

XLIII årg.

1934 N:o 1

XLIII vuosik.

**FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN**

**SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA**

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll. — Stadgar för bergsrådet Alfthans fond för premiering av uppsatser i kemi. — Om α -naftoltaleinernas färg- och syraegenskaper. — Spektrofotometrisk undersökning av α -naftoltalein. — Bidrag till kännedomen om talliums elektromotoriska förhållande.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja. — Säännöt vuorineuvos Alfthanin rahastolle kemiallisten kirjoitelmien palkitsemiseksi. — α -naftoltaleinien väri- ja happo-ominaisuuksista. — α -naftoltaleinin spektrofotometrinen tutkimus. — Lisiä talliumin elektromotorisen suhtautumisen tuntemiseen.

HELSINGFORS — HELSINKI
FINLAND — SUOMI



HERCULES HARTSET
är välkänt i pappers-, lack-,
gummi- o. a. industrier.

YARMOR PINE OIL är ett
utmärkt parfymeringsmedel för
tvål- o. a. industrier. Starkt de-
sinficerande.

SOLVENOL N:o 1 motver-
kar skinnbildningen i lacker och
fernissa. Lösningssmedel för
gummi-industrien.

DIPENTENE N:o 122 sta-
biliserar suspensionen i pig-
mentfärger.

HERCULES POWDER Co.

ALINKO HANDELS A.B.

**FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN**

**SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA**

XLIII årg.

1934 N:o 1

XLIII vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets proto-
koll. — Stadgar för bergsrådet Alf-
thans fond för premiering av upp-
satser i kemi. — Om α -naftoltalei-
nernas färg- och syraegenskaper. —
Spektrofotometrisk undersökning av
 α -naftoltalein. — Bidrag till känne-
domen om talliums elektromotoriska
förhållande.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkir-
joja. — Säännöt vuorineuvos Alf-
thanin rahastolle kemiallisten kirjoj-
telmien palkitsemiseksi. — α -naf-
tolftaleinien väri- ja happo-omina-
suuksista. — α -naftoltaleinin spek-
trofotometrinen tutkimus. — Lisiä
talliumin elektromotorisen suhtautu-
misen tuntemiseen.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

Möte. — Kokous.

9. II. 1933.

§ 1. Ordföranden erinrade om att år 1933 följande medlemmar av samfundet avlidit: Hedersmedlemmen, bergsrådet *Anton Alfthan*, ingenjör *Jarl Volter Lindell* och disponent *Ernst Theodor Rydberg*. De avlidnas minne hedras genom uppstigning.

§ 2. Styrelsens årsberättelse, bokslutet och revisionsberättelsen för år 1934 upplästes.

§ 3. Styrelsen och kassören beviljades enhälligt ansvarsfrihet för år 1933.

§ 4. Ett brev till Finska Kemistsamfundet från Brittiska legationens handelsavdelning angående engelska standardspecifikationer upplästes. Brevet kommer att publiceras i Meddelandena.

§ 5. På förslag av styrelsen beslöt samfundet, att ett antal laudaturstuderande i kemi vid universitetet skola inbjudas till samfundets möten i Ständerhuset.

§ 6. Professor *Lars W. Öholm* föredrog om *talliums elektromotoriska förhållande*. Föredraget är publicerat i *Meddelandena*. Med anledning av föredraget yttrade sig professor *Aschan*, som därvid framförde samfundets tack till föredragshållaren.

§ 7. Dr *Kurt Buch* föredrog om *alfa-naftoltaleinernas syraegenskaper*. Av denna färgindikator äro kända tvenne olika isomerer, vilka av föredragshållaren karakteriserades på grund av spektrofotometriska extinktionsmätningar i syra-, bas- samt i en serie pufferlösningar. Den ena isomeren hade undersökts av föredragshållaren, den andra av stud. Ch. Gustafsson. Genom undersökningen bevisades och bekräftades nämnda föreningars karaktär av tvåbasiska syror, vilkas dissociationskonstanter bestämdes.

Ordföranden tackade föredragshållaren.

Möte. — Kokous.

14. III. 1933.

§ 1. Styrelsens förslag till stadgar för bergsrådet *Alfthans fond* för premiering av uppsatser i kemi upplästes. Frågan bordlades till följande samfundsmöte.

§ 2. Fil. dr, frih. *John Palmén* föredrog om *det senaste decenniets framsteg i framställningen av organiska kemikalier*.

Inledningsvis framhöll föredragshållaren, att läroböckerna i kemi alltid visa en tidsförskjutning om minst tio år mellan aktuellt i tekniken använda och i läroböcker upptagna kemiska reaktioner. Detta gäller i särskilt hög grad den organiska kemien. Efter världskriget har inom den organisk-kemiska teknologin katalytiska och högtrycksprocesser fått en ledande plats. Föredragshållaren utlade ett stort antal under de senaste åren inom den kemiska industrin i bruk tagna förfaranden. Ett av de främsta är hydreringen av kolmonoxid till metylalkohol, vid c:a 450 graders temperatur och under 200 atmosfärers tryck i närvaro av zink- och kromoxid. Förfarandet har visat sig vara ekonomiskt katastrofalt för framställningen av metylalkohol genom torrdestillation av trä. Kolmonoxiden intager överhuvud en central ställning inom den moderna organiska syntesen. Ett antal goda klorhaltiga lösningsmedel kunna numera billigt framställas. Främst må nämnas trikloretylen, vilket under den enkla benämningen »tri» fått vidsträckt användning, bl. a. för att extrahera koffein ur kaffe och i s. k. kemisk tvätt, där bensinet ersättes av tri, vilket icke kvarlämnar lukt. Etylenklorhydrin, som under världskriget

framställdes i väldiga mängder som utgångsmaterial för senapsgas, finner nu nyttig användning genom att överföras i glykol. Sistnämnda substans lämpar sig utmärkt som tillsats till vatten för att sänka dess fryspunkt så att lösningen kan användas som icke frysannde kylvätska för explosionsmotorer. Glykolens dubbla eter, dioxan, har visat sig kunna utlösa lignin ur trä och kan således användas för framställning av cellulosa. Dioxanet torde dock på grund av sitt höga pris icke kunna ersätta de nu i cellulosaindustrin använda bisulfitlösningarna. Utgående från acetylen kan man framställa ett nytt slags syntetisk kautschuk, som är klorhaltig och benämnes *dupren*. Detta är betydligt motståndskraftigare mot olja, lösningsmedel, syror och värme än naturkautschuk och står icke efter det sistnämnda i elasticitet. Blytetraetyl har fått användning för att hindra s. k. *knackning* i explosionsmotorer. Genom katalytisk reduktion av fettsyror kunna dessa överföras i högmolekylära alkoholer, vilkas natriumsalter lämpa sig synnerligen väl som ersättningsmedel för vanlig tvål speciellt emedan de icke utfällas av hårt vatten. *Xenol* (fenylfenol) användes numera mycket i stället för fenol, emedan xenolen är 40 ggr effektivare som desinfektionsmedel, är smaklös och ej verkar giftigt på människor. Bland viktiga på senaste tid med framgång i medicinskt bruk tagna preparat nämndes fenoltaleinet, vilket visat sig vara ett gott laxermedel, salicyletylkarbonat, som ersätter aspirin, och divinyleter, som användes som bedövningsmedel i stället för vanlig eter.

Ordföranden tackade föredragshållaren.

§ 3. Professor *Leonard Borgström* redogjorde för *den finska asbestens egenskaper*. Sedan år 1919 har Finland regelbundet exporterat asbest. Exporten har från 33 ton stigit till 2,300 ton år 1933. Finlands andel i världsproduktionen var nämnda år omkring 0.5 %. *Mineralet* i *Paakkila* gruvor nära *Kuopio*, från vilka det exporterade materialet härstammar, är hornblendeasbest i motsats till den övervägande delen av världsproduktionen, som utgöres av serpentin-asbest. Den finska asbesten utmärker sig genom högre kiselsyrehalt, lägre järnhalt och lägre vattenhalt än de flesta asbestarter. I samband härmed står större eldbeständighet, högre smältpunkt, mindre angripbarhet av syror (i synnerhet i jämförelse med serpentin-asbest) och större elektrisk isolationsförmåga. Av det finska råmaterialet utvinns endast ringa mängder långfibrig asbest, men marknadens förmåga att mottaga de kortare fibrerna och asbestmjölet har år från år stegrats allt efter som den finska asbestens egenskaper och lämplighet för speciella ändamål bli kända.

Ordföranden tackade föredragshållaren. Med anledning av föredraget yttrade sig prof. *Aschan*, dr *Östling* och föredragshållaren.

Stadgar för bergsrådet Alfthans fond för premiering av uppsatser i kemi.

§ 1. Fonden utgöres av ett den 3 februari 1933 av bergsrådet Anton Alfthan donerat belopp om Fmk 5,000: — och av forna aktionärer i Tölö Sockerbruks A. B. sedermera donerade Fmk 10,000: — jämte å nämnda summor uppburna räntor ävensom av möjliga kapitaltillskott.

§ 2. Fondens medel förvaltas på samma sätt som samfundets övriga tillgångar. Överskjutande räntemedel läggas varje år i jämna hundratal mark till kapitalet. Vart tionde år, räknat från december 1935, äger styrelsen vidtaga de ändringar i prisens storlek och antal, som under förhandenvarande omständigheter kunna anses påkallade.

§ 3. Finska Kemistsamfundet utger vid samfundets årsmöte av räntorna från fonden pris i storlek från femhundra till ettusen finska mark för den eller de enligt styrelsens åsikt bästa i samfundets publikationer under närmast föregående år intagna uppsatsen eller uppsatserna berörande någon kemisk eller kemisk-teknisk fråga. För prisbelöning ifrågakomma uppsatser, som ingå i de nummer av publikationerna, som utkommit mellan den första november föregående år och den 31 oktober samma år.

§ 4. Ifall på grund av jäv varken styrelsens ordförande eller dess viceordförande kan deltaga i beslut om bedömning av uppsatserna, utse de i frågan röstberättigade medlemmarna av styrelsen bland sig ordförande. Beslut om prisfördelning fattas genom omröstning, varvid den uppsats, som fått de flesta rösterna, premieras. Utdelas flere än ett pris, företages särskild omröstning för varje pris. Falla rösterna jämnt, avgör ordförandens röst.

I händelse styrelsen på grund av jäv icke bleve beslutför, väljer samfundet efter anmälan av sekreteraren i och för uppsatsernas bedömande nödigt antal suppleanter.

§ 5. Skulle Finska Kemistsamfundet upplösas, överlämnas fondens tillgångar enligt donationsbrevets bestämmelse till Svenska Kulturfonden.

*

Bestämmelse om prisutdelningen, gällande till år 1945:

Från och med innevarande år (1934) utdelas årligen ett pris om Fmk 600: —. För den händelse fonden skulle tillväxa genom nya donationer upptager styrelsen till förnyad behandling frågan om prisens storlek och antal.

Säännöt vuorineuvos Alfthanin rahastolle kemiallisten kirjoitelmien palkitsemiseksi.

§ 1. Rahaston muodostavat vuorineuvos Anton Alfthanin helmikuun 3 p:nä 1933 lahjoittamat Smk. 5,000: — sekä Töölön Sokeritehtaan entisten osakkeenomistajain myöhemmin lahjoittamat Smk. 10,000: — ja sanotuille summille kasvaneet korot ynnä mahdolliset pääomanlisäykset.

§ 2. Rahaston varoja hoidetaan samoin kuin seuran muita varoja. Ylijääneet korkovarot lisätään vuosittain tasaisina satoina markkoina pääomaan. Joka kymmenes vuosi, alkaen joulukuusta 1935, on seuran hallituksen tehtävä asianhaarojen aiheuttamat muutokset palkintojen suuruuteen ja lukumäärään nähden.

§ 3. Suomen Kemistiseura jakaa vuosikokouksessaan rahaston korkovaroista palkintoja suuruudeltaan viidestäsadasta tuhanteen Suomen markkaan seuran hallituksen arvostelun mukaan parhaimmasta lähinnä edellisenä vuonna seuran julkaisuihin julkaistavaksi otetusta jotakin kemiallista tai kemiallis-teknillistä kysymystä koskevasta kirjoitelmasta tai parhaimmista sellaisista kirjoitelmista. Palkittavissa ovat kirjoitelmat, jotka sisältyvät niihin julkaisujen numeroihin, jotka ovat ilmestyneet edellisen vuoden marraskuun ensimmäisen päivän ja saman vuoden lokakuun 31 päivän välisenä aikana.

§ 4. Jos hallituksen puheenjohtaja ja varapuheenjohtaja ovat estetyt ottamasta osaa kirjoitelmien arvostelemiseen, valitsevat hallituksen tässä kysymyksessä päätösvaltaiset jäsenet keskuudestaan puheenjohtajan. Palkitsemisesta päätetään äänestämällä, jolloin enimmäkseen äännetään kirjoitelma palkitaan. Jos jaetaan useampi kuin yksi palkinto, toimitetaan eri äänestys joka palkinnosta. Siinä tapauksessa, että äännetään jakaantuvat tasan, ratkaisee puheenjohtajan ääni.

