

204. Über die genaue Ermittlung der Dissoziationskonstanten mittelstarker Säuren mit Hilfe von Indikatoren

von H. v. Halban und J. Brüll.

(23. X. 44.)

Wie bereits früher dargelegt¹⁾ zeichnet sich die Bestimmung des Dissoziationsgrades mittelstarker Elektrolyte durch Messung der Lichtabsorption vor allen andern Methoden dadurch aus, dass sie an keinerlei Voraussetzungen über das Verhalten und die gegenseitige Beeinflussung der Ionen und Molekülen gebunden ist. Der molekulare Extinktionskoeffizient ε eines absorbierenden Ions ist bei den meisten Elektrolyten bereits von einer ionalen Konzentration von 0,01-n. abwärts konstant²⁾, während dies z. B. für die molekulare Leitfähigkeit erst bei Konzentrationen eintritt, die der direkten Messung überhaupt nicht zugänglich sind. Deshalb ist bei der Bestimmung des Dissoziationsgrades mit Hilfe der Leitfähigkeit eine Extrapolation notwendig, die nie ganz ohne Unsicherheit und ohne die Einführung hypothetischer Elemente möglich ist. Überdies muss, um diese Extrapolation möglich zu machen, bis zu so niedrigen Konzentrationen gemessen werden, dass an die Reinheit des Wassers und die Methodik der Messung sehr hohe Anforderungen gestellt werden. Dagegen ist die optische Bestimmung des Dissoziationsgrades ohne besondere Schwierigkeit bei Konzentrationen möglich, die bereits innerhalb des Bereiches der Debye-Hückel'schen Grenzgeraden liegen: Im Gegensatz zur Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit wird die Genauigkeit der optischen Bestimmung der Konzentration eines absorbierenden Ions mit abnehmender Konzentration nicht kleiner, solange der Wert des Extinktionskoeffizienten die Erreichung einer genügend grossen Extinktion gestattet.

In früheren Veröffentlichungen³⁾ wurde über die Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Säuren berichtet, deren Anionen in einem der Messung gut zugänglichen Spektralbereich eine größenordnungsmässig stärkere Lichtabsorption aufweist als die nicht-dissozierte Molekel. Auch konnte an dem Beispiel der Pikrinsäure⁴⁾

¹⁾ v. Halban, H. und Ebert, L., Z. physikal. Ch. **112**, 359 (1924); v. Halban, H. und Kortüm, G., Z. physikal. Ch. [A] **170**, 351 (1934).

²⁾ Bjerrum, N., Danske Vid. Selsk. Skr. [7] **4**, 1 (1906); Z. El. Ch. **24**, 321 (1918); Hantzsche, A., Z. physikal. Ch. **72**, 366 (1910); v. Halban, H. und Ebert, L., Z. physikal. Ch. **112**, 321 (1924); Kortüm, G., Z. physikal. Ch. [B] **33**, 243 (1936).

³⁾ v. Halban, H. und Ebert, L., Z. physikal. Ch. **112**, 359 (1924); v. Halban, H. und Kortüm, G., Z. physikal. Ch. [A] **170**, 351 (1934); v. Halban, H., Kortüm, G. und Seiler, M., Z. physikal. Ch. [A] **173**, 449 (1935).

⁴⁾ v. Halban, H. und Ebert, L., Z. physikal. Ch. **112**, 359 (1924); v. Halban, H. und Seiler, M., Helv. **21**, 385 (1938).

gezeigt werden, dass die optische Methode noch bei der stärksten mittelstarken Säure befriedigende Resultate liefert.

