

BESTÄMNING AV  $p_H$ -VÄRDET I  
UTSPÄDDA BIKARBONATLÖSNINGAR  
VID OLIKA  $CO_2$ -TRYCK

Akademisk avhandling

AV

J. J. CARLBERG

HELSINGFORS 1935

*De experimentella undersökningarna för föreliggande avhandling hava utförts å Helsingfors Universitets propedeutisk-kemiska inrättning.*

*Till laboratoriets prefekt, professor Y. KAUKO, som anvisat mig denna uppgift till undersökning och under arbetets gång med aldrig svikande intresse bistått mig med värdefulla råd och anvisningar samt ställt arbetsplats, nödiga apparater och material till mitt förfogande, vill jag här framföra mitt värdsamma, uppriktiga tack.*

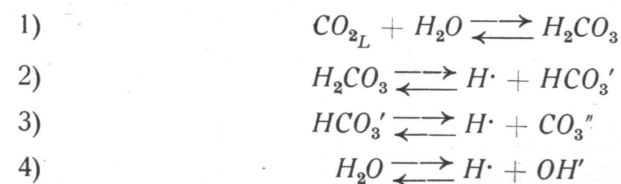
*Helsingfors i maj 1935.  
J. J. Carlberg.*

## Innehåll.

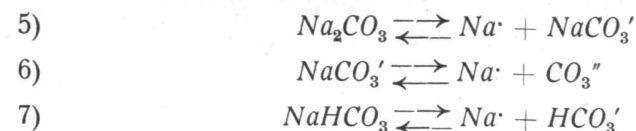
	Sid.
Jämviktssystemet bas-kolsyra-vatten .....	6
Experimentell del .....	15
A. Bestämning av $p_H$ -värdet .....	15
a) enligt kinhydronmetoden .....	15
b) med glaselektrod .....	18
c) enligt den kolorimetriska metoden .....	25
B. Bestämning av koldioxidhalten i gasblandningar .....	32
C. Mättningsresultaten .....	42
Diskussion av mättningsresultaten .....	59
a) Bestämning av kolsyrans första dissociationskonstant $k_s$ .....	59
b) Jämförelse med tidigare bestämningar av $k_s$ .....	63
c) Veibellösningens vätejonaktivitet vid olika temperaturer .....	67
d) Bestämning av $HCO_3$ -jonens aktivitetskoefficient i utspädda bikarbonatlösningar .....	70
e) Sambandet mellan vätejonaktiviteten och $CO_2$ -trycket i utspädda bikarbonatlösningar .....	74
Sammanfattning .....	79

## Jämviktssystemet bas-kolsyra-vatten.

Omskakas vatten med  $CO_2$ -haltig luft ställer sig  $CO_2$  i vattnet i jämvikt med  $CO_2$  i luften. En del av den upplösta koldioxiden reagerar med vatten och övergår i jonform:



Innehåller vattnet dessutom upplösta karbonater och bikarbonater dissocieras dessa enligt följande schema:



På grund av elektroneutraliteten gäller vidare likheten:



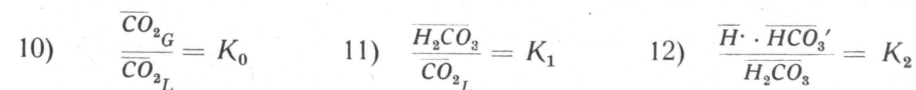
om beteckningarna  $\overline{H^{\cdot}}$ ,  $\overline{Na^{\cdot}}$ , o.s.v. ange motsvarande koncentrationer.

Till jämvikterna 1—7) ansluter sig ännu följande:



där beteckningen  $CO_{2G}$  anger koldioxiden i gasform.

Dessa jämvikter följa massverkningslagen. Jämviktskonstanterna för likheterna 9), 1), 2) o.s.v. betecknas med  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  o.s.v. Massverkningslagen ger då följande likheter:



$$\begin{array}{ll}
 13) \quad \frac{\overline{H} \cdot \overline{CO_3''}}{\overline{HCO_3'}} = K_3 & 14) \quad \overline{H} \cdot \overline{OH'} = K_4 \\
 15) \quad \frac{\overline{Na} \cdot \overline{NaCO_3'}}{\overline{Na_2CO_3'}} = K_5 & 16) \quad \frac{\overline{Na} \cdot \overline{CO_3''}}{\overline{NaCO_3'}} = K_6 \\
 17) \quad \frac{\overline{Na} \cdot \overline{HCO_3'}}{\overline{NaHCO_3}} = K_7
 \end{array}$$

I likheten 8) samt i de 8 likheterna 10—17) ingå vid konstant temperatur 11 variabler, av vilka två således äro oberoende. Bestämman nu experimentellt två variabler bliva följaktligen även de övriga fullständigt bestämda.

Dessa likheter ha använts av AUERBACH och PICK<sup>1)</sup>, PRIDEAUX<sup>2)</sup>, JOHNSTON<sup>3)</sup>, SEYLER och LLOYD<sup>4)</sup> och flere andra för att klargöra speciella uppgifter, varvid dock den klassiska dissociationsteorin förutsättes gälla. Såsom KAUKO<sup>5)</sup> påvisat kunna dessa likheter också användas vid ett allmänt studium av jämviktssystemet bas-kolsyra-vatten.

Liksom AUERBACH och PICK (l.c.) inskränker sig KAUKO till en början till sådana fall vid vilka en fullständig dissociation kan antagas. Likheterna 5), 6) och 7) samt 15), 16) och 17) bortfalla alltså liksom variablerna  $\overline{Na_2CO_3}$ ,  $\overline{NaCO_3'}$  och  $\overline{NaHCO_3'}$ . Antalet oberoende variabler förändras härigenom icke. För de olika molekylslagens koncentrationer inför KAUKO (l.c.) följande beteckningar:

$$\begin{array}{ll}
 \overline{CO_{2G}} = P (= \text{koldioxidtrycket}) \quad \overline{CO_{2L}} = x \\
 \overline{H_2CO_3} = y & \overline{HCO_3'} = z \\
 \overline{CO_3''} = t & \overline{H} = r \\
 \overline{OH'} = u & \overline{Na} = s
 \end{array}$$

<sup>1)</sup> F. A. AUERBACH und H. PICK (1911). Die Alkalität wässriger Lösungen kohlenaurer Salze. Arbeiten aus den Kais. Ges. amt. 38, 243.

<sup>2)</sup> E. B. R. PRIDEAUX (1915). General equations for the neutralisation of dibasic acids and their use to calculate the acidity of dilute carbonate solutions. Proceed. Roy. Soc. Serie A. Vol. XCL, 535.

<sup>3)</sup> J. JOHNSTON (1916). The determination of carbonic acid, combined and free in solution, particularly in natural waters. Journ. Amer. chem. Soc. 38, 947.

<sup>4)</sup> C. A. SEYLER and P. V. LLOYD (1917). Studies of the carbonate. Part II. Journ. chem. Soc. 111, 156.

<sup>5)</sup> Y. KAUKO (1934). Zur Kenntnis des Systemes Base-Kohlensäure-Wasser in verdünnten Lösungen. Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, T. 39.

Vid fullständig dissociation gälla alltså likheterna:

$$11) \quad \frac{y}{x} = K_1 \quad 12) \quad \frac{zr}{y} = K_2 \quad 13) \quad \frac{rt}{z} = K_3 \quad 14) \quad ru = K_4$$

Likheten 8) erhåller följande form:

$$18) \quad r + s = u + 2t + z$$

Vid vattenundersökningar bestämmas ofta experimentellt den »fria kolsyran» och »bikarbonatkolsyran». Flera forskare<sup>6)</sup> betrakta dessa som oberoende variabler i systemet. KAUKO<sup>7)</sup> har emellertid påvisat att den experimentella bestämningen av den »fria kolsyran» stöter på stora svårigheter. Likaså kan den s.k. bikarbonatbestämningen under vissa omständigheter ge fullständigt falska resultat<sup>8)</sup>.

Den totala kolsyran kan exakt bestämmas t.ex. gravimetriskt enligt FRESSENIUS-CLASSEN eller gasvolumetriskt enligt O. PETERSON<sup>9)</sup>. Vätejonkoncentrationen kan likaså uppmätas antingen kolorimetriskt eller potentiometriskt<sup>10)</sup>. Dessa båda komponenter i systemet äro alltså tillförlitligare bestämningsobjekt än den »fria kolsyran» och »bikarbonatkolsyran». Av dessa orsaker betraktar KAUKO<sup>11)</sup> såsom oberoende variabler den totala kolsyran ( $p$ ) och vätejonkoncentrationen ( $r$ ).

Den totala kolsyran är:

$$19) \quad p = \overline{CO_{2L}} + \overline{H_2CO_3} + \overline{HCO_3'} + \overline{CO_3''} \quad \text{eller} \\ p = x + y + z + t$$

Genom transformation av likheterna 11) och 13) erhålles

$$20) \quad \frac{y}{y+x} = \frac{K_1}{K_1+1}$$

$$21) \quad \frac{t}{t+z} = \frac{K_3}{K_3+r}$$

<sup>6)</sup> J. TILLMANS und O. HEUBLEIN (1912). Über die kohlenaurer Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer. Gesundheitsing. 35, 669.

<sup>7)</sup> Y. KAUKO ja E. VANAMO (1921). Hiilihapon määrääminen humushappoisissa vesissä. Tekn. Aikakauslehti 102.

<sup>8)</sup> V. RODT (1920). Die Kohlensäurebestimmung in Moorwässern. Chem. Ztg. 76, 469.

<sup>9)</sup> W. D. TREADWELL (1930). Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II. s. 326 och 329.

<sup>10)</sup> K. BUCH, H. W. HARVEY, H. WATTENBERG und S. GRIPENBERG (1932). Über das Kohlensäuresystem im Meerwasser. Rapports et procès-verbaux des réunions Vol. 79.

<sup>11)</sup> Y. KAUKO (1934). op. cit. s. 14.



Likheterna 18) och 19) ge

$$22) \quad r + s = u + p + t - (x + y)$$

genom att multiplicera likheterna 20) 12) och 13) erhålles:

$$23) \quad \frac{t}{x + y} = A_2 \quad \text{där}$$

$$24) \quad A_2 = \frac{K_1 K_2 K_3}{r^2 (K_2 + 1)}$$

Division av likheten 23) med 21) ger:

$$25) \quad \frac{t + z}{x + y} = A_1 \quad \text{där}$$

$$26) \quad A_1 = \frac{K_1 K_2 (K_3 + r)}{r^2 (K_1 + 1)}$$

Således blir:

$$\frac{t + z + x + y}{x + y} = \frac{p}{x + y} = A_1 + 1 \quad \text{samt}$$

$$27) \quad x + y = \frac{p}{A_1 + 1}$$

$$28) \quad t = \frac{A_2}{A_1 + 1} \cdot p$$

$$29) \quad z = \frac{A_1 - A_2}{A_1 + 1} \cdot p$$

Genom att insätta värdena från likheterna 27) och 28) i likheten 22) erhålles

$$30) \quad p = a_2 (a_1 + s) \quad \text{där}$$

$$31) \quad a_1 = r - \frac{K_4}{r} \quad \text{och}$$

$$32) \quad a_2 = \frac{K_1 K_2 (K_3 + r) + r^2 (K_1 + 1)}{K_1 K_2 (2 K_3 + r)}$$

PRIDEAUX (l.c.), GREENFIELD och BAKER<sup>12)</sup> och andra betrakta såsom den ena variabeln bråket

$$\frac{s}{p} = R.$$

<sup>12)</sup> R. E. GREENFIELD and Y. C. BAKER (1920). Relationship of hydrogenion concentration of natural waters to carbon dioxide content. Journ. Ind. Eng. Chem. Vol. XII, 989.

För att införa detta uttryck skrives likheten 30) på följande sätt:

$$1 = \frac{a_1 a_2}{p} + a_2 \frac{s}{p}$$

Således blir

$$33) \quad R = \frac{1}{a_2} - \frac{a_1}{p} \quad \text{eller också}$$

$$34) \quad \frac{1}{R} = \frac{a_2}{s} (a_1 + s)$$

Såsom tidigare nämnts införs ofta den »fria kolsyran» och »bikarbonatkolsyran» såsom oberoende variabler<sup>13)</sup>. Dessa begrepp äro i litteraturen icke fullständigt klart definierade<sup>14)</sup>. I allmänhet anses den fria kolsyran utgöra summan:

$$\overline{CO_{2g}} + \overline{H_2CO_3} = x + y = f$$

Vid bestämningen av den till »hälften bundna eller bikarbonatkolsyran» uppmättes i själva verket alkaliniteten  $s$ . Med tillhjälp av likheterna 27) och 30) erhålles:

$$35) \quad f = \frac{a_2}{A_1 + 1} (a_1 + s)$$

Kolsyretrycket i systemet bas-kolsyra-vatten kan också beräknas ur de två oberoende variablerna<sup>15)</sup>. Genom likheten 10)

$$10) \quad \frac{P}{x} = K_0$$

uttryckes jämvikten i



Denna reaktion förlöper mycket långsamt då den är en diffusionsföreteelse. Jämviktskonstanten för likheten 9) har ingående studerats av BOHR och BOCK, JUST och andra<sup>16)</sup>.

<sup>13)</sup> W. D. TREADWELL (1930). op.cit. s. 509.

<sup>14)</sup> P. MARTINY (1930). Betrachtung über die Entsäuerung des Wassers an Hand graphischer Darstellung. Gesundheitsing. 53, 202 und 395.

<sup>15)</sup> Y. KAUKO (1934). op.cit. s. 16.

<sup>16)</sup> C. BOHR und J. C. BOCK (1891). Bestimmung der Absorption einiger Gase in Wasser bei Temperaturen zwischen 0° und 100°. Ann. Physik. 44, 342.

G. JUST (1901). H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O und zahlreichen organischen Lösungsmitteln. Zeitschr. phys. Chem. 37, 354.

K. BUCH (1926). Koldioxidens löslighet i vatten. III Nordiska kemistmötet 1926.

Likheten 11) kan omskrivas på följande sätt:

$$\frac{x+y}{y} = K_1 + 1$$

Division av likheten 10) med den ovan erhållna ger:

$$\frac{P}{x+y} = \frac{K_0}{K_1+1}$$

Genom att beakta likheten 27) erhålles:

$$36) \quad \frac{P}{p} = \frac{1}{A_1+1} \cdot \frac{K_0}{K_1+1}$$

Med tillhjälp av likheten 30) blir vidare:

$$37) \quad P = \frac{a_2}{A_1+1} \cdot \frac{K_0}{K_1+1} (s + a_2)$$

Likheterna 26) och 32) ge:

$$38) \quad P = \frac{r^2 K_0}{K_1 K_2 (2K_3 + r)} \cdot (s + a_1)$$

och slutligen erhålles genom likheterna 33) och 36)

$$39) \quad R = \frac{1}{a_2} - \frac{1}{A_1+1} \cdot \frac{K_0}{K_1+1} \cdot \frac{a_1}{P}$$

Användningen av likheterna, som härletts mellan variablerna i systemet bas-kolsyra-vatten utgående från den klassiska dissociationsteorin, förutsätter, att de jämviktskonstanter användas, som hänföra sig till de molar koncentrationerna och att karbonaternas dissociationsgrad är känd. Enligt den klassiska dissociationsteorin inträffar en fullständig dissociation först vid mycket stor utspädning. Vid en koncentration av  $10^{-3}$  mol/liter och däröver måste karbonaternas ofullständiga dissociation ovillkorligen beaktas. Även i detta fall gälla emellertid de härledda formlerna, om blott variablerna definieras på nytt.

$s$  är i detta fall icke mera lika med den totala alkaliniteten utan:

$$s = \overline{Na} \cdot - 2 \overline{Na_2CO_3} - \overline{NaCO_3'} - \overline{NaHCO_3},$$

om beteckningen  $\overline{Na}$  anger den molar mängden natrium.  $p$  är ej heller lösningens hela kolsyremängd utan:

$$p = \overline{CO_3''} + \overline{HCO_3'} + \overline{H_2CO_3} + \overline{CO_{2L}} \quad \text{eller också}$$

$$p = \overline{CO_2} - \overline{Na_2CO_3} - \overline{NaCO_3'} - \overline{NaHCO_3}$$

om  $\overline{CO_2}$  betecknar hela mängden kolsyra.

Det har visat sig, att de jämviktskonstanter, som hänföra sig till de molar koncentrationerna, icke äro några verkliga konstanter<sup>17)</sup>. Osäkerhet råder också om dissociationsgraden hos karbonaterna liksom hos liknande salter överhuvud taget.<sup>18)</sup> Likheterna ge alltså tillförlitliga värden endast vid mycket stor utspädning. Vid större koncentrationer måste aktiviteterna hos motsvarande joner användas i stället för de molar koncentrationerna.

Till sin form förbli jämviktslikheterna oförändrade om aktiviteterna införs i stället för koncentrationerna och de termodynamiska konstanterna  $k$  i stället för de molar jämviktskonstanterna  $K$ . På detta sätt erhålles likheterna:

$$40) \quad k_0 = \frac{\overline{CO_{2G}}}{\overline{CO_{2L}}} \quad 41) \quad k_1 = \frac{\overline{H_2CO_3}}{\overline{CO_{2L}} \overline{H_2O}}$$

$$42) \quad k_2 = \frac{\overline{H} \cdot \overline{HCO_3}}{\overline{H_2CO_3}} \quad 43) \quad k_3 = \frac{\overline{H} \cdot \overline{HCO_3'}}{\overline{CO_3''}}$$

$$44) \quad k_4 = \overline{H} \cdot \overline{OH'}$$

Beteckningarna  $\overline{H}$ ,  $\overline{OH'}$ , o.s.v. ange de motsvarande aktiviteterna.

Däremot blir likheten:

$$\overline{Na} \cdot + \overline{H} \cdot = 2 \overline{CO_3''} + \overline{HCO_3'} + \overline{OH'}$$

liksom uttrycken:

$$p = \overline{CO_2} + \overline{H_2CO_3} + \overline{HCO_3} + \overline{CO_3''}$$

$$s = \overline{OH'} + \overline{HCO_3'} + 2 \overline{CO_3''} - \overline{H} \cdot$$

utan mening. Endast i sådana fall, där de tvåvärda jonernas ( $CO_3''$ ) koncentration är mycket liten, och i vilka man kan antaga att de olika jonernas aktivitetskoefficienter äro lika stora, äger elektroneutralitetslikheten sin giltighet. Om elektroneutralitetslikheten multipliceras med de envärda jonernas aktivitetskoefficient erhålles aktiviteterna i stället

<sup>17)</sup> Y. KAUKO (1934). op.cit. s. 23.

<sup>18)</sup> GEMELINS Handbuch der anorganische Chemie VIII. Aufl. (1928) Systemnummer 21. s. 745—747.

för koncentrationerna. I detta fall kan  $p$  definieras som summan av de ifrågasvarande jonernas aktiviteter. I uttrycket för  $s$  kan likaså införas motsvarande aktiviteter.

Under bestämda förutsättningar kan alltså i de härledda likheterna koncentrationerna utbytas mot motsvarande aktiviteter. Analytiskt bestämmas emellertid koncentrationerna och i många fall förutsätta likheterna att jonkoncentrationerna använts. Mellan koncentrationerna och aktiviteterna förefinnes följande samband <sup>19)</sup>

$$K^f \cdot K = k$$

och följaktligen

$$K = \frac{k}{K^f}$$

$K$  är alltså en funktion av aktivitetskoefficienten och således även av den s.k. jonala koncentrationen. Uttrycken 10)—39) kunna följaktligen användas om  $K$  betraktas som funktioner av de ifrågasvarande jonernas aktivitetskoefficienter. Tillämpningen av de härledda matematiska formlerna försvåras visserligen genom att de reagerande ämnens aktivitet måste beaktas men är ej helt och hållet omöjlig.

Jämvikten i systemet bas-kolsyra-vatten har grafiskt framställts av КАУКО <sup>20)</sup> med tillhjälp av likheterna 27)—39), i vilka alltså ingå tvenne oberoende variabler. Varje likhet av detta slag representerar en yta. Denna yta kan grafiskt åskådliggöras så att den ena variabeln avsättes som ordinata och den andra som abskissa. I detta koordinatsystem uppritas skärningskurvorna mellan ytan och de plan som äro parallella med projektiionsplanet.

I likheten 30) utgör den totala kolsyran ( $p$ ) en funktion av den ekvivalenta baskoncentrationen ( $s$ ) och vätejonkoncentrationen ( $r$ ) eller också  $s$  en funktion av variablerna  $p$  och  $r$ . I КАУКОS framställning avsättes  $r$  som abskissa och  $p$  som ordinata. Varje tillstånd av systemet motsvarar alltså en bestämd punkt i  $p, r$ -planet och omvänt motsvarar varje punkt i planet ett värdepar ( $p, r$ ), som fullständigt bestämmer systemets tillstånd, såvida detta fysikaliskt har någon mening. Till varje tillståndspunkt i  $p, r$ -planet hör ett bestämt värde på  $s$ , som motsvarar en bestämd punkt på  $s$ -ytan. Om tillståndspunkten rör sig på ytan, så att  $s$  förblir konstant, uppstår en plankurva. Kurvans projektiion på  $p, r$ -planet framställes

<sup>19)</sup> Y. КАУКО (1934). op.cit. s. 25.

<sup>20)</sup> Y. КАУКО (1934). op.cit. s. 27.

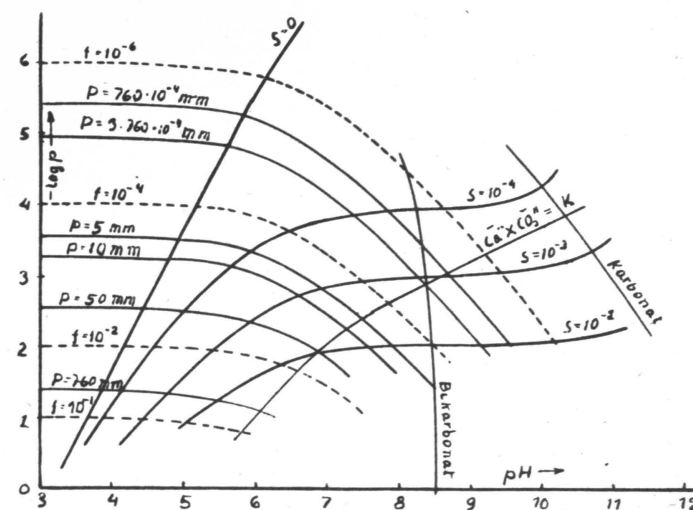


Fig. 1.

genom likheten 30), i vilken  $s$  är konstant. Detta kan också uttryckas så, att likheten 30) representerar en kurvsara med parametern  $s$ .

