

# Über die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure.

## II. Teil

S. AYBAR(\*)

*Institut Für Physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen  
Fakültät der Universität Ankara*

Özet : Karbonik asidin birinci dissosiyasyon sabiti  $K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2}}$

için Mac Innes ve arkadaşları ile Harned ve arkadaşları tarafından meselâ 25°C de  $4,5 \cdot 10^{-7}$  değeri tespit edildiği halde, bilhassa Kauko ve arkadaşlarının, daha önce Kendall tarafından tayin edilmiş olan  $3,5 \cdot 10^{-7}$  değerini teyit etmelerinin sebebi araştırılmıştır. Bu maksatla çalışmanın birinci kısmında, diffuziyon potansiyelsiz bir hücre olan

Pt; Kinhidron;  $CO_2(c_1)$ ,  $NaCl(c_2)$ ,  $NaHCO_3(c_3)$ ;  $AgCl-Ag$

hüeresi ile çalışılmış ve bu hücrede değişik konsantrasyonlu sodyum klorür ve sodyum hidrokarbonat çözeltilerinden belli basınçlı karbon dioksit gazı geçirilerek hücrenin E. M. K. değerleri ölçülmüş ve neticede karbonik asidin 25°C deki birinci dissosiyasyon sabiti  $4,42 \cdot 10^{-7}$  olarak bulunmuştur.

Bu değer Kauko ve arkadaşlarının diffuzyon potansiyelli

Pt; Kinhidron;  $NaHCO_3 + KCl + CO_2$  | doymun KCl çözeltisi | Veibel çözeltisi; Kinhidron; Pt

hüeresi ile çalışarak tayin ettikleri değerden yine % 50 kadar farklı ve daha çok Amerikalı bilginlerin verdikleri değeri teyit ediyordu.

Çalışmanın bu ikinci kısmında Kauko ve arkadaşlarının kullandıkları hücre kullanılmış ve KCl ile tamponlanmış çözeltilerde hücrenin E. M. kuvveti az farkla Kauko ve arkadaşlarının ölçtükleri değerlere uygun bulunmuş ise de KCl ile tamponlanmamış çözeltilerde onların değerleri teyit edilememiştir.

Şu halde karbonik asidin birinci dissosiyasyon sabiti

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2}} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{HCO_3^-}}{c_{CO_2}} \cdot f_{H^+} \cdot f_{HCO_3^-}$$

değerinin küçük hesaplanması ya çözeltide  $CO_2$  konsantrasyonunun gerçek değerinden büyük alınmasından, yani çözelti karbon dioksit ile doymun olma-

(\*) Doçent Dr. Süreyya Aybar Fen Fakültesi ANKARA

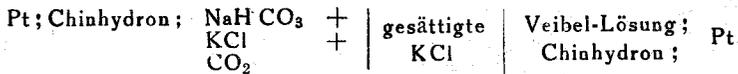
dığı halde doygunmuş gibi hesap yapılmasından, ya da hidrokarbonat iyonu aktiflik katsayısının küçük alınmasından ileri gelmelidir.

Bu çalışmanın birinci kısmında karbon dioksidin kolayca kaçması önlenmediği takdirde dissosiyasyon sabiti için küçük değerler elde edileceği gösterildiği gibi, bu ikinci kısımda da Kauko ve arkadaşlarının karbonik asidin dissosiyasyon sabitini hesaplamakta kullandıkları hidrokarbonat iyonu aktiflik katsayısı değerlerinin küçük oldukları gösterilmiştir. Nitekim Kauko ve arkadaşları seyreltik ve tamponlanmamış çözeltilerde Warburg tarafından verilen formüle göre hesapladıkları aktiflikleri, KCl ile tamponlanmış çözeltilerde de Güntelberg ve Schiödt tarafından verilen aktifliği kullanmaktadırlar. Halbuki bu değerler vaktiyle Kendall tarafından küçük olarak tayin edilmiş olan dissosiyasyon sabiti değerinden hesaplanmışlardır.

Güntelberg ve Schiödt tarafından hidrokarbonat iyonu için verilmiş olan aktiflik katsayısı değerinin doğru olamayacağı yine onların denel olarak ölçtükleri değerlerden yapılan hesaplarla ve Şekil 1 ve 2 deki grafiklerde gösterilmiştir. Güntelberg ve Schiödt tarafından  $\mu = 0,1$  için verilen  $f\text{HCO}_3^- = 0,66$  veya  $\log f\text{HCO}_3^- = -0,220$  yerine, bu konsantrasyonda bir çok iyonun hazır olduğu aktiflik katsayısı  $\log f\text{HCO}_3^- = -0,110$  değeri alındığı takdirde, ki bu değer Debye-Hückel teorisinden de hesaplanmaktadır, diffuziyon potansiyelli hücrelerde de diffuziyon potansiyelsiz hücrelerde tayin edilmiş olan  $4,45 \cdot 10^{-7}$  değeri elde edilir.