Grundsätzlich ist die Anwendung der optischen Methode nicht auf Säuren beschränkt¹⁾, die in Bezug auf die Lichtabsorption der oben genannten Bedingung genügen²⁾. Vielmehr lässt sich auch der Dissoziationsgrad farbloser Säuren mit Hilfe geeigneter Indikatoren bestimmen. Auf schwächere Säuren wurde die Indikator-Methode schon lange angewendet, aber sie konnte erst zu einer Präzisionsmethode ausgebildet und auf stärkere Säuren angewendet werden, nachdem durch die Entwicklung der photoelektrischen Messtechnik die Genauigkeit relativer Extinktionsmessungen sehr weit gesteigert worden war³⁾. Auf diese Weise konnte für die Stärke der Salpetersäure eine untere Grenze angegeben werden, was wohl mittels keiner der bisherigen Methoden möglich wäre⁴⁾.

Die exakte Bestimmung des Dissoziationsgrades und damit der Dissoziationskonstante farbloser Säuren mittels der photoelektrischen Methode kann auf zwei Arten durchgeführt werden. Die erste Art besteht darin, dass man der Lösung der zu untersuchenden Säure einen geeigneten Indikator in bekannter Konzentration zusetzt und durch photoelektrische Vergleichsmessung feststellt, welche Konzentration eine alkalische Lösung des Indikators von gleicher Extinktion haben muss. Es ist dann, wenn wir als Beispiel den von uns verwendeten Indikator α -Dinitrophenol nehmen:

$$c_{H^+} = K_{c_{Din}} \cdot \frac{c_{Din} - c_{Din'}}{c_{Din'}} \quad c_{A'} = c_{H^+} - c_{Din'}$$

$$K_{c_{HA}} = \frac{c_{H^+} \times c_{A'}}{c_{HA} - c_{A'}} \quad 5)$$

Die Genauigkeit der so errechneten Konstanten ist allerdings nicht mehr so gross, wie diejenige beim Dinitrophenol selbst, wovon man sich durch Berechnung einiger Beispiele überzeugen kann. Nach den Gleichungen liegen die Verhältnisse dann am günstigsten, wenn die Dissoziation des Dinitrophenols möglichst stark zurückgedrängt

¹⁾ Es wird hier der Kürze halber immer nur von Säuren gesprochen. Natürlich gilt das hier Gesagte auch für Basen, soweit sich dafür geeignete Beispiele finden.

²⁾ Wenn diese Bedingung nur ungenügend erfüllt ist, kann man mittels eines Näherungsverfahrens zum Ziel gelangen. Vgl. Kortüm, G., Elektrolytlösungen, Leipzig 1941, S. 90.

³⁾ Kortüm, G. und v. Halban, H., Z. physikal. Ch. [A] 170, 212 (1934) und die dort angeführten früheren Veröffentlichungen sowie Keller, H. und v. Halban, H., Helv. 27, 702 (1944).

⁴⁾ v. Halban, H. und Seiler, M., Z. physikal. Ch. [A] 181, 70 (1937).

⁵⁾ Hier bedeutet $K_{c_{Din}}$ die Dissoziationskonstante des Indikators; c_{Din} die totale Konzentration des Indikators; $c_{Din'}$ die Konzentration des Indikator-Anions; $K_{c_{HA}}$ die Dissoziationskonstante der untersuchten Säure; c_{HA} deren totale Konzentration; $c_{A'}$ die Konzentration ihres Anions.

ist, d. h. wenn die zu untersuchende Säure im Überschuss vorhanden ist; allerdings darf die Konzentration ihres Anions nicht so gross sein, dass schon ein Einfluss auf den Extinktionskoeffizienten des Dinitrophenolations auftreten kann.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass zur genauen Ermittlung des Dissoziationsgrades bzw. der Dissoziationskonstante der untersuchten Säure nach dieser Methode die Dissoziationskonstante der Indikatorsäure sehr genau bekannt sein muss, und zwar für die in den Lösungen herrschenden ionalen Konzentrationen.