Jos hallitus jäsentensä esteellisuuden takia ei ole päätösvaltainen, valitsee seura sihteerin ilmoitettua asiasta kirjoitelmien arvostelusta varten tarpeellisen määrän lisäjäseniä hallitukseen.

§ 5. Suomen Kemistiseuran mahdollisesti päättäessä toimintansa ovat rahaston varat lahjakirjan mukaan luovutettavat säätiölle »Svenska Kulturfonden».

*

Määräys palkintojen jakamisesta, voimassa vuoteen 1945:

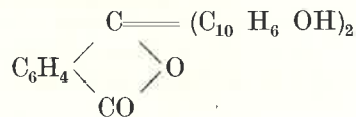
Kuluvasta vuodesta (1934) alkaen jaetaan vuosittain yksi Smk. 600: — suuruinen palkinto. Jos rahasto uusien lahjoitusten kautta kasvaa, tulee seuran hallituksen ottaa uudestaan harkittavaksi kysymys palkintojen suuruudesta ja lukumäärästä.

Om α -naftolftaleinernas färg- och syraegenskaper.

Av

Kurt Buch.

År 1910 infördes α -naftolftalein av S. P. L. SÖRENSEN och S. PALITZSCH som en för bestämning av pH lämplig färgindikator med omslag i närheten av neutralpunkten. Det av dem beskrivna preparatet var framställt enligt ett ursprungligen av GRABOWSKI angivet förfaringssätt ur α -naftol och ftalylklorid. Det var ett blekrött till grårött pulver, vars sammansättning fullkomligt motsvarade formeln



Ett av mig enligt nämnda författares beskrivning tillverkat preparat överensstämde i avseende å sina färgegenskaper fullt komligt med deras. En upplösning av 0.1 gr. indikator i 100 cm³ vatten + 150 cm³ alkohol är till färgen röd. En sur lösning i den koncentration, som användes i pufferblandningar (< 0.01 gr/l) är så gott som färglös. Vid kontinuerlig övergång från sur till alkalisk reaktion framträder vid pH \sim 6.6—7.1 en rödbrun färg, som vid stigande pH övergår till grågrön och slutligen i starkt alkalisk lösning till så gott som rent blå, möjligen med en liten skiftning i grönt.

De handelspreparat, jag haft att tillgå, voro i pulverform städse rödbruna samt gävo i alkalisk lösning en grönblå ej blå färg. Desamma innehålla större eller mindre mängder av en

röd förorening, som rikligt bildas vid framställningen enligt SÖRENSEN och PALITZSCH, och som av dessa forskare avlägsnades genom upprepad extraktion med benzol.

Genom tillräckligt långt driven rening har A. THIEL lyckats erhålla en nästan vit produkt, som gav en färglös alkohollösning, vadan alltså även det enligt SÖRENSEN-PALITZSCH framställda preparatet troligen ej varit fullkomligt rent.

Av. W. SCHULENBURG har sedermera framställts ett α -naftolftaleinpreparat genom kondensering av α -naftol och α -naftolftalylsyra, som även det kan utvinnas i färglöst tillstånd. SCHULENBURG ansåg det vara identiskt med SÖRENSENS. THIEL har påvisat, att det till sina optiska egenskaper förhåller sig avvikande. Vid övergång från surt till alkaliskt inträder det första färgomslaget i surare lösning (vid pH \sim 5.7) än i SÖRENSEN-PALITZSCH' preparat. Färgtonen är rent gul ej rödbrun. Omslaget från gult till blått ligger nära det sistnämnda preparatets. Men för vardera karakteristisk är den nämnda dubbel färgövergången, som enl. THIEL bevisar, att de vardera äro två basiska syror. Medan denna tvåbasiska karaktär kan anses ställd utom allt tvivel beträffande det SCHULENBURGSKA preparatet, har denna ej framträtt så tydligt hos SÖRENSEN-PALITZSCH' preparat, ty den primära ionens färg är t. ex. i handelspreparatet helt övertäckt av föroreningens. På grund av, att de flesta uppgifterna i litteraturen hänföra sig till orena preparat, anser I. M. KOLTHOFF α -naftolftaleinernas egenskaper ännu ej tillräckligt klarlagda.

Ehuru jag skulle anse slutsatserna ur THIELS iakttagelser, vilka överensstämde med mina egna, fullt bindande, har jag i anseende till iakttagelsematerialets knapphet och ofullständighet ansett en noggrann spektrofotometrisk undersökning av vardera indikatorn behöfelig. SÖRENSEN-PALITZSCH-indikatorns andra dissociationskonstant har tidigare bestämts både av THIEL, som funnit $\text{pK}_2 = 7.91$, och BUCH ($\text{pK}_2 = 7.99$). Överensstämmelsen är måttlig. Då THIEL ej anför några detaljer, kan orsaken till skiljaktligheten ej utrönas. pK -värdet varierar som känt ganska betydligt med beskaffenheten och halten av den pufferelektrolyt, vari indikatorn undersökts. Mina mätningar hava utförts i borax-borsyrepuffer. Första dissociationskonstanten, för vars existens bevisen kanske varit minst bindande, har hittills ej bestämts. Här föreligga vissa svårigheter på grund av att primära och sekundära ionens ljusabsorptioner ligga varandra i spektrum så nära, att man, om man också väljer för resp. ionarter optimala våglängder, där den andra ionen har möjligtast liten absorption, har svårt att ur ett ljusabsorptionsvärde beräkna, huru stor del av absorptionen, som härrör från den ena och huru stor del från den andra ionen. Såsom nedan visats, har denna svårighet dock övervunnits, samt ett

fullt bindande bevis för existensen av en primär ion med rödbrun färg erhållits, ävensom bestämts ett approximativvärde för den första diss. konstanten. Samtidigt bestämdes även på nytt den andra diss. konstanten. SCHULENBURGS preparat, i och för sig tillräckligt väl känt, har likväl även det på grund av knappheten beträffande kännedomen av detaljer och i synnerhet för att få det undersökt under samma betingelser som SÖRENSEN-PALITZSCH' preparat och därigenom med säkerhet bevisa dess kemiska olikhet underkastats en förnyad undersökning av CH. GUSTAFSSON. I det följande framläggas resultaten av de av mig utförda spektrofotometriska undersökningarna av α -naftoltalein (SÖRENSEN-PALITZSCH).

Som utgångsmaterial användes nämnda av mig framställda preparat, som var fullkomligt överensstämmande med de första framställarenas. Till först bestämdes ljusabsorptionskurvan för hela synliga spektrum i sur (0.1 n HCl) samt alkalisk (0.1 n NaOH) lösning, sedan ljusabsorptionsvärden i en serie borax-borsyrepufferlösningar dels över vissa delar av spektralområdet för att följa med absorptionskurvas förändring med pH, dels vid speciellt tvenne bestämda våglängder, valda med hänsyn till, att resp. färgade ion vid den valda våglängden å ena sidan hade möjligast hög och för ögat väl skönjbar absorption, och att å andra sidan den andra ionen vid samma våglängd skulle hava möjligast liten absorption. Den odissocierade indikator-syrans absorption var så liten, att den kunde negligeras. Bestämningen av dissociationskonstanten ur absorptionsvärdena baserar sig på giltigheten av Beers lag, enligt vilken den av ett visst molekyl- resp. ionslag betingade ljusabsorptionen är direkt proportionell mot dess koncentration, vadan således bestämningen går ut på fastställande av resp. färgade ioners koncentrationer under samtidig kännedom på förhand av pH i undersökningslösningen, som ju utgöres av en puffer.

Som förrädslösning användes en indikatorupplösning av 0.35 gr/l i lika delar vatten och alkohol. Indikator tillsatsen utgjorde 1 cm³ till 50 cm³. Undersökningslösningens halt utgjorde alltså 0.007 gr./l.

Som mätninginstrument användes en KÖNIG-MARTENS spektrofotometer, levererad av Schmidt & Haensch, Berlin. Okularspringans bredd utgjorde ca 0.6 mm. Objektivspringans för längre vågor 0.1 mm (vid 649 $\mu\mu$) vid kortare (496 $\mu\mu$) ca 0.2 mm. Skiekttjockleken utgjorde vid mätning av NaOH och pufferlösningarna 5 cm, av HCl-lösningarna 12 cm. Temperaturen varierade mellan 19° och 21°.

Mätningarna över hela spektralområdet i alkalisk lösning, där således indikatorn föreligger helt och hållet i form av sin sekundära ion, ådagalade ett absorptionsmaximum vid ungefär 649 $\mu\mu$ (molekulärentinktion = $0.248 \cdot 10^5$). Absorptionen av-

tar mot kortare våglängder till ett minimum vid ca 492 $\mu\mu$, varifrån den åter begynner tilltaga mot ett andra, troligen alldeles nära intill i det ultravioletta beläget maximum. Mätningarna i 0.1 n HCl visade så liten absorption att den, såsom redan nämnts, kunde lämnas ur räkningen. Den härrör troligen från föroreningar.

De erhållna värdena äro sammanställda i Tabell 1. I fig. 1 återfinnas de ur dem erhållna ljusabsorptionskurvorna.

Tabell 1.

Våglängd $\mu\mu$	Extinktioner i		Extinktioner i borax-borsyrelösningar							
	0.1n HCl	0.1n NaOH	pH= 6.77	7.09	7.36	7.60	7.78	7.94	8.31	8.96
467	0.0031	0.0518	—	—	—	—	—	—	—	—
481	0.0024	0.0499	0.0585	—	—	—	—	—	—	—
496	0.0024	0.0480	0.0542	0.0919	0.1071	0.1030	0.1000	0.0913	0.0746	0.0593
513	0.0025	0.0655	0.0440	0.0740	0.0865	0.0859	0.0875	0.0845	0.0758	0.0674
533	0.0021	0.1031	0.0335	0.0550	—	—	—	—	—	—
557	0.0004	0.1457	0.0221	0.0372	—	—	—	—	—	—
570	—	—	—	—	—	0.058	—	—	—	—
585	0.0002	0.213	0.0139	0.0268	—	—	—	—	—	—
601	—	—	—	0.0272	0.0470	—	—	—	—	—
618	0.0002	0.320	—	0.0292	—	—	—	—	—	—
628	—	—	—	—	—	—	0.1220	0.1597	0.2287	0.2788
649	—	0.400	0.0114	0.0314	0.0636	0.0988	0.1424	0.1800	0.2484	0.3168
660	—	0.370	—	—	—	—	—	—	—	—
684	—	0.227	—	—	—	—	—	—	—	—

För att möjligast noggrant bestämma primära resp. sekundära ionens koncentration var valet av våglängder av vikt. För den sekundära ionens vidkommande gav detta sig självt i maximumet 649 $\mu\mu$. Från pufferlösningarnas extinktionstal framgick dessutom, att den primära ionens absorption vid denna våglängd är ringa och kan negligeras.

Den primära ionens absorption stiger kontinuerligt mot ultraviolet. Den borde alltså undersökas så nära gränsen till det synliga spektret som möjligt. Men det mörka synfältet och den därav föranledda osäkra inställningen betingade dock förläggningen på något större avstånd därifrån, och för att inverkan av den samtidigt närvarande sekundära ionen må bli möjligast liten, bör väljas en våglängd möjligast nära sekundära ionens minimum. Som andra våglängd valdes 496 $\mu\mu$, där den sekundära ionen i alkalisk lösning (alltså när indikatorn i sin helhet förelåg i denna form) uppvisade extinktionsvärdet $\epsilon = 0.0480$. Den primära ionen måste alltså beräknas under beak-

Genom elimination av I' , I'' och HI i ekv. 1 genom att insätta motsvarande värden från ekvationerna 2, 3 och 4 samt upplösa i avseende å K_2 erhålla vi följande uttryck

$$5) K_2 = \frac{\epsilon}{0.400 - \epsilon} H \left(1 + \frac{H}{K_1} \right)$$

För beräkning av K_2 erfordras alltså förutom de experimentellt bestämda kvantiteterna ϵ och H även kännedom av första dissociationskonstanten, vilken kännedom vi emellertid tillsvidare ej förfoga över, utan vi äro tvungna att insätta ett genom provning funnet approximativvärde.

Även kunna vi förfara på följande sätt: Vi eliminera I'' och HI ur ekv. 1) samt upplösa i avseende å I' , varvid erhålles

$$6) I' = \frac{1}{1 + \frac{H}{K_1} + \frac{K_2}{H}}$$

Förloppet av storheten I' med H är beroende av värdena för K_1 och K_2 . L. MICHAELIS har visat, att den kurva, som anger detta förlopp, uppvisar ett maximum. Tydligt är då, att ljusabsorptionskurvas för 496 $\mu\mu$ i fig. 2 förlopp med pH bestämmes just av I' . Läget för detta maximum erhålles enl. MICHAELIS genom differentiation av funktionen $I' = f(H)$, och sätta differentalkvotienten = 0.