\* \* \*

**Zusammenfassung:** Die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure wurde von amerikanischen Wissenschaftlern mit  $4,45 \cdot 10^{-7}$  bei  $25^\circ\text{C}$  angegeben, während andere Forscher, insbesondere Kauko und Mitarbeiter, Werte um  $3,5 \cdot 10^{-7}$  fanden. Wie im ersten Teil dieser Arbeit ausgeführt wurde konnte durch eigene Messungen mit einer Kette ohne Überführung der Wert von  $4,45 \cdot 10^{-7}$  bestätigt werden. In diesem Teil der Arbeit wurden die von Kauko und Mitarbeitern unter Verwendung einer Kette mit Überführung durchgeführten Messungen wiederholt und dabei die Kette



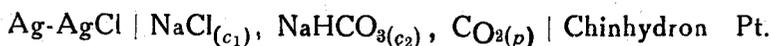
verwendet. Während die von Kauko gemessenen pH-Werte von mit KCl gepufferten Lösungen bestätigt werden konnten, ergaben sich bei der Messung ungepuffertter Lösungen andere Werte. Unter Benutzung der nach der Debye-Hückel'schen Theorie berechneten Aktivitätskoeffizienten der Hydrokarbonationen ergaben auch diese Messungen Werte um  $4,45 \cdot 10^{-7}$  für die erste Dissoziationskonstante. Dass Kauko u. Mitarbeiter auch aus den an mit KCl gepufferten Lösungen gemessenen Daten einen Wert von  $3,5 \cdot 10^{-7}$  ermittelten, ist darauf zurückzuführen, dass sie für den Aktivitätskoeffizienten der  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen einen von Güntelberg und Schiödt angegebenen Wert einsetzten, der seinerseits mit  $K_a = 3,5 \cdot 10^{-7}$  berechnet worden war.

Anhand von Bild 1 und 2 wird gezeigt, dass die von Guntelberg und Schiödt angegebene Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten nicht richtig sein kann.

Wie zu Beginn des ersten Teils [1] dieser Arbeit berichtet wurde, ist die erste thermodynamische Dissoziationskonstante der Kohlensäure:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ , definiert durch die Gleichung

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{CO}_2}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HCO}_3^-}}{k_0 \cdot p_{\text{CO}_2}} f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{HCO}_3^-} \quad (1)$$

von zahlreichen Forschern konduktometrisch und potentiometrisch ermittelt worden. Dabei wurde keine Einheitlichkeit erzielt. Eine Reihe von Untersuchungen führte zu  $K_a = 3,5 \cdot 10^{-7}$ , andere Messungen ergaben Werte von etwa  $4,5 \cdot 10^{-7}$  bei  $25^\circ\text{C}$ . Kendall (1916)[2] und Warburg (1922)[3] fanden den zuerst genannten Wert, der auch von dem finnischen Forscher Kauko und seinen Mitarbeitern [4,5,6,7,8] mit besonderem Nachdruck vertreten wird. Die amerikanischen Forscher Mac Innes und Mitarbeiter[9,10], Harned und Mitarbeiter [11,12] sowie auch der Finne Näsänen [13] fanden dagegen den höheren Wert. Um eine Erklärung für diese unterschiedlichen Resultate zu finden, wurde wie im ersten Teil dieser Veröffentlichung beschrieben, die Dissoziationskonstante der Kohlensäure bei  $25^\circ\text{C}$  auch potentiometrisch gemessen. Dabei wurde folgende Kette ohne Diffusionspotentiale benutzt:



Die Standard-EMK dieser Kette ist  $E_0 = 0,4775$  Volt, und man erhält für die Dissoziationskonstante der Kohlensäure die Gleichung

$$-\log K_a = \frac{0,4775 - E}{0,05915} + \log \frac{c_{\text{Cl}^-}}{c_{\text{HCO}_3^-}} + \log k_0 + \log p_{\text{CO}_2} + \log \frac{f_{\text{H}^+} f_{\text{Cl}^-}}{f_{\text{H}^+} f_{\text{HCO}_3^-}} \quad (2)$$

oder wenn man das Produkt der Aktivitätskoeffizienten mit der Dissoziationskonstanten zusammenzieht

$$-\log K'_a = - \left[ \log K_a + \log \frac{f_{H^+} f_{Cl^-}}{f_{H^+} f_{HCO_3^-}} \right]$$

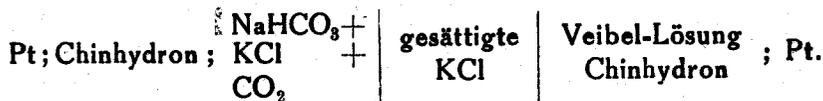
$$= \frac{0,4775 - E}{0,05915} + \log \frac{c_{Cl^-}}{c_{HCO_3^-}} + \log k_0 + \log p_{CO_2} \quad (3)$$

E ist die gemessene elektromotorische Kraft der Kette, in der  $c_{Cl^-}$  und  $c_{HCO_3^-}$  die Konzentrationen der  $Cl^-$ - und  $HCO_3^-$ -Ionen darstellen;  $p_{CO_2}$  ist der Druck des durch die Lösung geleiteten  $CO_2$  und  $k_0$  die Henry-Konstante der Formel  $a_{CO_2} = k_0 \cdot p_{CO_2}$ .