För att utföra den grafiska framställningen måste talvärdena för  $K_0, K_1, K_2, K_3, K_4$  insättas. КАУКО använder för de olika konstanterna följande värden <sup>21)</sup>:

$$K_0 = 1.766 \cdot 10^4 \frac{\text{mm Hg}}{\text{mol/l}}$$

$$K_1 = 0.93 \cdot 10^{-3}$$

$$K_1 \cdot K_2 = 3.41 \cdot 10^{-7}$$

$$K_3 = 4.1 \cdot 15^{-11}$$

$$K_4 = 4.1 \cdot 15^{-15}$$

Med tillhjälp av dessa värden erhåller КАУКО <sup>22)</sup> den i fig. 1 angivna grafiska framställningen. Utom  $s$  ingå här även andra variabler som parametrar. I likheten 27) ingår den fria kolsyran,  $f = x + y$ , som en funktion av den totala kolsyran ( $p$ ) och vätejonkoncentrationen ( $r$ ). I den grafiska framställningen uppstår således en kurvsara med parametern  $f$ . Längs en sådan kurva är halten av den fria kolsyran konstant. Dessa kurvor utgå från kurvan för den rena vattenlösningen ( $s = 0$ ) och den fria kolsyran är här i det närmaste lika med den totala kolsyran.

<sup>21)</sup> Y. КАУКО (1934). op.cit. s. 31.

<sup>22)</sup> Y. КАУКО (1934). op.cit. s. 32.

Likheten 36) ger också en kurvskara med  $CO_2$ -trycket i systemet som parameter. Längs kurvan  $P = 3 \cdot 10^{-4}$  atmosfärer har systemet ett kolsyretryck som är lika med luftens kolsyrehalt. Denna kurva delar planet i två delar. I den ena delen är trycket mindre än kolsyrehalten i luften och karbonatlösningarna upptaga i detta fall kolsyra från luften. I den andra delen har systemet ett större  $CO_2$ -tryck än luften varigenom lösningarna avge kolsyra till luften. Kurvorna med  $P$  som parameter förlöpa parallellt med  $f$ -kurvorna.

Med tillhjälp av likheten 33) äro R-kurvorna uppritade i fig. 1. Kurvan  $R = 2$  t.ex. föreställer ren sodalösning och  $R = 1$  tillståndet vid bikarbonatlösningen för olika koncentrationer. Om en natriumbikarbonatlösning omskakas med  $CO_2$ -haltig luft kommer också här systemets tillståndspunkt att röra sig längs en bestämd  $s$ -kurva till skärningspunkten med motsvarande  $P$ -kurva.

Av den grafiska framställningen i fig. 1 framgår att inom ett bestämt område förlöpa  $s$ -kurvorna för t.ex.  $s = 10^{-3}$  nästan parallellt med  $r$ -axeln.  $CO_2$ -halten ( $p$ ) i systemet förblir alltså nästan oförändrad vid olika  $CO_2$ -tryck. Härav följer att, om en blandning av luft och kolsyra ledes genom lösningen för att uppnå jämvikt mellan den gasformiga fasen och vätskefasen, en mycket liten del av koldioxiden övergår från den ena fasen till den andra. Jämviktsinställningen mellan de båda faserna sker härigenom mycket hastigt, och en liten mängd gas är tillräcklig för erhållandet av jämvikten. Inom samma område kommer däremot en liten förskjutning av koldioxidtrycket ( $P$ ) att framkalla en avsevärd förändring av bikarbonatlösningarnas vätejonkoncentration.

Genom denna omständighet blir det synnerligen lämpligt att såsom systemets oberoende variabler välja koldioxidtrycket ( $P$ ) och vätejonkoncentrationen ( $r$ ). Den experimentella undersökningen av systemet bas-kolsyra-vatten har sålunda gått ut på att bestämma  $CO_2$ -trycket och vätejonkoncentrationen i bikarbonatlösningar med bestämda molara koncentrationer ( $s$ ).

## Experimentell del.

### A. Bestämning av $p_H$ -värdet.

Mätningen av bikarbonatlösningarnas vätejonaktivitet utfördes elektrometriskt och kolorimetriskt. Vid den elektrometriska bestämningen användes till en början endast kinhydronmetoden enligt BILMANN<sup>23)</sup>, som dock lämnar tillfredsställande värden endast vid mätningar där  $p_H < 7.5$ . Den kolorimetriska metoden användes sålunda för att kontrollera de potentiometriskt erhållna värdena, som överstego denna gräns. Härvid kunde dock säkra värden icke påräknas. Vid försök med glaselektrod visade sig denna emellertid mycket användbar även inom det alkaliska området.

#### a) Kinhydronmetoden.

Den elektromotoriska kraften hos kedjor med stor inre ledningsförmåga uppmättes med en potentiometer enligt E. MISLOWITZER<sup>24)</sup>. Inställningen av apparaturen skedde med ett nytt Weston normalelement (N:o 7962.  $E = 1.0188$  mv) och mättningsnoggrannheten varierade beroende på kedjans ledningsförmåga från  $\pm 0.5$  mv till  $\pm 0.25$  mv. I kedjor med stort inre motstånd uppmättes den elektromotoriska kraften enligt elektronröretmetoden. Såsom normalelektroder eller jämförelseelektroder ha följande elektroder kommit till användning:

1. Normalkalomelektrod med mättad  $KCl$ -lösning.
2. Kinhydron elektrod i standardacetatlösning<sup>25)</sup>, som innehåller en blandning av 1 del  $\frac{1}{10}$ -n. ättiksyra och 1 del  $\frac{1}{10}$ -n. natriumacetat.

<sup>23)</sup> E. BILMANN (1920). Kinhydroners brintning. Festskrift udg. af Københavns Universitet. København.

<sup>24)</sup> E. MISLOWITZER (1928). Die Bestimmung der Wasserstoffionenkoncentration von Flüssigkeiten. s. 246 och 253. Berlin.

<sup>25)</sup> E. MISLOWITZER (1928). op.cit. s. 24 och 173.

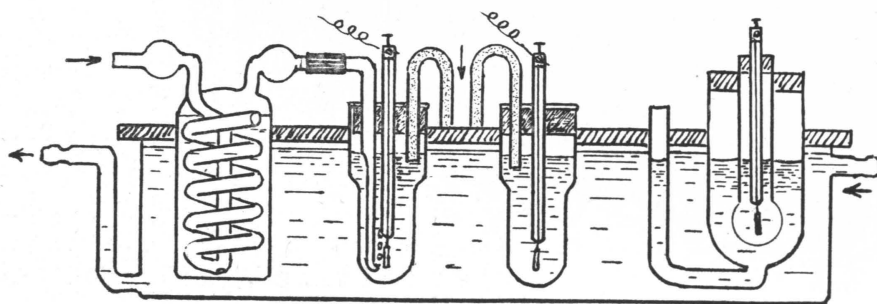


Fig. 2.

3. Kinhydronelektrod enligt VEIBEL<sup>26)</sup> (1923), vilken innehåller en lösning av 0.01 n. HCl + 0.009 n. KCl.
4. Väteelektroder i standardacetat- och veibellösning.

Mätningarna ha utförts huvudsakligen med kinhydronelektroden enligt VEIBEL som jämförelseelektrod. De övriga elektroderna ha använts till kontroll av denna elektrod. Ytterligare kontroll av jämförelseelektroderna erhöles genom att jämföra dem med väteelektroder i olika fosfatbuffertlösningar. Buffertsubstansernas renhet kontrollerades genom att mätningarna utfördes med vid olika tidpunkter från Kahlbaum erhållna preparat. Liksom de övriga kontrollmätningarna gävo samtliga preparat överensstämmande värden. Det vid mätningarna använda kinhydronet framställdes enligt en metod av A. VALEUR<sup>27)</sup>. Detta preparat skall enligt KOLTHOFF<sup>28)</sup> vara synnerligen lämpligt vid mätningar i svagt bufferterade lösningar. Vid jämförande försök med kinhydron från Kahlbaum kunde några avvikande resultat dock ej iakttagas.

De vid försöken använda  $H_2$ -elektroderna voro av svart platina och kinhydronelektroderna av blank platina eller av guld<sup>29)</sup>. Mätningresultaten voro i hög grad beroende av elektrodernas behandling och renhet. De blanka elektroderna renades efter varje mätning i kromsvavelsyra, spolades därpå omsorgsfullt med destillerat vatten, varefter de svagt glödgades och uppbevarades i försökslösningen. De svart platinerade elektroderna sköljdes likaså i destillerat vatten, varefter de reducerades katodiskt i utspädd svavelsyra.

<sup>26)</sup> E. MISLOWITZER (1928). op.cit. s. 219.

<sup>27)</sup> A. VALEUR (1900). Ann.chim. et phys. 27. s. 547.

Cit. Mislowitzer (1928) op.cit. s. 215.

<sup>28)</sup> J. M. KOLTHOFF und W. BOSCH (1927). Biochem. Zeitschr. 183. s. 434.

<sup>29)</sup> K. BUCH, H. W. HARVEY, H. WATTENBERG und S. GRIPENBERG (1932). op.cit. s. 17.

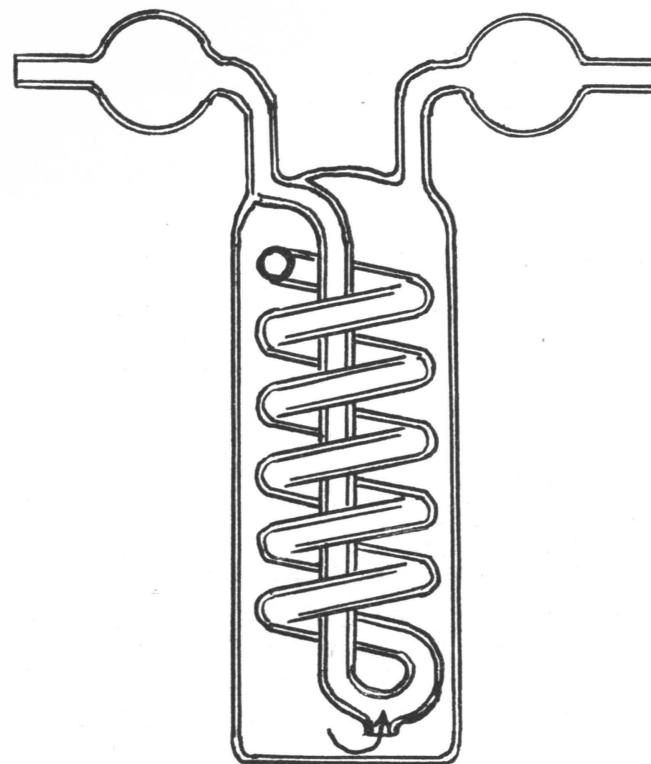


Fig. 3.

Mätningen av potentialen utfördes på det i fig. 2 angivna sättet. Med en centrifugalpump pumpades vatten eller olja av en bestämd temperatur från en termostat genom en mantel, som omgav elektroderna. Elektroderna voro förenade med varandra genom agar-agarhävter som fyllts med mättad KCl-lösning. Undersökningselektroden påfylldes med omkring 5 cm<sup>3</sup> bikarbonatlösning, varpå gasblandningen bestående av luft och koldioxid inleddes med en hastighet av 0.5 l/tim. under en tid av 15—20 min. Gasblandningen leddes först genom tvenne apparater (Fig. 3), vilka hade samma temperatur och innehöllo samma bikarbonatlösning som undersökningselektroden. Till bikarbonatlösningen tillsattes därpå kinhydron. Inledningen av gas fortsattes några ögonblick, för att kinhydronet skulle blandas, varpå avläsningen av potentialen kunde ske.

De flesta mätningarna upprepades ett flertal gånger, varvid även bikarbonatlösningen ombyttes. Det visade sig härvid, att i likhet med



motsvarande mätningar av K. BUCH<sup>30)</sup> de första avläsningarna varierade. Redan vid det andra och tredje försöket kunde dock en konstant inställning av potentialen iakttagas.

### b) Mätning med glaselektrod.

Vid potentialmätningar i obufferade lösningar föredraga flera forskare Habers glaselektrod<sup>31)</sup>, såsom MAC INNES och DOLE<sup>32)</sup>, THOMPSON<sup>33)</sup>, BURTON, MATHESON och ACREE<sup>34)</sup>. Användningen av glaselektroden grundar sig på det av CREMER<sup>35)</sup> påvisade förhållandet, att i beröringsytan mellan en tunn glasmembran och en vattenlösning en potentialdifferens uppträder, som är en linjär funktion av  $p_H$ -värdet i lösningen intill c:a 9.5, ovanför vilket med växande alkalitet avvikelser från den rätlinjiga relationen blir allt större, beroende på att glasets angripes av lösningen.

Vid försök med de olika typerna visade sig en modifikation av HUGHES<sup>36)</sup> glaselektrod, utarbetad av Leeds och Northrup, vara lämpligast på grund av dess relativt ringa motstånd (omkr. 2—6 megaohm). Ett yttre glasrör, i nedre ändan utblåst till en tunnväggig kula, fylls till lämplig höjd med veibellösning. I detta inskjutes en inre elektrod bestående av ett platina-bleck i glasrör, som i spetsen utblåsts till en kula och å halsen försetts med ett hål, så att den inre kulan kommer i centrum av den yttre. Det inre elektrodrummet är till c:a en fjärdedel utfyllt med kinhydron och resten av veibellösning. Glaselektroden nedsänkes nu i en bikarbonatlösning. Anordningen framgår av fig. 4. Bikarbonatlösningen ställes i jämvikt med gasblandningen av luft och koldioxid och kombineras genom en agar-agarhävert med jämförelseelektroden. På grund av det höga motståndet i glasmembranen skedde mätningen av den elektromotoriska kraften med en elektronrörvoltmätare. En anordning av BRENTANO<sup>37)</sup> med tvenne elektronrör (Fig. 5) har härvid använts för att erhålla

<sup>30)</sup> K. BUCH, H. W. HARVEY, H. WATTENBERG und S. GRIPENBERG (1932). op.cit. s. 18.

<sup>31)</sup> F. HABER und Z. KLEMENSIEWICZ (1909). Zeitschr. phys. Chem. 67, 385.

<sup>32)</sup> A. D. MAC INNES and M. DOLE (1929). Journ. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1 s. 57.

<sup>33)</sup> M. R. THOMPSON (1933). Bur. of Standards, Journ. of Research. 9, 833.

<sup>34)</sup> J. O. BURTON, D. H. MATHESON and S. F. ACREE (1934). Bur. of Standards, Journ. of Research 12, 67.

<sup>35)</sup> M. CREMER (1906). Zeitschr. Biologie 47, 562.

<sup>36)</sup> W. S. HUGHES (1922). Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2860.

<sup>37)</sup> J. BRENTANO (1929). The application of a valve amplifier to the measurement of x-ray and photoelectric effects. Philosophical Magazine and Journal of Science. Vol. VII. s. 865.

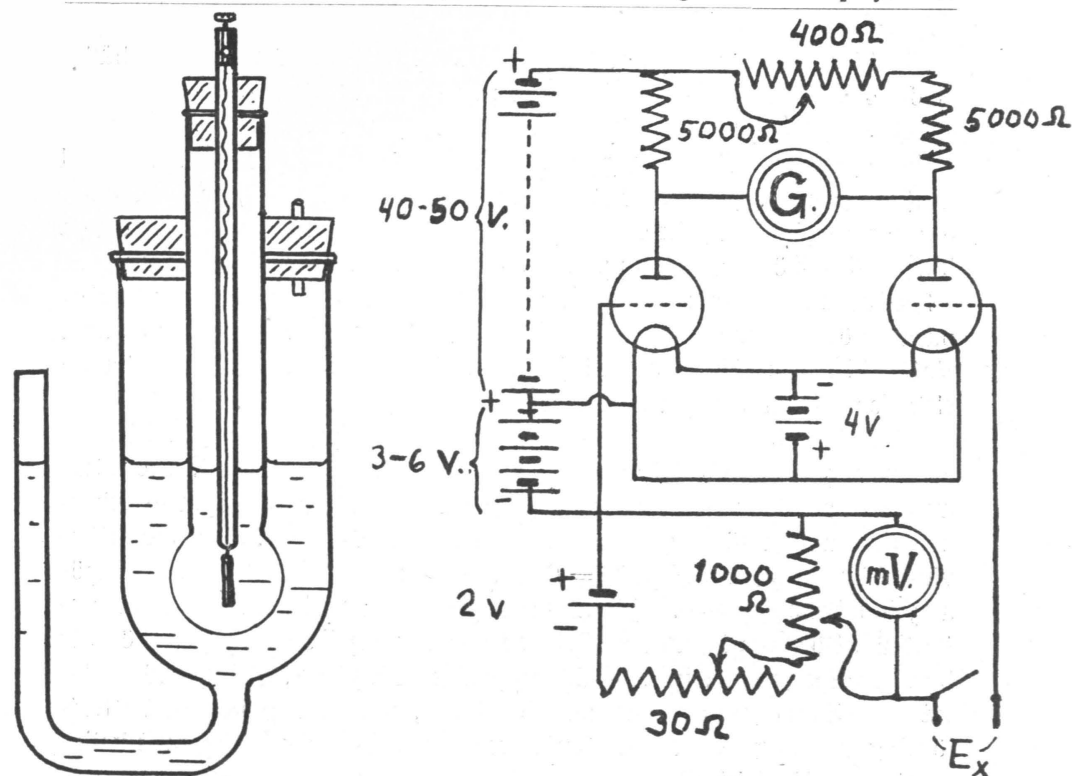


Fig. 4.

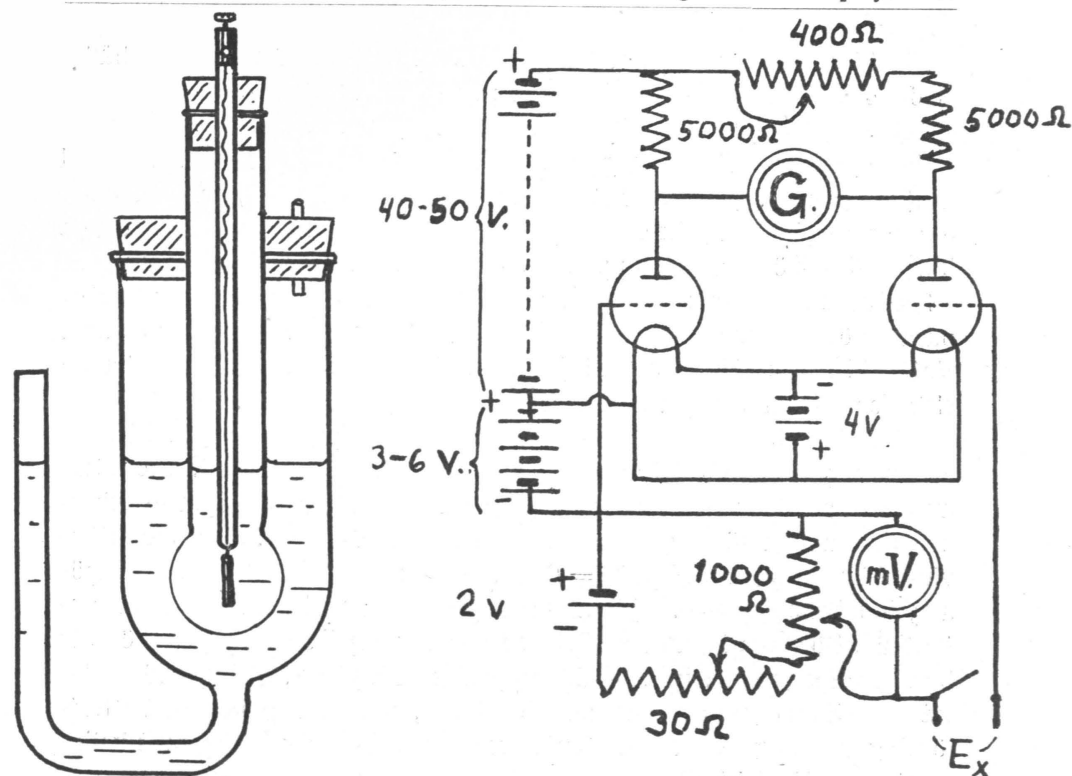


Fig. 5.

största möjliga säkerhet vid mätningarnas utförande. Mätningens anordningarna hos apparaturen, som byggts av dipl.ing. H. NYSTÉN, var vid de olika mätningssområdena:

I	1,000—500 millivolt	± 1.0 millivolt
II	500—200 »	± 0.5 »
III	200—100 »	± 0.1 »
IV	100—50 »	± 0.05 »
V	50—0 »	± 0.02 »

Under tiden för potentialmätningen får glaselektrodsystemet icke genomflytas av elektrisk ström<sup>38)</sup>. Varje ström framkallar ett potentialfall enligt likheten  $E = iw$ . Vid ett motstånd av 10 millioner ohm skulle redan en ström av  $10^{-9}$  amp. vara tillräcklig att förändra potentialen

<sup>38)</sup> N. KORDATZKI (1934). Taschenbuch der praktischen  $p_H$ -Messung. s. 125. München.

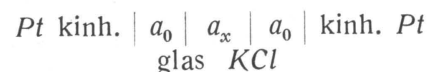
med 10 mv. Genom det i fig. 5 angivna kompensationsförfarandet erhålles strömlöst tillstånd vid mätningen av potentialen.

En stor svårighet vid mätningen med glaselektrod består i apparaturens isolering och avskärmning gentemot kapacitativa inflytanden. Den del av gitterkretsen, som innehöll omkastare och glaselektroden, måste sålunda omsorgsfullt isoleras, liksom ledningarna till glaselektrodsystemet för att hindra lättströmmar att uppstå från den ena polen till den andra. En effektiv isolering i glaselektrodanordningen erhöles genom att med smält paraffin överdraga alla glasedelar, som icke kommo i beröring med vätskan. Vattnet i termostaten måste därjämte utbytas mot olja, emedan allehanda elektriska strömmar i vattnet omöjliggjorde varje mätning.

Vid ojämnheter i den tunna glasmembranen uppstår i glaselektroden en s.k. assymmetripotential, som kan uppgå till flere millivolt. Storleken av denna potential kan uppmätas, om man på båda sidor av glasmembranen har samma lösning och samma jämförelselösningar. Det teoretiska värdet hos en sådan kedja är = 0 mv. Avvikelsen från detta värde utgör assymmetripotentialen. Själva mätningen av bikarbonatlösningarnas potential utfördes på samma sätt som med kinhydronmetoden. För att bestämma assymmetripotentialen uppmättes därjämte, antingen före eller efter bestämningen av bikarbonatlösningen, potentialen hos en buffertlösning med ungefär samma vätejonkoncentration, vilken noggrant kalibrerats med  $H_2$ -elektrod.