Vi hänvisa beträffande kalkylen till originalet och anföra endast den funna maximumbetingelsen för I' nämligen

$$7) H = \sqrt{K_1 \cdot K_2} \quad \text{eller } pH = \frac{pk_1 + pk_2}{2}$$

Detta är ett välkänt uttryck. När en tvåbasisk syra neutraliseras successivt, avtar till först den odissocierade syrans koncentration och den primära ionens tilltar. Denna måste uppnå ett maximum, ty vid fortsatt neutralisation begynner bildning av den sekundära ionen på bekostnad av den primära. Detta maximum uppnås vid nämnda värde för H i ekv. 7. Förutom av, att den primära ionen vid detta H har sitt största värde, är detta läge även karakteriserat av, att den odissocierade syrans och den sekundära ionens koncentrationer äro lika stora.

Detta maximum skola vi finna från extinktionskurvan för 496 $\mu\mu$, men böra ifrån denna till först kalkylera en koncentrationsskurva för I' genom att ifrån de vid 496 $\mu\mu$ observerade extinktionsvärdena subtrahera de extinktioner, som hänföra sig till sekundära ionen. Dennas koncentrationsandelar äro oss redan bekanta från kurvan för 649 $\mu\mu$. Sekundära ionens maximala extinktion (extinktionen i alkalisk lösning) utgjorde för denna våglängd 0.0480.

Beteckna vi den av sekundära ionen alstrade extinktionen vid 496 $\mu\mu$ ϵ_x hava vi alltså

$$8) I'' = \frac{\epsilon}{0.400} = \frac{\epsilon_x}{0.0480}$$

$$9) \text{ eller } \epsilon_x = \frac{0.0480}{0.400} \cdot \epsilon$$

Från de för 496 $\mu\mu$ observerade extinktionsvärdena subtraherades nu dessa ϵ_x -värden, gällande för sekundära ionen. De extinktioner, som kvarblevo, härrörde uteslutande från den primära ionen, då den odissocierade syrans absorption kunde negligeras. Den med ledning av dessa nya värden dragna kurvan anger alltså den primära ionens koncentrationsförlopp. Dess maximum ligger ungefär vid $pH = 7.37$ eller $H = 4.4 \cdot 10^{-8}$ vadan vi erhålla följande ekvation

$$10) 4.4 \cdot 10^{-8} = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$$

Vi hava alltså två ekvationer med två obekanta (5) och (10), vilkas upplösning skedde så, att K_1 eliminerades ur ekv. 5, genom insättning av värdet från ekv. 10. Sålunda beräknades ett mot observationernas antal svarande antal K_2 -värden. Med dessas medeltal beräknades K_1 ur ekv. 10. Nästan lika enkelt var, att, såsom ovan antytts, tillförst beräkna K_2 med tillhjälp av ett antaget genom provning funnet värde på K_1 , på angivet sätt beräkna ett medelvärde av de erhållna K_2 -värdena, härav beräkna ett nytt K_1 -värde samt sedan korrigera K_2 -värdet på grund av det nya K_1 -värdet. Vartdera sättet prövades, och dessutom uppgjordes ytterligare med det förbättrade K_2 -värdet en ny teoretisk extinktionskurva samt med de förbättrade extinktionsvärdena från denna kurva, nya extinktionsvärden ϵ_x samt en förbättrad koncentrationskurva för primära ionen, med åtföljande korrigerat pH -maximum, och därav föl-

Tabell 2.

Löp N:r	pH	$H \cdot 10^{-8}$	$1 + H/K_1$	$\frac{\epsilon}{0.400 - \epsilon}$	K_2	pK_2
1	6.77	1.70	1.93	0.0293	$0.96 \cdot 10^{-8}$	8.02
2	7.09	0.81	1.445	0.0851	1.0	8.00
3	7.36	0.44	1.24	0.1895	1.04	7.98
4	7.60	0.251	1.14	0.329	0.94	8.03
5	7.78	0.166	1.09	0.550	1.0	8.00
6	7.94	0.115	1.06	0.816	1.0	8.00
7	8.31	0.049	1.03	1.63	0.82	(8.09)
8	8.69	0.020	1.01	3.82	0.79	(8.10)

Medel (utan 7 och 8) $0.99 \cdot 10^{-8}$ 8.00

jande ytterligare korrigerat K_1 resp. K_2 . Detta successiva närmande behövde dock upprepas endast en gång. I tabell (2) äro de från de olika försöken erhållna K_2 -värdena anförda med det definitiva värdet för K_2 , som kalkylerats till $1.8 \cdot 10^{-7}$ eller $pK_1 = 6.74$. Det slutliga medelvärdet för K_2 utgjorde $0.99 \cdot 10^{-8}$ eller $pK_2 = 8.00$. I en tidigare undersökning hade erhållits värdet 7.99. THIEL anför som nämnts 7.91.

Den i fig. 2 uppgjorda extinktionskurvan för $649 \mu\mu$ är den teoretiska kurvan, uppgjord på grund av nämnda värden för K_1 resp. K_2 . Extinktionsvärdena för mätningarna vid pH = 8.31 och 8.69 hava utfallit för lågt. Möjligen hava boraxpufferlösningarna, som stått länge, upptagit koldioxid och hava förty lägre pH-värden än de angivna. Dessa värden utelämnades vid medeltalskalkylen. Uteslutet vore dock ej heller, att i själva verket dessa extinktionsvärden vore de riktiga och alla övriga för höga på grund av, att primära ionen skulle ha en liten extinktion även vid denna våglängd. Skulle detta vara fallet, så erhöles för pK_2 värdet 8.10 i stället för 8.00, pK_1 förbleve oförändrat, ty kurvan för primära ionens extinktion vid $496 \mu\mu$ (Fig. 2) erhöle ett högre och åt höger till ca pH = 7.42 förskjutet maximum, vadan: $pK_1 = 2 \times 7.42 - 8.10 = 6.74$. Det förefintliga materialet tillåter ej ett säkert avgörande. Den med värdet 8.00 för pK_2 funna synnerligen tillfredsställande överensstämmelsen i kurvförloppet med alla övriga försökspunkter talar likväl för riktigheten av detta värde.

Vi skola nu jämföra SÖRENSEN-PALITZSCH' preparat med det SCHULENBURGSKA, undersökt av CH. GUSTAFSSON enligt samma förfarande, som här angivits. Resp. optiska och kemiska konstanter äro anförda i tabell 3.

Tabell 3.

	Abs. maxim. i alkali	Molär extinkt. i maxim.	pk_1	pk_2
Prep. Sörens-Palitzsch unders. av Buch	649 $\mu\mu$	$0.248 \cdot 10^5$	6.74	8.00
» » » » Thiel	655 »	—	—	7.91
» Schulenburg » » Gustafsson	638 »	0.129 »	5.76	8.95
» » » » Thiel	637 »	0.113 »	5.73	8.87

Vi finna då följande likheter och skiljaktigheter: Den sekundära ionen är hos vardera av samma blåa färg. Den primära, vars existens bevisats för vardera preparatet, är hos SÖRENSEN-PALITZSCH orangeröd hos SCHULENBURG gul. Hos sistnämnda

äro skillnaderna mellan de två pK-värdena mycket större än hos förstnämnda, vilken omständighet även betingar skillnaderna i kurvförloppen för resp. ioner och den odissocierade syran, vilka sistnämnda bättre än annat karakterisera resp. indikatorers syraegenskaper. För det här undersökta preparatet äro dessa framställda i fig. 3.

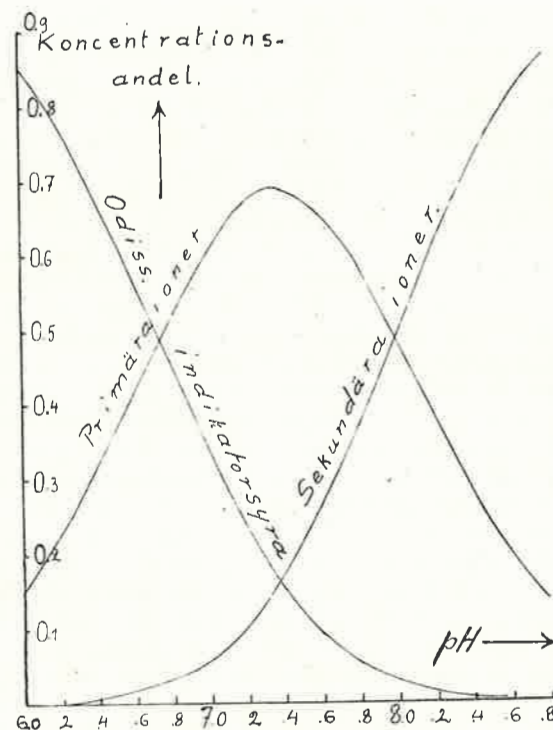


Fig. 3.

Beträffande isomerierna, vilka ej kunna utredas på optisk väg, ligga följande tre möjligheter närmast till hands, att nämligen förbindelsekolatomen är med vardera naftolgruppen bunden antingen i orto- eller paraställning eller också med den ena i orto- den andra i paraställning. Därom har THIEL utlovat närmare utredning, vilket dock ännu ej skett. SCHULENBURG föredrar för sitt preparat paraställningen, men detta skedde honom ovetande av, att det andra kända preparatet ej var med hans identiskt. På grund av de förberedande försök THIEL utfört, anser han för SCHULENBURGS preparat $0.0'$ -bindningen sannolik, för det andra p-p'-bindningen.

Deutsches Referat.

Über die Farben- und Säureeigenschaften der
 α -Naphtholphtaleine.

von

Kurt Buch.

In der Absicht die bisherigen Kenntnisse über die Farben- und Säureeigenschaften der α -Naphtholphtaleine (Präparat SÖRENSEN-PALITZSCH und SCHULENBURG) zu ergänzen, wurde eine spektrophotometrische Untersuchung in Säure-, Alkali- und Borax-Borsäurepufferlösungen eines vom Verf. nach SÖRENSEN-PALITZSCH hergestellten Präparates vorgenommen. Gleichzeitig wurde von CH. GUSTAFSSON das Präparat SCHULENBURG untersucht. Der Reinheitsgrad und die Farbe des vom Verf. untersuchten Präparates entsprachen genau den von den ersten Darstellern angegebenen. In 0.1 HCl war es bei der angewandten Stärke 0.007 g./L praktisch farblos. Die Resultate der Extinktionsmessungen sind in Tab. 1 angeführt. Fig. 1 zeigt die Extinktionskurven des Indikators in 0.1 n HCl, 0.1 n NaOH sowie in einigen Pufferlösungen. Letztere sind, da die Messungen nur auf die Enden des Spektralgebietes verlegt wurden, zwischen denselben nur skizziert. Fig. 2 zeigt den Verlauf der Extinktionen mit pH bei zwei Wellenlängen. Bei 649 $\mu\mu$ absorbiert praktisch nur das sekundäre Ion, bei 496 $\mu\mu$ beide Ionen. Aus dem Verhältnis der ϵ -Werte in den Puffern bei 649 $\mu\mu$ zum ϵ -Werte in Alkali (= 0.400), welches der Konzentration des sek. Ions proportional ist, wurde die Halbwertstufe desselben K_2 berechnet (Vgl. Tab. 2). Aus den hierbei ermittelten Konzentrationen des sekundären Ions und der Kenntnis der Maximal-Extinktion in Alkali bei 496 $\mu\mu$ (= 0.0480) wurde die Lichtabsorption dieses Iones bei 496 $\mu\mu$ erhalten. Abzug dieser von der ursprünglichen lieferte die vom primären Ion erzeugte und der Konzentration derselben proportionale Lichtabsorption. Die Kurve weist ein Maximum auf, welches die Existenz des primären Iones beweist. Aus dem pH des Maximums wurde nach L. MICHAELIS die bisher nicht bekannte »Halbwertstufe« desselben nach: $\text{pH (max)} = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$ ermittelt. Fig. 3 stellt den Verlauf der Konzentrationsanteile in Bruchteilen von eins der undissoziierten Säure, des primären und sekundären Ions mit pH dar. Diese Kurven verglichen mit entsprechenden von GUSTAFSSON untersuchten des Präparates SCHULENBURG charakterisieren am zuverlässigsten die chemische Verschiedenheit der beiden α -Naphtholphtaleine.

Literatur.