Wenn die Messungen bei fortschreitender Verdünnung durchgeführt werden, nähern sich die Werte von  $-\log K'_a$  dem Wert von  $-\log K_a$ , da bei unendlicher Verdünnung das zweite Glied der Klammer in Gl. (3)  $\log \frac{f_{H^+} \cdot f_{Cl^-}}{f_{H^+} \cdot f_{HCO_3^-}}$  Null wird. Der im

ersten Teil dieser Arbeit erhaltene Wert für die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure von  $K_a = 4,42 \cdot 10^{-7}$  bestätigt die Werte der amerikanischen Forscher, während er von denen von Kauko und Mitarbeiter abweicht.

Kauko und seine Mitarbeiter haben bei ihren Versuchen die pH-Werte von Lösungen mit bekannten  $HCO_3^-$ -Konzentrationen und  $CO_2$ -Drucken potentiometrisch bestimmt. Als Vergleichssubstanz benutzten sie in ihrer Kette eine Veibel-Lösung (0,01n HCl + 0,09n KCl)



Dabei wurde in einigen Versuchsreihen die  $NaHCO_3$ -Lösung mit KCl gepuffert, um die Ionenstärke konstant auf  $\mu = 0,1$  zu halten, bei anderen Messungen wurde nicht gepuffert; in beiden Fällen wurde  $K_a$  zu  $3,5 \cdot 10^{-7}$  ermittelt.

Wenn man die Gleichung

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2}} = \frac{a_{H^+} \cdot c_{HCO_3^-}}{k_0 \cdot p_{CO_2}} f_{HCO_3^-} = \frac{a_{H^+} \cdot (c_{H^+} + s)}{k_0 \cdot p_{CO_2}} f_{HCO_3^-} \quad (1)$$

(s = Alkalinität = Konzentration des glösten  $NaHO_3$ )

$$\log K_a = -\text{pH} + \log (c_{\text{H}^+} + s) - \log k_0 - \log p_{\text{CO}_2} + \log f_{\text{HCO}_3^-} \quad (4)$$

näher betrachtet, erkennt man, dass die Dissoziationskonstante dadurch zu klein ermittelt werden kann, dass man entweder zu grosse Werte der  $\text{CO}_2$ -Konzentration oder zu kleine Werte der Aktivitätskoeffizienten der Hydrocarbonat-Ionen verwendet. Bei der Ermittlung von  $K_a$  unter Benutzung der Zellen ohne Diffusionspotential spielt der Aktivitätskoeffizient der  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen insofern keine wesentliche Rolle, als das Produkt  $\frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-}}{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}}$  auch bei mässig verdünnten Lösungen nicht sehr von 1 abweicht; ausserdem werden die  $\log K'_a$ -Werte auf unendliche Verdünnung extrapoliert. Bei dieser Messmethode kommt es daher wesentlich auf die richtige Ermittlung der Konzentration des Kohlendioxyds in der Lösung an. Wie im ersten Teil gezeigt wurde, ändert sich die EMK mit ändernder Strömungsgeschwindigkeit des  $\text{CO}_2$ , wenn das Entweichen des  $\text{CO}_2$  nicht erschwert wird.

Bei der Bestimmung der Dissoziationskonstanten aus potentiometrischen Messungen an Ketten mit Überführung muss ausserdem der genaue Wert der Aktivitätskoeffizienten der  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen bekannt sein. Nimmt man einen zu kleinen Wert, so kommt man zu kleineren Werten für  $K_a$  und umgekehrt. Um auch diese Sachlage zu kontrollieren, wurden in dieser Arbeit die Messungen von Kauko und Carlberg bei  $25^\circ\text{C}$  unter denselben Bedingungen und mit den gleichen Ketten wiederholt [6,7].

Dabei wurde der linke Teil der in der ersten Arbeit verwendeten Zelle unverändert übernommen (Fig. 1 in Teil I). Für die rechte Seite wurde wie bei Kauko und Mitarbeitern die Veibel'sche Lösung mit der Chinhydron-Elektrode als Bezugselektrode genommen. Aus der gemessenen EMK dieser Kette wurde dann der pH-Wert der Kohlensäurelösung nach der Beziehung

$$\text{pH} = \frac{E \text{ (mV)}}{59,15} + 2,035 \quad (5)$$

berechnet. In Tabelle 1 sind die erhaltenen Werte bei den mit KCl gepufferten Lösungen und in Tabelle 2 die bei ungepufferten Lösungen gemessenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 1  
(NaHCO<sub>3</sub>+ KCl) Lösung bei 25°;  $\mu = 0,1$

$s$ mol/l	$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-1}$
$p_{CO_2}$ (Torr)	632,0	665,2	665,2	663,0	662,0	665,0
E(mV)	144,2	159,2	200,4	218,2	259,8	277,5
pH	4,528	4,777	5,473	5,774	6,474	6,777

Tabelle 2  
NaHCO<sub>3</sub>-Lösung bei 25°C

$s$ mol/l	$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-1}$
$p_{CO_2}$ (Torr)	666,5	666,5	666,4	638,0	694,2	665,0
E(mV)	147,8	164,2	204,1	221,2	260,8	277,5
pH	4,584	4,861	5,535	5,825	6,494	6,777