Das zweite Verfahren besteht darin, dass die zu untersuchende Lösung mit einer Lösung verglichen wird, die den Indikator in gleicher Konzentration und ausserdem soviel einer starken Mineralsäure, z. B. HCl, enthält, dass die Extinktionen gleich werden. Dann ist

$$c_{H^+} = c_{HCl} + c_{Din'}. \quad c_A' = c_{HCl}$$
$$K_c = \frac{c_{HCl} \cdot [c_{HCl} + c_{Din'}]}{c_{HA} - c_{HCl}}$$

$c_{Din'}$ wird wieder durch Vergleich mit einer alkalischen Lösung bestimmt. Hier ist grundsätzlich die Kenntnis der Dissoziationskonstante der Indikatorsäure nicht notwendig, auch ist für die Bestimmung der Konzentration des Indikator-Anions eine umso geringere Genauigkeit notwendig, je stärker die zu untersuchende Säure im Vergleich zu der Indikatorsäure ist. Im extremen Fall ist die Konzentration des Indikator-Anions nur eine kleine Korrekturgrösse. Dann kann man, wenn die Dissoziationskonstante des Indikators auch nur mit geringer Genauigkeit bekannt ist, auf den Vergleich mit einer alkalischen Lösung verzichten und die Konzentration des Indikator-Anions aus der Dissoziationskonstante oder aus der absoluten Grösse der Extinktion berechnen¹⁾.

Nach dem ersten Verfahren hat *M. Seiler*²⁾ die Stärke der Benzoesäure bestimmt. Dabei ergaben sich bei der Temperatur von 25° C folgende Werte (Tabelle I, S. 1722).

Die Konzentration der Benzoesäure in diesen Versuchen liegt bereits im Bereich der Gültigkeit des *Debye-Hückel'schen Grenzgesetzes*. Die Extrapolation auf die Konzentration 0 ergibt für K_a den Wert $6,095 \times 10^{-5}$ ³⁾.

¹⁾ Die Berechnung der Konzentration des Indikator-Anions aus der absoluten Grösse der Extinktion ist mit einer Ungenauigkeit von einigen Prozenten behaftet (vgl. *Kortüm, G. und v. Halban, H.*, Z. physikal. Ch. [A] **170**, 212 (1934)), und daher nur dann zulässig, wenn diese Konzentration nur eine Korrekturgrösse darstellt.

²⁾ *Seiler, Maria*, Diss. Zürich 1936.

³⁾ Die Extrapolation erfolgt auf Grund der Gleichung

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

Der Wert von A ist bei 25° 0,506, bei 20° 0,502. μ ist die ionale Konzentration.

Tabelle I.

$c_{\text{Benzosäure}}$	$c_{\text{Dinitrophenol}}$	$\log K_c + 5$ Dinitrophenol	$\sqrt{\mu}$	α Dinitrophenol	α Benzosäure	$\log K_c + 5$ Benzosäure
$6,0194 \times 10^{-4}$	$1,3571 \times 10^{-4}$	0,9245	$1,383 \times 10^{-2}$	0,3060	0,2484	0,8002
$7,0463 \times 10^{-4}$	$1,5870 \times 10^{-4}$	0,9252	$1,444 \times 10^{-2}$	0,2873	0,2316	0,7988
$6,1618 \times 10^{-4}$	$1,4016 \times 10^{-4}$	0,9246	$1,391 \times 10^{-2}$	0,3028	0,2452	0,7983

Tabelle II.
Dissociationskonstante der Benzosäure.
 25° C.

$c_{\text{Benzosäure}}$	$c_{\text{Dinitrophenol}}$	$c_{\text{H}^+ (\text{HCl})}$	$\alpha\text{-Benzosäure}$	$\alpha\text{-Dinitrophenol}$	$\sqrt{\mu}$	K_c	$\log K_c + 5$
$6,160 \times 10^{-4}$	$1,3976 \times 10^{-4}$	$1,509 \times 10^{-4}$	0,2449	0,3050	$1,390 \times 10^{-2}$	$0,6278 \times 10^{-4}$	0,7978
$6,019 \times 10^{-4}$	$1,4135 \times 10^{-4}$	$1,493 \times 10^{-4}$	0,2480	0,2938	$1,381 \times 10^{-2}$	$0,6388 \times 10^{-4}$	0,7985
						$K_a = 6,083 \times 10^{-6}$	