Genom detta förfaringssätt erhålles en mycket stor säkerhet och noggrannheten uppgår härvid till  $\pm 0.5$  mv. (enligt MAC INNES och BELCHER  $\pm 0.1$  mv.)<sup>39)</sup>. För att erhålla en jämförelse med olika elektroder har en serie mätningar utförts med vätgaselektroden enligt genombubblingsprincipen, med kinhydron- och glaselektroden i olika utspädningar av en kaliumbiftalatlösning samt några andra buffertlösningar. Resultaten äro angivna i tabell 1) i millivolt med veibellösning som jämförelselösning. Liknande mätningar med olika elektroder ha utförts av BURTON, MATHESON och ACREE (l.c. 1934) med natriumbiftalatlösning samt dubbeldestillerat vatten och ett ledningsvatten av icke angiven sammansättning. Resultaten av dessa mätningar äro återgivna i tabell 2).

Av mätningsresultaten i tab. 1 och 2 framgår att potentialen i kedjan



<sup>39)</sup> D. A. MAC INNES and D. BELCHER (1933). The thermodynamic ionization constants of carbonic acid. Journ. Amer.Chem.Soc. 55, 2630.

T a b e l l 1.

 $t = 18^\circ C.$ 

Mätlösning	Vätgas- elektrod. mv.	Kinhydron elektrod. mv.	glaselektrod		
			Uppm. mv.	Ags. pot.	Korrig. mv.
<i>m</i> /20 kaliumbiftalat . . . . .	109.8	110.0	109.7	$\pm 0.0$	109.7
<i>m</i> /200 » . . . . .	114.2	113.9	114.5	$- 0.3$	114.2
<i>m</i> /2000 » . . . . .	129.5	129.0	129.8	$- 0.5$	129.3
<i>m</i> /20000 » . . . . .	155.3	154.5	155.0	$\pm 0.0$	155.0
Standardacetat . . . . .	149.2	149.0	148.6	$+ 0.4$	149.0
6.32 cm <sup>3</sup> <i>m</i> /20-bärnstensyra + 3.68 cm <sup>3</sup> <i>m</i> /20-borax . . . . .	169.0	—	168.5	$+ 0.7$	169.2
5.57 cm <sup>3</sup> <i>m</i> /20-bärnstensyra + 4.43 cm <sup>3</sup> <i>m</i> /20-borax . . . . .	203.9	—	204.1	$- 0.5$	203.6
6.67 cm <sup>3</sup> <i>m</i> /10- $KH_2PO_4$ + 23.3cm <sup>3</sup> <i>m</i> /20-borax . . . . .	274.0	—	275.0	$- 0.6$	274.4
4.30 cm <sup>3</sup> <i>m</i> /10- $KH_2PO_4$ + 5.70cm <sup>3</sup> <i>m</i> /20-borax . . . . .	354.5	—	354.3	$\pm 0.0$	354.3

T a b e l l 2.

Mätlösning	Vätgas- elektrod. $p_H$	Kinhydron- elektrod. $p_H$	Glas- elektrod. $p_H$	Kolorimetrisk bestämning $p_H$
<i>m</i> /10 natriumbiftalat . .	3.93	3.93	3.92	3.90
<i>m</i> /100 » . .	4.05	4.06	4.04	4.05
<i>m</i> /1000 » . .	4.34	4.37—4.33	4.35	4.30
<i>m</i> /10000 » . .	4.85	4.82—4.72	4.84	4.90
<i>m</i> /100000 » . .	5.68—5.95	5.34—5.20	5.61	5.70
Dubbeldestiler. vatten	6.68—7.66	6.05—5.71	6.57	6.50
Ledningsvatten . . . . .	8.42—8.98	7.11	7.58	7.70

kan bestämmas med en noggrannhet av åtminstone  $\pm 0.5$  mv. Glaselektroden gives också av BURTON, MATHESON och ACREE företräde framför övriga elektroder framför allt vid  $p_H$ -bestämning i obufferade lösningar. Avläsningen vid mätningarna med glaselektrod har sålunda gjorts med en noggrannhet av minst  $\pm 0.5$  mv.

*Beräkning av H-aktiviteten ur potentialmätningarna.*

Beräkningen av  $p_H$ -värdet utgående från potentialmätningarna skedde med tillhjälp av följande likhet:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_0}{a_x} \quad \text{eller}$$

$$\ln a_x = \ln a_0 - \frac{F}{RT} \cdot E \quad \text{eller}$$

$$\log a_x = \log a_0 - \frac{F}{2.3 RT} E$$

Beteckningarna ange här följande:

$a_x$  — aktiviteten hos H-jonerna i den obekanta lösningen.

$a_0$  — aktiviteten hos H-jonerna i jämförelseelektroden

$R = 1.985$  kal/grad;

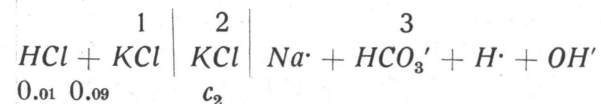
$F = 96,500$  coulomb.

$E$  = den uppmätta potentialen.

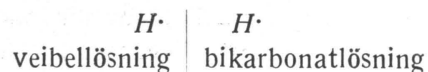
$T$  = den absoluta temperaturen.

*Diffusionspotentialen vid den elektrometriska bestämningen.*

Vid de flesta potentialmätningarna hade bikarbonatlösningarna en sådan utspädning, att vid jämförelse med veibellösningen en avsevärd diffusionspotential kunde uppstå. Genom att koppla in en mättad KCl-lösning som mellanledare utjämnades dock diffusionspotentialen till största delen. Den elektrometriska mätningen skedde sålunda i följande kedja:



Här uppmätes alltså huvudsakligen koncentrationskedjan:



men samtidigt måste diffusionskedjorna

$$1/2 \quad \text{och} \quad 2/3$$

tagas i beaktande.

Enligt HENDERSON<sup>40)</sup> beräknas diffusionspotentialen enligt följande formel:

$$E = \frac{RT}{F} \cdot \sigma \cdot \ln \tau \quad \text{där}$$

$$\sigma = \frac{(V_1 \cdot - V_1') - (V_2 \cdot - V_2')}{[(V_1 \cdot) + (V_1')] - [(V_2 \cdot) + (V_2')]}$$

I uttrycket för  $\sigma$  är vidare:

$V_1 \cdot = \sum v \cdot c$  ( $v$  och  $c$  ange vandringshastigheten och koncentrationen hos de positiva jonerna i lösningen 1).

$V_2 \cdot =$  motsvarande uttryck för lösningen 2.

$V_1' = \sum v' c'$  ( $v'$  och  $c'$  ange vandringshastigheten och koncentrationen hos de negativa jonerna i lösningen 1).

$V_2' =$  motsvarande uttryck för lösningen 2.

$(V_1 \cdot) = \sum v c z$  ( $z$  anger valensen).

$(V_1')$  = motsvarande uttryck för de negativa jonerna.

$(V_2 \cdot)$  och  $(V_2')$  äro motsvarande uttryck för lösningen 2.

Då i detta fall

$$z = 1$$

blir

$$V \cdot = (V \cdot)$$

$$V' = (V') \quad \text{och följaktligen}$$

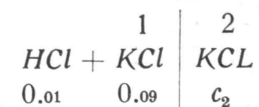
$$\sigma = \frac{(V_1 \cdot - V_1') - (V_2 \cdot - V_2')}{(V_1 \cdot + V_1') - (V_2 \cdot + V_2')}$$

Enligt Henderson är vidare

$$\tau = \frac{(V_1 \cdot) + (V_1')}{(V_2 \cdot) + (V_2')} \quad \text{och då} \quad z = 1$$

$$\tau = \frac{V_1 \cdot + V_1'}{V_2 \cdot + V_2'}$$

För att härleda diffusionspotentialen vid gränssytan



användas följande vandringshastigheter ( $t = 25^\circ C$ ).

$$t_{H^+} = 313; \quad t_{Cl^-} = 65; \quad t_{K^+} = 64; \quad t_{Na^+} = 43.3; \quad t_{HCO_3'} = 40.1$$

Följaktligen blir:

<sup>40)</sup> CIT. FAJANS-SCHWARTZ (1933). Elektrochemie II. s. 51.



$$V_1' = 0.01 \cdot 313 + 0.09 \cdot 64 = 8.89$$

$$V_1' = 0.01 \cdot 65 + 0.09 \cdot 65 = 6.5$$

$$V_2' = 64 c_2$$

$$V_2' = 65 c_2$$

Uttrycken för  $\sigma$  och  $\tau$  antaga följaktligen följande värden:

$$\sigma_1 = \frac{24 + c_2}{15.4 - 129 c_2} \quad \text{och} \quad \tau_1 = \frac{15.4}{129 \cdot c_2}$$

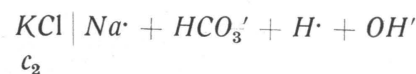
och den elektromotoriska kraften  $E$  blir

$$E_1 = \frac{RT}{F} \cdot \sigma_1 \cdot \ln \tau_1$$

För en mättad  $KCl$ -lösning är  $c_2 \sim 4$  mol/l. Insättes detta värde i uttrycken för  $\sigma_1$  och  $\tau_1$  beräknas

$$E_1 = 1.13 \text{ millivolt.}$$

I gränsskiktet



erhållas följande värden:

$$V_1' = 64 c_2 \quad \text{och} \quad V_1' = 65 c_2 \quad \text{sam}t$$

$$V_2' = 43.3 \overline{Na^+} + 313 \overline{H^+}$$

$$V_2' = 40.1 \cdot \overline{HCO_3'} + \overline{OH^-} \cdot l_{OH^-} \sim 40.1 \cdot \overline{HCO_3'}$$

Närmelsevis är

$$\overline{HCO_3'} = \overline{Na^+} + \overline{H^+} \quad \text{och} \quad \text{följaktligen}$$

$$V_2' = 40.1 (\overline{Na^+} + \overline{H^+}).$$

Härur beräknas

$$V_2' + V_2' = 83.4 \overline{Na^+} + 353.1 \overline{H^+}$$

$$V_2' - V_2' = 3.2 \overline{Na^+} + 272.9 \overline{H^+} \quad \text{och} \quad \text{vidare}$$

$$\sigma_2 = - \frac{c_2 + (3.2 \overline{Na^+} + 272.9 \overline{H^+})}{129 c_2 - (83.4 \overline{Na^+} + 353.1 \overline{H^+})} \sim - \frac{1}{129}$$

$$\tau_2 = \frac{129 c_2}{83.4 \overline{Na^+} + 353.1 \overline{H^+}}$$

$$E_1 + E_2 = \frac{RT}{F} (\sigma_1 \ln \tau_1 + \sigma_2 \ln \tau_2)$$

I tabell 3) äro värdena på  $E_1 + E_2$  beräknade i millivolt för olika bikarbonatkoncentrationer vid ett kolsyretryck av 1 atm.

Tabell 3.

$c_2$	$\overline{Na^+}$	$\overline{H^+}$	$E_1 + E_2$ mv.
4 mol/l	$10^{-3}$	$\sim 10^{-5}$	- 0.56
»	$5.10^{-4}$	$\sim 10^{-4.5}$	- 0.65
»	$10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	- 0.69
»	$5.10^{-5}$	$\sim 10^{-4}$	- 0.71
»	0	$\sim 10^{-4}$	- 0.73

### c) Kolorimetrisk bestämning av $p_H$ -värdet.

I princip utfördes den kolorimetriska  $p_H$ -bestämningen så att bikarbonatlösningen ställdes i jämvikt med gasblandningen, varpå provet jämfördes med en serie buffertlösningar av kända  $p_H$ :n, allesamman försatta med lika mängd av en lämplig indikator.

De av MICHAELIS<sup>41)</sup> föreslagna enfärgade indikatorerna kommo härvid till användning. I tabell 4) anges mätningsområdena<sup>42)</sup> och koncentrationerna för de olika indikatorerna.

Tabell 4.

Indikator	Mätningsområde	Stamlösning
$\gamma$ -dinitrofenol .....	4 — 5.8	mättad vattenl.
$p$ -nitrofenol .....	5.6 — 7.6	0.1 % vattenl.
$m$ -nitrofenol .....	6.8 — 8.6	0.3 % vattenl.
fenolftalein .....	8.0 — 9.8	2 %-lösning.

Vid framställningen av buffertlösningarna användes sådana blandningar, som kunde framställas utan saltsyra och lut. De olika serierna buffertlösningar framgå av tabellerna 5), 6), 7) och 8) jämte indikator tillsatsen pro 100 cm<sup>3</sup> lösning<sup>43)</sup>.

<sup>41)</sup> L. MICHAELIS und A. GYEMANT (1920). Biochem. Zeitschr. 109, 165.

L. MICHAELIS und R. KRÜGER (1921). Biochem. Zeitschr. 119, 317.

<sup>42)</sup> I. M. KOLTHOFF (1932). Säure-Basen-Indicatoren. s. 312. Berlin.

<sup>43)</sup> I. M. KOLTHOFF (1932). op.cit. s. 261 och 262.

Tabell 5.  
m/20-bärnstensyra och m/20-borax.

Bärnstensyra cm <sup>3</sup>	Borax cm <sup>3</sup>	pH pot.	Indikator
I 8.22	1.78	4.03	γ-dinitrofenol mättad vattenlösning. På 100 cm <sup>3</sup> lösning tillsattes 1 cm <sup>3</sup> indikator.
II 7.78	2.22	4.21	
III 7.38	2.62	4.42	
IV 7.00	3.00	4.63	
V 6.65	3.35	4.84	
VI 6.32	3.68	5.03	
VII 6.05	3.95	5.21	
VIII 5.79	4.21	5.42	
IX 5.57	4.43	5.64	
X 5.40	4.60	5.81	

Tabell 6.  
m/10 — KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> och m/20-borax.

KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> cm <sup>3</sup>	Borax cm <sup>3</sup>	pH pot.	Indikator
I 9.21	0.79	5.88	p-nitrofenol: 0.1 % vattenlösning. På 100 cm <sup>3</sup> lösning tillsattes 0.5 cm <sup>3</sup> indikator.
II 8.77	1.23	6.03	
III 8.30	1.70	6.22	
IV 7.78	2.22	6.38	
V 7.22	2.78	6.67	
VI 6.67	1.33	6.86	
VII 6.23	3.77	7.06	
VIII 5.81	4.19	7.24	

Tabell 7.  
m/10 — KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> och m/20-borax.

KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> cm <sup>3</sup>	Borax cm <sup>3</sup>	pH pot.	Indikator
I 5.81	4.19	7.23	m-nitrofenol: 0.3 % vattenlösning. På 100 cm <sup>3</sup> lösning tillsattes 0.8 cm <sup>3</sup> indikator.
II 5.50	4.50	7.42	
III 5.17	4.83	7.60	
IV 4.92	5.08	7.82	
V 4.65	5.35	8.04	
VI 4.30	5.70	8.24	

Tabell 8.  
m/10 — KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> och m/20-borax.

KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> cm <sup>3</sup>	Borax cm <sup>3</sup>	pH pot.	Indikator
I 4.48	5.57	8.14	2 % fenolftaleinlösning. På 100 cm <sup>3</sup> lösning tillsattes 0.5 cm <sup>3</sup> indikator.
II 4.30	5.70	8.25	
III 4.04	5.96	8.34	
IV 3.80	6.20	8.45	
V 3.40	6.60	8.60	

Buffertlösningarnas p<sub>H</sub> bestämdes med H<sub>2</sub>-elektrod. Som jämförelse-elektrod användes kalomelelektrod med mättad KCl-lösning, som tidigare kalibrerats med H<sub>2</sub>-elektrod i veibellösning. Buffertlösningarna uppbearades i tillslutna flaskor av jenaglas tillsatta med en liten kristall tymol. På detta sätt kunde de hålla sig oförändrade omkring en månad, varefter de förnyades. Buffertblandningarna med bärnstensyra måste dock ännu oftare förnyas, då de lättare förstördes genom en riklig bakterieutveckling.

Efter tillsats av den i tabellerna angivna indikatormängden jämfördes två närliggande buffertlösningar med varandra i Dubosque's kolorimeter. Vätskepelarnas läge inställdes så, att samma färgton erhöles i kolorimetern, varpå avläsningen skedde. Mättningsresultaten av buffertserierna i tabellerna 5), 6), 7) och 8) anges i tabellerna 5 a), 6 a), 7 a) och 8 a).

Tabell 5 a.

I	100 mm
II	68.5 mm — 100 mm
III	63 mm — 100 mm
IV	64 mm — 100 mm
V	100 mm — 63.5 mm
VI	68 mm — 100 mm
VII	69 mm — 100 mm
VIII	64.5 mm — 100 mm
IX	66 mm

Tabell 6 a.

I	100 mm
II	73 mm — 100 mm
III	66 mm — 100 mm
IV	71 mm — 100 mm
V	100 mm — 48 mm
VI	66.5 mm — 100 mm
VII	64 mm — 100 mm
VIII	68 mm

Tabell 7 a.

I	100 mm
II	67 mm — 100 mm
III	69 mm — 100 mm
IV	60 mm — 100 mm
V	100 mm — 61 mm
VI	64 mm

Tabell 8 a.

I	100 mm
II	63 mm — 100 mm
III	70 mm — 100 mm
IV	64 mm — 100 mm
V	51 mm

Dessa resultat framställdes grafiskt så, att på den ena axeln avsattes  $p_H$ -värdena och på den andra de kolorimetriskt uppmätta differenserna efter varandra. På detta sätt kunde fastställas, att de erhållna punkterna lågo på en rät linje (fig. 6).

För att kontrollera den kolorimetriska bestämningen framställdes nya buffertlösningar, vilka kalibrerades potentiometriskt och kolorimetriskt. Den sistnämnda bestämningen utfördes så, att lösningen jämfördes med den närmast liggande jämförelselösningen. Med tillhjälp av den iakttagna längdskillnaden kunde lösningens  $p_H$  erhållas ur den grafiska framställningen. De potentiometriskt och de på detta sätt funna  $p_H$ -värdena stämde särdeles väl överens. Noggrannheten vid denna kolorimetriska metod är för de olika indikatorerna:

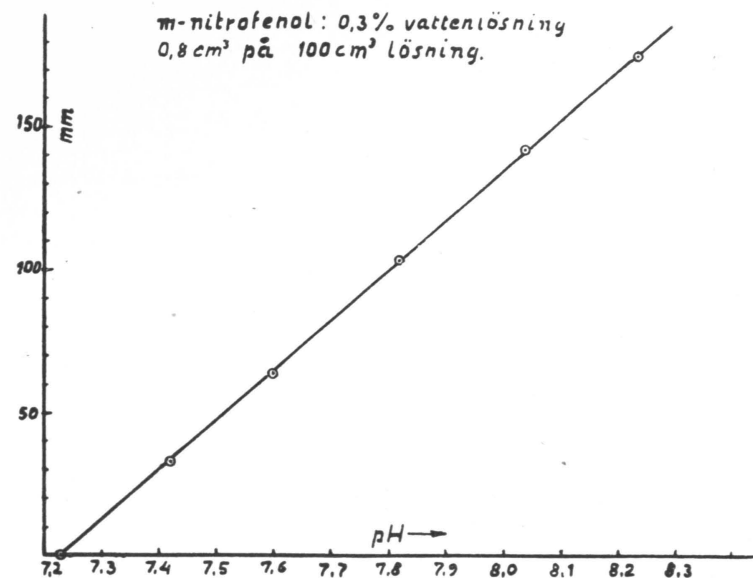


Fig. 6.

$$\begin{aligned} \Delta p_H &= \pm 0.02 \text{ med } \gamma\text{-dinitrofenol} \\ &= \pm 0.02 \text{ med } p\text{-nitrofenol} \\ &= \pm 0.02 \text{ med } m\text{-nitrofenol} \\ &= \pm 0.01 \text{ med fenolftalein.} \end{aligned}$$

Den kolorimetriska bestämningen av bikarbonatlösningarna utfördes slutligen på samma sätt. Bikarbonatlösningen mätades med koldioxidblandningen, varpå inställningen av vätskepelarnas längder skedde i kolorimetern. Denna inställning upprepades 4—5 gånger, och medeltalet av avläsningarna antecknades. Från den grafiska framställningen uppsöktes därpå motsvarande  $p_H$ -värde.

#### *Saltfelet vid den kolorimetriska metoden.*

Den kolorimetriska metoden ger säkra värden endast under förutsättning att saltkoncentrationen är densamma för de lösningar som jämföras i kolorimetern. Denna omständighet har beaktats på så sätt att buffertlösningarna såvitt möjligt haft samma koncentration som bikarbonatlösningarna. Vid stark utspädning av bikarbonatlösningen har denna utväg ej mera stått till buds, utan indikatorernas s.k. saltfel måst beaktas.

Detta saltfel kan med tillhjälp av aktivitetsteorin enligt Brönsted<sup>44)</sup> förklaras och kvantitativt beräknas vid mycket låg elektrolythalt. Indikatorfärgen bestäms av förhållandet mellan koncentrationerna för den sura och alkaliska formen, indikatorjämvikten bestäms åter av aktiviteten hos de båda formerna. För en enbasisk indikatorsyra  $HJ$  gäller vid en bestämd vätejonaktivitet:

$$1) \quad \frac{\overline{HJ}}{\overline{J'}} = \frac{f_0 \overline{HJ}}{f_1 \overline{J'}} = \frac{\overline{H}}{K_1'} \quad \text{där}$$

$f_0$  = aktivitetskoefficienten för den odissocierade syran

$f_1$  = aktivitetskoefficienten för indikatorjonen

$\overline{H}$  = vätejonaktiviteten.

Av likheten (1) framgår att indikatorns färg bestäms av

$$2) \quad \frac{\overline{HJ}}{\overline{J'}} = \frac{\overline{H}}{K_1'} \cdot \frac{f_1}{f_0}$$

Om nu den enbasiska syran finnes i två lösningar I och II med samma vätejonaktivitet men med olika jonstyrka är enligt likheten (1)

$$3) \quad \left(\frac{f_0}{f_1}\right)_I \left(\frac{\overline{HJ}}{\overline{J'}}\right)_I = \left(\frac{f_0}{f_1}\right)_{II} \left(\frac{\overline{HJ}}{\overline{J'}}\right)_{II}$$

Likheterna (2) och (3) ge alltså, att skillnaden mellan förhållandet  $\frac{\overline{HJ}}{\overline{J'}}$  i de båda lösningarna motsvarar en  $p_H$ -differens av

$$4) \quad \Delta p_H = + \log \left(\frac{f_0}{f_1}\right)_I - \log \left(\frac{f_0}{f_1}\right)_{II}$$

$f_0$  tilltar i allmänhet mycket långsamt med stigande elektrolythalt<sup>45)</sup>. Lämnas denna effekt obeaktad erhålles

$$5) \quad \Delta p_H = + \log (f_1)_{II} - \log (f_1)_I$$

I lösningar med icke alltför hög salthalt kan aktivitetskoefficienten beräknas enligt den Debye-Hückelska likheten<sup>46)</sup>

<sup>44)</sup> J. N. BRÖNSTED (1921). Journ.Chem.Soc. 119, 574.