1. BUCH, K.: Spektrophotometrische Untersuchungen von Farbenindikatoren. Soc. Scient. Fennica Comm. Phys. Matem. II. 29. 1926.
2. GRABOWSKI, J.: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4 S. 725 cit. Sörensen og Palitzsch (7).
3. GUSTAFSSON, C.: Spektrofotometrisk undersökning av α -naphtholftalein (preparat Schulenburg) Dessa meddel. 1934. N:o 1. Sid. N:o 18.
4. KOLTHOFF, I. M.: Säure-Basen-indikatoren. Jul. Springer, Berlin. 4. Aufl. 1932. S. 121.
5. MICHAELIS, L.: Die Wasserstoffionenkonzentration. Jul. Springer, Berlin 2. Aufl. Teil I. 1922. S. 49.
6. SCHULENBURG, W.: Beiträge zur Kenntnis des α -Naphtholphtaleins und seiner Äther. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 53. S. 1445. 1920.
7. SÖRENSEN, S. P. L. og PALITZSCH, S.: Om en ny indikator, α -Naphtholphtalein etc. Meddel. fra Carlsberg Lab. 9:de Bd. 1:sta hefte 1910.
8. THIEL, A.: Über zweifarbige Phthaleine. Zeitschr. phys. Ch. Bodenst. Festsbd. S. 352. 1931.

Spektrofotometrisk undersökning av α -naftolftalein.

(Preparat *Schulenburg.*)

av

Charley Gustafsson.

W. SCHULENBURG¹⁾ har ur α -naftolftalylsyra och α -naftol framställt ett preparat, som han anser vara identiskt med S. P. L. SÖRENSENS och S. PALITZSCH²⁾ α -naftolftalein, vilket erhållits ur α -naftol och ftalylchlorid. Båda preparaten äro indikatorer med mycket liknande egenskaper. Deras identitet bestrides dock av A. THIEL³⁾, som för SCHULENBURGS preparat anger följande data. Preparatet är en tvåbasisk indikatorsyra, vars dissociationskonstanter karakteriseras av talen $pK_1 = 5.73$ och $pK_2 = 8.87$. Den odissocierade molekylen är färglös, den primära ionen är gul, och den sekundära ionen är blå med ett extinktionsmaximum vid $\lambda = 637 \mu\mu$ där den molekyllära extinktionen $\epsilon = 0.113 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{millimol}$. Förutom dessa uppgifter ger THIEL varken någon beskrivning av försöken eller några experimentella data. Då det dock är nödvändigt att vid jämförelse med SÖRENSENS preparat, som närmare undersökts av K. BUCH⁴⁾, undersöka båda indikatorerna på samma sätt, har författaren, på uppmaning av Dr. KURT BUCH, framställt och närmare undersökt SCHULENBURGS indikator. Även I. M. KOLTHOFF⁵⁾ anser en förnyad undersökning önskvärd.

Preparatet framställdes enligt Schulenburgs beskrivning genom att i köldblandning kondencera α -naftolftalylsyra med

α -naftol. Den erhållna produkten renades två gånger genom upplösning i en natriumbikarbonatlösning, filtrering, utfällning med ättiksyra och tvättning med vatten. Fällningen torkades, och skakades fyra gånger med etanol. Därvid löste sig största delen av de mörka föroreningarna, och man fick ett svagt färgat pulver, som tre gånger omkristalliserades ur och sköljdes med etanol. Sålunda fick man en vit massa, vilken efter torkning i vakuum vid 100 grader åter antog en ljusbrun färg, men som försvann vid fuktning med alkohol. Av detta preparat bereddes en »stamlösning» genom att upplösa 0.100 gram indikator i 60 %-ig etanol till volymen 250 ml. Vid de optiska undersökningarna utspäddes alltid 1 ml. stamlösning med 25 ml. vätska. Bestämningarna av extinktionskoefficienten utfördes med en spektralfotometer av KÖNIG-MARTENS konstruktion.

Till först undersöktes indikatorns absorptionsspektra i 0.1-n HCl (pH = 1), 0.1-n NaOH (pH = 13) och i en boratbuffert enligt Sörensen med pH = 7.60. Se tabell 1!

Tabell 1.

λ	Extinktionskoefficienten.		
	pH = 1.	pH = 7.60	pH = 13.
455 $\mu\mu$			0.090
467 "			0.068
481 "		0.125	0.065
488 "	0.004		
496 "		0.070	
504 "			0.100
523 "	0.002	0.023	
533 "			0.171
557 "		0.013	0.249
570 "	0.001		
585 "		0.016	0.363
618 "			0.483
628 "			0.498
638 "		0.022	0.502
649 "			0.473
660 "			0.421

Vi se, huru indikatorn i sur lösning praktiskt taget är färglös. Om den lilla absorption, som den visar vid pH = 1, härstammar från de ovannämnda starkt färgade föroreningarna, är deras koncentration ytterst liten. I alkalisk lösning har den blå ionen ett absorptionsmaximum vid $\lambda = 638 \mu\mu$ med den molekyllära extinktionen $\epsilon = 0.136 \cdot 10^5$. Vid våglängden $\lambda = 475 \mu\mu$ når absorptionen ett minimum för att sedan

¹⁾ Ber. Deutsch. chem. Ges. 53 S. 1445 [1920].

²⁾ Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 9de Bd. 1 ste Hefte [1910].

³⁾ Z. phys. Chemie. Bodenstein Festband S. 352. [1931].

⁴⁾ Dessa meddel. 1934 N:o 1 s. 6.

⁵⁾ Säure-Basen-Indikatoren. sid. 121. [1932].

åter växa mot det ultravioletta. Vid pH = 7.60 är lösningen gul med en svag skiftning av grönt. Här finnes således rikligt av den gula formen, vars extinktionsmaximum ligger i det ultravioletta, men samtidigt även små mängder av den blå formen.

För att nu närmare kunna karaktärisera indikatorn bestämdes dess omvandlingskurva genom att mäta extinktionskoefficienterna vid den blå formens absorptionsmaximum $\lambda = 638 \mu\mu$ och vid $\lambda = 481 \mu\mu$, där den gula formen har stor absorption relativt den blå i borat- och fosfatbuffertlösningar med varierande pH. Boratbuffert användes i pH-området 6.77—9.11 och fosfatbuffert i pH-området 5.50—7.09. I fosfatbuffert får man på grund av salteffekten något högre värden på extinktionen. För att kunna hänföra alla mätningar till boratbuffert subtraherades ur de experimentella värdena för extinktionen i fosfatbuffert talet 0.002, vilket ungefär motsvarar salteffekten. Vid pH = 6.77 och pH = 7.09 utfördes mätningar både med fosfat- och boratbuffert. Alla mätningar gjordes i rumstemperatur (19°—21°). Se tabell 2 och fig. 1!

Tabell 2.

pH	$\lambda = 638 \mu\mu$ Boratbuffert	$\lambda = 481 \mu\mu$ Fosfatbuffert	$\lambda = 481 \mu\mu$ Boratbuffert
9.11	0.293		0.097
8.98	0.259		0.101
8.69	0.179		0.115
8.51	0.135		0.119
8.08	0.064		0.126
7.88	0.041		0.125
7.60	0.021		0.125
7.09		0.126	0.123
6.77	0.005	0.120	0.118
6.40		0.107	(0.105)*
6.25		0.101	(0.099)
6.05		0.089	(0.087)
5.85		0.075	(0.073)
5.65		0.060	(0.058)
5.50		0.048	(0.046)

*) Talen inom parentes äro uträknade ur värdena i fosfatbuffert.

Jämnviktsläget: Odissocierade molekyler \rightleftharpoons Primära ioner karaktäriseras av dissociationskonstanten K_1 och jämnviktsläget: Primära ioner \rightleftharpoons Sekundära ioner av dissociationskonstanten K_2 , vilkas negativa logaritmer må vara pK_1 och pK_2 . Dessa

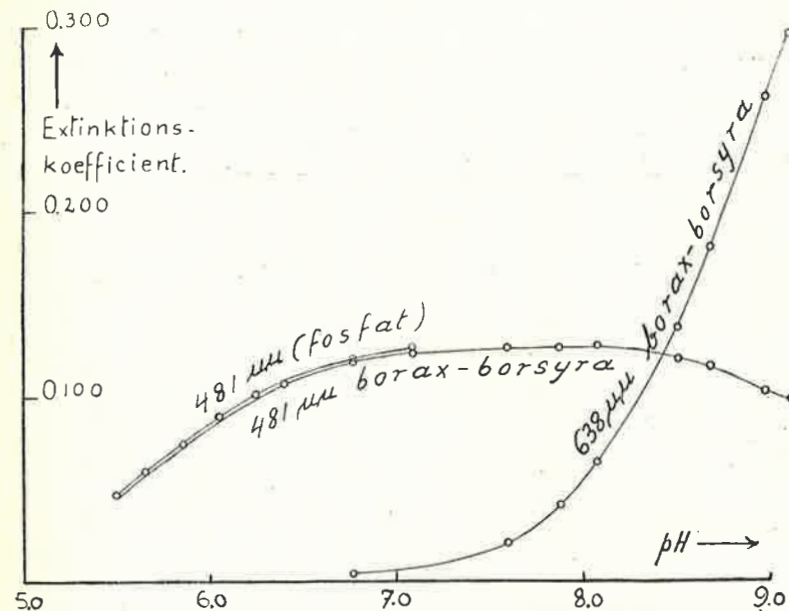


Fig. 1.

kunna uträknas ur de motsvarande ionernas relativa koncentrationer vid ett bestämt pH-värde med hjälp av formlerna

$$pK_1 = pH - \text{Log} \frac{[\text{Primära ioner}]}{[\text{Odiss. molekyler}]} \text{ och } pK_2 = pH - \text{Log} \frac{[\text{Sekundära ioner}]}{[\text{Primära ioner}]}$$

De sekundära ionernas koncentration fås genom att dividera extinktionen vid $\lambda = 638 \mu\mu$ med den maximala extinktionen i alkalisk lösning vid samma våglängd. Därvid negligerar man de primära ionernas absorption vid nämnda våglängd, vilken är mindre än 0.005. (Jfr. tabell 2.) Genom att subtrahera de sekundära ionernas absorption vid $\lambda = 481 \mu\mu$ från den experimentella extinktionen vid denna våglängd får man de primära ionernas absorption. Deras koncentration fås genom att subtrahera de sekundära ionernas koncentration från 1, varvid de odissocierade molekylerna i det alkaliska området negligeras. Därpå kan man uträkna de primära ionernas extinktion vid koncentrationen 1 när $\lambda = 481 \mu\mu$, och genom att sedan negligerar de blå ionerna i det sura området, vilket motiveras av fig. 2, fås de gula ionernas koncentration vid de lägre pH-värdena. Se tabell 3!

Tabell 3.

pH	Sek. ionernas konc.	Prim. ionernas konc.	Prim. ionernas ext. $\lambda = 481 \mu\mu$	Prim. ionernas max. ext. $\lambda = 481 \mu\mu$	Odiss. mol. konc.	pK ₁	pK ₂
9.11	0.584	0.416	0.055	0.132	neglig.		8.96
8.98	0.516	0.484	0.064	0.132	»		8.95
8.69	0.357	0.643	0.089	0.138	»		8.95
8.51	0.269	0.731	0.100	0.137	»		8.94
8.08	0.128	0.872	0.117	0.134	»		8.91
7.88	0.082	0.918	0.119	0.130	»		8.93
7.60	0.042	0.958	0.122	0.127	»		8.96
7.09	0.014	0.940			0.060	5.89	
6.77	0.010	0.895			0.105	5.84	
6.40	neglig.	0.796			0.204	5.81	
6.25	»	0.750			0.250	5.77	
6.05	»	0.659			0.341	5.76	
5.85	»	0.553			0.447	5.74	
5.65	»	0.439			0.561	5.76	
5.50	»	0.348			0.652	5.77	

Vid bestämmandet av de primära ionernas maximala extinktion vid $\lambda = 481 \mu\mu$ giva de lägre pH-värdena för små tal. Detta beror därpå, att de odissocierade molekylernas koncentration i detta område ännu inte kan negligeras. Vid pH = 8.51 och pH = 8.69 är de primära ionernas koncentration ännu så stor, att deras extinktion vid $\lambda = 638 \mu\mu$ stör räkningarna. Det tillförlitligaste värdet är således 0.132, vilket även använts vid beräkningarna av de gula ionernas koncentration i sur lösning. Vid beräkningarna av pK₁ och pK₂ bör man använda ett sådant område vars pH ligger nära det pK, som skall beräknas. Man får således ur de fyra sista värdena för pK₁ i medeltal 5.76 och ur de fyra första värdena för pK₂ i medeltal 8.95.

I fig. 2 ser man de tre olika indikatorformernas relativa koncentrationer vid varierande pH. I området pH = 6.8—8.1 ligga de primära ionernas experimentella värden för högt, emedan alla tre indikatorformerna hava märkbara koncentrationer, och varken de odissocierade molekylerna eller de sekundära ionerna kunna negligeras såsom i räkningarna. Därför har denna kurva fåtts grafiskt i detta område genom att ur de uträknade värdena subtrahera den negligerade formens approximativa koncentration. Den primära ionen får sin maximala koncentration 0.945 vid pH = 7.4.