F. G. Brockman und M. Kilpatrick¹⁾ erhielten nach der Leitfähigkeitsmethode für K_a den Wert $6,312 \times 10^{-5}$. Angesichts dieser Differenz von etwa 3% schien es uns erwünscht, die Dissoziationskonstante dieser Säure noch einmal und zwar nach der zweiten Methode zu bestimmen. Dabei ergab sich, wie aus Tabelle II hervorgeht, ein Wert, der mit dem von M. Seiler nach der ersten Methode ermittelten gut übereinstimmt. Wir müssen deshalb annehmen, dass der Wert von Brockman und Kilpatrick tatsächlich zu hoch ist.

H. Kortschak²⁾ erhielt für die o-Toluylsäure bei 25° nach der zweiten Methode die folgenden Ergebnisse:

μ	$10^4 K_c$	$\log K_c + 4$	$\log K_a + 4$
0	1,236	0,0920	0,0920
0,0168	1,286	0,1092	0,0920
0,0169	1,286	0,1092	0,0924
0,0169	1,287	0,1096	0,0927
0,0227	1,302	0,1146	0,0910
0,0228	1,302	0,1146	0,0917
0,0455	1,375	0,1383	0,0927
0,0451	1,373	0,1377	0,0920
Daraus $K_a = (1,236 \pm 0,003) \times 10^{-4}$			

Später haben Dippy und Lewis³⁾ nach der Leitfähigkeitsmethode diese Säure untersucht und für K_a den Wert $1,235 \times 10^{-4}$, also in überraschend guter Übereinstimmung mit dem von Kortschak erhaltenen Wert gefunden⁴⁾. Mit Hilfe der elektrometrischen Methode fand Kortschak für die thermodynamische Dissoziationskonstante der o-Toluylsäure den Wert $1,211 \times 10^{-4}$. Der Unterschied zwischen diesem und dem nach der optischen und der Leitfähigkeitsmethode gefundenen Wert übersteigt u. E. die Fehlergrenze der elektrometrischen Methode⁵⁾ und man muss daher an die Möglichkeit denken, dass dieser Unterschied den theoretischen Unzulänglichkeiten der elektrometrischen Methode zuschreiben ist.

Die stärksten mittelstarken Säuren, deren Dissoziationskonstanten uns noch nicht ganz sichergestellt schienen, sind die Trichloressigsäure und die Jodsäure. Wir haben deshalb auch diese beiden Säuren nach der zweiten Methode untersucht. Die Resultate finden sich in den folgenden beiden Tabellen. Um einen unmittelbaren Vergleich zwischen der von Seiler⁶⁾ für die Pikrinsäure und der von uns für die Trichloressigsäure gefundenen Konstanten zu ermöglichen, wurde letztere zunächst bei 20° bestimmt, bei welcher Temperatur die Dissoziationskonstante der Pikrinsäure bestimmt worden war.

¹⁾ Brockmann, F. G. und Kilpatrick, M., Am. Soc. **56**, 1483 (1934).

²⁾ Kortschak, H., Diss., Zürich 1936.

³⁾ Dippy, J. F. J. und Lewis, R. H., Soc. **1937**, 1426.

⁴⁾ Bei Messungen, die im hiesigen Institut durchgeführt wurden (Diss. Schulze, P., Zürich 1937), ergaben sich sowohl für die o-Toluylsäure wie für Dinitrophenol auf Grund der Leitfähigkeitsmethode zu hohe Werte, offenbar dadurch verursacht, dass unser Leitfähigkeitswasser ($\alpha = 3 - 4 \times 10^{-7}$) noch nicht genügend gut war.

⁵⁾ Einzelheiten siehe in der angeführten Diss.

⁶⁾ v. Halban, H. und Seiler, M., Helv. **21**, 385 (1938) und Seiler, M., Diss., Zürich 1936.