<sup>45)</sup> I. M. KOLTHOFF (1932). op.cit. s. 340.

<sup>46)</sup> Cit. W. M. CLARK (1928). The determination of hydrogen ions s. 500.

$$6) \quad -\log f = \frac{0.5 \cdot z^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0.328 \sqrt{\mu}}$$

I denna likhet är  $z$  lika med 1 för en envärd indikatorsyra och  $\mu$  den totala jonkoncentrationen.

Utgående från likheten (6) kan saltfelet alltså kvantitativt beräknas. Överensstämmelsen mellan de beräknade och experimentellt funna värdena är dock icke tillfredsställande<sup>47)</sup> redan vid litet större jonkoncentrationer. I tabell 9 finnes en framställning av  $p$ -nitrofenolens saltfel. I kolumn

Tabell 9.

s	-logf	Exp. korr.	Debye-Hückel	$\Delta p_H$
1	2	3	4	5
$10^{-1}$	0.11	0	0	0
$5 \cdot 10^{-2}$	0.09	+ 0.01	+ 0.02	+ 0.01
$2.5 \cdot 10^{-2}$	0.07	+ 0.02	+ 0.04	+ 0.02
$10^{-2}$	0.05	+ 0.03	+ 0.06	+ 0.03
$5 \cdot 10^{-3}$	0.035	+ 0.05	+ 0.075	+ 0.05
$2.5 \cdot 10^{-3}$	0.025	+ 0.06	+ 0.085	+ 0.06
$10^{-3}$	0.016	—	+ 0.094	+ 0.07
$5 \cdot 10^{-4}$	0.010	—	+ 0.100	+ 0.075
$10^{-4}$	0.005	—	+ 0.105	+ 0.080
$5 \cdot 10^{-5}$	0.0035	—	+ 0.106	+ 0.082

1) ingår den totala jonkoncentrationen, i 2) de ur likheten (6) beräknade  $-\log f$ -värdena, i 3) de experimentellt funna korrektionerna<sup>48)</sup>, i 4) de ur likheten (5) beräknade korrektionerna samt i 5) de korrektioner som erhållits genom interpolation till de olika jonkoncentrationerna av de experimentellt funna värdena. Med värdena i kolumn 5) ha de med  $p$ -nitrofenol uppmätta  $p_H$ -värdena korrigerats. Vid mätningarna med  $\gamma$ -dinitrofenol och  $m$ -nitrofenol har samma korrektion använts, då de experimentellt funna värdena hos de flesta forskare<sup>49)</sup> överensstämmer med  $p$ -nitrofenolens saltfel. För fenoltalein har använts en av Kolthoff<sup>50)</sup> sammanställd tabell 10). De för större utspädningar angivna korrektionerna äro interpolerade.

<sup>47)</sup> I. M. KOLTHOFF (1932). op.cit. s. 343.

<sup>48)</sup> I. M. KOLTHOFF (1932). op.cit. s. 348.

<sup>49)</sup> I. M. KOLTHOFF (1932). op.cit. s. 346, 348, 350 und 354.

<sup>50)</sup> I. M. KOLTHOFF (1932). op.cit. s. 348.

Tabell 10.

s	$\Delta p_H$
$10^{-1}$	0.00
$5 \cdot 10^{-2}$	+ 0.05
$2.5 \cdot 10^{-2}$	+ 0.10
$10^{-2}$	+ 0.12
$5 \cdot 10^{-3}$	+ 0.18
$2.5 \cdot 10^{-3}$	+ 0.19
$10^{-3}$	+ 0.20
$5 \cdot 10^{-4}$	+ 0.206
$10^{-4}$	+ 0.212
$5 \cdot 10^{-5}$	+ 0.216
0	+ 0.22

### B. Bestämningen av koldioxidhalten i gasblandningar.

Vid bestämningen av  $CO_2$ -partialtrycket stå de sedvanliga volymetriska och gravimetriska metoderna <sup>51)</sup> till förfogande i gasblandningar, som innehålla minst någon procent koldioxid. På detta område använder K. BUCH <sup>52)</sup> ett av O. PETTERSON <sup>53)</sup> angivet förfaringssätt. För koldioxidtryck mellan 0.0015 och 0.1 atmosfärer föreslår K. BUCH en av honom konstruerad modifikation av Krogh's apparat <sup>54)</sup>. Tillräckligt noggrant är detta förfarande ännu vid ett partialtryck av 0.0015 atmosfärer, och för gasblandningar med ännu mindre koldioxidhalt rekommenderas en mikrotitrationsmetod av KROGH-REHBERG <sup>55)</sup>.

Enligt LINDNER och HERNLER <sup>56)</sup> kan den vid mikrotitrationen i  $Ba(OH)_2$

<sup>51)</sup> Lunge-Berl (1932). Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Bel II. T I. W. D. TREADWELL (1930). op.cit. s. 511.

E. ABDERBALDEN (1926). Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. IV. T. 10. s. 53.

<sup>52)</sup> K. BUCH, H. V. HARVEY, H. WATTENBERG och S. GRIPENBERG (1932). op. cit. s. 23.

<sup>53)</sup> O. PETTERSON och G. EKMAN (1891). Grunddragen av Skagerracks och Kattégatts hydrografi. K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. 24, Nr. 11. s. 19.

<sup>54)</sup> A. KROGH (1904). On the tension of carbonic acid in natural waters and especially in the sea. Meddelelser om Grönland. Vol. XXVI. s. 342.

<sup>55)</sup> A. KROGH och P. B. REHBERG (1929).  $CO_2$ -Bestimmung in der atmosphärischen Luft durch Mikrotitration. Biochem. Zeitschr. 205. s. 265.

<sup>56)</sup> J. LINDNER und F. HERNLER (1930). Mikrochemie-Festschrift für Friedrich Emich. s. 191.

J. LINDNER (1927). Die Bestimmung der Kohlensäure durch Fälln als Bariumkarbonat und Titration des Laugenüberschusses. Zeitschr. analyt. Chem. 72, 135.

absorberade koldioxiden bestämmas med en noggrannhet av minst  $\pm 0.2$  % om  $CO_2$ -mängden är större än 1 mg. För att erhålla 1 mg  $CO_2$  vid analys av vanlig luft måste emellertid omkring 2 liter luft analyseras. Analysen blev därigenom mycket tidsödande. KROGH och REHBERG anse också, att med deras metod kan uppnås en noggrannhet av 1 mm<sup>3</sup> på 100 cm<sup>3</sup>, d.v.s. 1 del på 10<sup>5</sup> delar luft. KENDALL <sup>57)</sup> uppnådde likaså med den av WALKER <sup>58)</sup> modifierade Pettenkoferska metoden samma noggrannhet. Den övriga litteraturen <sup>59)</sup> uppvisar ej heller någon metod med större noggrannhet än  $\pm 0.001$  %, vilket resultat alltså måste anses som det mest noggranna som överhuvud kan uppnås vid bestämningen av små  $CO_2$ -partialtryck.

Bestämningen av koldioxidhalten i gasblandningarna har utförts enligt flera av de förefintliga metoderna. Vid den Pettenkoferska metoden har sålunda till  $v$  liter luft tillsatts  $a$  cm<sup>3</sup> av en  $n_1$ -normal  $Ba(OH)_2$ -lösning.  $b$  cm<sup>3</sup> av denna tillbakatitrerades med  $HCl$ -lösning, varvid  $f$  cm<sup>3</sup> förbrukades av en  $n_2$ -normal saltsyra. Luftens koldioxid i procent,  $x$ , beräknas med tillhjälp av uttrycket:

$$x = \frac{1 \cdot 12}{v} \left[ n_1 - f \frac{n_2}{b} \right] a$$

Från detta uttryck härledes:

$$\frac{dx}{x} = \frac{da}{a} + \frac{\frac{dn_1}{n_1}}{1 - \frac{f \cdot n_2}{n_1 b}} - \frac{\frac{dn_2}{n_2}}{\frac{b \cdot n_1}{n_2 f} - 1} - \frac{\frac{df}{f}}{\frac{b \cdot n_1}{f \cdot n_2} - 1}$$

Vid utförandet av ett försök förelåg följande värden:

$$a = 100 \text{ cm}^3; da = 0.01; f = 22.3 \text{ cm}^3; df = 0.01$$

$$n_1 = 0.9503/20 \quad n_2 = 1.0285/20$$

$$\frac{dn_1}{n_1} = 1.05 \cdot 10^{-4}; \quad \frac{dn_2}{n_2} = 9.7 \cdot 10^{-5}; \quad b = 25 \text{ cm}^3$$

<sup>57)</sup> J. KENDALL (1916). The specific conductivity of pure water in equilibrium with atmospheric carbon dioxide. Journ. Amer. Chem. Soc. 38, s. 1480.

<sup>58)</sup> J. WALKER (1900). Estimation of atmospheric carbon dioxide. Journ. Chem. Soc. 77, 1110.

<sup>59)</sup> A. LODE (1929). Hygienische Methoden der Luftuntersuchung. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. IV. T. 11. s. 365.

A. BIELER (1923). Die Bestimmung von Kohlensäure in Luft. Chem. Ztg. 47, 893.

A. J. ANTHONY (1930). Zur Technik der Gasanalyse. Zeitschr. angew. Chem. 35, 618.

LUNGE-BERL (1932) op.cit.

Med dessa värden erhålles:

$$x = 0.037 \% \text{ och}$$

$$\frac{dx}{x} = 0.017.$$

Den teoretiska noggrannheten hos denna metod vore alltså omkring  $\pm 2\%$  av koldioxidmängden. Den vanliga kolsyrehalten i luft,  $0.03\%$ , skulle alltså kunna bestämmas med en noggrannhet av  $\pm 0.0006\%$ . Den teoretiskt största noggrannheten kan naturligtvis ej uppnås såsom redan KENDALL (l.c.) klarlagt. KENDALL uppskattade noggrannheten till  $\pm 0.001\%$ , och ännu större avvikelser kunde konstateras vid utfärdandet av koldioxidbestämningen enligt denna metod.

Svagheten i den Pettenkoferska metoden ligger däri, att själva provtagningen av luften eller gasblandningen lätt misslyckas. Vid titreringen av barytvattnet påverkas resultatet även av laboratorieluftens kolsyrehalt. Av dessa orsaker har LUNDEGÅRDH<sup>60)</sup> modifierat denna metod så, att han i stället för en flaska använder en gasklocka, vilken innehåller glycerin som spärrvätska. Samtidigt förhindrar han sorgfälligt titrervätskan från varje beröring med luften. Enligt LUNDEGÅRDH kan bestämningen av koldioxidhalten med denna metod utföras med en noggrannhet av  $\pm 1\%$ , så att den normala kolsyrehalten i luften kan bestämmas med noggrannheten:

$$(0.03 \pm 0.0003) \%$$

Experimentella undersökningar över noggrannheten med den av LUNDEGÅRDH modifierade metoden har icke närmare utförts, och då hanteringen av apparaturen är rätt omständlig, har LUNDEGÅRDH själv utarbetat en annan metod för att bestämma luftens kolsyrehalt<sup>61)</sup>.

Enligt denna metod sker provtagningen av luften genom att draga upp en gummikolv. Gasprovet och ett annat kärl, som innehåller luft, befinna sig i samma termostat. De båda gaserna inställas på samma tryck och en petroleummanometer inkopplas mellan de båda gaserna. Kolsyran i provet absorberas nu i kalilut, varigenom trycket sjunker. Denna sänkning motverkas samtidigt, genom att kvicksilvernivåytan höjes i ett kapillarrör.

<sup>60)</sup> H. LUNDEGÅRDH (1932). Die Nährstoffaufnahme der Pflanze. Verl. G. Fischer. Jena. s. 61.

<sup>61)</sup> H. LUNDEGÅRDH (1927). Ein Apparat für volumetrische Kohlensäureanalyse nach einem neuen Prinzip. Arkiv för kemi, mineralogi och geologi B. 9 Nr. 46.

Den av kvicksilvret undanträngda volymen anger mängden av den absorberade koldioxiden.

Om gasprovets volym betecknas med  $v_0$  och kolsyrans volym med  $v$ , samt kolsyrehalten i procent med  $x$ , är

$$x = \frac{v}{v_0} \cdot 100 \text{ och } \frac{dx}{x} = \frac{dv}{v} - \frac{dv_0}{v_0}$$

Enligt LUNDEGÅRDH kan  $v_0$  bestämmas mycket noggrant och  $v$  med en noggrannhet av  $\pm 10^{-2} \text{ cm}^3$  på  $2 \text{ cm}^3$ . Alltså blir

$$\frac{dv}{v} \sim \pm 5 \cdot 10^{-2} \text{ och även}$$

$$\frac{dx}{x} \sim \pm 5 \cdot 10^{-2}$$

Bestämningen av luftens kolsyrehalt kan alltså ske med en noggrannhet av  $\pm 5\%$ .

Mätningar av detta slag äro emellertid mycket beroende av eventuella förändringar i temperaturen. Likheten

$$pv = RT \text{ ger}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}$$

Om temperaturen i systemet varierar med ett belopp av  $0.1^\circ$ , motsvarar denna variation en förändring av

$$dp = 760 \cdot \frac{0.1}{290} \sim 0.26 \text{ mm Hg.}$$

Kolsyrans partialtryck i luften är ungefär av samma storlek. Känsligheten för temperaturförändringar gör att denna metod ej ger tillförlitliga värden vid  $CO_2$ -bestämningen. Den s.k. termobarometern verkar visserligen utjämnande men kan ej helt upphäva osäkerheten i metoden.

Den manometriska metoden har använts av VAN SLYKE och NEIL<sup>62)</sup> vid bestämningen av kolsyrehalten. Detta förfarande har vidare utvecklats av HARRINGTON och VAN SLYKE<sup>63)</sup> och senare av VAN SLYKE<sup>64)</sup> och VAN SLYKE

<sup>62)</sup> D. D. VAN SLYKE (1924). The determination of gases in blood and other solutions by vacuum extraction and manometric measurement. Journ. biol. Chem. 67, 573.

<sup>63)</sup> C. R. HARRINGTON and D. D. VAN SLYKE (1924). On the determination of gases in blood and other solutions by vacuum extraction and manometric measurements II. Journ. biol. Chem. 67, 575.

<sup>64)</sup> D. D. VAN SLYKE (1927). Note on a portable form of the manometric gasapparatur and on certain points in the technique of its use. Journ. biol. Chem. 73, 120.



och SENDROY<sup>65</sup>). Ursprungligen tillämpades denna metod för att bestämma de gasmängder som upplösts i vätskor, men VAN SLYKE och NEIL (l.c. s. 572) föreslår att använda den även för att bestämma luftens kolsyrehalt.

Enligt denna metod upptas över kvicksilver ett gasprov om 2 eller 4 cm<sup>3</sup>. Trycket avläses därpå vid en ansluten manometer eller barometer. Efter detta tillsättes absorptionsmedel för CO<sub>2</sub>, och det nya trycket avläses vid den ursprungliga volymen. Av tryckdifferensen kan CO<sub>2</sub>-halten beräknas. Barometern visar trycket P<sub>0</sub>, om mättad vattenånga finnes i volymen 2 eller 4 cm<sup>3</sup>, trycket P<sub>1</sub> då kärlet är fyllt med gas och slutligen trycket P<sub>2</sub> efter absorptionen. CO<sub>2</sub>-mängden (y) i luften beräknas då i procent enligt likheten:

$$y = \frac{P_1 - P_2}{P_1 - P_0} \cdot 100$$

om en av författarna föreslagen korrektionsterm bortlämnas. Av ovanstående likhet härledes:

$$\frac{dy}{y} = \frac{d(P_1 - P_2)}{P_1 - P_2} - \frac{d(P_1 - P_0)}{P_1 - P_0}$$

Även om den omständigheten lämnas obeaktad, att en skarp inställning av vätskenivån icke är möjlig i den van SLYKE-NEIL'ska apparaturen, kan trycket icke uppmätas med större noggrannhet än 0.1 mm. Således blir

$$d(P_1 - P_2) \sim 0.2 \text{ mm} \text{ och } d(P_1 - P_0) \sim 0.2 \text{ mm}$$

Om  $P_1 - P_0 \sim 760$  mm kan termen

$$\frac{d(P_1 - P_0)}{P_1 - P_0}$$

bortlämnas. Om åter  $P_1 - P_2 \sim 0.3$  mm blir

$$\frac{dy}{y} \sim \frac{2}{3}$$

Bestämningen av luftens kolsyra enligt denna metod är således i princip omöjlig att utföra. Metoden lämnar tillförlitliga värden först vid kolsyretryck som äro > 5 mm.

De av KROGH-REHBERG (l.c.) och BUCH (l.c.) utarbetade titrimetriska metoderna för bestämning av luftens kolsyrehalt utföras så att en bestämd luftmängd ledes genom en känd Ba(OH)<sub>2</sub>-lösning, som sedan tillbakatitre-

<sup>65</sup> D. D. VAN SLYKE and J. SENDROY Jr. (1927). Carbon dioxide factors for the manometric blood gas apparatus. Journ. biol. Chem. 73, 127.

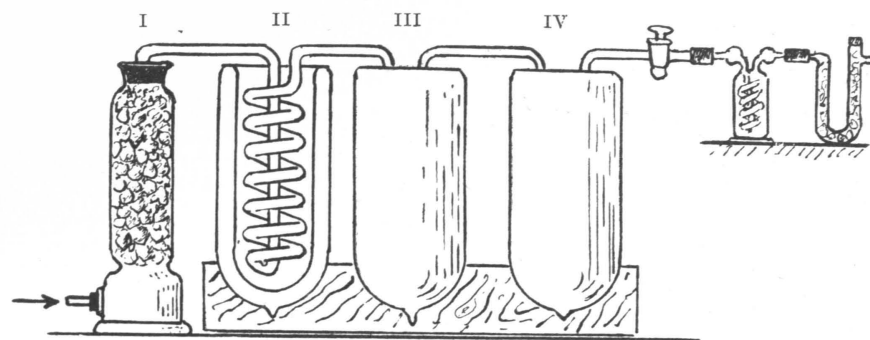


Fig. 7.

ras. Luftens kolsyra förhindras att komma i beröring med barytvattnet, genom att en kolsyrefri luftström ledes genom barytvattnet under titreringsgången. Vid mikrotitration enligt denna metod kan en stor noggrannhet uppnås. Osäkerhet råder dock om kolsyran fullständigt absorberas i barytvattnet eller ej, varigenom samma osäkerhet vidlåder de enligt denna metod utförda mätningarna.

Man kan alltså icke med säkerhet påstå, att de ovannämnda metoderna, liksom ej heller de övriga förfaringsätten<sup>66</sup>, utgöra exakta bestämningsmetoder för CO<sub>2</sub>-halten i luften. Överensstämmelse vid olika försök ger icke någon säkerhet för metodens användbarhet, emedan samma fel uppträder vid de olika bestämningarna.

Koldioxidbestämningen utfördes därför till en början med en av KAUKO<sup>67</sup> utarbetad metod. Gasblandningen, som skulle undersökas, inleddes härvid först genom en torkflaska I (Fig. 7), vilken innehöll i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> indränkt pimpsten. Därpå genomlöpte gasen kylrättningarna II, III, IV och ett absorptionskäril med känd Ba(OH)<sub>2</sub>-lösning. Kylflaskan II innehöll en glasspiral och en blandning av eter och fast koldioxid. Kylrättningarna III och IV innehöll också spiraler. Avkylningen skedde här med flytande luft. (t ~ -180° C) Varje spiral hade en längd av omkr. 140 cm, en inre diameter av 6 mm och en yttre av 8 mm. Gasblandningen leddes genom apparaturen med en hastighet av 10—15 lit/tim. I den första avkyldes gasen, varpå koldioxiden kvantitativt kondenserades i spiralerna III och IV. Ingen förändring kunde iakttagas i barytlösningen under analysens gång, som räckte 2—3 timmar. Detta faktum fastställdes också genom titrering av barytlösningen.

<sup>66</sup> E. ABDERHALDEN (1926). Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. IV. T. 10. s. 59.

<sup>67</sup> Y. KAUKO (1934). op.cit. s. 180.

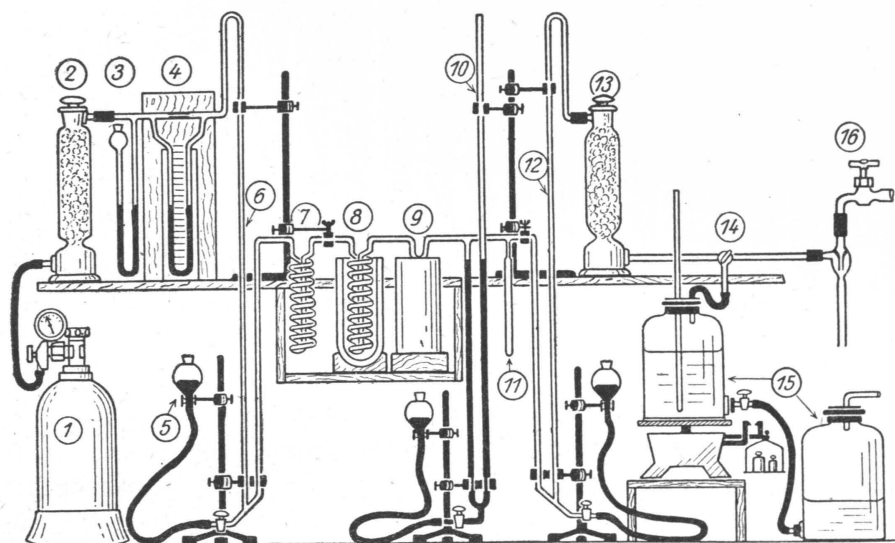


Fig. 8.

Gasinledningen avslutades därpå och barytlösningen avlägsnades. Absorptionskärnen för den gravimetriska  $CO_2$ -bestämningen förenades med spiralerna, varpå en långsam luftström (omkr.  $500 \text{ cm}^3/\text{tim.}$ ) skickades genom apparaturen. Härefter avlägsnades kylflaskorna mycket långsamt efter varandra, varvid den fasta kolsyran övergick i gasform och drevs av luftströmmen genom absorptionskärnen.

Denna metod ger principiellt fullt exakta värden för  $CO_2$ -halten, då noggrannheten endast är beroende av absorptionskärnens avvägningsfel. Det praktiska utförandet visade sig dock osäkert, emedan icke blott kolsyran utan även en del av luften kondenserades i spiralerna. Vid kylflaskornas borttagande förorsakade den kondenserade luften i många fall en så häftig gasutveckling att absorptionen av kolsyran omintetgjordes.

Av detta skäl har den av KAUKO utarbetade metoden modifierats på följande sätt:

En gasblandning, som innehåller omkring 1 %  $CO_2$  (Fig. 8) går först genom ett torn, som innehåller i koncentrerad svavelsyra indränkt pimpsten. Den torra gasen ledes med en bestämd hastighet (ca 10 liter/tim.), som uppmättes med en differentialmanometer, genom kylspiralerna 7—9 och uppsamlas till slut över koncentrerad  $CaCl_2$ -lösning i flaskor. Gasblandningens volym erhålles genom att uppväga den undanträngda  $CaCl_2$ -lösningen.