SCHULENBURGS α -naftoltaleinpreparat har således följande egenskaper i boratbuffert vid rumstemperatur. Den odissocierade molekylen är praktiskt taget färglös. Den gula primära ionen har ett absorptionsmaximum i det ultravioletta. pK₁ =

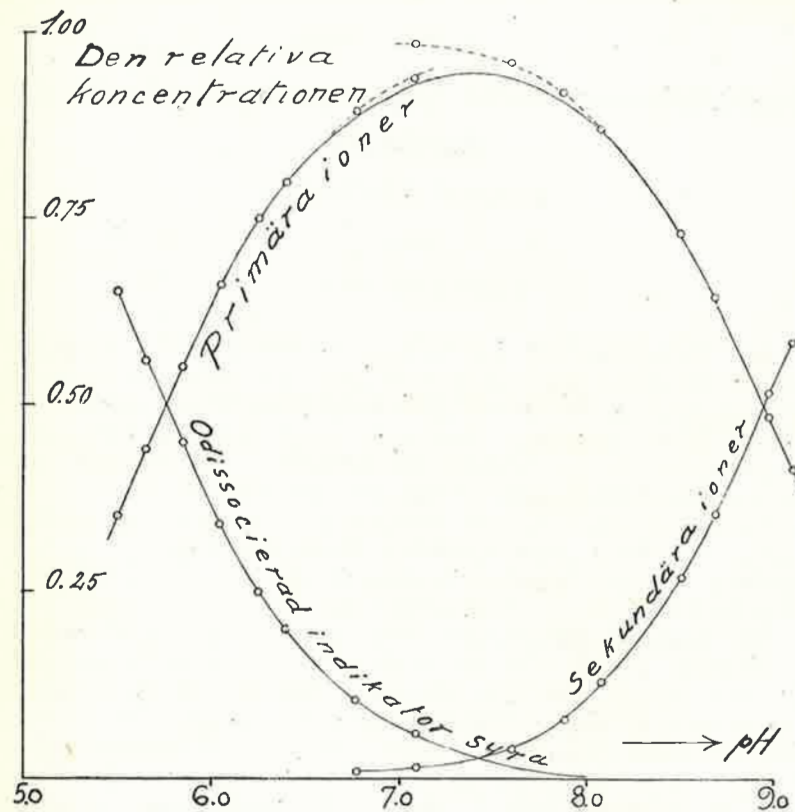


Fig. 2.

5.76. Den når sin största relativa koncentration 0.945 vid pH = 7.4. pK₂ = 8.95. Den blå sekundära ionen har ett absorptionsmaximum vid $\lambda = 638 \mu\mu$ med den molekylära extinktionen $\epsilon = 0.136 \times 10^5$ och ett annat absorptionsmaximum i det ultravioletta. Dessa resultat bekräfta och komplettera de av Thiel angivna värdena.

Deutsches Referat.

Spektrophotometrische Untersuchung von α -Naph- tolphtalein

(Präparat Schulenburg)

von

Charley Gustafsson.

Auf Anregung von Dr KURT BUCH wurde ein α -Naph-
tolphtaleinpräparat nach dem Verfahren von Schulenburg her-
gestellt und einer spektrophotometrischen Untersuchung in
Säure- Alkali- und Borax-Borsäure wie Phosphatpufferlösungen
unterworfen, in der Absicht die Kenntnisse der Farben- und
Säureeigenschaften dieses Indikators zu verfullständigen, be-
sonders aber um einen zuverlässigen Vergleich mit dem gleich-
zeitig von BUCH unter denselben Versuchsbedingungen unter-
suchten α -Naph-
tolphtalein, hergestellt nach dem Verfahren von
SÖRENSEN-PALITZSCH, zu ermöglichen.

Die Extinktionsmessungen sind in den Tabellen 1 und 2
angeführt. Fig. 1 gibt den Verlauf der Extinktionen mit pH
bei den angegebenen Wellenlängen. Aus den Extinktionswer-
ten wurden die beiden Halbwertstufen des Indikators berechnet.
Die Resultate (Vgl. S.) bestätigen und verfullständigen die
früher von A. THIEL angegebenen Werte. Fig. 2 stellt den Ver-
lauf der relativen Konzentrationen (in Bruchteilen von eins)
der undissoziierten Säure, des primären und sekundären Ions
des Indikators dar.

Bidrag till kännedomen om talliums elektro- motoriska förhållande.

Föredrag vid Finska Kemistsamfundets möte den 9 februari 1934.

av

Lars W. Öholm.

Om man bildar differenserna mellan tallohalogenernas och
motsvarande merkurosalters bildningsvärmevärden, finner man
att de mycket litet skilja sig från varandra. Detta framgår av
följande tabell, där värdena på de förstnämnda saltens bild-
ningsvärme äro anförda enligt *Thomsens* mätningar samt de
senares enligt *Thomsens* men även enligt *Nernsts* och *Varets*
undersökningar. Här anföras därjämte motsvarande tal för
sulfaten alla i Kal. Värdet 175,000 cal. för Hg_2SO_4 är bestämt
av *Varet* 1896.

	<i>Thomsen</i>		<i>Nernst-Varet</i>	
$\text{TlCl} - \text{HgCl}$	= 48.58	— 32.61 = 15.97;	48.58	— 31.32 = 17.26
$\text{TlBr} - \text{HgBr}$	= 41.295	— 25.475 = 15.82;	41.295	— 24.55 = 16.75
$\text{TlJ} - \text{HgJ}$	= 30.18	— 15.55 = 14.63;	30.18	— 14.42 = 15.76
$\text{Tl}_2\text{SO}_4 - \text{Hg}_2\text{SO}_4$	= 220.98	— 175.00 = 45.98.		

Att anförda differenser äro högst osäkra, synes redan av de
stora olikheterna mellan *Thomsens* och *Nernst-Varets* mät-
ningsresultat, men i vartdera fallet skilja de sig i riktningen
 $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$ endast obetydligt från varandra. Detta förhållande
är rätt ovanligt, ty i allmänhet avtaga dessa differensstal från
klorider över bromider till jodider avsevärt, så att man t. ex.
vid motsvarande Cd-salt erhåller följande skillnader: för Cl —
15.32 —, för Br — 13.10 — och för J — 7.28 Kal.

Nu förefinnes ju möjlighet att utröna dessa värmevärden
även genom att låta motsvarande reaktioner försiggå så, att
de giva upphov till elektrisk energi m. a. o. genom att bestämma
EK hos kombinationerna



och omräkna de erhållna potentialvärdena i värmemått enligt den bekanta likheten

$$E = \frac{Q}{nF} + T \frac{dE}{dT}$$

För $n = 1$, $F = 96,494$ Coul., och 1 Watt sek. = 0,2387 cal. blir

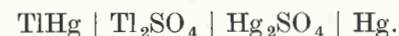
$$Q = (E - T \frac{dE}{dT}) 23033 \text{ cal.}$$

Det gäller sålunda att bestämma hithörande cellers EK och deras beroende av temperaturen. Utsikten för att detta skall lyckas är vad Tl vidkommer emellertid rätt ringa. Metallen, som i många avseenden påminner om bly, är ju synnerligen oädel. Nyss skuren företer den en vit glänsande yta som Na el K, men denna angripes genast i luften, särskilt om den är fuktig. På ytan uppstår en gråaktig anlöpning, vilken småningom övergår i ett betydande oxid-, hydroxid-, karbonatskikt, som täcker metallen. Denna beläggning kan lätt avtvättas, har starkt alkalisk reaktion ungef. som en alkalimetall, vilken Tl även i andra avseenden liknar, fastän den ej sönderdelar vatten, ej ens kokande, utan först vid rödglödning. I nyss uppkokat, luftfritt, destillerat vatten håller den sig blank en längre tid, tills vattnet upptagit syre från luften, då den angripes. Detta, och den omständigheten att den ej absorberar t. ex. väte och kväve, synes ju dock möjliggöra elektromotoriska mätningar och sådana hava även med större el. mindre framgång tidigare utförts, varvid man som elektrolyt använt TlCl eller Tl_2SO_4 och med eller utan mellanlösning uppmätt Tl-polen i de flesta fall mot en kalomelelektrod.

Vad talliums allmänna elektrokemiska förhållanden vidkomma må följande anföras. Dess normalpotential i beröring med Tl-joner utgör hänförd till väteelektroden — 0.336 V. Den står sålunda mellan Cd och Co. Tl-föreningarna hava stor likhet med motsvarande alkaliföreningar, så t. ex. hydroxiden och karbonatet. De kristallisera i allmänhet vattenfritt. Tl-jonens elektrol. vandringshastighet är vid 18°C 66.0 alltså något mindre än K-jonens. Tl-saltlösningarnas ekv. ledningsförmåga är vid lagom utspädda lösningar mindre, vid större utspädningar större än motsvarande kaliumsalters. Metallen står i många avseenden även nära Ag, hvilket t. ex. framgår av dess halogenföreningars svårslöslighet. Tl-föreningarna reduceras lätt till Tl-. De äro ej beständiga i beröring med Tl-

metall, utan omsättningen $\text{Tl} + 2\text{Tl} = 3\text{Tl}$ eger rum. Om laddningspotentialen $\text{Tl} \rightarrow \text{Tl}^+$ utgör 1.21 V, vilket innebär att ett Pt-bleck i en lösning innehållande samma mängd Tl- och Tl⁺-joner skulle mot en normal H-elektrod i följd av Tl⁺-jonernas tendens att övergå i Tl-joner visa en positiv spänning 1.21 volt. Om Tl-salt spjälkes hydrolytiskt blir lösningen basisk. Den hydrolytiska spjälkningen av Tl-salt ger sur reaktion.

Då tallium, såsom av det föregående framgår, är en mycket oädel metall, har man vid undersökningar av dess elektromotoriska förhållande i de flesta fall använt amalgam, vilket naturligtvis ej så lätt och hastigt angripes av luftens syre som den rena metallen. Vid alla noggrannare mätningar har ett tvåfasigt sådant kommit till användning, sedan *Lewis* och *v. Ende* jämte andra¹⁾ trott sig kunna påvisa att EK för amalgam, där Tl-halten utgör el. överstiger 50 %, är oberoende av den procentiska sammansättningen. Ett 50 % amalgams potential i ett talliumelement skulle vara identisk med den hos rent tallium m. a. o. kvicksilver skulle ej lösa sig i fast tallium. *Richards* och *Smyth*²⁾ påvisade dock 1922 genom en mycket noggrann undersökning, att den rena Tl-metallen faktiskt har en ungef. 2 millivolt högre potential vid 20° än det 55 % amalgamet. Mellan 55 % och 85 % kunde ingen skillnad påvisas, men från och med 85 % steg spänningen småningom med 2.08 millivolt. Med användning av 50 % amalg. har bl. a. *F. Ishikawa*³⁾ 1927 utfört en undersökning över elektromotoriska kraftens beroende av Tl_2SO_4 -koncentrationen vid olika temperaturer hos kombinationen



Men förutom med amalg. har man även gjort mätningar med användande av ren metall i stavform. Av sådana arbeten må här några anföras⁴⁾.

Resultaten av dessa undersökningar, vilka utförts för olika ändamål och vid vilka talliumsalten varit antingen sulfat eller

¹⁾ Journ. Am. chem. Soc. 32, 732 (1910). *Sucheni*, Z. f. Elektrochem. 12, 726 (1906). *Babinski*, Dissert. Leipzig (1906), o. s. v. *Babinskis* undersökning, som utförts vid tre olika värmegrader är även så tillvida intressant, som den visar att temperaturkoefficienten ökas med stigande Tl-halt i amalgamet från värdet 0.00006 för 9.81 % till 0.0001 för 29.6 % och 0.00022—24 för 59.54 % amalg.

²⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 44, 524 (1922).

³⁾ Bull. Chem. Soc. Japan, 2, 294. (1927).

⁴⁾ *I. Regnaud*, Compt. rend. 64, 611. (1867).

B. Neumann, Z. f. phys. Chem. 14, 193. (1894).

H. Euler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 1704. (1904).

F. I. Brislee, Trans. Farad. Soc. 4, 159. (1909).

Jones & Schumb, Proc. Amer. Acad. Sci. 56, 199. (1921).

Wolstein, Journ. Russ. phys. chem. Ges. 57, 265. (1925). o. s. v.

klorid, egna sig dock icke för de beräkningar här ifrågasatts. Elementen hava ej haft den därför nödiga sammansättningen, EK är vanligen bestämd blott vid en enda värmegrad och under en kort tidsperiod, bromid och jodid hava ej alls kommit till användning och resultaten förefalla för övrigt rätt osäkra, ty ingen god överensstämmelse föreligger mellan de potentialvärden olika författare anföra och i de flesta fall torde Tl-elektroden hava mer el. mindre angripits. Av allt framgår att det är en rätt svår uppgift att bestämma talliums elektromotoriska förhållande, åtminstone så snart det gäller den rena metallen, på grund av dess lätta oxiderbarhet. Men för utförandet av de mätningar här avsetts som kontroll på värmetoningen föreligga även en hel del andra svårigheter.