Aus diesen  $pH$ -,  $p_{CO_2}$ - und  $s = c_{NaHCO_3}$ -Werten wurden dann die Werte von  $\log(s + c_{H^+})$  und  $\log \frac{a_{H^+}(s + c_{H^+})}{p_{CO_2}}$  gebildet. Diese Werte sind in den Tabellen 3 und 4 in den Kolonnen 4 und 5 eingetragen. Der Ausdruck  $\log \frac{a_{H^+}(s + c_{H^+})}{p_{CO_2}}$  ist gleich  $\log \frac{K_a \cdot k_0}{f_{HCO_3^-}}$ , und man ersieht aus Tabelle 3 Kolonne 5, dass für die mit KCl gepufferten Lösungen ( $\mu = 0,1$ ) die Werte sehr gut konstant sind. Sie stimmen auch gut mit den von Kauko und Carlberg [7] angegebenen Zahlen überein. Diese Konstanz war zu erwarten, da bei konstanter Ionenstärke  $\mu$  sowohl  $k_0$  als auch  $f_{HCO_3^-}$  einen festen Werte haben. Während bei den gepufferten Lösungen die Messergebnisse von Kauko bestätigt

Tabelle 3

 $(\text{NaHCO}_3 + \text{KCl}) \mu = 0,1; \log k_0 = -1,474; \log f = -0,110$ 

$s$ (mol/l)	$\log p_{\text{CO}_2}$ (atm)	pH	$\log (s+c_{\text{H}^+})$	$\log \frac{a_{\text{H}^+}(s+c_{\text{H}^+})}{p_{\text{CH}_2}}$	$\log K_a$	$K_a$
1	2	3	4	5	6	7
$5 \cdot 10^{-4}$	-0,060	4,528	-8,267	-7,720	-6,856	4,41
$10^{-3}$	-0,058	4,777	-2,991	-7,710	-6,846	4,50
$5 \cdot 10^{-3}$	-0,058	5,473	-2,801	-7,716	-6,852	4,46
$10^{-2}$	-0,059	5,774	-2,000	-7,715	-6,851	4,46
$5 \cdot 10^{-2}$	-0,060	6,477	-1,801	-7,718	-6,854	4,48
$10^{-1}$	-0,058	6,777	-1,000	-7,719	-6,855	4,42

Tabelle 4

NaHCO<sub>3</sub>-Lösung

$s$ (mol/l)	$\log p_{\text{CO}_2}$ (atm)	pH	$\log (s+c_{\text{H}^+})$	$\log \frac{a_{\text{H}^+}(s+c_{\text{H}^+})}{p_{\text{HO}_2}}$	$\log k_0$	$\log f_{\pm} = \frac{0,508\sqrt{\mu}}{1+1,85\sqrt{\mu}}$	$\log K_a$	$K \cdot 10^7$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$5 \cdot 10^{-4}$	-0,057	4,584	-8,278	-7,805	-1,464	-0,012	-6,858	4,44
$10^{-3}$	-0,057	4,861	-2,994	-7,798	-1,464	-0,016	-6,850	4,47
$5 \cdot 10^{-3}$	-0,058	5,585	-2,801	-7,778	-1,464	-0,033	-6,847	4,50
$10^{-2}$	-0,056	5,825	-2,000	-7,769	-1,465	-0,045	-6,850	4,47
$5 \cdot 10^{-2}$	-0,058	6,494	-1,301	-7,787	-1,468	-0,085	-6,854	4,48
$10^{-1}$	-0,058	6,777	-1,000	-7,719	-1,474	-0,110	-6,855	4,42

werden konnten, wurde bei den nicht gepufferten Lösungen keine Übereinstimmung erzielt. Bei diesen Messungen, bei denen sich die Ionenstärke  $\mu$  mit der  $\text{NaHCO}_3$ -Konzentration änderte, ändern sich natürlich auch die  $\log \frac{a_{\text{H}^+}(s + c_{\text{H}^+})}{p_{\text{CO}_2}}$ -Werte. Sie waren aber bei den eigenen Messungen stets grösser als bei Kauko und Carlberg [6].

Um nun die Dissoziationskonstante  $K_a$  berechnen zu können benötigt man die  $k_0$ - und  $f_{\text{HCO}_3^-}$ -Werte. Harned und Davis [11] haben die  $k_0$ -Werte in ihrer Arbeit neu bestimmt und fanden bei 25°C in reinen Wasser  $\log k_0 = -1,4635$  sowie in 0,2 molaren KCl-Lösungen  $\log k_0 = -1,484$ . Für die dazwischen liegenden Konzentrationen sind in dieser Arbeit graphisch interpolierte Werte benutzt worden.

