den vom Natriumhydrokarbonat kommenden Ionen nicht vernachlässigt werden können, nach Gleichung (12). Die Werte von $\log k_0$ wurden nach den in der Literatur gegebenen Daten graphisch ermittelt.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte von $-\log K'$ wurden auf eine Graphik (Fig 2) gegen die ionale Stärke übertragen. Für $-\log K$, den Grenzwert der $-\log K'$ bei unendlich verdünnter Lösung, bei welchem die Produkte von $f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-}$ und $f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}$ einander gleich und gleich 1 sind, bekommt man bei dieser Graphik 6,355, was für die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure bei 25°C den Wert von $4,42 \cdot 10^{-7}$ ergibt.

Diese Resultat liegt dem von Harned und Davis [19] gefun-

denen näher als dem von Mac Innes und Belcher [15] festgestellten. Daraus ergibt sich, dass bei Untersuchungen mit Zellen ohne Diffusionspotentiale, selbst wenn statt Glas- [15] oder Wasserstoffelektroden [19] Chinydronelektroden wie bei dieser Arbeit verwendet werden, für die erste Dissoziationskonstante von Kohlensäure einander nahe Werte ermittelt werden, die sich

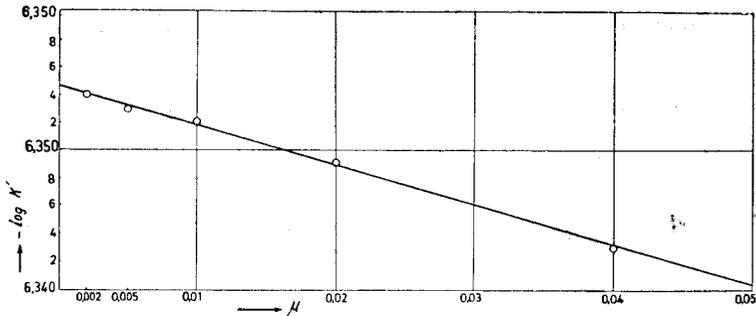


Abb. 2

aber von den Kauko und seinen Mitarbeitern erhaltenen wieder um etwa 30 % unterscheiden.

Die Arbeiten werden fortgesetzt, um den Grund zu untersuchen, weshalb die Resultate bei Zellen ohne Diffusionspotentiale [15, 19] von denen mit Diffusionspotentialen [16, 17, 18] abweichen.

Literatur — Verzeichnis

- [1] Pfeifer, E. Ann. der Phys. und Chem. **23**, 625, 1884
- [2] Knox, W. F. Ann. der Phys. und Chem. **54**, 44, 1895
- [3] Walker J. and Cormack W. J. Chem. Soc. **77**, 5, 1916
- [4] Kendall, J. J. Am. Chem. Soc. **34**, 1480, 1916
- [5] Wilke, E. Z. Anorg. allg. Chem. **111**, 365, 1921
- [6] Clemenc, A. und Heerzog, M. Monatsch. Chem. **47**, 405, 1926
- [7] Mac Innes, D. A. and Shedlovsky, T. J. Am. Chem. Soc. **57**, 1705, 1935
- [8] Hasselbach, K. A. Biochem. Ztschr. **30**, 317, 1910
- [9] Michaelis, L. und Rona, P. Biochem. Ztschr. **67**, 182, 1914
- [10] Bjerrum, N. und Gjaldback, K. J. Kong. Lansbo. Aer. Skr. s. 48, 1919

- [11] Warburg, E. J. Biochem J. 16, 153, 1922
- [12] Hastings, B. A. and Sendroy J. J. biol. Chem. 65, 445, 1922
- [13] Saunders, J. T. British J. exper. Biology N. 45, 1926
- [14] Buch, K., Harvey H. W., Wattenberg H. and Grippenberg S. Rapp. proc. verb. d. Reun. Vol 79, 1932
- [15] Mac Innes D. A. and Belcher D. J. Am. Chem. Soc. 55, 2630, 1933
- [16] Kauko, Y. Ann. Acad. Sci. Fennicae (A) 41 No. 9 1935
- [17] Kauko, Y. und Carlberg, J. Z. phys. Chem A 173, 141, 1935
- [18] Kauko, Y. und Elo Z. phys. Chem. A 184, 211, 1939
- [19] Harned, H. S. and Davis, R. J. Am. Chem. Soc. 65, 2080, 1943
- [20] Harned, H. S. and Bonner, F. T. J. Am. Chem. Society 67, 1026, 1945
- [21] Näsänen, R. Acta Chem. Sca. 1, 204, 1947
- [22] Harned, H. S. and Wright, D. D. J. Am. Chem. Soc. 55, 4849, 1939
- [23] Noyes, A. A. and Ellis J. H. J. Am. Chem. Soc. 39, 2532, 1917
- [24] Harned, H. S. J. Am. Chem. Soc. 51, 416, 1926

(Eingegangen am 22.4.1954)