Tl-halogenföreningarna äro mycket svårösliga isynnerhet bromiden och jodiden. Kloriden och särskilt sulfatet äro något lösligare. Enligt utförda mätningar, av vilka *Lord Berkeleys* anses vara de säkraste, är den procentiska lösligheten dos Tl-salten ungef. följande:

vid 0°	10°	20°	30°	50°	99.7° C.	
2.63	3.57	4.64	5.80	8.44	15.57	Tl ₂ SO ₄ .
0.17	0.24	0.34	0.40	0.80	2.41	TlCl.
	0.048		0.057(25°)		0.247(68.5°)	TlBr.
0.002		0.006	0.015(40°)		0.120(100°)	TlJ.

På grund härav måste man räkna med mycket stora motstånd, särskilt i bromid- och jodidcellerna, vilket åter förutsätter en känslig galvanometer. Därtill kommer att, såsom av ovanstående tal framgår, denna löslighet, särskilt hos halogenföreningarna, är i hög grad beroende av temperaturen, vilken omständighet inverkar på inställningen av jämvikten vid temperaturförändringar i synnerhet hos elementen av s. k. normaltyp.

Oaktat sålunda rätt små utsikter föreligga för ifrågavarande undersöknings genomförande, hava dock en del mätningar utförts, av vilka resultaten i det följande anföras.

Utförandet av försöken.

De använda cell-kärlen voro av den Rayleigh'ska H-typen med kort förbindningsrör mellan de båda polhalvorna för ernående av lågt motstånd och elementen uppbyggdes som vanliga normaler⁵⁾ med iakttagandet av speciella försiktighetsmått på grund av talliums lätta oxiderbarhet. Kvikksilvret var destillerat och övriga kemikalier av *E. de Haëns* och *Kahlbaums*⁶⁾ rena preparat. För att så vitt möjligt hindra den negativa

⁵⁾ Se Acta Soc. Scient. Fennicae 41, 1. (1912).

⁶⁾ Den av *Kahlbaum* levererade metallen var dock oren, gav ungef. 50 mv. för låga värden, och kunde därför ej användas.

polens oxidation kokades alla lösningar, innan cellerna fylldes, och under hela sammanställningen leddes kväve genom elementet tills det slöts på vanligt sätt med paraffin, kork och marinlim. Kvävet togs från en gasometer och, då gasen möjligen upptagit något syre vid gasometerns fyllning, fick den genomgå tre med alkalisk pyrogallollösning fyllda tvättflaskor och därefter en liten tvättflaska innehållande destillerat vatten, innan den leddes genom cellen. Den negativa polen utgjordes av metallisk tallium i stångform. Före användningen tvättades stången, gneds blank och torr med filterpapper och doppades därefter i en het rågummi-paraffinlösning. Gummi-paraffinbeläggningen skyddade metallen för vidare påverkan av syre och fukt. Vid stavens ena ända var fästad en polskruv av messing för förmedling av ledningen. Då cellen sammanställdes, fylldes först den ena halvan av elementkärlet med kvicksilver och pasta. Ledningen förmedlades här genom en i ett fint glasrör insmält Pt-tråd och kvicksilver. Därpå inhålles under ständig genomledning av kväve något mättad lösning i kärlets andra halva, den negativa polen. Tl-stavens andra ända avskars med en tunn kniv, varigenom metallen blottades, och infördes omedelbart i cellen. Emedan elektroden för övrigt var isolerad, kom endast denna jämförelsevis lilla yta i beröring med lösningen. Elementet fylldes därpå med fast salt och mättad lösning samt slöts så hastigt som möjligt. Trots dessa försiktighetsmått angreps dock Tl-elektroden i flera fall förr eller senare, vilket framgick av försöken. Den färdiga cellen sattes i en med elektrisk värmereglering försedd termostat, vars temperatur kunde hållas konstant på 0.02° när.

För själva mätningarna stod till en början endast en *Baird-Tatlock* potentiometer till buds, emedan den vid mina tidigare undersökningar över kadmiums och koppars elektromotoriska förhållanden använda *Siemens-Halske* potentiometern var upptagen för andra undersökningar. Sagda potentiometer är ju avsedd egentligen för bestämning av H-konc. och graderad i hela millivolt. Uppskattning av tiondedelar är visserligen möjlig men rätt osäker. Också galvanometern, som naturligtvis är lämpad för apparaten i fråga, är tämligen okänslig. I fall motståndet i elementet ej var alltför stort, som vid sulfat- och kloridcellerna, reagerade den visserligen för tiondedels millivolt. Men vid bromid- och jodidelementen kunde man på grund av de stora inre motstånden, vilka uppgingo till flera tiotal tusen ohm, särskilt vid lägre temperaturer få variera med flera millivolt, innan tydligt utslag erhöles. Härav följer att temperaturkoefficienterna, då de hos hithörande element i allmänhet äro av storleksordningen tiondedels å hundradedels millivolt, endast med stor osäkerhet kunna uppskattas. För en förberedande undersökning kunde apparaten dock anses tillräckligt

noggrann, särskilt som på tidigare anförda skäl endast små ut-sikter förelågo för arbetets fullt kvantitativa genomförbarhet.

Talliumsulfat-elementen.

Av alla hithörande kombinationer hava ju de, som samman-satts av sulfater, visat sig lämna de mest konstanta spännin-garna som t. ex. de vanliga Zn- och Cd-normalerna, varför de första försöken utfördes med talliumsulfatceller av normaltyp. Här förefanns också en viss möjlighet till jämförelse med av tidigare förf. erhållna resultat. Sulfatet är ju betydligt lösligare än halogenföreningarna. Det inre motståndet i dessa element låg under 2000 ohm och rätt noggranna mätningar voro därför möjliga. För en kvalitativ orientering sammanställdes den 2 dec. 1932 en cell utan några särskilda försigtighetsmått. Denna in-sattes ej i termostat utan hölls endast vid rumstemperatur. En halv timme efter sammanställningen uppmättes en spän-ning 1.126 V. Till följande dag hade den sjunkit till 0.966 — och den 6 dec. till 0.803 V. Därefter steg EK, så att fyra dagar senare noterades 0.993 — och den 11 dec. 1.0025 V. Från detta värde sjönk den åter till 0.898 — den 20 dec. och 0.610 V den 16 jan. 1933, då elementet söndertogs. Talliumelektroden var oxiderad, oxid hade t. o. m. samlats på kärlets botten, och lösningen var starkt alkalisk.

Under iakttagande av tidigare anförda försigtighetsmått uppbyggdes den 29 jan. 1933 ett nytt element. Några timmar senare, sedan cellen hunnit antaga termostatens temperatur 20°, visade den en spänning 1.0605 V⁷⁾. Det inre motståndet utgjorde 1975 ohm. EK uppmättes under tre och en halv månad vid olika temperaturer från 10° till 30° och följande iakt-tagelser gjordes. Under de tre första veckorna sjönk spän-ningen småningom med ungef. 4 millivolt, men höll sig där-efter en tid rätt konstant, vid t. ex. 20° på värdet 1,056, för att senare ända till medlet av maj, då mätningarna avbrötos, hava ytterligare nedgått med 1.5 millivolt. Fastän EK sålunda småningom sjönk och fastän endast hela och tiondedels milli-volt kunde mätas, var det dock möjligt att med något så när stor noggrannhet bestämma en medeltemperaturkoefficient 0.0003 V/gr. Av temperaturförändringarna framgick, att spänningen rätt väl inställde sig, i fall förändringen ej skedde alltför snabbt. Detta försök utvisade, att hithörande mätningar äro möjliga och att de egna sig både för beräkning av temperatur-koefficienten och värmetoningen. Välja vi 20° och det ovan an-förda värdet 1.056 volt erhålles

⁷⁾ Av praktiska skäl äro Tl-elementens EK uttryckta med positiva tal.

$$Q = (1.056 - 293 \cdot 0.0003) 23,033 \text{ cal.} \\ = 22.298 \text{ Kal.}$$

Enligt *Thomsen* och *Varet* var bildningsvärmedifferensen $Tl_2SO_4 - Hg_2SO_4 = 45.98$. Per ekvivalent således 22.99 Kal., vilket är ungef. 3 % högre än det ur EK beräknade. För sam-tidigt utförda mätningar med halogenelementen redogöres senare.

Skillnaden mellan ovanstående kalorital är ju betydande. För att ytterligare kontrollera detta och för att erhålla ett be-grepp om dessa elements reproducerbarhet, sammanställdes den 12 nov. en liknande Tl_2SO_4 -cell av normal typ under iakt-tagande av största möjliga försiktighet för hindrandet av Tl-polens oxidation. Spänningen uppmättes nu huvudsakligen vid 20° och 25° men även vid något lägre temperatur, då termostaten under vissa dagar lämnades utan uppvärmning och omröring, varför den inställde sig i det närmaste vid rumstemperaturen. Då elementkärnen ej voro tillsmälta och det ej var möjligt att lämna ett luftrum mellan lösningen och paraffinet, måste i allmänhet alltför stora temperaturförändringar undvikas, för att ej läckage i elementens tillslutning skulle uppstå.

Vid dessa mätningar användes en *Siemens-Halskes* potentio-meter och en spegelgalvanometer, vars känslighet på 1 m tub-avstånd och 1 mm utslag utgjorde $2.5 \cdot 10^{-9}$ amp., varför hundradedels millivolt med lätthet kunde uppskattas. Mät-ningar utfördes tre gånger dagligen under en månad från 12 nov. till 13 dec. och anföras en del av dessa i efterföljande ta-bell, som expl. på huru EK under denna tid förändrats. Cellens inre motstånd utgjorde 1760 ohm.

	20°	25°	15° — 16°
nov. 12.	1.05765	1.05915	1.05489 (15.55°)
16.	1.05720	1.05877	
18.	1.05729	1.05820	
22.	1.05668	1.05816	1.05459 (15.03°)
26.	1.05687	1.05800	
30.	1.05643	1.05790	1.05478 (15.5°)
dec. 13.	1.05641	1.05780	1.05504 (16.25°)

Såsom av ovanstående tal framgår, förblev EK ej heller hos denna cell alldeles konstant utan sjönk under en månad med något över en millivolt. Den var dock mindre föränderlig än hos föregående element och försöket utvisar en viss reproducer-barhet blott tillräckliga försigtighetsmått vidtagas. Vad tem-peraturkoefficienten vidkommer, varierade den, om man ta-ger alla, ungef. 90, försök i betraktande från värdet 0.00027 till 0.00033 V/gr. Temperaturintervallerna här äro alltför få och värdena på EK alltför osäkra på grund av spänningens avtagande för att tillåta beräkning av en temperaturfunktion.

Såsom medelvärde erhålles 0.0003 V/gr alldeles som vid föregående element. Om man som sannolikt värde på EK hos denna cell, med ett möjligt fel ± 1 millivolt, väljer 1.0582 vid 25° och beräknar Q enligt tidigare anförda termiska likhet erhålles

$$Q = 22.30 \text{ Kal.}$$

således samma värde som ur det första elementet vid 20°.

Helt nyligen har *Fusao Ishikawa*⁸⁾ bestämt talliumsulfatets bildningsvärme vid 25° till 219,071 cal/mol., sålunda erhållit ett betydligt lägre värde än *Thomsen*. Differensen mellan detta och *Varets* för merkurosulfatet blir 44.071 eller per ekv. 22.04, varmed de av mig beräknade kaloritalen överensstämma på ungef. 1 % när *Thomsens* värde, som gäller för rumtemperatur 17°—18°, skulle sålunda vara för högt. Om man antager att *Varets* värde 175,000 cal. för merkurosulfatets bildningsvärme är riktigt och enligt anförda tal på EK beräknar tallosulfatets bildningsvärme, erhålles 219,600 cal., vilket är något större än *Ishikawas* men mindre än *Thomsens* värde. Helt nyligen hava *Roth* och *Meichsner*⁹⁾ änyo på termisk väg bestämt talliumsulfatets bildningsvärme. De framhålla att den därvid använda metallen varit *absolut ren* och det erhållna kaloritalet 223,230 är ännu högre än *Thomsens* värde. Här råder sålunda stor osäkerhet och är det sistänförda värdet riktigt, så måste de låga voltalen bero på föroreningar i metallen, vilka naturligtvis sänka spänningen och talliummetall, som jag senaste år erhöi från *Kahlbaum* visade faktiskt ungef. 50 mv för låg potential. Om man på grund av värdet 223,23 Kal. beräknar spänningen hos en sulfatcell vid 20° med den av mig erhållna lägsta temperaturkoefficienten 0.00027 V/gr, erhålles $E = 1.1258 \text{ V}$, ett värde, som är ungef. 68 mv högre än de av mig och *Ishikawa* erhållna. Nu föreligger den möjligheten att *Varets* värde på merkurosulfatets bildningsvärme är för lågt, vilken omständighet som bäst undersökes av *Ishikawa* enligt ett till mig lämnat privat meddelande.