1. Kylspiralerna 7—9), som bestå av omkring 3 m långa rör med yttre diameter 5 mm och inre diameter 3 mm, äro nedsänkta i ett bad med flytande luft. Kolsyran kondenseras fullständigt i spiralerna.

2. Efter det kolsyran skilts från luften avbrytes gastillförseln och rörledningen avstänges vid (6) med kvicksilver. Vid (14) anslutes ledningen till en vattenpump, varpå spiralerna evakueras. Före pumpen insättes ett kalciumklorid- och natriumkalktorn, varigenom fuktighet och kolsyra förhindras diffundera. Kolsyran har vid temperaturen  $-180^\circ \text{C}$  trycket  $10^{-5} \text{ mm.}$  enligt KAMERLINGH ONNES,<sup>68)</sup> så att ingen fara för kolsyrans avdunstning föreligger.

3. Rörledningen avstänges efter evakueringen med kvicksilver vid (12). Trycket avläses vid kvicksilvermanometern (10) med en katetometer.

4. Den flytande luften avlägsnas och spiralerna införs i termostat ( $T_0$ ). Kolsyran övergår i gasform och trycket avläses vid manometern.

5. Ett glaströr med tjocka väggar och inre diameter lika med 5 mm införes i flytande luft, varvid kolsyran kondenseras i röret och trycket sjunker. När trycket är lika med barometerståndet, bortsmältes glaströret och den i röret inneslutna kolsyremängden bestäms genom avvägning. Kolsyreresten kondenseras härpå i ett annat glaströr. Om nu även trycket av den rena luften, som är innesluten i apparaturen, bestämts, kan hela kolsyremängden beräknas från dessa försöksdata.

Det första stadiet av kolsyre kondensationen i glaströret förlöper mycket snabbt, då kolsyran har ett högt tryck. Kondenseringen av kolsyre återstoden tar en ansevärt längre tid i anspråk (omkr. 2 dagar).

6. Apparaturens volym kan även bestämmas ur de erhållna värdena. Volymen förändras sig visserligen med kvicksilvrets nivå, men man kan betrakta en bestämd höjd av kvicksilvernivån såsom  $O$ -volym och reducera alla uppmätta tryck till denna volym. Denna olägenhet kan undvikas, om manometern och kapillarrören förses med ett märke för inställning av nivån.

7. Med denna justerade apparat kan nu en godtycklig  $CO_2$ -haltig luftblandning undersökas. Luften ledes genom apparaturen och undersökes på det i 1—4) angivna sättet. Om trycket av kolsyran och den inneslutna luften samt lufttrycket äro kända, kan luftens kolsyrehalt beräknas ur dessa värden.

De experimentella försöksresultaten tillgodogöras på följande sätt:

<sup>68)</sup> KAMERLINGH ONNES und SOPHUS WEBER (1914). Versl. Amst. 22. Cit. Landolt-Börnstein. Physikalisch-Chemische Tabellen II. s. 1341.



- $a_1$  anger den vid kondensationen erhållna  $CO_2$ -mängden i mol.  
 $P_1$  anger trycket ( $CO_2 +$  luft) vid volymen  $v_0$  och temperaturen  $T_0$  före kondensationen.  
 $P_2''$  anger trycket ( $CO_2 +$  luft) vid volymen  $v'$  och temperaturen  $T_0$  efter kondensationen.  
 $P_2$  anger trycket ( $CO_2 +$  luft) vid volymen  $v_0$  och temperaturen  $T_0$  efter kondensationen.  
 $b_2 = v_0 - v'$   
 $p_1''$  anger trycket ( $CO_2 +$  luft) av den obekanta gasen vid volymen  $v''$  och temperaturen  $T_0$  före kondensationen.  
 $p_1$  anger trycket ( $CO_2 +$  luft) av den obekanta gasen vid volymen  $v_0$  och temperaturen  $T_0$  före kondensationen.  
 $B_2 = v_0 - v''$   
 $p_0'$  anger trycket av luften vid volymen  $v'''$  och temperaturen  $T_0$ .  
 $p_0$  anger trycket av luften vid volymen  $v_0$  och temperaturen  $T_0$ .  
 $B_1 = v_0 - v'''$

Storheterna  $a$ ,  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $b_2$ ,  $p_1''$ ,  $B_2$ ,  $p_0'$  och  $B_1$  kunna experimentellt bestämmas.

Genom kondensationen har trycket sjunkit från  $P_1$  till  $P_2$ , vid  $v_0$  och  $T_0$ . Således erhålles:

$$(1) \quad \frac{P_1 - P_2}{RT} \cdot v_0 = a$$

Dessutom är:

$$P_2 = \frac{v_0 - b_2}{v_0} \cdot P_2''$$

Genom att insätta detta värde i likheten (1) erhålles:

$$(2) \quad v_0 = a \cdot \frac{RT}{P_1 - P_2''} - b_2 \frac{P_2''}{P_1 - P_2''}$$

För den obekanta gasen blir

$$(3) \quad \frac{p_1 - p_0}{RT} \cdot v_0 = n$$

$n$  anger luftens kolsyremängd i mol.

Vidare gälla likheterna:

$$p_0 = p_0' \frac{v_0 - B_1}{v_0} \quad \text{och}$$

$$p_1 = p_1' \frac{v_0 - B_2}{v_0}$$

Genom att insätta värdena på  $v_0$ ,  $p_0$  och  $p_1$  i likheten 3) erhålles:

$$(4) \quad n = a \frac{p_1' - p_0'}{P_1 - P_2''} - \frac{p_1' - p_0'}{P_1 - P_2''} \cdot \frac{b_2 P_2''}{RT} - \frac{p_1' B_2}{RT} + \frac{p_0' B_1}{RT}$$

Vid en bestämning ha följande grundvärden funnits för apparaturen vid  $18^\circ C$ :

$$P_1 = 575.5 + 768.5 = 1526 \text{ mm Hg}$$

$$P_2'' = -1.5 + 768.5 = 767 \text{ mm Hg}$$

$$b_2 = (39.08 - 3.57) \text{ cm} \cdot 0.106 \text{ cm}^2 = 3.76 \text{ cm}^3$$

$$a = 0.1290 \text{ gr} = 2.93 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Dessa värden ge apparaturens volym  $v_0$ :

$$v_0 = 66.3 \text{ cm}^3.$$

Vid bestämningen av kolsyrehalten i en luftblandning erhöles följande data vid  $18^\circ C$ .

$$p_1' = 768.5 - 481.3 = 287.2 \text{ mm Hg}$$

$$B_2 = (52.6 - 3.57) \cdot 0.106 = 5.20 \text{ cm}^3$$

$$p_0' = 32.5 \text{ mm Hg}$$

$$B_1 = (75.04 - 3.57) \cdot 0.106 = 7.58 \text{ cm}^3$$

Insättning av dessa värden i likheten (4) ger

$$n = 0.9838 \cdot 10^{-3} - 0.536 \cdot 10^{-4} - 8.27 \cdot 10^{-5} + 1.37 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$n = 0.861 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Den uppsamlade luftmängden var 29.3 liter vid 760 mm och  $0^\circ C$ . Gasblandningens kolsyrehalt blir alltså lika med 0.065 %.

I tabell 11) ingår en del jämförande bestämningar av koldioxidhalten, som utförts med olika metoder. Gasblandningarna framställdes genom att koldioxid och luft inpressades i stålcyllindrar till omkring 100 atm. tryck.

Tabell 11.

Enligt kondensationsmetoden	Enligt Pettenkofer	Enligt den gravimetriska metoden	Enligt Krogh-Rehberg
—	2.26	2.288	—
—	1.42	1.422	—
1.00	0.98	0.985	—
0.0858	0.0840	—	0.0862
0.065	0.067	—	—
0.017	0.018	—	—

Kolsyrehalten är angiven i procent. Den enligt KROGH-REHBERG utförda bestämningen är utförd vid Havsforskningsinstitutet med en mikrotitrationsapparat.

Uträkningarna förenklas avsevärt, om nivån i kvicksilverlåsen och manometerröret är inställd på ett bestämt  $O$ -läge. Då äro  $b_2$ ,  $B_1$  och  $B_2$  lika med  $O$ , samt  $P_2'' = P_2$ ,  $p_1' = p_1$  och  $p_0' = p_0$ . I detta fall beräknas  $n$  på följande sätt:

$$(5) \quad n = a \frac{p_1 - p_0}{P_1 - P_2}$$

För felet beräknas härav

$$(6) \quad \frac{dn}{n} = \frac{da}{a} + \frac{d(p_1 - p_0)}{p_1 - p_0} - \frac{d(P_1 - P_2)}{P_1 - P_2}$$

Vid utförandet av försöken erhållas följande ungefärliga värden:

$$\begin{aligned} a &\sim 0.100 \text{ g} & da &\sim 0.0001 \text{ gr} \\ p_1 - p_0 &\sim 100 \text{ mm Hg} & P_1 - P_2 &\sim 700 \text{ mm Hg} \\ d(p_1 - p_0) &\sim 0.2 \quad \gg & d(P_1 - P_2) &\sim 0.2 \quad \gg \end{aligned}$$

Dessa värden insatta i likheten (6) ge:

$$\frac{dn}{n} = 10^{-3} + \frac{0.2}{100} + \frac{0.2}{700}$$

$$\frac{dn}{n} \sim 3.3 \cdot 10^{-3} \sim 0.33 \%$$

Metodens noggrannhet är beroende av värdet på bråket  $\frac{d(p_1 - p_0)}{p_1 - p_0}$ . Trycket  $p_1 - p_0 = 100$  mm motsvarar en kolsyrehalt av 0.02 %. Vid detta ringa  $CO_2$ -partialtryck är noggrannheten 0.33 %, och följaktligen utgör detta förfaringssätt en noggrann och tillförlitlig metod för bestämningen av luftens koldioxidhalt.

### C. Mätningresultaten.

Bikarbonatlösningarna framställdes av natriumbikarbonat från Kahlbaum och friskt destillerat vatten. Preparatets renhet kontrollerades genom titration. Såsom ursubstanser användes benzoesyra, oxalsyra och soda, vilka omsorgsfullt renades enligt de av KOLTHOFF<sup>69)</sup> angivna meto-

<sup>69)</sup> I. M. KOLTHOFF (1931). Die Massanalyse II. s. 9, 104 och 112.

derna. I värme angripes glaset avsevärt av  $CO_2$ -haltigt vatten<sup>70)</sup>. Vid samma kolsyretryck är emellertid  $p_H$ -värdet i hög grad beroende av de utspädda lösningarnas alkalinitet<sup>71)</sup>. Destillerat vatten, som uppbevarats i flaska, kan därför lätt förorsaka missvisande resultat vid  $p_H$ -bestämningen. Av denna anledning användes vid stark utspädning endast nyssberedda lösningar med friskt destillerat vatten.

Mätningresultaten äro återgivna i tabellerna 12)–55). Mätningarna ha utförts med bikarbonatlösningar av tvenne slag. Den ena serien omfattar rena  $NaHCO_3$ -lösningar med de i kolumn 1) angivna koncentrationerna (mol/l). I den andra serien har till dessa  $NaHCO_3$ -koncentrationer tillsatts så mycket av ett neutralsalt,  $KCl$ , att den totala jonkoncentrationen blivit lika med  $10^{-1}$  mol/l. Den elektromotoriska kraften har uppmätts med kinhydronelektroden i veibellösning som jämförelseelektrod. Vid beräkningen av bikarbonatlösningarnas  $p_H$  har för veibellösningens aktivitet använts samma värde vid de olika temperaturerna.  $p_H$ -värdet beräknas således enligt likheten

$$p_H = 2 \cdot 08 + \frac{E}{K_t}$$

där  $E$  anger den uppmätta spänningen och  $K_t$  temperaturkoefficienten. Om bikarbonatlösningens koncentration varit  $< 5 \cdot 10^{-3}$  mol/l har den uppmätta spänningen korrigerats med det på sid. 25 beräknade värdet för diffusionspotentialen.

Tabell 12.

$t = 25^\circ \text{C}$ .  $NaHCO_3$ -lösning.  $P = 0.995$  atm.

s	Kinhydronelektrod				Glaselektrod				Kolorim.		
	Barom.	Uppm. mv.	Korrig. mv.	$p_H$	Barom. mv	Uppm. mv.	Ass. pot.	Korrig. mv.	$p_H$	Barom.	$p_H$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$5 \cdot 10^{-5}$	757.5	117.0	117.7	4.07	757.5	117.5	— 0.5	117.7	4.07	765.0	4.09
$10^{-4}$	746.0	123.5	124.2	4.18	746.0	123.5	— 0.5	123.7	4.17	758.0	4.18
$5 \cdot 10^{-4}$	752.5	151.5	152.2	4.66	752.0	150.0	+ 0.5	151.2	4.64	747.5	4.62
$10^{-3}$	756.5	166.0	166.6	4.90	756.5	166.0	$\pm 0.0$	166.6	4.90	743.5	4.87
$5 \cdot 10^{-3}$	748.0	207.0	207.3	5.59	748.0	206.0	$\pm 0.0$	206.3	5.57	764.5	5.59
$10^{-2}$	750.0	222.0	222.0	5.84	750.0	222.0	+ 0.5	222.5	5.85	743.5	5.87
$10^{-1}$	756.0	273.5	273.5	6.71	749.5	275.0	— 0.5	274.5	6.73	745.5	6.73

<sup>70)</sup> L. SPRINGER (1919). Laboratoriumsbuch für die Glasindustrie s. 101.

<sup>71)</sup> Y. KAUKO (1934). op.cit. s. 169.

Tabell 13.  
 $t = 18^\circ \text{C. NaHCO}_3$ -lösning.  $P = 0.995 \text{ atm.}$

s	Kinhydronelektrod				Glaselektrod					Kolorim.	
	Barom.	Uppm. mv.	Korrig. mv.	pH	Barom.	Uppm. mv.	Ass. pot.	Korrig. mv.	pH	Barom.	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$5 \cdot 10^{-5}$	758.5	112.5	113.2	4.04	758.5	113.0	- 0.5	113.2	4.04	759.5	4.06
$10^{-4}$	758.0	117.0	117.7	4.12	758.0	118.5	- 0.5	118.7	4.14	765.0	4.11
$5 \cdot 10^{-4}$	767.0	144.0	144.7	4.59	767.0	146.0	- 1.5	145.2	4.60	765.0	4.57
$10^{-3}$	766.7	159.5	160.1	4.855	766.5	160.0	- 0.5	160.1	4.85	760.0	4.87
$5 \cdot 10^{-3}$	743.0	198.0	198.3	5.52	743.0	198.0	+ 0.5	198.8	5.53	748.6	5.54
$10^{-2}$	765.0	213.5	213.5	5.78	765.0	214.0	+ 0.5	214.5	5.80	748.0	5.78
$10^{-1}$	760.5	265.5	265.5	6.68	760.5	266.5	- 0.5	266.0	6.69	754.5	6.69

Tabell 14.  
 $t = 12.5^\circ \text{C. NaHCO}_3$ -lösning.  $P = 0.995 \text{ atm.}$

s	Kinhydronelektrod				Glaselektrod					Kolorim.	
	Barom.	Uppm. mv.	Korrig. mv.	pH	Barom.	Uppm. mv.	Ass. pot.	Korrig. mv.	pH	Barom.	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$5 \cdot 10^{-5}$	745.0	109.5	110.2	4.03	745.5	107.5	+ 0.5	108.7	4.00	755.0	4.05
$10^{-4}$	748.5	114.0	114.7	4.10	748.5	114.0	+ 0.5	115.2	4.11	758.5	4.10
$5 \cdot 10^{-4}$	756.5	141.0	141.7	4.58	754.0	139.5	+ 0.5	140.7	4.56	756.5	4.57
$10^{-3}$	749.5	154.5	155.1	4.82	749.0	154.5	+ 2.5	156.6	4.85	757.0	4.80
$5 \cdot 10^{-3}$	744.5	192.0	192.3	5.47	744.5	192.0	+ 0.5	192.8	5.48	748.5	5.48
$10^{-2}$	748.5	208.0	208.0	5.76	748.5	208.0	$\pm 0.0$	208.0	5.76	763.5	5.76
$10^{-1}$	749.0	258.5	258.5	6.65	750.0	258.0	+ 0.5	258.5	6.65	761.0	6.66

Tabell 15.  
 $t = 0^\circ \text{C. NaHCO}_3$ -lösning.  $P = 9.995 \text{ atm.}$

s	Kinhydronelektrod				Glaselektrod					Kolorim.	
	Barom.	Uppm. mv.	Korrig. mv.	pH	Barom.	Uppm. mv.	Ass. pot.	Korrig. mv.	pH	Barom.	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$5 \cdot 10^{-5}$	758.0	101.0	101.7	3.96	758.0	99.0	+ 2.0	101.7	3.96	—	—
$10^{-4}$	746.5	105.0	105.7	4.03	746.5	104.5	+ 1.5	106.7	4.05	—	—
$5 \cdot 10^{-4}$	754.5	129.0	129.7	4.48	754.5	127.5	+ 1.5	129.7	4.48	—	—
$10^{-3}$	756.5	142.0	142.6	4.72	756.5	142.5	+ 1.0	144.1	4.73	—	—
$5 \cdot 10^{-3}$	761.0	177.5	177.8	5.36	761.0	179.5	- 0.5	179.3	5.39	—	—
$10^{-2}$	764.0	193.0	193.0	5.65	764.0	192.0	+ 0.5	192.5	5.64	—	—
$10^{-1}$	758.0	241.0	241.0	6.54	758.0	243.0	- 1.0	242.0	6.56	—	—

Tabell 16.  
 $t = 25^\circ \text{C. (NaHCO}_3 + \text{KCl)}$ -lösning  $\mu = 10^{-1} \text{ mol/l. P} = 0.995 \text{ atm.}$

s	Kinhydronelektrod			Glaselektrod				Kolorim.	
	Barom.	mv.	pH	Barom.	mv.	Ass. pot.	pH	Barom.	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$5 \cdot 10^{-5}$	767.5	112.0	3.98	756.5	112.5	- 0.8	3.97	759.5	3.96
$10^{-4}$	754.5	116.5	4.05	761.5	118.5	- 1.5	4.06	745.0	4.05
$5 \cdot 10^{-4}$	756.5	141.0	4.47	754.0	142.5	- 1.5	4.47	752.5	4.44
$10^{-3}$	748.0	157.5	4.75	746.0	157.5	- 0.5	4.74	761.0	4.75
$5 \cdot 10^{-3}$	752.0	198.5	5.44	754.0	200.0	- 1.0	5.45	754.0	5.43
$10^{-2}$	752.3	216.0	5.74	752.3	217.5	- 0.5	5.73	754.0	5.72
$10^{-1}$	745.0	273.5	6.71	749.2	275.0	- 0.5	6.73	744.0	6.73

Tabell 17.  
 $t = 18^\circ \text{C. (NaHCO}_3 + \text{KCl)}$ -lösning.  $\mu = 10^{-1} \text{ mol/l. P} = 0.995 \text{ atm.}$

s	Kinhydronelektrod			Glaselektrod				Kolorim.	
	Barom.	mv.	pH	Barom.	mv.	Ass. pot.	pH	Barom.	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$5 \cdot 10^{-5}$	762.5	108.0	3.95	762.5	109.0	- 1.5	3.945	768.0	3.95
$10^{-4}$	764.5	112.0	4.02	764.5	113.0	- 1.0	4.02	768.0	4.00
$5 \cdot 10^{-4}$	752.0	135.0	4.42	752.0	134.5	$\pm 0.0$	4.41	748.0	4.42
$10^{-3}$	752.0	151.0	4.70	752.0	151.5	- 0.5	4.70	761.0	4.71
$5 \cdot 10^{-3}$	746.7	191.0	5.39	746.0	192.0	- 0.5	5.40	751.0	5.41
$10^{-2}$	758.0	208.5	5.69	757.0	208.5	- 0.5	5.68	764.0	6.67
$10^{-1}$	765.0	265.5	6.68	765.0	266.5	- 0.5	6.69	764.0	6.69

Tabell 18.  
 $t = 12.5^\circ \text{C. (NaHCO}_3 + \text{KCl)}$ -lösning.  $\mu = 10^{-1} \text{ mol/l. P} = 0.995 \text{ atm.}$

s	Kinhydronelektrod			Glaselektrod				Kolorim.	
	Barom.	mv.	pH	Barom.	mv.	Ass. pot.	pH	Barom.	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$5 \cdot 10^{-5}$	745.0	105.0	3.93	743.5	107.0	- 1.5	3.94	765.0	3.92
$10^{-4}$	748.5	109.0	4.00	748.5	110.5	- 1.0	4.01	750.0	4.00
$5 \cdot 10^{-4}$	756.5	131.0	4.40	756.5	132.0	- 0.5	4.41	756.0	4.40
$10^{-3}$	749.5	146.5	4.67	750.5	146.5	- 0.5	4.66	748.5	4.64
$5 \cdot 10^{-3}$	744.0	186.5	5.38	744.0	186.0	$\pm 0.0$	5.37	748.5	5.37
$10^{-2}$	748.0	202.5	5.66	748.0	203.0	+ 0.5	5.68	762.0	5.66
$10^{-1}$	749.5	259.5	6.67	749.5	259.0	+ 0.5	6.67	758.0	6.66



Tabell 25.

 $t = 18^\circ \text{C.}$  ( $\text{NaHCO}_3 + \text{KCl}$ )-lösning.  $\mu = 10^{-1} \text{ mol/l.}$   $P = 0.01422 \text{ atm.}$ 

s	Kinhydronelektrod			Glaselektrod				Kolorim.	
	Barom.	mv.	pH	Barom.	mv.	Ass. pot.	pH	Barom.	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$5 \cdot 10^{-5}$	754.5	180.0	5.20	758.0	178.5	+ 0.5	5.18	—	—
$10^{-4}$	757.0	194.5	5.45	758.0	195.0	— 0.5	5.45	—	—
$5 \cdot 10^{-4}$	759.5	233.5	6.13	759.5	235.0	— 1.0	6.14	—	—
$10^{-3}$	744.0	250.5	6.42	744.0	251.0	— 1.0	6.41	—	—
$5 \cdot 10^{-3}$	748.0	291.0	7.12	747.0	292.5	— 1.5	7.12	—	—
$10^{-2}$	749.5	309.0	7.44	749.5	311.0	— 2.5	7.43	—	—
$10^{-1}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabell 26.