Welche Werte soll man nun für  $f_{\text{HCO}_3^-}$  nehmen? Für die sehr verdünnten Lösungen kann man offensichtlich die erste Näherungsgleichung von Debye-Hückel

$$\log f_i = -0,509 \sqrt{\mu} \quad (6)$$

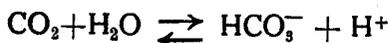
benutzen. Bis zu 0,1 normalen Lösungen kann man die Gleichung

$$\log f_i = -\frac{0,509 \sqrt{\mu}}{1 + 1,35 \sqrt{\mu}} \quad (7)$$

verwenden, und mit diesen Werten dann  $\log K_a$  und  $K_a$  ermitteln. Kauko und Carlberg [6] rechneten bei den nicht gepufferten, sehr verdünnten Lösungen nach Gleichung (7). Während die von ihnen ermittelten  $K_a$ -Werte um  $3,5 \cdot 10^{-7}$  liegen, werden in dieser Arbeit  $K_a$ -Werte zwischen  $4,42 \cdot 10^{-7}$  und  $4,50 \cdot 10^{-7}$  (s. Tabelle 4, Kolonne 9) gefunden, also wieder um  $4,5 \cdot 10^{-7}$  liegende Werte. Kauko und Carlberg [6,7] wollen bei den mässig verdünnten Lösungen (0,001 bis 0,1 mol/l) die Aktivitätskoeffizienten nicht mehr mit den obigen Gleichungen berechnen, mit der Behauptung, dass die Debye-Hückel'sche Theorie nicht mehr voll gültig sei. Sie rechnen daher bei den konzentrierten Lösungen und besonders bei den mit KCl gepufferten Lösungen mit Werten von  $\log f_{\text{HCO}_3^-}$ , die von Warburg [3] für Konzentrationen zwischen 0,1 und 0,4 mol/l angegeben sind;  $\log f_{\text{HCO}_3^-} = -0,46 \sqrt[3]{\mu}$ ; oder mit dem Gün-

telberg und Schiödt[14] unter Zugrundelegen des Kendall'schen Wertes ermittelten Aktivitätskoeffizienten:  $\log f_{\text{HCO}_3^-} = -0,220$  für 0,1 mol/l. Auf diese Weise finden sie die von Kendall angegebene Dissoziationskonstante wieder[5,7]. Sowohl die von Warburg als auch die von Güntelberg und Schiödt angegebenen Aktivitätskoeffizienten sind kleiner als die nach der ersten Näherung von Debye-Hückel berechneten Werte. Tatsächlich sollten die Aktivitätskoeffizienten aber stets oberhalb der Debye-Hückeschen Näherung liegen.

Güntelberg und Schiödt haben in ihrer Arbeit für die Dissoziation der Kohlensäure



die  $K_c$ -Werte

$$K_c = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{CO}_2}}$$

in KCl- und NaCl-Lösungen bei 20°C bestimmt. Die von ihnen angegebenen Werte (vgl. deren Tabelle 3 und 4) sowie die aus diesen berechneten Daten für die Konzentrationen von 0,1 bis 0,75 mol/l KCl sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt. Für den  $K_c$  Wert bei der Konzentration Null, d.h. für die thermodynamische Dissoziationskonstante der Kohlensäure,  $K_a$  wählen sie den Wert  $3,22 \cdot 10^{-7}$ , den sie durch Interpolation aus den von Kendall für 0°, 18° und 25°C angegebenen Zahlen erhalten haben. Mit diesem  $K_a = 3,22 \cdot 10^{-7}$  berechneten sie dann die in Tabelle 5 Kolonne 6 zusammengestellten  $\sqrt{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}}$ -Werte.

Hätten Güntelberg und Schiödt die Logarithmen der von ihnen bestimmten  $K_a$ -Werten gegen die  $\sqrt{c}$ -Werte aufgetragen, so würden sie, wie in Fig. 1. ganz deutlich zu sehen ist, durch die  $\log K_c$ -Punkte gezogene Kurve, den Werte  $\log K_a = -6,381$  oder entsprechend  $K_a = 4,16 \cdot 10^{-7}$  erhalten, aber nicht den aus Kendall'schen Messungen berechneten  $K_a = 3,22 \cdot 10^{-7}$  entsprechenden unmöglichen Wert  $\log K_a = -6,492$ . Denn in diesem Falle würde die Verlängerung der  $\log K_c$ -Kurve, wie in Fig. 1 gestrichelt gezeichnet ist, unterhalb der Debye-Hückel'schen Grenzgerade:

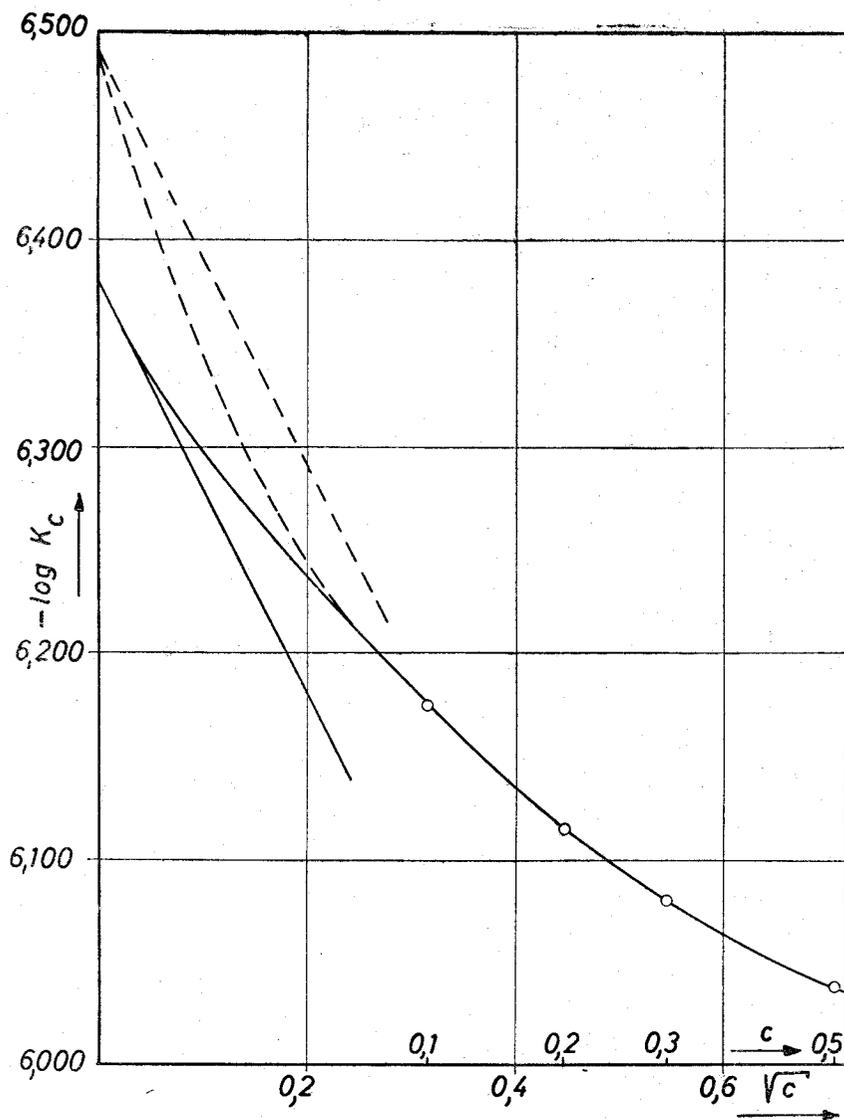


Fig. 1 Logarithmus  $K_c$   $\sqrt{c}$  für Kohlensäure

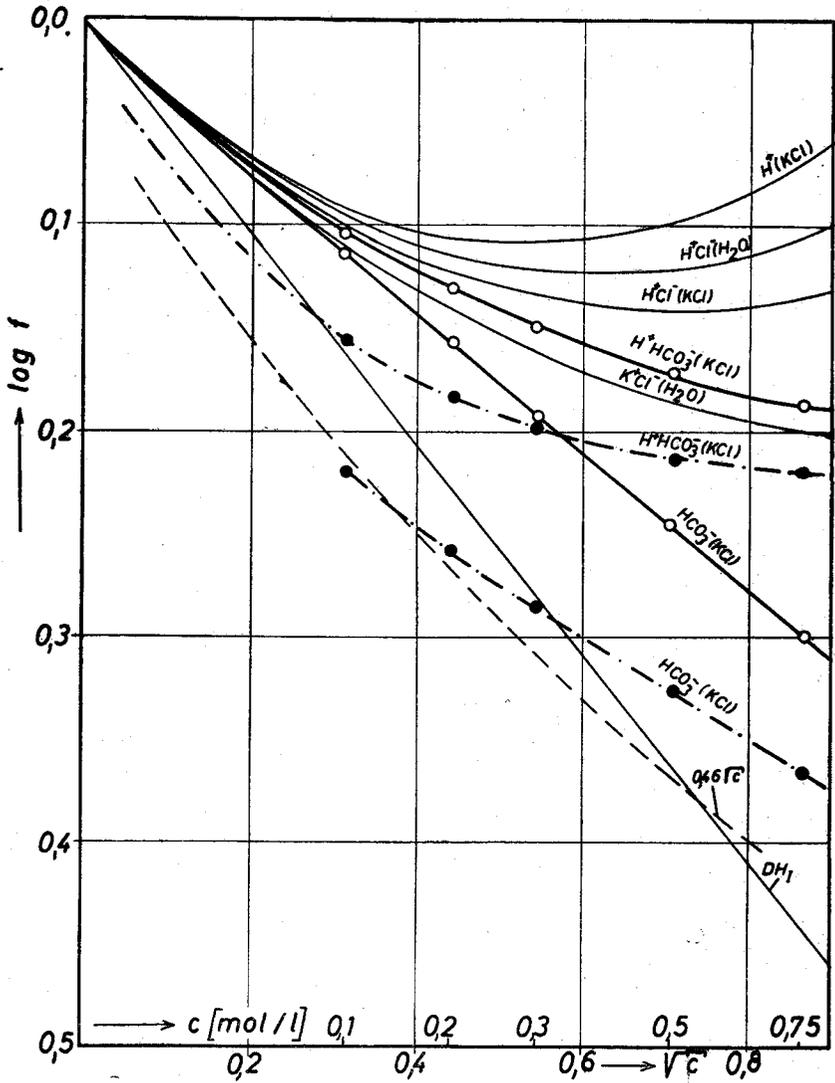


Fig. 2 Mittlere und individuelle Aktivitätskoeffizienten

—•—•— von Güntelberg und Schiödt mit  $K_a = 3,22 \cdot 10^{-7}$  berechnete Werte.