Med ett Ti_2SO_4 -element innehållande 50 % amalg. som negativ elektrod och en vid 30° mättad Ti -sulfatlösning har *F. Ishikawa*¹⁰⁾ gjort en mätning vid 27.5°, vid vilken temperatur lösningen sålunda var övermättad. Han erhöi 1.05823 V. Omräknas detta till 25° med temperaturkoeff. 0.0003, blir $\text{EK} = 1.05748 \text{ V}$. I fall det 50 % amalg, såsom tidigare anförts, leder till en 2 millivolt lägre spänning än den rena metallen, så över-

⁸⁾ C. blatt II, 840. 1933.

⁹⁾ Z. f. El. chemie 38, 87. (1932).

¹⁰⁾ Bull. Chem. Soc. Japan 2, 294. (1927).

ensstämmar detta synnerligen väl med det i föreg. tabell först anförda värdet 1.05915 V vid 25°, om man därtill beaktar att, såsom av det följande framgår, EK är i mycket hög grad beroende av lösningens konc. och att *Ishikawas* cell troligen ej innehöll fast Ti_2SO_4 .

Att Ti -sulfatelementets EK med tiden avtager, som nyss utförda undersökning visar, kan ej bero på annat än att Ti -elektroden förr el. senare småningom oxideras, varigenom Ti -jonkonc. i närheten av densamma ökas och spänningen sjunker. En del tidigare utförda potentialmätningar, där Ti -lösningar av olika koncentration använts, hava lett till resultat, som ej överensstämma med *Nernsts* teori. För att förklara detta har man tagit sin tillflykt till olika antaganden om förekomsten av subtaljoner, komplexa joner, dubbeljoner o. s. v. Avvikelserna bero helt säkert endast därpå, att vid dessa försök luftsyrets inverkan ej kunnat hindras. Oxideras metallen, tillväxer Ti -jon konc. i dess omedelbara närhet, som nyss anförts, spänningen förändras och denna inverkan blir naturligtvis desto större ju mera utspädd lösningen är. Det var därför av ett visst intresse att utföra även en undersökning med lösningar av olika konc. och valdes härför Ti_2SO_4 som det mest lösliga. Fyra element sammanställdes med 0.1—, 0.05—, 0.025— och 0.01 ekv. normala lösningar under iakttagande av tidigare anförda försigtighetsmått. Även dessas EK uppmättes under ungef. en månad och en del av resultaten anföras i efterföljande tabeller, där utom den vid en viss temperatur uppmätta EK anges även temperaturkoefficienten samt därtill de ur likheten

$$E = a \cdot \log C + b$$

beräknade konstanterna a och b. C betecknar lösningens koncentration. A är elementet med den 0.1-n, B och C de med 0.05- och 0.025- samt D cellen med den 0.01-ekv. normala Ti_2SO_4 -lösningen. När voltalet hos D översteg 1.1 användes vid dessa mätningar huvudsakligen den *Baird-Tatlockska* och endast i några fall vid lägre temperaturer den *Siemens-Halskeska* potentiometern. I de flesta fall äro därför endast tiondedels millivolt anförda. Med liknande celler hade mätningar utförts redan under våren 1933 och erhöilos därvid alldeles samma resultat.

	t = 14.9°		
	EK	a	b
A.	1.0609	— 0.059	1.0021
B.	1.0786	— 0.060	1.0021
C.	1.0967	— 0.058	1.0037
D.	1.1198		1.0036

t = 16.25°			
A.	1.06257	— 0.060	1.0026
B.	1.08079	— 0.058	1.0053
C.	1.09818	— 0.057	1.0060
D.	1.1210		1.0040

t = 20.0°			
A.	1.0650	— 0.063	1.0026
B.	1.0845	— 0.059	1.0080
C.	1.1025	— 0.058	1.0095
D.	1.1255		

t = 25.0°			
A.	1.0690	— 0.064	1.0050
B.	1.0885	— 0.060	1.0053
C.	1.1065	— 0.0615	1.0103
D.	1.1310		1.0080

Tagas dessa och alla övriga mätningar i betraktande, erhållas följande medeltemperatur-koefficienter.

För A	0.0007 (8)	V/gr.
» B	0.0008 (9)	»
» C	0.0009 (11)	»
» D	0.0011 (12)	»

Av här anförda och övriga under fyra veckor utförda mätningar framgår att både EK och temperaturkoeff. stiga med sulfatlösningens utspädning. Vad först de senare vidkomma, observeras en synnerligen stark inverkan av värmegraden på spänningen, så snart lösningen, från att hava varit vid alla temperaturer mättad och innehållande fast salt, övergår i en icke eller i det närmaste mättad. Koefficienten mer än fördubblas, stiger från ungef. 0.0003 — till 0.0008 V/gr för att sedan vidare kontinuerligt ökas med stigande utspädning till värdet 0.0012 för cellen med den 0.01-n lösningen.

Då lösningens i cellen jon-konc. till följd av utspädningen minskas, blir Tl-polen allt mera negativ till följd av dess tendens att utsända Tl-joner. Elektromotoriska kraften stiger och dess beroende av lösningens konc. karakteriseras av anförda logaritmiska likhet, där a och b böra vara konstanta vid en bestämd värmegrad. Man finner emellertid av tabellerna, att a beräknat av cellerna A:s och B:s voltal antager särskilt vid 20° och 25° ett något högre värde. I alla övriga fall är a praktiskt taget konstant. Denna avvikelse kan ej bero på annat, än att elementet A lämnat en för låg spänning och det förhöll sig faktiskt så, att dess EK en tid efter sammanställningen var 1 mv högre än senare. Sättes EK för cellen A vid 25° = 1.070 V

blir a = — 0.061, således konstant. På samma sätt förhåller det sig vid 20°¹¹⁾.)

Vad konst. b vidkommer, som ju betecknar EK hos en hypotetisk cell med en 1-n lösning, varierar dess värde ju betydligt inom de skilda serierna, vilket beror på att den utgör differensen mellan två osäkra tal, av vilka det ena är i hög grad beroende av värdet på a. Man finner också att b ökas med stigande temperatur, varemot a förefaller att vara mindre beroende av värmegraden.

En undersökning, vars resultat i viss mån äro jämförbara med ovanstående vis å vis Tl-sulf. element med utspädda lösningar, är såsom redan anförts¹²⁾ utförd av *Ishikawa* 1927. Hans element voro i övrigt lika med mina, utom att han använde 50 % Tl-amalg. i st. f. metalliskt Tl och utgick från en vid 30° mättad lösning ungef. 0.23-n. De övriga tre voro ungef. 0.20 —, 0.12 — och 0.09 ekv. normala¹³⁾. I avseende å salthalten skiljde de sig sålunda ej mycket från varandra, och då utgångslösningen var så koncentrerad, utfördes mätningar blott vid högre värmegrader 30°—40° och 25°—30° för de mera utspädda. Men även här framträda samma omständigheter som vid de av mig utförda försöken. EK stiger genomgående och starkt med lösningens utspädning, vilket framgår av efterföljande tabeller. Vid beräkning av temperaturkoeff. ur de av honom angivna spänningarna finner man, att även de tillväxa från 0.00032 V/gr för cellen med den vid 30° mättade lösningen till 0.00086-, 0.00089- och 0.00092 V/gr för cellerna med respektive 0.20-, 0.12- och 0.09-n lösningar, i full överensstämmelse med vad fallet varit vid mina försök. Då *Ishikawas* mätningar äro utförda på 0.01 mv när, tillåta resultaten naturligtvis en mycket noggrann beräkning. För att även i detta fall utröna förhållandet mellan spänning och koncentration, har jag tillämpat tidigare anförda log. likhet även på hans bestämningar och anføres detta i efterföljande tabeller, där n betecknar sulfatlösningens i cellen i fråga normalitet.

25°			
n	EK	a	b
0.20	1.05750	— 0.056	1.0188
0.12	1.07033	— 0.060	1.0151
0.09	1.07775		

¹¹⁾ Nämda avvikelse fick ock senare sin naturliga förklaring. Då elementen efter försöken söndertogs, visade det sig att lösningen i A reagerade tydligt alkalisk vid Tl-polen, under det lösningarna i B, C och D voro fullkomligt neutrala.

¹²⁾ l. c.

¹³⁾ Lösningarnas verkliga normaliteter voro 0.23076; 0.2024; 0.12026 och 0.09042, och ändamålet med undersökningen var att bestämma tallosulfatets differential-lösningensvärme vid 30°.

30°			
0.23	1.05889	— 0.051	1.0264
0.20	1.06179	— 0.057	1.0224
0.12	1.07479	— 0.061	1.0187
0.09	1.08235		
35°			
0.23	1.06049	— 0.098	0.9981
0.20	1.06608	— 0.058	1.0259
0.12	1.07922	— 0.051	1.0337
0.09	1.08694		

Fastän a-värdena även här variera betydligt, i synnerhet vid 35°, äro de dock av ungef. samma storlek 0.05—0.06, möjligen 0.002 i genomsnitt mindre, som de ur mina bestämningar erhållna, med ett undantag a = — 0.098 för cellen med 0.23-n lösning vid 35°. Däremot äro b-värdena, om man undantager det exceptionellt låga för cellen med den mest konc. lösningen vid 35° och som följer av ovanstående höga a-värde, betydligt högre än motsvarande enligt mina mätningar. Detta beror på det något lägre a-värdet, som i hög grad inverkar vid ber. av b, på den högre temperaturen och slutligen därpå att *Ishikawas* element utvisat en högre spänning, fastän man skulle hava väntat sig ett motsatt resultat, då den negativa polen utgjordes av amalgam. Den av mina celler, som hade den mest koncentrerade lösningen 0.1-n, är jämförbar med *Ishikawas* med de minst konc. 0.12- och 0.09-n. Om man tager medelvärdet för dessas EK vid 25° erhålles 1.074 V, då jag åter för cellan A erhöill 1.069, vilken spänning såsom redan antyddes torde varit någon millivolt för låg. Emellertid återstår dock en differens på några millivolt, vilken möjligen beror på någon ringa förörening hos metallen.

De absoluta värdena spela emellertid en mindre roll i jämförelse med EK:s hos cellerna relativa förhållande. Om man undantager nämnda a-värde med åtföljande under 1 volt liggande b-värde hos *Ishikawas* cell med mest koncentrerad lösning vid 35°, och vilket avvikande värde måste bero på något fel, så hava de båda undersökningsserierna lämnat överensstämmande resultat och bekräftat riktigheten av den *Nernstska* teorin även vad tallium vidkommer.

Talliumklorid-elementen.

Samtidigt med tidigare anförda sulfatcell sammanställdes den 29 jan. ett talliumklorid-element av normalt typ med fast salt och fyllt med mättad lösning. Omedelbart efter utvisade detta ett voltal 0.8242 samt något senare 0.8240 vid rumstemperatur. Cellen insattes i termostat vid 20° och erhöills efter några timmar 0.8237 V samt följande dag vid 25° 0.8252- och vid 30° 0.8267 V. Dessa mätningar fortsattes under tre och en halv månad vid olika temperaturer liggande mellan 7.55° och 30° och det

framgick av dem, att cellen under denna tid ej underkastades några större förändringar. Dess spänning har varit den mest konstanta av alla Tl-elements jag undersökt. Sälunda erhöills t. ex. vid 25° i medlet av april samma värde 0.8252 V som dagen efter cellens sammanställning i januari och även för övrigt återkommo i det närmaste vid olika värmegrader samma voltal, som tidigare erhöills vid temperaturen ifråga med den osäkerhet, som vidlåder fjärde decimalen, då vid dessa mätningar den *Baird-Tatlockska* potentiometern kom till användning. Endast under två dagar gjordes några bestämningar med *Siemens-Halskes* vid ungef. 18°, 21° och 29°. Då temperaturintervallerna voro stora, tilläto dock mätningarna en tämligen säker bestämning av temperaturens inverkan på elektromotoriska kraften. Senare sammanställdes även några andra TlCl-celler av samma typ, men ingen av dem utvisade ett så konstant förhållande som den första cellen, om och spänningarna voro ungef. de samma. I följande tabell anföras som exempel några mätningsresultat för olika tider och värmegrader.

Febr.		Mars.		April.	
21.8°	0.8231	15.9°	0.8217	20.0°	0.8228
12.5	.8210	9.8	.8201	»	.8226
14.55	.8208	30.0	.8265	»	.8227
21.7	.82338	20.0	.8233	14.75	.8209
29.6	.82582	25.0	.8250	20.0	.8237
»	.82593	18.0	.8228	25.0	.8252
18.65	.82227	20.0	.8235	18.0	.8227
24.95	.8247	15.04	.8218	20.0	.8228

Om man ur dessa och övriga för hela undersökningstiden uppmätta elektromotoriska krafter beräknar elementets temperaturkoefficient, erhålles visserligen ej ett konstant tal ej heller föreligger möjlighet att bestämma en temperaturfunktion. Det lägsta värdet blir något över 0.0002- och det högsta 0.00042 V/gr. Men i allmänhet ligga de mellan 0.00030- och 0.00034 V/gr. De mätningar, som föreföllo att vara de mest noggranna, gävo till resultat 0.00032- å 0.00033 V/gr. Väljer man spänningen 0.8230 för 20° och temperaturkoefficienten 0.00032 samt beräknar värmetoningen enligt tidigare anförda likhet, erhålles

$$Q = 16,795 \text{ Kal.}$$

För det högsta värdet vid 20° 0.8237 — blir $Q = 16.81$ — och för det lägsta 0.8226 V fås $Q = 16,786$ Kal i medeltal sålunda 16.8 Kal. Såsom synes ligger detta värde emellan de kalorital 15.97 och 17.26, vilka erhöillas ur *Thomsens* och *Thomson-Nernsts* bestämningar av tallokloridens och merkurokloridens bildningsvärmvärden och överensstämmer med det senare på 3 % när.