Trichloressigsäure.

c	[H] _{HCl}	[H] _{Dinitrophenol}	α	$\sqrt{\mu}$	K _c
20° C.					
$3,1370 \times 10^{-3}$	$3,0977 \times 10^{-3}$	$1,75 \times 10^{-5}$	0,9875	0,05565	0,2455
$3,1315 \times 10^{-3}$	$3,0926 \times 10^{-3}$	$1,75 \times 10^{-5}$	0,9876	0,05561	0,2474
$3,1357 \times 10^{-3}$	$3,0968 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-5}$	0,9876	0,05565	0,2479
$3,1432 \times 10^{-3}$	$3,1042 \times 10^{-3}$	$1,75 \times 10^{-5}$	0,9876	0,05571	0,2484
$3,1405 \times 10^{-3}$	$3,1003 \times 10^{-3}$	$1,72 \times 10^{-5}$	0,9872	0,05568	0,2404
$3,1381 \times 10^{-3}$	$3,0985 \times 10^{-3}$	$1,72 \times 10^{-5}$	0,9874	0,05566	0,2439
				Mittel:	0,2456
				$\log K_c + 1 = 0,3900$	
				$K_a = 0,2159$	
$6,2690 \times 10^{-3}$	$6,1254 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-5}$	0,9771	0,07826	0,2617
$6,2840 \times 10^{-3}$	$6,1400 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-5}$	0,9771	0,07835	0,2622
$6,2721 \times 10^{-3}$	$6,1278 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-5}$	0,9770	0,07828	0,2607
$6,2650 \times 10^{-3}$	$6,1221 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-5}$	0,9772	0,07824	0,2627
				Mittel:	= 0,2618
				$\log K_c + 1 = 0,4179$	
				$K_a = 0,2185$	
$1,2520 \times 10^{-2}$	$1,1996 \times 10^{-2}$	$0,731 \times 10^{-5}$	0,9582	0,1094	0,2761
$1,2561 \times 10^{-2}$	$1,2037 \times 10^{-2}$	$0,733 \times 10^{-5}$	0,9583	0,1097	$0,2781^1)$
				Mittel:	= 0,2772
25° C.					
$6,2955 \times 10^{-3}$	$6,1588 \times 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-5}$	0,9783	0,07847	0,2781
$6,2648 \times 10^{-3}$	$6,1294 \times 10^{-3}$	$1,39 \times 10^{-5}$	0,9784	0,07829	0,2780
$6,2785 \times 10^{-3}$	$6,1492 \times 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-5}$	0,9783	0,07835	0,2776
				Mittel:	= 0,2779
				$\log K_c + 1 = 0,4438$	
				$K_a = 0,2316$	

Die folgenden Tabellen enthalten die von uns für die Jodsäure erhaltenen Werte. Die dritte Konzentration liegt bereits ausserhalb des Bereiches der Gültigkeit der *Debye-Hückel'schen* Grenzgeraden. Als Mittel ergibt sich für K_a der Wert 0,167, der mit dem von *Fuoss* und *Kraus* gefundenen gut übereinstimmt (s. u.).

Über die Genauigkeit der Werte ist folgendes zu sagen: Die Fehlergrenze der Extinktionsbestimmung betrug 0,2%. Dem entspricht in K_c ein Fehler, der natürlich von der Grösse des Dissoziationsgrades abhängt und bei sehr grossen Dissoziationsgraden entsprechend gross wird. Als Beispiel sei angeführt: Bei einem Dissoziationsgrad von 0,987 entsteht ein Fehler in K_c von 2,5%, bei einem solchen von 0,985 ein Fehler in K_c von 2,0% und bei einem Dissoziationsgrad von 0,970—0,977 ein solcher von 1,6%.

¹⁾ Diese Konzentration liegt bereits ausserhalb des Bereiches der *Debye-Hückel'schen* Grenzgeraden.