—○— aus Güntelberg und Schiödt'schen Daten mit  $K_a = 4,16 \cdot 10^{-7}$  berechnete Werte

— — — Kurve nach Warburg:  $\log^* f_{\text{HCO}_3^-} = -0,46 \sqrt{\mu}$

DH<sub>1</sub> Debye Hückel'sches Grenzgerade

$$\log K_c = \log K_a - 2 A \sqrt{c}$$

verlaufen.

Güntelberg und Schiödt berechnen dann mit diesem  $K_a = 3,22 \cdot 10^{-7}$  die in Tabelle 5, Kolonne 6 zusammengestellten  $\sqrt{f_{H^+} \cdot f_{HCO_3^-}}$ -Werte. Wie aus Fig. 2 zu ersehen ist passen auch die damit berechneten  $\log \sqrt{f_{H^+} \cdot f_{HCO_3^-}}$ -Werte und die daraus mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten  $f_{H^+}$  berechneten  $\log f_{HCO_3^-}$ -Werte nicht zu den für andere starke Elektrolyte gefundenen Werten. Güntelberg und Schiödt hätten für  $K_a$  bei 20° C den heute allgemein anerkannten Wert von  $4,16 \cdot 10^{-7}$  auch damals erhalten, in dem sie bei der verdünntesten Lösung, die sie gebraucht haben (0,1n KCl) als mittleren Aktivitätskoeffizienten  $\sqrt{f_{H^+} \cdot f_{HCO_3^-}}$  den Wert eines starken Elektrolyten, z. B. von Salzsäure in 0,1 n KCl [15] eingesetzt hätten.

Die mit diesem  $K_a$ -Wert berechneten  $\sqrt{f_{HCO_3^-} \cdot f_{H^+}}$ -Werte, sowie die Logarithmen davon sind in der Tabelle 5, Kolonne 8 und 9, eingetragen. Die individuellen Ionenaktivitäten von Hydrocarbonationen und ihre Logarithmen, die wieder nach derselben Methode berechnet wurden, sind in der Tabelle 6, Kolonne 6 und 7, wiedergegeben. In der Kolonne 8 sind die ersten Näherungen der Debye Hückel-Theorie angegeben. Wie aus einem Vergleich der Zahlen in den Kolonne 7 und 8 sowie der Kurve für  $\log f_{HCO_3^-}$  mit der Debye-Hückel Gerade zu sehen ist, sind alle Zahlen  $\log f_{HCO_3^-}$  grösser als die nach der ersten Näherung der Debye-Hückel-Theorie für die entsprechenden Konzentrationen berechneten Werte. Beide Kurven, sowohl für  $\log \sqrt{f_{HCO_3^-} \cdot f_{H^+}}$  als auch für  $\log f_{HCO_3^-}$ , verlaufen oberhalb der Debye-Hückel-Gerade, während die nach den Angaben von Güntelberg und Schiödt berechneten Kurven für  $\log \sqrt{f_{HCO_3^-} \cdot f_{H^+}}$  und  $\log f_{HCO_3^-}$  diese Gerade schneiden, und zwar so, dass sie bei den verdünnten Lösungen unterhalb dieser Gerade verlaufen. Auch die Kurve, die nach der von Warburg gegebenen Formel ( $\log f_{HCO_3^-} = -0,46 \sqrt[3]{\mu}$ ) berechnet wurde, verläuft bis zu grösseren Konzentrationen (etwa  $c = 0,55$ ) unterhalb der Debye-Hückel-Gerade. Diese Formel kann also auch nicht zutreffend sein.

Tabelle 5

Tabelle 3 von Güntelberg und Schiödt, Z. phys. Chem. 135, 393, 1928

$$K_c = \frac{c_{H^+} \cdot c_{HCO_3^-}}{c_{CO_2}} \quad \text{und} \quad \sqrt{\frac{K_a}{K_c}} = \sqrt{f_{H^+} \cdot f_{HCO_3^-}}$$

$c_{KCl}$	$c_{H^+} \cdot c_{HCO_3^-} \cdot 10^8$	$c_{CO_2}$	$K_c \cdot 10^7$	$\log K_c$	mit $K_a = 3,22 \cdot 10^{-7}$		mit $K_a = 4,16 \cdot 10^{-7}$	
1	2	3	4	5	$\sqrt{f_{H^+} \cdot f_{HCO_3^-}}$	$\log \sqrt{f_{H^+} \cdot f_{HCO_3^-}}$	$\sqrt{f_{H^+} \cdot f_{HCO_3^-}}$	$\log \sqrt{f_{H^+} \cdot f_{HCO_3^-}}$
					6	7	8	9
0	1,68 (1,26)	0,0892	4,16 (3,22)	-6,881 (-6,492)	1,00	0,000	1,00	0,000
0,1	2,58	0,0885	6,70	-6,174	0,698	-0,156	0,790	-0,105
0,2	2,92	0,0879	7,70	-6,114	0,656	-0,183	0,787	-0,182
0,3	3,10	0,0872	8,38	-6,079	0,685	-0,198	0,706	-0,150
0,5	3,81	0,0860	9,18	-6,037	0,613	-0,212	0,672	-0,172
0,75	3,40	0,0845	9,83	-6,007	0,602	-0,220	0,650	-0,187