 $t = 25^\circ \text{C.}$   $\text{NaHCO}_3$ -lösning.  $P = 0.0099 \text{ atm.}$ 

s	Kinhydronelektrod				Glaselektrod					Kolorim.	
	Barom.	Uppm. mv.	Korrig. mv.	pH	Barom.	Uppm. mv.	Ass. pot.	Korrig. mv.	pH	Barom.	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$5 \cdot 10^{-5}$	754.5	204.0	204.7	5.54	754.5	204.0	+ 0.5	205.2	5.55	756.0	5.52
$10^{-4}$	763.0	220.0	220.7	5.82	763.5	218.0	+ 1.5	220.2	5.81	762.0	5.83
$5 \cdot 10^{-4}$	762.0	260.0	260.7	6.49	768.0	259.0	+ 1.5	261.2	6.50	771.0	6.48
$10^{-3}$	768.5	276.0	276.6	6.76	768.5	274.5	+ 2.0	277.1	6.77	755.0	6.77
$5 \cdot 10^{-3}$	769.5	316.5	316.8	7.44	769.5	317.0	— 1.0	316.3	7.43	768.0	7.45
$10^{-2}$	759.5	333.0	333.0	7.72	759.5	333.5	— 0.5	333.0	7.72	769.0	7.72
$10^{-1}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabell 27.

 $t = 18^\circ \text{C.}$   $\text{NaHCO}_3$ -lösning.  $P = 0.0099 \text{ atm.}$ 

s	Kinhydronelektrod				Glaselektrod					Kolorim.	
	Barom.	Uppm. mv.	Korrig. mv.	pH	Barom.	Uppm. mv.	Ass. pot.	Korrig. mv.	pH	Barom.	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$5 \cdot 10^{-5}$	758.5	197.5	198.2	5.52	758.5	196.5	+ 0.5	197.7	5.51	762.0	5.49
$10^{-4}$	749.5	212.5	213.2	5.78	749.5	213.5	— 1.5	212.7	5.77	758.0	5.78
$5 \cdot 10^{-4}$	768.5	252.0	252.7	6.46	768.5	253.5	— 1.5	252.7	6.46	749.0	6.47
$10^{-3}$	766.5	267.5	268.1	6.74	762.5	267.5	— 1.0	267.1	6.72	755.0	6.75
$5 \cdot 10^{-3}$	767.0	306.0	306.3	7.39	767.0	309.0	— 2.5	306.8	7.40	748.0	7.38
$10^{-2}$	766.0	323.5	323.5	7.69	766.5	324.5	— 1.5	323.0	7.68	758.0	7.65
$10^{-1}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabell 28.

 $t = 12.5^\circ \text{C.}$   $\text{NaHCO}_3$ -lösning.  $P = 0.0099 \text{ atm.}$ 

s	Kinhydronelektrod				Glaselektrod					Kolorim.	
	Barom.	Uppm. mv.	Korrig. mv.	pH	Barom.	Uppm. mv.	Ass. pot.	Korrig. mv.	pH	Barom.	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$5 \cdot 10^{-5}$	767.0	191.5	192.2	5.48	768.0	190.0	+ 1.0	197.5	5.47	758.0	5.44
$10^{-4}$	765.0	206.5	207.2	5.74	765.0	205.0	+ 1.5	207.2	5.74	765.5	5.75
$5 \cdot 10^{-4}$	763.0	245.5	246.2	6.43	763.0	243.0	+ 1.5	245.2	6.41	747.0	6.40
$10^{-3}$	764.5	261.0	261.6	6.70	762.0	262.0	— 1.0	261.6	6.70	753.0	6.70
$5 \cdot 10^{-3}$	767.5	298.0	298.3	7.35	767.5	299.0	— 0.5	298.8	7.36	754.0	7.32
$10^{-2}$	763.0	315.0	315.0	7.65	763.0	314.0	+ 0.5	314.5	7.64	754.0	7.62
$10^{-1}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabell 29.

 $t = 0^\circ \text{C.}$   $\text{NaHCO}_3$ -lösning.  $P = 0.0099 \text{ atm.}$ 

s	Kinhydronelektrod				Glaselektrod					Kolorim.	
	Barom.	Uppm. mv.	Korrig. mv.	pH	Barom.	Uppm. mv.	Ass. pot.	Korrig. mv.	pH	Barom.	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$5 \cdot 10^{-5}$	752.0	179.0	179.7	5.40	752.0	177.5	+ 1.5	179.7	5.40	—	—
$10^{-4}$	751.5	193.0	193.7	5.66	751.5	193.5	$\pm 0.0$	194.2	5.67	—	—
$5 \cdot 10^{-4}$	762.0	230.0	230.7	6.34	762.0	229.0	+ 1.0	230.7	6.34	—	—
$10^{-3}$	768.0	245.0	245.6	6.62	768.0	244.0	+ 0.5	245.1	6.61	—	—
$5 \cdot 10^{-3}$	764.5	281.0	281.3	7.28	764.5	281.0	— 0.5	280.8	7.27	—	—
$10^{-2}$	762.0	296.5	296.5	7.56	758.0	297.5	— 0.5	297.0	7.57	—	—
$10^{-1}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabell 30.

 $t = 25^\circ \text{C.}$  ( $\text{NaHCO}_3 + \text{KCl}$ )-lösning.  $\mu = 10^{-1} \text{ mol/l.}$   $P = 0.0099 \text{ atm.}$ 

s	Kinhydronelektrod			Glaselektrod				Kolorim.	
	Barom.	mv.	pH	Barom.	mv.	Ass. pot.	pH	Barom.	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$5 \cdot 10^{-5}$	753.5	192.0	5.33	753.5	192.5	+ 1.0	5.34	756.5	5.34
$10^{-4}$	752.5	208.0	5.60	752.5	206.5	+ 1.5	5.60	763.5	5.61
$5 \cdot 10^{-4}$	752.5	248.5	6.28	752.5	248.5	+ 0.5	6.29	768.5	6.29
$10^{-3}$	754.5	267.5	6.61	758.5	266.5	+ 0.5	6.60	759.5	6.60
$5 \cdot 10^{-3}$	762.0	308.0	7.29	762.0	307.0	+ 1.0	7.29	764.0	7.30
$10^{-2}$	760.0	326.5	7.60	760.0	327.5	— 0.5	7.61	765.0	7.60
$10^{-1}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—













Tabell 55.

$t = 18^\circ \text{C}$ . (NaHCO<sub>3</sub> + KCl)-lösning.  $\mu = 10^{-1}$  mol/l.  $P = 0.00017$  atm.

s	Kinhydronelektrod			Glaselektrod				Kolorim.	
	Barom.	mv.	pH	Barom.	mv.	Ass. pot.	pH	Barom.	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5 · 10 <sup>-5</sup>	758.0	280.0	6.93	758.0	281.0	- 0.5	6.94	747.0	6.92
10 <sup>-4</sup>	753.5	298.0	7.24	753.5	298.5	+ 0.5	7.26	751.0	7.27
5 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—	761.0	338.0	± 0.0	7.94	753.5	7.95
10 <sup>-3</sup>	—	—	—	757.0	355.5	- 0.5	8.23	757.8	8.26
5 · 10 <sup>-3</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10 <sup>-2</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5 · 10 <sup>-1</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—

## Diskussion av mätningresultaten.

a) Bestämning av kolsyrans första dissociationskonstant  $k_s$ .

I likheten 38)

$$38) \quad P = \frac{r^2 K_0}{K_1 K_2 (2 K_3 + r)}$$

har konstanten  $K_3$  värdet  $\sim 10^{-11}$ .<sup>72)</sup> Om  $r < 10^{-8}$  kan  $K_3$  alltså bortlämnas och uttrycket för  $P$  förenklas till:

$$46) \quad P = \frac{K_0}{K_1 \cdot K_2} \bar{H} \cdot (s + a_1)$$

Multiplikation av likheterna

$$K_1 = \frac{\overline{H_2CO_3}}{\overline{CO_{2L}}} \quad \text{och}$$

$$K_2 = \frac{\overline{H} \cdot \overline{HCO_3'}}{\overline{H_2CO_3}}$$

ger

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{\overline{H} \cdot \overline{HCO_3'}}{\overline{CO_{2L}}}$$

Denna produkt betecknas med  $K_s$ :

<sup>72)</sup> Y. KAUKO (1933). Das Berechnen des p<sub>H</sub> der mit Calciumbikarbonat gesättigten Lösungen. Journ.Agr.Soc. of Finland 5, 149.

$$47) \quad K_s = K_1 \cdot K_2 = \frac{\bar{H} \cdot \overline{HCO_3'}}{\overline{CO_{2L}}}$$

och införes i likheten 46):

$$48) \quad P = \frac{K_0}{K_s} \bar{H} \cdot (s + a_1)$$

För att i detta uttryck ersätta de molara koncentrationerna med motsvarande aktiviteter måste aktivitetskoefficienterna införas:

$$\overline{CO_{2L}} = f_0 \overline{CO_{2L}} \quad k_0 = f_0 K_0$$

$$\bar{H} = f_1 \cdot \bar{H}$$

$$\overline{OH} = f_2 \cdot \overline{OH}$$

$$\overline{HCO_3'} = f_3 \cdot \overline{HCO_3'}$$

$K_s$  blir alltså:

$$K_s = \frac{f_0}{f_1 f_3} \cdot k_s$$

$k_s$  är kolsyrans första termodynamiska dissociationskonstant:

$$k_s = \frac{\bar{H} \cdot \overline{HCO_3'}}{\overline{CO_{2L}} \cdot \overline{H_2O}}$$

De termodynamiska jämviktskonstanterna insätts i likheten 48) varigenom den erhåller följande form:

$$49) \quad P = \frac{k_0}{k_s} \bar{H} \cdot (s + a_1) f_3$$

Konstanten  $k_0$  är lika med det inversa värdet av  $c_0$ :

$$c_0 = \frac{1}{k_0} = \frac{\overline{CO_{2L}}}{\overline{CO_{2g}}}$$

$c_0$  anger sålunda kolsyrans löslighet (mol/l) i vatten- eller saltlösning vid 1 atmosfärs kolsyretryck. Värdet på  $c_0$  har genom experimentella under-

sökningar noggrant bestämts av BOHR och BOCK<sup>73)</sup> samt WINKLER<sup>74)</sup> och andra. Genom att insätta  $c_0$  i likheten 49) erhålles:

$$50) \quad P = \bar{H} \cdot (s + a_1) \frac{f_3}{c_0 k_s} \quad \text{och}$$

$$51) \quad k_s = \frac{f_3 \cdot \bar{H} \cdot (s + a_1)}{P c_0}$$

$HCO_3$ -jonens aktivitetskoefficient  $f_3$  varierar med bikarbonatlösningarnas salthalt men vid en bestämd jonkoncentration får även  $f_3$  ett bestämt värde. Vid stora utspädningar ( $< 10^{-3}$  mol/l.) kan detta värde beräknas enligt den DEBYE-HÜCKEL'ska likheten

$$52) \quad -\log f_3 = \frac{0.5 \sqrt{\mu}}{1 + 0.328 \sqrt{\mu}}$$

Jondiametern har härvid antagits lika med  $10^{-8}$  cm. De i likheten 51) ingående storheterna  $P$ ,  $\bar{H}$  och  $s$  erhållas direkt genom experimentella försök, och värdet på  $a_1 = \bar{H} - \overline{OH}$  kan beräknas från den uppmätta vätejonaktiviteten enligt likheten  $\bar{H} = \overline{H}/f_1$ . Likheten 52) ger vid dessa koncentrationer även värdet på  $f_1$ .

Kolsyrans första termodynamiska dissociationskonstant,  $k_s$ , kan alltså direkt bestämmas utgående från de experimentella värdena, om den Debye-HÜCKEL'ska teorin antages gälla vid koncentrationer  $< 10^{-3}$  mol/l. Noggrannheten vid den potentiometriska bestämningen av  $k_s$  har beräknats av KAUKO<sup>75)</sup> till  $\pm 5$  %. Den är störst, om försöksbetingelserna väljas så att  $p_H < 5$ . Om  $CO_2$ -trycket är omkring 1 atm. uppfylles detta villkor just vid mycket små koncentrationer hos bikarbonatlösningarna. Värdet på  $k_s$  har sålunda beräknats i tabellerna 56)–59) från de försöksdata, som erhållits vid ett  $CO_2$ -tryck av 0.995 atm.

<sup>73)</sup> CHR. BOHR (1899). Definition und Methode zur Bestimmung der Invasions- und Evasionskoefficienten bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Ann.d. Physik u. Chemie. Neue Folge 68. S. 500. Cit. K. BUCH, H. W. HARVEY, H. WATTENBERG och S.GRIPENBERG (1932) op.cit. S. 62. (De av Bohr bestämda värdena ha använts vid utförandet av räkneoperationerna).

<sup>74)</sup> L. W. WINKLER (1903). Über die Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Wässern. Zeitschr. analyt. chemie 42, 735.

<sup>75)</sup> Y. KAUKO (1934). op.cit. S. 160.

Tabell 56.

 $P = 0.995 \text{ atm. } t = 25^\circ \text{ C.}$ 

s	$-\log P$	$-\log \bar{H}$	$-\log(s+a_1)$	$-\log f_3$	$-\log c_0$	$-\log k_s$
1	2	3	4	5	6	7
$5 \cdot 10^{-5}$	0.018	4.07	3.866	0.006	1.467	6.457
$10^{-4}$	0.025	4.175	3.775	0.007	1.467	6.465
$5 \cdot 10^{-3}$	0.020	4.65	3.282	0.012	1.467	6.457
$10^{-3}$	0.019	4.90	2.995	0.016	1.467	6.415
Medeltal						6.448
$k_s = 3 \cdot 56 \cdot 10^{-7}$						

Tabell 57.

 $P = 0.995 \text{ atm. } t = 18^\circ \text{ C.}$ 

s	$-\log P$	$-\log \bar{H}$	$-\log(s+a_1)$	$-\log f_3$	$-\log c_0$	$-\log k_s$
1	2	3	4	5	6	7
$5 \cdot 10^{-5}$	0.011	4.04	3.847	0.006	1.380	6.502
$10^{-4}$	0.011	4.13	3.756	0.007	1.380	6.502
$5 \cdot 10^{-4}$	0.006	4.595	3.280	0.012	1.380	6.501
$10^{-3}$	0.006	4.853	2.994	0.016	1.380	6.477
Medeltal						6.496
$k_s = 3.19 \cdot 10^{-7}$						

Tabell 58.

 $P = 0.995 \text{ atm. } t = 12.5^\circ \text{ C.}$ 

s	$-\log P$	$-\log \bar{H}$	$-\log(s+a_1)$	$-\log f_3$	$-\log c_0$	$-\log k_s$
1	2	3	4	5	6	7
$5 \cdot 10^{-5}$	0.017	4.015	3.83	0.006	1.306	6.528
$10^{-4}$	0.014	4.105	3.745	0.007	1.306	6.537
$5 \cdot 10^{-4}$	0.011	4.57	3.278	0.012	1.306	6.533
$10^{-3}$	0.014	4.835	2.993	0.016	1.306	6.533
Medeltal						6.532
$k_s = 2.94 \cdot 10^{-7}$						

Tabell 59.

 $P = 0.995 \text{ atm. } t = 0^\circ \text{ C.}$ 

s	$-\log P$	$-\log \bar{H}$	$-\log(s+a_1)$	$-\log f_3$	$-\log c_0$	$-\log k_s$
1	2	3	4	5	6	7
$5 \cdot 10^{-5}$	0.013	3.96	3.793	0.006	1.114	6.632
$10^{-4}$	0.013	4.04	3.715	0.007	1.114	6.635
$5 \cdot 10^{-4}$	0.014	4.48	3.273	0.012	1.114	6.637
$10^{-3}$	0.004	4.725	2.992	0.016	1.114	6.615
Medeltal						6.630
$k_s = 2.34 \cdot 10^{-7}$						

b) Jämförelse med tid gare bestämningar av  $k_s$ .

Genom mätning av ledningsförmågan har kolsyrans första dissociationskonstant bestämt av följande forskare: PFEIFFER<sup>76</sup>) (1884), KNOX<sup>77</sup>) (1895), WALKER och CORMACK<sup>78</sup>) (1900), KENDALL<sup>79</sup>) (1916), WILKE<sup>80</sup>) (1921), KLEMENC och HERZOG<sup>81</sup>) (1926).

De av WALKER-CORMACK, KENDALL och WILKE utförda mätningarna giva fullständigt överensstämmande resultat. De äldre bestämningarna av PFEIFFER och KNOX avvika från dessa mätningar. Orsakerna till dessa avvikelser ha fullständigt klarlagts av KENDALL (l.c.) och KAUKO (l.c.)

Beräkningen av  $k_s$  utgående från ledningsförmågan i kolsyrehaltiga vattenlösningar sker med tillhjälp av kolsyrans molara ledningsförmåga vid oändlig utspädning. Vid  $18^\circ$  är

$$\frac{\Delta_\infty}{H_2CO_3} = 356.7 \Omega^{-1}$$

- <sup>76</sup>) E. PFEIFFER (1884). Über die elektrische Leitfähigkeit des kohlensäuren Wassers und eine Methode, Flüssigkeitswiderstände unter hohen Drucken zu messen. Ann.d.Physik u. Chemie 23, 625.
- <sup>77</sup>) W. F. KNOX (1895). Über das Leitvermögen wässriger Lösungen der Kohlensäure. Ann.d. Physik u. Chemie. 54, 44.
- <sup>78</sup>) J. WALKER and W. CORMACK (1900). The dissociation of very weak acids, Journ. chem. Soc. 77, 5.
- <sup>79</sup>) J. KENDALL (1916) op.cit.
- <sup>80</sup>) E. WILKE (1921). Zur Kenntnis wässriger Kohlensäurelösungen. Zeitschr. anorg. u. allg. Chemie 119, 365.
- <sup>81</sup>) A. KLEMENC und M. HERZOG (1926). Zur Kenntnis der Dissociationskonstante der Kohlensäure. Monatsh. Chem. 47, 405.

Utgående från detta värde giva mätningarna av WALKER-CORMACK, KENDALL och WILKE samma värde på  $k_s$  nämligen:

$$k_s = 3.12 \cdot 10^{-7}$$

Vid 25° C erhålla samma forskare:

$$k_s = 3.44 \cdot 10^{-7}$$

om

$$A_{\infty}^{\text{H}_2\text{CO}_3} = 396.6 \Omega^{-1}$$

Den första dissociationskonstanten har potentiometriskt bestämts av: HASSELBALCH<sup>82)</sup> (1910), BJERRUM och GJALDBAEK<sup>83)</sup> (1919), WARBURG<sup>84)</sup> (1922), HASTINGS och SENDROY<sup>85)</sup> (1925), SAUNDERS<sup>86)</sup> (1926), BUCH<sup>87)</sup> (1932), MAC INNES och BELCHER<sup>88)</sup> (1933) samt KAUKO<sup>89)</sup> (1934).

Dessa potentiometriska mätningar giva följande värden vid 18° C:

	Hasselbalch (1910) beräk- nat av War- burg (1922)	Bjerrum- Gjaldbaek (1919) beräk- nat av War- burg (1922)	Warburg (1922)	Hastings- Sendroy (1925) beräknat av Buch (1932)	Saunders (1926)	Buch (1932)	Mac Innes och Belcher (1933)	Kauko (1934)
$k_s$	$3.8 \cdot 10^{-7}$	$3.06 \cdot 10^{-7}$	$3.06 \cdot 10^{-7}$	$3.11 \cdot 10^{-7}$	$3.02 \cdot 10^{-7}$	$3.05 \cdot 10^{-7}$	$4.05 \cdot 10^{-7}$	$3.22 \cdot 10^{-7}$

Försöksanordningarna vid dessa mätningar ha varit mycket olika, men resultaten överensstämma det oaktat rätt väl med de värden, som funnits vid mätningen av ledningsförmågan. De av HASSELBALCH samt MAC INNES och BELCHER utförda mätningarna ge dock avvikande värden för  $k_s$ .

<sup>82)</sup> K. A. HASSELBALCH (1910). Elektrometrische Reaktionsbestimmungen kohlen-säurehaltiger Flüssigkeiten. Biochem. Zeitsch. 30, 317.

<sup>83)</sup> N. BJERRUM och K. J. GJALDBAEK (1919). Undersøgelser over de Faktorer som bestemmer Jordbundens reaktion. Den kgl. Veterinaer- og Landbohøjskoles Aarsskrift.

<sup>84)</sup> E. J. WARBURG (1922) op.cit.

<sup>85)</sup> B. A. HASTINGS and J. SENDROY (1925). The effect of variation in ionic strenght on the apparent first and second dissiciation constants of carbonic acid. Journ. biol. Chem. 65, 445.

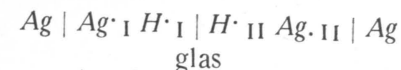
<sup>86)</sup> J. T. SAUNDERS (1926). The hydrogen ion concentration of natural waters I. The relation of  $p_H$  to the pressure of carbon dioxide. The British Journ. of experim. Biology Vol. IV. Nr. I S. 45.

<sup>87)</sup> K. BUCH, H. W. HARVEY, H. WATTENBERG und S. GRIPENBERG (1932) op.cit.

<sup>88)</sup> D. A. MAC INNES and D. BELCHER (1933). The thermodynamic ionisation constants of carbonic acid. Journ. Amer. Chem. Soc. 55, 2630.

<sup>89)</sup> Y. KAUKO (1934). op.cit.

MAC INNES och BELCHER uppmäta spänningen i kedjan



De uppställa följande uttryck:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \left( \ln \frac{\bar{Cl}'}{\bar{HCO}_3'} + \ln \bar{CO}_{2L} + \ln k_s \frac{f_{Cl'}}{f_{HCO_3'}} \right)$$

Försöksbetingelserna väljas så, att  $\bar{Cl}' = \bar{HCO}_3'$  och att  $\bar{CO}_{2L}$  är känt. Med tillhjälp av potentialmätningarna bestäms alltså uttrycket

$$\ln k_s \frac{f_{Cl'}}{f_{HCO_3'}}$$

som extrapoleras till oändlig utspädning. Man kan emellertid fastställa, att värdet av uttrycket endast i ringa mån varierar med koncentrationen.