Jodsäure.
25° C.

c	[H]· HCl	[H]· Dinitrophenol	α	$\sqrt{\mu}$	K _c
$2,8278 \times 10^{-3}$	$2,7861 \times 10^{-3}$	$1,90 \times 10^{-5}$	0,9853	0,05278	0,1874
$2,8315 \times 10^{-3}$	$2,7898 \times 10^{-3}$	$1,90 \times 10^{-5}$	0,9853	0,05281	0,1879
$2,8299 \times 10^{-3}$	$2,7884 \times 10^{-3}$	$1,93 \times 10^{-5}$	0,9854	0,05280	0,1891
				Mittel: = 0,1881	
				$\log K_c + 1 = 0,2743$	
				$K_a = 0,1663$	
$4,1031 \times 10^{-3}$	$4,0194 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-5}$	0,9796	0,06339	0,1939
$4,1143 \times 10^{-3}$	$4,0298 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-5}$	0,9795	0,06347	0,1932
				Mittel: = 0,1935	
				$\log K_c + 1 = 0,2866$	
				$K_a = 0,1669$	
$5,6960 \times 10^{-3}$	$5,5412 \times 10^{-3}$	$1,46 \times 10^{-5}$	0,9728	0,07443	0,1986
$5,6830 \times 10^{-3}$	$5,5285 \times 10^{-3}$	$1,46 \times 10^{-5}$	0,9728	0,07441	0,1982
$5,6973 \times 10^{-3}$	$5,5431 \times 10^{-3}$	$1,44 \times 10^{-5}$	0,9729	0,07444	0,1998
				Mittel: = 0,1989	
				$\log K_c + 1 = 0,2986$	
				$K_a = 0,1673$	
$1,1396 \times 10^{-2}$	$1,0825 \times 10^{-3}$	$0,811 \times 10^{-5}$	0,9498	0,1040	0,2059
$1,1394 \times 10^{-2}$	$1,0822 \times 10^{-3}$	$0,812 \times 10^{-5}$	0,9497	0,1040	0,2075
$1,1425 \times 10^{-2}$	$1,0848 \times 10^{-3}$	$0,811 \times 10^{-5}$	0,9497	0,1044	0,2060
				Mittel: = 0,2065	

Für die Trichloressigsäure lagen bisher nur ältere Messungen vor, die lange vor der Aufstellung der modernen Theorie der Elektrolyte durchgeführt worden waren und deshalb auch die modernen Extrapolationsmethoden zur Gewinnung eines zuverlässigen Wertes der molekularen Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung noch nicht verwendeten¹⁾. Diese Untersuchungen führten für K_c zu Werten zwischen 0,2 und 0,4. Für die Jodsäure liegen eine ganze Anzahl Messungen vor, deren beste uns diejenigen von *Fuoss* und *Kraus* zu sein scheinen, die nach der Leitfähigkeitsmethode gearbeitet und ein besonderes Verfahren zur Extrapolation der molaren Leitfähigkeit auf unendliche Verdünnung benutzt haben²⁾.

¹⁾ Drucker, C., Z. physikal. Ch. **49**, 563 (1904); **96**, 381 (1920); Ostwald, W., Z. physikal. Ch. **3**, 177 (1889), kommt auf Grund der Geschwindigkeit der Zuckerinversion zu dem Wert 1,21; Schreiner, E., Z. physikal. Ch. **133**, 420 (1925) und Frivold, O. E. und Rund, E., Avhandl. Norske Akad. Oslo I. Kl., Nr. **12**, 17 (1932), gelangten auf Grund der Refraktion für die Konzentration 0,1 bei 18° zu dem Dissoziationsgrad 0,969. Dies entspräche einem K_c von etwa 3. Über Versuche zur Bestimmung von K_c aus Löslichkeitsbestimmungen vgl. Bhagwar, W. V. und Dhar, N. R., J. Indian chem. Soc. **16**, 235 (1939). Es ergab sich bei 30° und der Konzentration 0,05 für K_c der Wert 0,36.

²⁾ Vgl. darüber auch die oben angeführte Monographie von Kortüm, G., S. 255f.