Tabelle 6

(Tabelle 4 von Güntelberg und Schiödt, Aktivitätskoeffizienten einzelner Ionen)

cKd	f <sub>H<sup>+</sup></sub>	f <sub>K<sup>+</sup></sub> = f <sub>Cl<sup>-</sup></sub>	mit K <sub>a</sub> = 3,22 · 10 <sup>-7</sup>		mit K <sub>a</sub> = 4,16 · 10 <sup>-7</sup>		log f <sub>i</sub> = -A   z <sub>+</sub> · z <sub>-</sub>   √μ
			f <sub>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>	log f <sub>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>	f <sub>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>	log f <sub>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>	
1	2	3	4	5	6	7	8
0,1	0,81	0,77	0,60	-0,220	0,77	-0,114	-0,160
0,2	0,78	0,72	0,55	-0,268	0,70	-0,156	-0,226
0,3	0,78	0,69	0,52	-0,287	0,64	-0,193	-0,279
0,5	0,80	0,65	0,47	-0,328	0,57	-0,245	-0,356
0,75	0,85	0,68	0,43	-0,366	0,498	-0,302	-0,401

Tabelle 7

(c<sub>NaHCO<sub>3</sub></sub> + c<sub>KCl</sub>) = 0,1; log k<sub>0</sub> = 1,474; log f<sub>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> = -0,110  
 oder log f<sub>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> = -0,220

S(mol/l)	log $\frac{a_{H^+}(c_{H^+} + s)}{p_{CO_2}} = \log \frac{K_a k_0}{f_{HCO_3^-}}$		K <sub>a</sub> · 10 <sup>7</sup> mit log f <sub>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> = -0,110		K <sub>a</sub> · 10 <sup>7</sup> mit log f <sub>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> = -0,220
	Kauko-Carlberg	Diese Arbeit	Kauko-Carlberg	Diese Arbeit	Kauko-Carlberg
	1	2	3	4	5
5 · 10 <sup>-4</sup>	-7,719	-7,720	4,42	4,47	3,48
10 <sup>-3</sup>	-7,714	-7,710	4,46	4,50	3,47
5 · 10 <sup>-3</sup>	-7,724	-7,716	4,35	4,46	3,39
10 <sup>-2</sup>	-7,714	-7,715	4,46	4,46	3,47
1,10 <sup>-2</sup>	—	-7,718	—	4,48	—
10 <sup>-1</sup>	-7,696	-7,719	4,75	4,47	3,74

Zum Schluss sind in der Tabelle 7 die  $K_a$ -Werte, die Kauko und Carlberg mit  $\log f_{\text{HCO}_3^-} = -0,220$  für die gepufferten Lösungen berechnet haben (Kolonne 6), den Werten gegenübergestellt, die aus ihren Messdaten (Kolonne 2) und aus den eigenen Messdaten (Kolonne 3) mit  $\log f_{\text{HCO}_3^-} = -0,110$  berechnet wurden (Kolonne 4 und 5).

Wie zu sehen ist, bekommt man dann auch mit den von Kauko und Carlberg ermittelten Messdaten für die erste thermodynamische Dissoziationskonstante der Kohlensäure bei 25°C einen Wert, der um  $4,45 \cdot 10^{-7}$  liegt.

### Literaturverzeichnis

- [1] Aybar, S. Com. de Fac. Sci. Univ. Ankara Tome IV, Fasc. 1, 22, 1964
- [2] Kendall, J. J. Am. Chem. Soc. 34, 1480, 1910
- [3] Warburg, E. J. Biochem. J. 16, 158, 1922
- [4] Kauko, J. Ann. Acad. Sci. fenn. (A) 33 1934 Nr. 8 swie (A) 41, Nr. 4
- [5] Kauko, J. und Carlberg, J. Z. phys. Chem. A 173, 141, 1935
- [6] Kauko, J. und Carlberg, J. Z. phys. Chem. A 176, 11, 1936
- [7] Kauko, J. und Carlberg, J. Z. Elektrochemie 41, 721, 1935
- [8] Kauko, J. und Ello, H. Z. phys. Chem. A 184, 211, 1969
- [9] Mac Innes, D.A. und Belcher J. Am. Chem. Soc. 55, 2630, 1933
- [10] Mac Innes, D. A. und Shedlovsky, T. J. ibid 57, 1705, 1935
- [11] Harned, H. S. und Davis, R. ibid 65, 2030, 1943
- [12] Harned, H. S. und Bonner, F. T. ibid 67, 1026, 1945
- [13] Näsänen, R. Acta Chem. Sca. 1, 204, 1947
- [14] Güntelberg, und Schiödt, E. Z. phys. Chem. A 135, 898, 1918
- [15] Harned, H. S. und Brumbaugh, N. J. J. Am. Chem. Soc. 44, 2729, 1922

(Eingegangen 2/10/1962)