Villkoret  $\bar{Cl}' = \bar{HCO}_3'$  uppfylles genom att klorid- och bikarbonat-koncentrationerna göras lika stora. I själva verket är

$$\bar{HCO}_3' = s + \bar{H}$$

I utspädda lösningar måste vätejonkoncentrationen ovillkorligen beaktas. Mac Innes och Belcher bestämma följaktligen i stället för

$$\ln k_s \frac{f_{Cl'}}{f_{HCO_3'}}$$

uttrycket

$$\ln k_s \frac{f_{Cl'}}{f_{HCO_3'}} \cdot \frac{\bar{Cl}'}{\bar{HCO}_3'}$$

Om detta uttryck betecknas med  $k_s'$ , erhålles

$$k_s' = k_s \frac{f_{Cl'} \cdot \bar{Cl}'}{f_{HCO_3'} \cdot \bar{HCO}_3'}$$

och

$$k_s = k_s' \frac{f_{HCO_3'} \cdot \bar{HCO}_3'}{f_{Cl'} \cdot \bar{Cl}'}$$

Vid den jonala koncentrationen  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/l. kan ännu villkoret  $\bar{HCO}_3' = \bar{Cl}'$  uppfyllas. Enligt Warburg<sup>90)</sup> beräknas  $f_{HCO_3'}$  enligt likheten

<sup>90)</sup> E. J. WARBURG (1932). op.cit. s. 241.

$$-\log f_{HCO_3'} = 0.46 \sqrt[3]{c}$$

För  $c = 2 \cdot 10^{-2}$  blir alltså

$$-\log f_{HCO_3'} = 0.125$$

och

$$f_{HCO_3'} = 0.75$$

Enligt Scatchard <sup>91)</sup> är  $f_{Cl'} = 0.865$  vid samma koncentration. Således blir

$$k_s = k_s' \frac{0.75}{0.865}$$

Då  $k_s' = 4.50 \cdot 10^{-7}$  vid 25° erhålles alltså

$$k_s = 3.90 \cdot 10^{-7}$$

Detta värde avviker ännu något från det genom mätning av ledningsförmågan funna värdet  $k_s = 3.50 \cdot 10^{-7}$ , som också stödes av de övriga forskarnas potentiometriska mätningar. Till en del förklaras denna differens därigenom, att MAC INNES och BELCHER använda något lägre värden för kolsyrans löslighet än de av BOHR och BOCK funna värdena, vilka användas av de övriga forskarna.

Av denna beräkning framgår alltså, att det större  $k_s$  värdet hos MAC INNES och BELCHER icke beror av skiljaktigheter i de experimentella resultaten utan att avvikelser uppstår först vid extrapolationen till oändlig utspädning. Mac Innes och Belcher avsätta på den ena axeln  $\log k_s'$  och på den andra den jonala koncentrationen. I denna framställning bildar  $k_s'$  en rät linje, inom det område där mätningarna utförts. I mycket utspädda lösningar har funktionen  $\log k_s'$  emellertid icke ett rätlinjigt förlopp. Vid utspädningen närmar sig  $Cl'$  värdet 0, men  $HCO_3'$  är däremot  $\neq 0$ , då ju kolsyretrycket under alla omständigheter är lika med 1 atm.

Den rätlinjiga extrapolationen till oändlig utspädning på grund av mätningar vid större koncentrationer ger alltså otillförlitliga värden. Enligt denna metod kan  $k_s$  bestämmas, endast om utom  $k_s'$  även  $f_{HCO_3'}$ ,  $f_{Cl'}$ ,  $HCO_3'$  och  $Cl'$  äro kända. Vid större koncentrationer bestämma de två första storleken av  $k_s'$  och vid mera utspädda lösningar åter de två senare.

<sup>91)</sup> G. SCATCHARD (1925). Journ.Amer.Chem.Soc. 47, 641. Cit. I. M. KOLTHOFF (1932). Säure-Basen-Indicatoren. s. 69.

Värdena på aktivitetskoefficienterna äro emellertid vid större koncentrationer icke så noggrant bestämda, att man därigenom skulle kunna erhålla tillförlitliga  $k_s$ -värden. Om man istället utgår från de mera tillförlitliga  $k_s$ -värdena, vilka erhållits genom mätning av ledningsförmågan, kunna omvänt  $f$ -värdena kontrolleras.

### c) Veibellösningens vätejonaktivitet vid olika temperaturer.

Potentialmätningarna vid de olika temperaturerna ha utförts så, att jämförelseelektroden haft samma temperatur som försökselektroden. Som jämförelseelektrod har använts veibellösning, som innehåller  $0.01 n \cdot HCl$  och  $0.09 n \cdot KCl$ . KOLTHOFF <sup>92)</sup> har för vätejonaktiviteten i denna lösning föreslagit värdet

$$-\log H' = 2.08 \text{ vid } 25^\circ \text{ C.}$$

Aktiviteten hos  $H$ -jonerna är beroende av temperaturen. Denna omständighet har undersökts av KOLTHOFF-BOSCH <sup>93)</sup> (1927), BJERRUM-UNMACK <sup>94)</sup> (1929) och KAUKO <sup>95)</sup> (1934). På grund av experimentella undersökningar uppställde BJERRUM och UNMACK empiriska formler för beräkning av  $H'$ -aktiviteten i olika saltlösningar. Vid de olika temperaturerna är sålunda

$$-\log f_H = 0.225 \sqrt[3]{c} - 0.187 c - 0.007 \text{ vid } 0^\circ \text{ C.}$$

$$-\log f_H = 0.196 \sqrt[3]{c} - 0.066 c - 0.003 \quad \gg 18^\circ \text{ C.}$$

$$-\log f_H = 0.178 \sqrt[3]{c} - 0.154 c - 0.003 \quad \gg 25^\circ \text{ C.}$$

Av dessa likheter beräknas för veibellösningen ( $c = 10^{-1}$  mol/l.) följande värden:

$t$	25°	18°	0° C
$f_H$ (enl. Bjerrum).....	0.064	0.071	0.079

<sup>92)</sup> I. M. KOLTHOFF. Die kolorimetrische und potentiometrische  $p_H$ -Bestimmung. S. 93.

<sup>93)</sup> I. M. KOLTHOFF and W. BOSCH (1927). The influence of neutral salts on acid-salts equilibria I. A. Contribution to the knowledge of the standard value used for calculating the activity exponent  $p_{aH}$  of the hydrogen ion concentration. Rec. trav. chim. Pays-Bas 46, 430.

<sup>94)</sup> N. BJERRUM and A. UNMACK (1929). Elektrometrische Messungen mit Wasserstoffelektroden in Mischungen von Säuren und Basen mit Salzen. Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Mat. fys. Meddel. IX. 1.

<sup>95)</sup> Y. KAUKO (1933). Eine Bemerkung zur Aktivität der Wasserstoffionen der Veibellschen Lösung bei verschiedenen Temperaturen. Journ.Agr.Soc. of Finland. 5, 149.



CLARK<sup>96)</sup> anger för veibellösningens  $p_H$  vid 25° C värdet 2.076. Den potentiometriskaste bestämmningen av  $k_s$  utförde КАУКО, genom att  $p_H$ -värdet bestämdes i kolsyrehaltiga vattenlösningar med veibellösning som jämförelse-elektrod. Dessa värden jämfördes med de genom mätningar av ledningsförmågan funna värdena, varigenom veibellösningens ktivitet kunde kontrolleras. På detta sätt erhöill КАУКО följande värden:

$t$	25° C	18° C	12.5° C	0° C
$-\log \bar{H}$	2.082	2.087	2.09	2.084

På grund av osäkerheten i jämförelselösningens  $p_H$  har för alla temperaturer (0° — 25° C) veibellösningens aktivitet antagits lika med  $10^{-2.08}$ . De mycket tillförlitliga  $k_s$ -värdena, som erhållits genom mätning av ledningsförmågan, kunna emellertid användas till kontroll av veibellösningens aktivitet vid de olika temperaturerna.

I likheten 51)

$$k_s = \frac{f_3 \bar{H} \cdot (s + a_1)}{P c_0}$$

äro alltså  $k_s$ ,  $c_0$  och  $f_3$  kända konstanter. Vid ett känt kolsyretryck kan alltså uttrycket  $\bar{H} \cdot (s + a_1)$  beräknas. Vid den potentiometriskaste bestämmningen begår man ett konstant fel just i uttrycket för  $\bar{H} \cdot (s + a_1)$  på grund av osäkerheten i veibellösningens  $p_H$ -värde. Detta fel  $\Delta$  kan alltså beräknas med tillhjälp av ovannämnda konstanter och således även felet  $\Delta p_H$  i veibellösningens  $p_H$ . De på detta sätt funna värdena på  $\Delta$  och  $\Delta p_H$  äro angivna i tabellerna 60) — 63).

Tabell 60.

$t = 25^\circ \text{C}$ .  $P = 0.995 \text{ atm}$ .

$s$	$\log \frac{f_3}{c_0 \cdot k_s}$	$\log \frac{\bar{H} \cdot (s + a_1)}{P}$	$\Delta$	$\Delta p_H$
$5 \cdot 10^{-5}$	$-0.006 + 1.467 + 6.460 = 7.921$	$-7.918$	$+0.003$	$+0.002$
$10^{-4}$	$-0.007 + 1.467 + 6.460 = 7.920$	$-7.925$	$-0.005$	$-0.003$
$5 \cdot 10^{-4}$	$-0.012 + 1.467 + 6.460 = 7.915$	$-7.912$	$+0.003$	$+0.003$
		Medeltal		$+0.001$

<sup>96)</sup> W. M. CLARK (1928). The determination of hydrogen ions. S. 201.

Tabell 61.

$t = 18^\circ \text{C}$ .  $P = 0.995$ .

$s$	$\log \frac{f_3}{c_0 \cdot k_s}$	$\log \frac{\bar{H} \cdot (s + a_1)}{P}$	$\Delta$	$\Delta p_H$
$5 \cdot 10^{-5}$	$-0.006 + 1.380 + 6.507 = 7.881$	$-7.876$	$+0.005$	$+0.003$
$10^{-4}$	$-0.007 + 1.380 + 6.507 = 7.880$	$-7.875$	$+0.005$	$+0.004$
$5 \cdot 10^{-4}$	$-0.012 + 1.380 + 6.507 = 7.875$	$-7.869$	$+0.006$	$+0.006$
		Medeltal		$+0.004$

Tabell 62.

$t = 12.5^\circ \text{C}$ .  $P = 0.995 \text{ atm}$ .

$s$	$\log \frac{f_3}{c_0 \cdot k_s}$	$\log \frac{\bar{H} \cdot (s + a_1)}{P}$	$\Delta$	$\Delta p_H$
$5 \cdot 10^{-5}$	$-0.006 + 1.306 + 6.553 = 7.853$	$-7.828$	$+0.025$	$+0.015$
$10^{-4}$	$-0.007 + 1.306 + 6.553 = 7.852$	$-7.836$	$+0.016$	$+0.010$
$5 \cdot 10^{-4}$	$-0.012 + 1.306 + 6.553 = 7.847$	$-7.837$	$+0.010$	$+0.010$
		Medeltal		$+0.012$

Tabell 63.

$t = 0^\circ \text{C}$ .  $P = 0.995 \text{ atm}$ .

$s$	$\log \frac{f_3}{c_0 \cdot k_s}$	$\log \frac{\bar{H} \cdot (s + a_1)}{P}$	$\Delta$	$\Delta p_H$
$5 \cdot 10^{-5}$	$-0.006 + 1.114 + 6.656 = 7.764$	$-7.740$	$+0.024$	$+0.015$
$10^{-4}$	$-0.007 + 1.114 + 6.656 = 7.763$	$-7.742$	$+0.021$	$+0.015$
$5 \cdot 10^{-4}$	$-0.012 + 1.114 + 6.656 = 7.758$	$-7.743$	$+0.015$	$+0.015$
		Medeltal		$+0.015$

Veibellösningens vätejonaktivitet vid de olika temperaturerna kan alltså beräknas enligt likheten

$$-\log \bar{H} = 2.08 + \Delta p_H$$

De på detta sätt funna värdena äro återgivna i tabell 64).

Tabell 64.

$t$	25° C	18° C	12.5° C	0° C
$-\log \bar{H} \dots \dots$	2.081	2.084	2.092	2.095

Noggrannheten vid potentialmätningarna  $\pm 0.5$  millivolt motsvarar  $dp_H = \pm 0.01$ , vilket enligt KAUKO<sup>97)</sup> i  $k_s$ -värdet motsvarar  $d \log k_s = \pm 0.02$ . Det sannolika felet i mätningsresultaten kan visserligen i avsevärd grad minskas genom upprepning av mätningarna och lämpligt val av försöksanordningarna (t.ex.  $P = 1$  atm.), men noggrannheten blir härigenom knappast så stor att man skulle kunna anbringa en korrektion för veibellösningens vätejonaktivitet vid de olika temperaturerna. Genom dessa försök bekräftas dock värdet  $-\log \bar{H} = 2.08$  vid  $25^\circ \text{C}$ .

d) Bestämning av  $\text{HCO}_3$ -jonens aktivitetskoefficient i utspädda bikarbonatlösningar.

$\text{HCO}_3$ -jonens aktivitetskoefficient har vid större utspädning än  $10^{-3}$  mol/l. beräknats enligt DEBYE-HÜCKELS teori. Vid större koncentrationer än  $10^{-3}$  mol/l. kan  $f_3$  experimentellt bestämmas med tillhjälp av likheten

$$k_s = \frac{f_3 \bar{H} \cdot (s + a_1)}{P c_0}$$

Alltså är

$$51) \quad f_3 = \frac{k_s \cdot P \cdot c_0}{\bar{H} \cdot (s + a_1)}$$

WARBURG (1922 l.c.) har på grund av experimentella mätningar  $\text{NaHCO}_3$ -lösningar uppställt följande empiriska formel för att beräkna  $\text{HCO}_3$ -jonens aktivitetskoefficient vid  $18^\circ \text{C}$ :

$$-\log f_3 = 0.46 \sqrt[3]{c}$$

Detta uttryck är enligt WARBURG användbart inom det av honom undersökta området ( $0.1 n - 0.4 n$ -lösningar).

I tabell 65) ingår i kolumn 2) en sammanställning av de experimentellt funna aktivitetskoefficienterna vid  $18^\circ \text{C}$ , vilka beräknats enligt likheten 51) från de i tabell 13) ingående mätningsresultaten. Kolumn 3) innehåller de enligt WARBURGS formel funna värdena och kolumn 4) de enligt DEBYE-HÜCKEL beräknade värdena. Den DEBYE-HÜCKELska likheten och den WARBURGska formeln innehålla kvadratrot- respektive kubikrotuttryck av den totala jonkoncentrationen  $\mu$ . Denna beräknas så, att molkoncentrationen

<sup>97)</sup> Y. KAUKO (1934) op.cit. S. 160.

för varje jon multipliceras med kvadraten av jonens valens. Dessa produkter adderas och totalsumman divideras med två. I en  $\text{NaHCO}_3$ -lösning ingå jonerna  $\text{Na}^+$  ( $\text{Na}^+ = s$ ),  $\text{H}^+$  och  $\text{HCO}_3^-$ . Då vidare  $\text{HCO}_3^- = s + \text{H}^+$  beräknas  $\mu$  alltså enligt

$$\mu = \frac{1}{2} (s + \text{H}^+ + s + \text{H}^+) = s + \text{H}^+$$

Om  $s > 10^{-3}$  mol/l. kan vätekoncentrationen negligeras och  $\mu$  blir lika med lösningens koncentration.

Tabell 65.

$t = 18^\circ \text{C}$ .  $P = 0.995$  atm. Veibellösningens  $p_H = 2.084$ .

$s$	$-\log f_3 = \log \frac{\bar{H} \cdot (s + a_1)}{k_s P c_0}$	$-\log f_3 = 0.46 \sqrt[3]{\mu}$	$-\log f_3 = \frac{0.5 \sqrt{\mu}}{1 + 0.328 \sqrt{\mu}}$
1	2	3	4
$5 \cdot 10^{-5}$	0.005	0.024	0.006
$10^{-4}$	0.007	0.027	0.007
$5 \cdot 10^{-4}$	0.014	0.036	0.012
$10^{-3}$	0.042	0.046	0.016
$5 \cdot 10^{-3}$	0.079	0.079	0.035
$10^{-2}$	0.098	0.100	—
$10^{-1}$	0.206	0.214	—

Av de i tabell 65) ingående värdena framgår, att det av WARBURG härledda uttrycket måste användas ännu vid så stor utspädning som  $10^{-3}$  mol/l. Vid större utspädning överensstämmer däremot de experimentellt bestämda värdena mycket väl med de enligt DEBYE-HÜCKEL beräknade.

Vid bestämningen av dissociationskonstanterna för fosforsyra, citronsyra och glycerin funno BJERRUM och UNMACK<sup>98)</sup> likaså att ett kubikrotuttryck bäst återgav resultaten till en koncentration av  $0.003$  mol/l, medan ett kvadratrotuttryck var användbart vid koncentrationer från  $0.003$  mol/l. till noll.

$\text{HCO}_3$ -jonens aktivitetskoefficient i kaliumkloridlösning kan bestämmas, om man utgår från de mätningar som gjorts med  $\text{KCL}$ -tillsats. Försöksresultaten för  $P = 1$  atm. äro sammanförda i tabellerna 66)–69).

<sup>98)</sup> N. BJERRUM och A. UNMACK (1929). op.cit.



Tabell 66.

$t = 25^\circ \text{C}$ . ( $\text{NaHCO}_3 + \text{KCl}$ )-lösning.  $\mu = 10^{-1} \text{ mol/l}$ .  $P = 0.995 \text{ atm}$ .

$s$	$-\log P$	$\log \bar{H} \cdot (s + a_1)$	$\log \frac{\bar{H} \cdot (s + a_1)}{P}$
$5 \cdot 10^{-5}$	0.016	-7.723	-7.707
$10^{-4}$	0.020	-7.748	-7.728
$5 \cdot 10^{-4}$	0.021	-7.738	-7.717
$10^{-3}$	0.024	-7.738	-7.714
$5 \cdot 10^{-3}$	0.024	-7.745	-7.721
$10^{-2}$	0.024	-7.735	-7.711
Medeltal			-7.716

Tabell 67.

$t = 18^\circ \text{C}$ . ( $\text{NaHCO}_3 + \text{KCl}$ )-lösning.  $\mu = 10^{-1} \text{ mol/l}$ .  $P = 0.995 \text{ atm}$ .

$s$	$-\log P$	$\log \bar{H} \cdot (s + a_1)$	$\log \frac{\bar{H} \cdot (s + a_1)}{P}$	$\log \frac{H \cdot (s + a_1)}{P}$ (Veib. $p_H = 2.084$ )
$5 \cdot 10^{-5}$	0.009	-7.690	-7.681	-7.688
$10^{-4}$	0.008	-7.692	-7.684	-7.690
$5 \cdot 10^{-4}$	0.015	-7.688	-7.673	-7.677
$10^{-3}$	0.015	-7.690	-7.675	-7.679
$5 \cdot 10^{-3}$	0.020	-7.695	-7.675	-7.679
$10^{-2}$	0.011	-7.685	-7.674	-7.678
Medeltal			-7.677	-7.682

Tabell 68.

$t = 12.5^\circ \text{C}$ . ( $\text{NaHCO}_3 + \text{KCl}$ )-lösning.  $\mu = 10^{-1} \text{ mol/l}$ .  $P = 0.995 \text{ atm}$ .

$s$	$\log P$	$\log \bar{H} \cdot (s + a_1)$	$\log \frac{H \cdot (s + a_1)}{P}$	$\log \frac{H \cdot (s + a_1)}{P}$ (Veib. $p_H = 2.092$ )
$5 \cdot 10^{-5}$	0.017	-7.663	-7.646	-7.668
$10^{-4}$	0.015	-7.671	-7.656	-7.674
$5 \cdot 10^{-4}$	0.011	-7.667	-7.656	-7.668
$10^{-3}$	0.014	-7.655	-7.641	-7.653
$5 \cdot 10^{-3}$	0.017	-7.675	-7.658	-7.670
$10^{-2}$	0.014	-7.680	-7.666	-7.678
Medeltal			-7.654	-7.668

Tabell 69.

$t = 0^\circ \text{C}$ . ( $\text{NaHCO}_3 + \text{KCl}$ )-lösning.  $\mu = 10^{-1} \text{ mol/l}$ .  $P = 0.995 \text{ atm}$ .

$s$	$\log P$	$\log \bar{H} \cdot (s + a_1)$	$\log \frac{\bar{H} \cdot (s + a_1)}{P}$	$\log \frac{H \cdot (s + a_1)}{P}$ (Veib. $p_H = 2.095$ )
$5 \cdot 10^{-5}$	0.006	-7.577	-7.571	-7.597
$10^{-4}$	0.010	-7.585	-7.575	-7.598
$5 \cdot 10^{-4}$	0.007	-7.564	-7.557	-7.572
$10^{-3}$	0.001	-7.580	-7.579	-7.594
$5 \cdot 10^{-3}$	0.008	-7.570	-7.562	-7.577
$10^{-2}$	0.007	-7.575	-7.568	-7.583
Medeltal			-7.569	-7.588

Dessa uträkningar ge följande värden för  $-\log f_3$ :

Tabell 70.

$t$	$25^\circ \text{C}$	$18^\circ \text{C}$	$12.5^\circ \text{C}$	$0^\circ \text{C}$
$\log k_s c_0 \dots\dots$	7.938	7.899	7.869	7.783
$\log \frac{H \cdot (s + a_1)}{P}$	7.716	7.677	7.654	7.569
$-\log f_3 \dots\dots$	0.222	0.222	0.215	0.214

Dessa värden utsäga ej något bestämt om aktivitetskoefficientens beroende av temperaturen. Vid bestämningen av  $f_3$  måste emellertid även veibellösningens aktivitet vid de olika temperaturerna beaktas. Om beräkningen utföres med de i tabell 64) angivna aktiviteterna för veibellösningen, erhålles slutligen följande  $f_3$ -värden:

Tabell 71.

$t$	$25^\circ \text{C}$	$18^\circ \text{C}$	$12.5^\circ \text{C}$	$0^\circ \text{C}$
$\log k_s c_0 \dots\dots$	7.938	7.899	7.869	7.783
$\log \frac{H \cdot (s + a_1)}{P}$	7.716	7.682	7.668	7.588
$-\log f_3 \dots\dots$	0.222	0.217	0.201	0.195

LEWIS och RANDALL<sup>99)</sup> ha teoretiskt härlett, att temperaturen icke utövar något inflytande på  $f_3$  i lösningar, som äro så utspädda, att utspädningsvärmets är försvinnande litet. Vid koncentrationen  $\mu = 10$  mol/l. ch inom temperaturområdet  $0^\circ - 25^\circ$  C kunde man alltså vänta ett konstant värde på  $f_3$ . Resultaten i tabell 71) tyda dock på att  $f_3$  har en om och liten temperaturkoefficient.