Dissoziationskonstanten der Jodsäure der verschiedenen Autoren.

	T	K _a
Rothmund, V. und Drucker, C. ¹⁾ . . .	25°	0,19
Onsager, L. ²⁾	25°	0,17
Fuoss, R. M. und Kraus, Ch., A. ³⁾ . .	25°	0,169
Abel, E., Redlich, O. und Hersch, P. ⁴⁾ .	18°	0,19
Kilde, P. ⁵⁾	25°	0,180—184
Diese Arbeit	25°	0,167

Experimentelles.

Benzoesäure „für calorimetrisch. Best.“ von *Kahlbaum* wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Ein käufliches Präparat von o-Toluylsäure wurde zweimal fraktioniert aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert. Eine Portion, die ein drittes Mal umkristallisiert wurde, ergab die gleichen Werte. Käufliche Trichloressigsäure wurde zweimal aus Benzol umkristallisiert. Jodsäure „für Analyse mit Garantieschein“ von *Schering A.-G.* wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Wie schon erwähnt, hängt die Genauigkeit der Bestimmung von K_c von der Genauigkeit ab, mit der die Differenz der Konzentrationen der zu untersuchenden Säure und der Mineralsäure (HCl) ermittelt wird. Ein etwaiger Fehler in der absoluten Grösse der Konzentration der Lösung, mit der die Säuren titriert werden, geht in das Resultat auch nur mit der gleichen Grösse ein und es macht also keine Schwierigkeit, diesen Fehler genügend klein zu halten. Die Sodalösung, mit der die Säurelösungen titriert wurden, wurde durch Einwägen reiner Soda hergestellt. Die Titration wurde nach der früher⁶⁾ beschriebenen photoelektrischen Titrationsmethode durchgeführt.

Die Arbeitsweise ging im einzelnen wie folgt vor sich: Zunächst wurden in zwei Messkolben, deren Volumen auf 0,1% geeicht wurde, solche Mengen Dinitrophenol-Lösung aus einer Reserve-Flasche eingegossen, dass die Konzentration nach Auffüllung etwa 6×10^{-4} betrug. Zu dieser Lösung wurde in einem Wägegläschen Trichloressigsäure in den einen und HCl-Lösung in den andern Kolben (aus Reserve-Flaschen) eingegossen. Da Konzentrationen und Dichten genau bestimmt wurden, sind auch die Konzentrationen in den aufgefüllten Kolben bekannt und zum Extinktionsvergleich bereit.

Die Extinktionsmessungen wurden in einer zylindrischen Quarzküvette, an die zwei Röhren angesetzt waren, ausgeführt, so dass die Lösungen bequem gewechselt werden konnten, ohne die Küvette zu bewegen⁷⁾. Die Küvette war in einem Kästchen eingebaut, dessen hohle Wände mit Wasser aus einem Thermostaten durchspült wurden, so dass sich im Innern die gewünschte Temperatur auf etwa 0,02° konstant einstellte.

Die Vergleichsmessungen wurden mit dem Licht der violetten Hg-Linien-Gruppe in der photoelektrischen Zweizellenanordnung ausgeführt. Bei diesem Licht beträgt der mittlere Extinktionskoeffizient ε des Ions $1,05 \times 10^4$, derjenige der Molekel 7,8. Letzterer wurde in der gleichen Weise bestimmt wie dies früher für die blaue Liniengruppe geschah⁸⁾. Dass beide Werte keine grosse Genauigkeit aufweisen⁹⁾, ist ohne Bedeutung, da es ja hier nur darauf ankam, festzustellen, dass der eine genügend klein im Vergleich zu dem andern ist, so dass der durch die Lichtabsorption der nichtdissozierten Molekeln etwa

¹⁾ Z. physikal. Ch. **46**, 827 (1903).

³⁾ Am. Soc. **55**, 486 (1933).

²⁾ Phys. Z. **28**, 277 (1927).

⁴⁾ Z. physikal. Ch. [A] **170**, 112 (1934).

⁵⁾ Z. anorg. Ch. **218**, 113 (1934).

⁶⁾ v. Halban, H. und Seiler, M., Z. physikal. Ch. [A] **181**, 70 (1937).

⁷⁾ Kortüm, G. und v. Halban, H., Z. physikal. Ch. [A] **170**, 212 (1934).

⁸⁾ v. Halban, H. und Kortüm, G., Z. physikal. Ch. [A] **170**, 351 (1934).

⁹⁾ Vgl. Kortüm, G. und v. Halban, H., Z. physikal. Ch. [A] **170**, 212 (1934).

entstehende Fehler vernachlässigt werden kann. Dieser Fehler käme bei der Vergleichsmessung zwischen der alkalischen und der sauren Lösung in das Resultat, weil bei diesem Vergleich vorausgesetzt wird, dass bei gleicher Extinktion in beiden Lösungen die Konzentration des Dinitrophenolations die gleiche ist. Wenn aber die Extinktion in der sauren Lösung zu einem nicht zu vernachlässigenden Bruchteil durch die nicht-dissoziierten Moleküle bedingt wäre, während die Lichtabsorption in der alkalischen Lösung nur von dem Ion herrührt, würde, wenn der Extinktionskoeffizient der Moleküle gegenüber demjenigen der Ionen nicht genügend klein ist, ein zu grosser Wert für die Konzentration des Dinitrophenolations und damit des Anteils an Wasserstoffionen, der von dem Dinitrophenol herröhrt, in die Rechnung eingesetzt. Die Durchrechnung zeigt, dass dieser Fehler bei der Benzoesäure vernachlässigt werden kann. Bei der Jodsäure und erst recht bei der Trichloressigsäure spielt dies ja nach dem oben Gesagten keine Rolle, da hier der ganze Beitrag an Wasserstoffionen, der von dem Indikator herröhrt, nur eine kleine Korrekturgrösse dargestellt.

Natürlich wäre es zu mühsam, die Konzentration einer Vergleichslösung so lange abzuändern, bis die beiden Extinktionen einander innerhalb der Messgenauigkeit der Methode gleich sind. Man begnügt sich damit, je eine Konzentration zu finden, die genügend nahe oberhalb, bzw. unterhalb, des richtigen Wertes liegt und interpoliert dann linear¹⁾.

Auch bei diesen Messungen hat sich das kürzlich beschriebene²⁾ Netzanschlussgerät sehr gut bewährt.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.
Oktober 1944

205. Über Steroide.

37. Mitteilung³⁾.

Konstitution und Synthese hochwirksamer Abkömmlinge östrogener Hormone⁴⁾

von K. Miescher.

(12. X. 44.)

Anlässlich ihrer ersten Untersuchungen über die Konstitution östrogener Hormone erhielten 1932 *Marrian* und *Haslewood*⁵⁾ und kurz darauf auch *Doisy* und Mitarbeiter⁶⁾ bei der Kalischmelze des Oestriols (Ia) neben anderen Produkten eine Dicarbonsäure $C_{18}H_{22}O_5$ (IIa), die sich mit Acetanhydrid leicht zu IIIb anhydrisieren liess

¹⁾ v. *Halban*, H. und *Ebert*, L., Z. physikal. Ch. **112**, 359 (1924). Das Prinzip der „Feinkolorimetrie“.

²⁾ *Keller*, H. und v. *Halban*, H., Helv. **27**, 702 (1944).

³⁾ 36. Mitteilung siehe Helv. **27**, 1153 (1944).

⁴⁾ Vorgetragen an der Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft vom 3. September 1944.

⁵⁾ G. F. *Marrian* und G. *Haslewood*, J. Soc. Chem. Ind. **51**, II, 279 T. (1932).

⁶⁾ D. W. *Mac Corquodale*, S. A. *Thayer* und E. A. *Doisy*, J. Biol. Chem. **99**, 327 (1933).