GÜNTEMBERG och SCHIÖDT<sup>100)</sup> (1928) ha utfört mätningar med kolsyrehaltiga KCl-lösningar, varvid de även bestämde  $HCO_3$ -jonens aktivitetskoefficient. De funno vid koncentrationen  $10^{-1}$  mol/l. värdet

$$f_3 = 0.60 \text{ vid } 18^\circ \text{ C,}$$

vilket motsvarar

$$-\log f_3 = 0.222.$$

Överensstämmelsen mellan detta värde och de ovan bestämda är sålunda synnerligen god.

e) *Sambandet mellan vätejonaktiviteten och  $CO_2$ -partialtrycket i utspädda bikarbonatlösningar.*

Vid logaritmering av likheten 50)

$$50) \quad P = \bar{H} \cdot (s + a_1) \frac{f_3}{c_0 k_s}$$

erhålles

$$53) \quad \log P = \log \bar{H} \cdot (s + a_1) + \log \frac{f_3}{c_0 k_s}$$

Vid en bestämd alkalinitet  $s$  blir även  $f_3$  bestämd, så att uttrycket  $\bar{H} \cdot (s + a_1)$  vid en och samma temperatur är beroende endast av  $CO_2$ -partialtrycket och tvärtom. Grafiskt kan detta åskådliggöras genom att på den ena axeln avsättes  $\log P$  och på den andra uttrycket  $\log \bar{H} \cdot (s + a_1)$ . Ekvationen representerar i detta system en rät linje med vinkelkoefficienten 1.

<sup>99)</sup> G. N. LEWIS and M. RANDALL (1921). The activity coefficient of strong electrolytes. Journ. Amer. chem. Soc. 43, 1112.

<sup>100)</sup> E. GÜNTEMBERG und E. SCHIÖDT (1928). Über den mittleren Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions und Bikarbonations in Kalium-chlorid und konzentrierten Natriumchloridlösungen etc. Zeitschr.phys.Chem. 135, 393.

De experimentella mätningarna av vätejonaktiviteten i samma bikarbonatlösning vid olika  $CO_2$ -tryck överensstämmer icke med denna framställning av sambandet mellan  $CO_2$ -trycket och vätejonaktiviteten. De experimentella mätningarna giva visserligen en rät linje men med en annan vinkelkoefficient än 1. Betecknas denna vinkelkoefficient med  $n$  blir alltså

$$54) \quad n \log P = \log \bar{H} \cdot (s + a_1) + \log \frac{f_3}{c_0 k_s}$$

och

$$P^n = \bar{H} \cdot (s + a_1) \frac{f_3}{c_0 k_s}$$

De experimentellt funna värdena på  $n$  äro sammanställda i tabell 72).

Tabell 72.

s	25° C	18° C	12.5° C	0° C
$5 \cdot 10^{-5}$	0.945	0.940	0.938	0.942
$10^{-4}$	0.942	0.935	0.937	0.939
$5 \cdot 10^{-4}$	0.947	0.940	0.945	0.946
$10^{-3}$	0.941	0.942	0.945	0.943
Medeltal	0.944	0.940	0.941	0.943

I fig. 9) och 10) har sambandet mellan  $\log P$  och  $\bar{H} \cdot (s + a_1)$  grafiskt framställts för bikarbonatlösningarna  $10^{-3} n$ .  $NaHCO_3$ -lösning och  $(10^{-4} n$ .  $NaHCO_3 + 0.0999 n$ .  $KCl$ )-lösning.

Sambandet mellan  $CO_2$ -trycket vätejonaktiviteten i utspädda bikarbonatlösningar har tidigare undersökts av HIGGINS och MARRIOT<sup>101)</sup> och Mc CLENDON<sup>102)</sup>. Avsikten med dessa mätningar har varit att för praktiskt bruk kolorimetriskt bestämma  $CO_2$ -halten i luft. HIGGINS och MARRIOT utförde bestämningen så, att de empiriskt framställde buffertlösningar med samma vätejonkoncentration. Dessa lösningar utgjordes av  $NaHCO_3$ -lösningar med en bestämd alkalinitet t.ex.  $s = 10^{-2}$  eller

<sup>101)</sup> H. L. HIGGINS och W. MARRIOT (1917). Journ.Amer.Chem.Soc. 39, 68.

<sup>102)</sup> J. F. Mc CLENDON (1917). Journ.Biol.Chem. 30, 265.

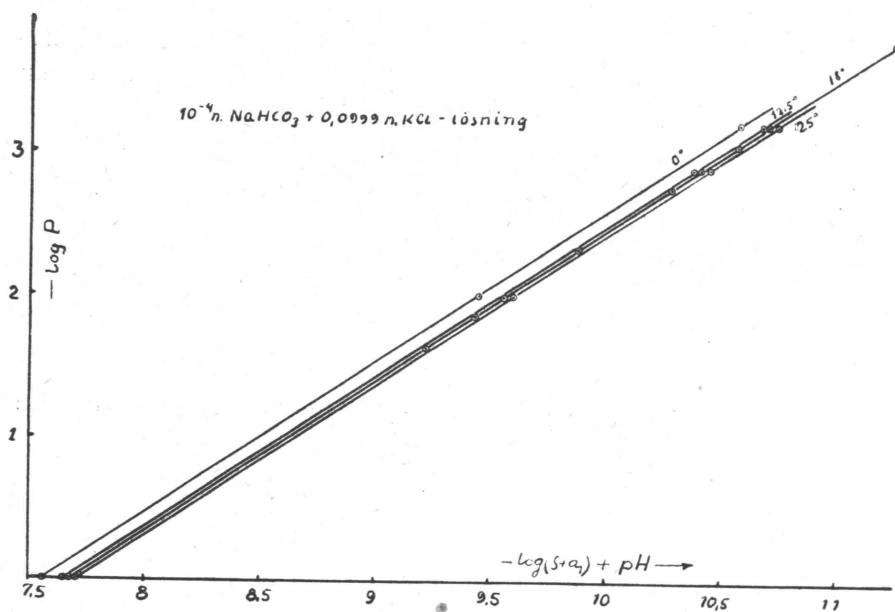


Fig. 9.

$10^{-3}$  mol/l., vilka stodo i jämvikt med olika blandningar av  $CO_2$  och luft. MC CLENDON använde sig även av ett liknande förfaringsätt.

WILSON, ORCUTT och PETERSON<sup>103</sup> (1932) bestämde potentiometriskt med glaselektrod vätejonaktiviteten i en bikarbonatlösning ( $s = 10^{-3}$ ), som stod i jämvikt med  $CO_2$ -haltig luft. Sambandet mellan  $\log P$  och  $\log \bar{H}$  åskådliggöres även här grafiskt av en rät linje, som bestäms genom likheten

$$p_H = 7.67 - \log P \quad (t = 25^\circ C)$$

$P$  uppmättes härvid i millimeter. Om  $P$  bestäms i atmosfärer antager likheten följande form:

$$\log P = 4.79 + \log \bar{H} \quad (t = 25^\circ C)$$

Från de experimentella försöksresultaten av HIGGINS och MARRIOT beräknade WILSON, ORCUTT och PETERSON sambandet mellan  $\log P$  och  $\log \bar{H}$ . De härledde följande likhet;

$$0.89 \log P = 4.86 + \log \bar{H}$$

<sup>103</sup> J. W. WILSON, F. S. ORCUTT och W. H. PETERSON (1932). Ind.Engin.Chem.Anal. Ed. 4, 357.

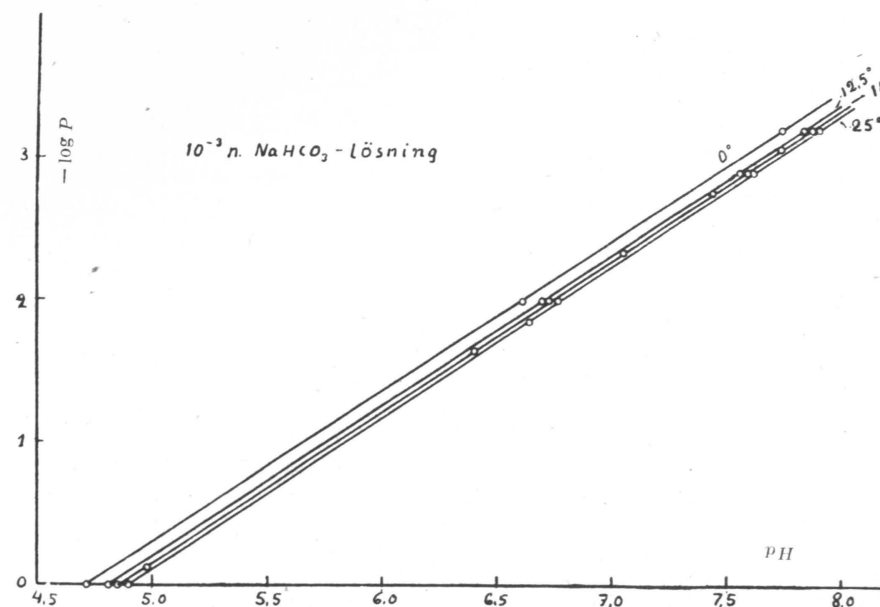


Fig. 10.

Samma forskare beräknade utgående från MC CLENDONS värden, att  $\log P$  måste ha en faktor av omkring 0.8.

Vid koncentrationen  $s = 10^{-3}$  kan  $a_1 = \bar{H} - \bar{OH}$  negligeras i jämförelse med  $s$  i uttrycket  $\bar{H}(s + a_1)$ . Likheten

$$n \log P = \log \bar{H} (s + a_1) + \log \frac{f_3}{c_0 k_s}$$

förenklas således till

$$n \log P = \log \bar{H} + \log \frac{s f_3}{c_0 k_s}$$

Uttrycket  $\log \frac{s f_3}{c_0 k_s}$  är här konstant vid en bestämd temperatur.

I fig. 11 framgår värdet av uttrycket vid de olika temperaturerna för en bikarbonatlösning, som består av 0.099 n KCL och 0.001 n NaHCO<sub>3</sub>. I detta fall erhålles alltså likheten

$$0.94 \log P = \log \bar{H} + a$$

eller

$$0.94 \log P = a - p_H.$$

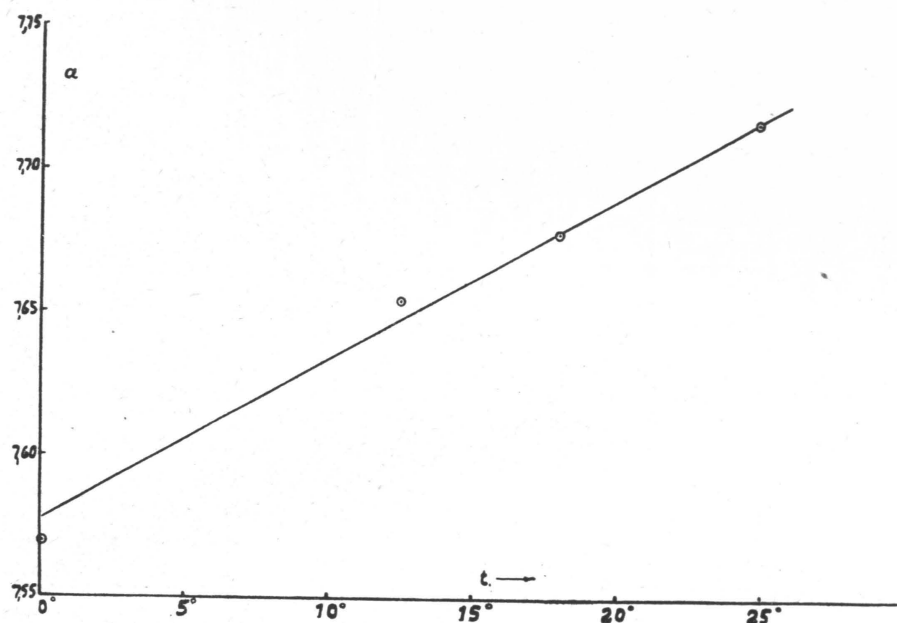


Fig. 11.

Med tillhjälp av ovanstående likhet kan  $CO_2$ -halten i en luftblandning bestämmas på ett enkelt sätt. Gasblandningen inledes i en bikarbonatlösning bestående av  $0.001 n NaHCO_3 + 0.099 n KCl$ , varpå lösningens  $p_H$ -värde uppmätes. En gasmängd av 15—20  $cm^3$  är vanligen tillräcklig för att erhålla jämvikt. Man kan emellertid uppnå jämvikt med ännu mindre gasmängder genom speciella anordningar i apparaturen. Bikarbonatlösningen tillsatt med kinhydron inledes samtidigt som gasblandningen genom ett kapillarrör, varvid jämviktsinställningen sker med en gasmängd av 1—2  $cm^3$ . Såsom elektrod måste i detta fall en ytterst tunn platinatråd användas. Kedjan erhåller härigenom ett stort inre motstånd, och själva mätningen av potentialen måste därför utföras med elektronrörmetoden.

Av likheten (53) framgår, att  $CO_2$ -bestämningens noggrannhet beror endast av det uppmätta  $p_H$ -värdet, då ju

$$\log P = \log \bar{H} + \text{konst.}$$

Följaktligen är

$$d \log P = d \log \bar{H}$$

och

$$d \ln P = 2.3 d \log \bar{H}$$

samt

$$\frac{dP}{P} = 2.3 d \log \bar{H}$$

Vätejonaktiviteten kan bestämmas med noggrannheten

$$d p_H = \pm 0.01,$$

och  $CO_2$ -trycket alltså med noggrannheten

$$\pm 2.3 \%$$

### Sammanfattning.

Ur de i detta arbete utförda undersökningarna framgå följande resultat:

- 1) Kolsyrans första termodynamiska dissociationskonstant  $k_s$  har bestämts genom potentiometriska mätningar i utspädda bikarbonatlösningar vid olika temperaturer. De funna värdena överensstämmer med de genom mätning av ledningsförmågan i kolsyrehaltigt vatten bestämda  $k_s$ -värdena. Orsaken till det större av MAC INNES och BELCHER genom potentiometriska mätningar i bikarbonatlösningar med större koncentrationer erhållna  $k_s$ -värdet klarlägges.
- 2) Utgående från de genom mätning av ledningsförmågan i kolsyrehaltigt vatten bestämda  $k_s$ -värdena beräknas veibellösningens vätejonaktivitet vid olika temperaturer. Noggrannheten vid den potentiometriska mätningen är icke så stor, att en korrektion av veibellösningens vätejonaktivitet på grundvalen av dessa mätningar kan anbringas. Genom försöken bekräftas dock värdet  $10^{-2.08}$  vid  $25^\circ C$ .
- 3)  $HCO_3^-$ -jonens aktivitetskoefficient har bestämts i utspädda bikarbonatlösningar vid olika koncentrationer. Aktivitetskoefficienten kan ända till en koncentration av  $10^{-3}$  mol/l beräknas enligt ett av WARBURG uppställt kubikrotuttryck. Vid större utspädning överensstämmer de experimentellt bestämda värdena med de enligt den DEBYE-HÜCKELSKA likheten beräknade.
- 4) Sambandet mellan  $CO_2$ -partialtrycket och bikarbonatlösningens vätejonaktivitet bestäms teoretiskt enligt likheten

$$\log P = \log \bar{H} (s + a_1) + \text{konst.},$$

som representerar en rät linje med vinkelkoefficienten 1. De experimentellt funna värdena giva en rät linje med vinkelkoefficienten 0.94.

## Referat.

Aus den Gleichgewichtsgleichungen des Systems Base-Kohlensäure-Wasser kann folgende Gleichung abgeleitet werden:

$$k_s = \frac{f_3 \bar{H} \cdot (s + a_1)}{P \cdot c_0}$$

In dieser Gleichung sind:

$k_s$  die erste thermodynamische Dissoziationskonstante der Kohlensäure,

$f_3$  der Aktivitätskoeffizient des  $\text{HCO}_3^-$ -Ions.

$\bar{H} \cdot$  die Aktivität der H-Ionen der Bikarbonatlösung,

$s$  die Alkalinität,

$a_1 = \bar{H} \cdot - \bar{\text{OH}} \cdot$ ,

$P$  der Kohlensäure-Teildruck des Gasgemisches,

$c_0$  die Löslichkeit des Kohlendioxyds (Mol/l) beim  $\text{CO}_2$ -Druck von 1 Atm.

Wenn es sich um eine verdünnte Bikarbonatlösung (Alkalinität =  $s$ ) handelt, so kann  $f_3$  nach DEBYE-HÜCKEL'schen Methode ausgerechnet werden. Da weiter  $c_0$  bekannt ist, so kann man die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure berechnen, wenn man experimentell die Wasserstoffionenaktivität  $\bar{H} \cdot$  und den Teilbruch  $P$  des Kohlendioxydes ermittelt. Die Wasserstoffionenaktivität wurde mit Hilfe sowohl der Chinhydron- als der Glaselektrode und ausserdem noch kolorimetrisch ermittelt. Als Vergleichselektrode wurde VEIBEL'sche Lösung angewandt. Zur Bestimmung der sehr kleinen  $\text{CO}_2$ -Drücke ist man eine neue Methode entwickelt, wobei man von der von KAUKO vorgeschlagenen Kondensations-Methode ausgegangen ist.

Die ermittelten  $k_s$ -Werte stimmen mit den Werten, die man durch die Leitfähigkeitsmessungen in kohlenensäurehaltigen Wasser erhalten hat, überein. Durch Ausführung der potentiometrischen Messungen in Bikarbonatlösungen mit etwas grösseren Konzentrationen erhielten MAC INNES und BELCHER für die Konstante  $k_s$  einen höheren Wert als KENDALL. Für die Ursache dieser Verschiedenheit wird eine Erklärung gegeben.

Man geht von den in kohlenensäurehaltigen Wasser mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bestimmten  $k_s$ -Werten aus und berechnet die Wasserstoffionenaktivität bei verschiedenen Temperaturen. Die Genauigkeit der potentiometrischen Messung ist nicht so gross, dass an der Wasserstoffionenaktivität der Veibel'schen Lösung eine Korrektur angebracht werden könnte. Mit Hilfe der Versuche wird doch der Wert  $10^{-2.08}$  bei  $25^\circ \text{C}$  bestätigt.

Der Aktivitätskoeffizient des  $\text{HCO}_3^-$ -Ions wurde in verdünnten Bikarbonatlösungen für verschiedene Konzentrationen bestimmt. Mit Hilfe der von WARBURG vorgeschlagenen kubischen Formel können die Aktivitätskoeffizienten bis auf die Konzentration  $10^{-3}$  Mol/l berechnet werden. In verdünnteren Lösungen stimmen die experimentell ermittelten Werte mit den aus den DEBYE-HÜCKEL'schen Gleichungen berechneten Werten überein.

Die Abhängigkeit zwischen dem  $\text{CO}_2$ -Teildruck und der Wasserstoffionenaktivität einer Bikarbonatlösung bestimmt die Formel

$$\log P = \log [\bar{H} \cdot (s + a_1)] + \text{Konstante},$$

die in Bezug auf  $\log P$  und  $\log [\bar{H} \cdot (s + a_1)]$  eine Gerade mit einem Winkelkoeffizienten gleich 1 darstellt. Mit Hilfe von dieser Gleichung kann man mit grosser Leichtigkeit den Kohlensäuregehalt eines Gasgemisches bestimmen. Man leitet das Gasgemisch in eine Bikarbonatlösung bis zur Sättigung derselben und misst darauf den  $p_{\text{H}}$ -Wert. Zur Erreichung des Gleichgewichtes genügt eine Gasmenge von 15–20  $\text{cm}^3$ .

## Selostus.

Systemin emäs-hiilihappo-vesi tasapainoyhtälöistä voidaan johtaa yhtälö

$$k_s = \frac{f_3 \bar{H} \cdot (s + a_1)}{P \cdot c_0}$$

Tässä yhtälössä on:

$k_s$  hiilihapon ensimmäinen termodynaaminen dissosiatiovakio.

$f_3$   $\text{HCO}_3^-$ -ionin aktiivisuuskerroin.

$s$  alkalisuus.

$\bar{H} \cdot$  vetyioniaktiivisuus

$a_1 = \bar{H} \cdot - \bar{\text{OH}} \cdot$

$P$  kaasuseoksen hiilihapon osapaine.

$c_0$  hiilidioksiidin liukoisuus (mool/l 1 atm.  $\text{CO}_2$ -paineessa).

Jos on kysymys laimeasta bikarbonaattiliuoksesta (alkalisuus =  $s$ ), niin voidaan  $f_3$  laskea DEBYE-HÜCKELIN teorian mukaan, koska edelleen  $c_0$  tunnetaan, niin saadaan hiilihapon ensimmäinen dissosiativakio lasketuksi, jos kokeellisesti määrätään liuoksen vetyioniaktiivisuus  $\bar{H} \cdot$  ja hiilidioksiidin osapaine  $P$ . Vetyioniaktiivisuus määrättiin sekä kinhydroni- että lasielektrodilla ja lisäksi kolorimetrisesti. Vertauselektrodina käytettiin VEIBEL'in liuosta. Hyvin pienten  $\text{CO}_2$ -paineiden määrittämiseksi on kehitetty uusi menetelmä lähtien KAUKO'n ehdottamasta kondensatiomenetelmästä.

Saadut  $k_s$ -arvot sopivat yhteen hiilihappopitoisessa vedessä johtokykymittausten kautta määrättyjen arvojen kanssa. Suorittamalla potentiometrisiä mittauksia väkevillä bikarbonaattiliuoksilla saivat MAC INNES ja BELCHER suuremman arvon vakiolle  $k_s$  kuin KENDALL. Tämän eroavaisuuden syy selvitetään.

Lähtien hiilihappopitoisessa vedessä suoritettujen johtokykymittausten avulla määrättyistä  $k_s$ -arvoista lasketaan Veibel'in liuoksen vetyioniaktiivisuus eri lämpötiloissa. Potentiometrisen mittauksen tarkkuus ei ole niin suuri että voitaisiin aikaansaada korjaus Veibel-liuoksen vetyioniaktiivisuuteen. Kokeiden avulla vahvistettiin kuitenkin arvo  $10^{-2.08}$   $25^\circ \text{C}$ :ssa.  $\text{HCO}_3^-$ -ionin aktiivisuuskerroin määrättiin laimeissa bikarbonaattiliuoksissa eri väkevyyksille. Aktiivisuuskertoimet voidaan laskea aina väkevyyteen  $10^{-3}$  mool/l. asti WARBURGIN esittämän kuutiojuurilausekkeen avulla. Laimeammassa liuoksissa sopivat kokeellisesti määrätty arvot yhteen DEBYE-HÜCKEL'in yhtälöistä laskettujen arvojen kanssa.

$\text{CO}_2$ -osapaineen ja bikarbonaattiliuoksen vetyioniaktiivisuuden välisen riippuvaisuuden määrää yhtälö

$$\log P = \log [\bar{H} \cdot (s + a_1)] + \text{vakio}$$

joka  $\log P$ :n ja  $\log [\bar{H} \cdot (s + a_1)]$  suhteen edustaa suoraa viivaa, jonka kulmakerroin on 1. Tämän yhtälön avulla voidaan jonkun kaasuseoksen hiilihappopitoisuus määrätä. Kaasuseosta johdetaan bikarbonaattiliuokseen, kunnes se on kyllästetty, jonka jälkeen  $p_{\text{H}}$ -arvo mitataan. Tasapainon saavuttamiseksi riittää 15–20  $\text{cm}^3$ :n suuruinen kaasumäärä.