*Babinski*¹⁴⁾ har vid den undersökning han utförde över EK:s beroende av Tl-halten i amalgamet använt som elektrolyt talliumklorid och gjort mätningar vid olika värmegrader. Såväl spänning som temperaturkoefficient tilltaga starkt med stigande Tl-halt. Med ungef. 60 % amalg. erhöj han vid 16.9° EK 0.8207 — och vid 0.2° 0.8165 V. Härav erhålles temper. koeff. 0.00025. Omräknas volttalet 0.8207 till 20° fås 0.8214 V. Då detta amalgam, enligt vad tidigare anförts, borde utvisa i cellen en ungef. 2 mv lägre spänning än den rena metallen, föreligger sålunda en god överensstämmelse mellan detta och det av mig vid 20° direkte uppmätta volttalet 0.8234. Utgår man från *Babinskis* värde 0.8214 och temper.koeff. 0.00025 samt beräknar värmetoningen erhålles 17.23 kal., vilket tal nästan fullständigt överensstämmer med det, som erhålles ur differensen för TlCl:s och HgCl:s bildningsvärmevärden, i fall man väljer *Nernsts* värde för HgCl. Här har emellertid ej beaktats den värmetoning, som uppkommer och som tydligen är negativ, då det 60 % Tl-amalg. berövas 1 gr-atom Tl, varför kaloritalet 17.23 är för högt. I fall man räknar med *Babinskis* temperaturkoefficient 0.00025 V/gr, vilken ju erhöjls också vid en del av mina försök och utgår från det av mig uppmätta volttalet 0.8234 blir $Q = 17.27$ Kal i full överensstämmelse med ovanstående. Med beaktande av den osäkerhet, som vidlåder caloritalen ur de termiska mätningarna, där, särskilt vad de äldre av *Thomson* vidkomma, fel av nära 10 % i enskilda fall kunna föreligga, så har ju här påvisats åtminstone en kvalitativ överensstämmelse mellan resultatet av de rent termiska och elektriska bestämningarna.

Några undersökningar över spänningens förhållande hos TlCl-element med lösningar av olika koncentration har jag ej tillsvidare utfört. Tidigare hava emellertid *Abegg och Spencer*¹⁵⁾ 1905 samt *Brislee*¹⁶⁾ 1909 uppmätt EK hos celler där den ena polen var 0.1-n kalomelelektrod och den andra en talliumstav (el. amlag.) i TlCl-lösning. I vartdera fallet finner man att spänningen stiger med lösningens utspädning. *Abegg och Spencers* mätningar äro utförda vid 25°. Utgångslösningen var mättad (0.0161-n) och för de tre övriga cellerna gjordes den 10,100 och 1000 ggr mera utspädd. Om man med de av dem erhållna värdena på elementens EK beräknar konst. a i ekv. $E = a \cdot \log C + b$, erhålles följande a-värden: för de mest konc. — 0.054, för de därpå följande — 0.016 och för de mest utspädda — 0.008, sålunda inget konstant tal. $a = -0.054$ är troligen ganska riktigt, men cellerna med de mera utspädda lösningarna

¹⁴⁾ l. c.

¹⁵⁾ Z. anorg. Ch. 44, 379 (1905).

¹⁶⁾ Trans. Faraday Soc. 4, 159 (1909).

hava lämnat alltför låga volttal. Något bättre överensstämmande värden erhålles ur *Brislees* försök. TlCl-konc. i hans element voro 0.01 —, 0.005 —, 0.004 — samt 0.002 n och $t = 17^\circ$. a antager värdena — 0.049, — 0.082 och — 0.056. Mellan konc. 0.005 — och 0.004 n uppträder visserligen en stark avvikelse, i ty att värdet 0.082 är alltför stort, men detta kan ej bero på annat än att mättingsfelet mellan dessa nära varandra liggande konc. gör sig gällande vid beräkningarna och man måste antaga att ifrågavarande log. funktion även här gäller.

Talliumbromid- och jodid-elementen.

Vad de samtidigt undersökta TlBr- och TlJ-elementen vidkomma, erhöjlos rätt osäkra resultat och försök utfördes med användandet av såväl metallstav som 55 % amalg. som negativ pol. För övrigt voro cellerna alla av normaltyp och sammanställda under iakttagande av tidigare anförda försigtighetsmått. Det 55 % amalgamet framställdes helt enkelt genom att lösa metallen i kvicksilver i en större glasskål, vilken höjls fylld med nyss kokat destillerat vatten för hindrandet av oxidation. Skålen upphettades under amalgameringen på vattenbad till inemot 100°. Det färdiga amalgamet uppbevarades under en nyss uppkokad mättad TlBr- eller TlJ-lösning och överfördes därifrån, efter upphettning, med en varm pipett i cellen, varvid något av den medföljande lösningen skyddade amalgamet för luftens inverkan.

Dessa elements inre motstånd voro mycket stora, särskilt om negativa polen var metallstav, bromidcellernas omkring 50,000- och jodidcellernas inemot 70,000 ohm. I de flesta fall avtog även spänningen med tiden, i synnerhet under de första dagarna, och skilda element, fastän lika sammansatta, gävo rätt varierande värden. Den *Baird-Tatlockska* potentiometern var på grund av de stora motstånden ej heller lämplig för denna undersökning, utan för okänslig, och senare mätningar, som gällde de 55 % amalg. innehållande elementen, utfördes med den *Siemens-Halskeska*.

Vid ändring av temperaturen visade det sig att EK rätt långsamt inställde sig, vilket även var att vänta på grund av de svårslöliga saltens löslighetsberoende av värmegraden. Vid stegring av temperaturen kunde det i vissa fall dröja ett dygn, innan spänningen uppnått sitt maximivärde, varefter den höjls sig en tid konstant eller började sjunka. Dessa omständigheter ställde naturligtvis svårigheter i vägen vid utrönandet av temperaturkoefficienterna, vilka därför endast kvalitativt kunde uppskattas. Då flera element av varje slag, med 55 % amalg. dock endast två, sammanställdes och hundratals mätningar utfördes vid temperaturer mellan 15° och 30° erhöjls dock ett visst begrepp om EK:s storlek och spänningens beroende av

värmegraden, fastän det ofta var svårt att avgöra, huruvida förändringen vid höjning eller sänkning av temperaturen var att hänföra till denna eller till en samtidigt skeende ändring av cellens potential med tiden. För att i någon mån åskådliggöra dessa cellers förhållande skola några talvärden anföras.

TlBr-element med Tl-stav som negativ pol.

	25°	20°
Cellen I	0.7948 — 40 V.	0.7936 — 32 V.
» »	0.7955 — 45 »	0.7937 — 30 »
» II	0.7968 — 30 »	0.7942 — 36 »

Tagas medeltalen för dessa värden erhålles för 20° 0.7936— och för 25° 0.7948 V samt temperaturkoefficientern 0.00024 V/gr. En beräkning av Q för 20° ger

$$Q = 16.66 \text{ Kal.}$$

Differensen mellan TlBr:s och HgBr:s bildningsvärmevärden är som tidigare anförts 15.82— och 16.75 Kal. beroende av, vilket värde för HgBr man väljer vid beräkningen. Med det senare är ju överensstämmelsen god.

55 % amalg. som negativ pol.

Två sådana bromidelement sammanställdes i början av febr. 1934 och mätningar utfördes under fyra veckor. Då den *Siemens-Halskeska* potentiometern hela tiden användes, framträdde spänningens beroende av temperaturen och cellernas förhållande i övrigt bättre än vid de tidigare mätningarna. Kort efter sammanställningen visade båda cellerna, som må betecknas med *a* och *b*, rätt höga voltal *a* = 0.79793 och *b* = 0.79895, det senare sålunda ungef. 1 mv. högre spänning än det förra. Eget nog kvarstod denna differens 1—2 mv. hela undersökningstiden, så att *b* tidvis hade något över 2 mv. högre spänning. Elementens förhållande under de två senare veckorna belyses av nedanstående tabell, i vilken införts några mätningsresultat mellan temperaturerna 20° och 30°.

t°	Cellen a.		Cellen b.	
	t°	EK.	t°	EK.
20.3	0.79134		0.79284	
30.3	.79380		.79460	
25.3	.79229		.79343	
20.3	.79128		.79270	
20.2	.79130		.79280	
20.0	.79120		.79300	
25.1	.79232	— 66	.79400	— 36
25.5	.79269		.79430	
30	.79345		.79472	

Undersökningen utfördes vid olika temperaturer mellan 15°—30°. Tagas alla mätningar i betraktande vid beräkningen av temperaturkoefficienterna, erhållas värden, vilka för cellen *a* variera mellan 0.00019— och 0.00029— och för *b* mellan 0.00016— och 0.00023 V/gr. EK hos cellen *b* med den högre spänningen var sålunda mindre beroende av värmegraden. Med beaktande av den osäkerhet, som här tillsvidare råder, och då endast två element undersökts, har för beräkningen av Q valts ett medelvärde $\frac{dE}{dt} = 0.00023$ och likaså ett medelvärde 0.7920 V. för bromidcellens elektromotoriska kraft vid 20°. Värdet på värmetsningen blir då

$$Q = 16.69 \text{ Kal.}$$

Om man nu antager, att metallens potential överstiger det 55 % amalgamets med 2 mv., skulle sålunda för bromidcellen med metallpol EK_{20°} = 0.7940 V. Vid beräkning med tidigare anförda temperaturkoefficient erhålles

$$Q = 16.73 \text{ Kal.}$$

vilka värden väl överensstämma med dem å sid. 40 anförda. Enär cellen *b* med den högre EK ungef. 0.7930 V. vid 20° utvisade en betydligt lägre temperaturkoefficient, i medeltal 0.00016 V/gr., har Q beräknats även ur dessa två värden och erhålles då Q = 17.18 Kal. Cellen *a*:s inre motstånd var 20,000— och *b*:s 40,000 ohm.

TlJ-elementen med Tl-stav som negativ pol.

Dessa utvisade synnerligen osäkra och variabla värden. I de flesta fall avtog spänningen mycket starkt under de första dagarna och även senare voro variationerna så stora, att det blev omöjligt att utröna ens en kvalitativ temperaturkoefficient. Cellernas inre motstånd voro omkring 70,000 ohm och den *Baird-Tallockska* potentiometern var alldeles för okänslig. Som expl. må anföras några talvärden. Ett den 16 febr. 1933 sammanställt element utvisade vid 29° 0.7720 volts spänning. Men denna sjönk hastigt till 0.7675— och följande dag till 0.7600 V. Sedan EK under en vecka ytterligare avtagit, blev den mera konstant. Vid 20° noterades värden 0.7482 — 0.7476 — samt vid 25° 0.7505 — 0.7502 V. För ett annat liknande element erhöles vid 20° mellan 12 mars och 22 april värden, vilka lågo emellan 0.7510 — 55 V. Denna cell utvisade vid 30° under samma tid 0.7530 — 48 V. Det är tydligt att man under sådana förhållanden ej kunde erhålla någon antaglig temperaturkoefficient, fastän mätningarna omfattade intervallen 17° — 35°.

Stundom utföll den rätt hög 0.0004 — 5 V/gr., stundom blev den nära 0. Därför utfördes några försök med

55 % amalg. som negativ pol.

Två TIJ-celler *c* och *d* sammanställdes och undersöktes samtidigt med föregående TIBr-element. Även dessa visade kort efter sammanställningen vid 22° rätt höga voltal *c* = 0.76880 och *d* = 0.77700, men de avtogo mycket hastigt, så att de redan följande dag vid 17° voro ned på 0.75420 — resp. 0.75760 V. Två dygn senare erhöles vid 27.6° för *c* värdet 0.75530 — och för *d* 0.75980 V. Vid detta liksom vid flera andra tillfällen fingo cellerna stå en längre tid vid samma värmegrad och det visade sig, att EK. mycket långsamt inställde sig med temperaturen. Sälunda tog det ett dygn för cellen *c* att komma från värdet 0.75420 — vid 17° till 0.75530 V vid 27°. *d* uppnådde max. värdet 0.75986 snabbare, redan efter sex timmar, varefter spänningen något avtog. Härefter var cellen *d*:s EK en kortare tid jämförelsevis konstant för att senare småningom nedgå, så att den under resten av undersökningstiden, ungef. tre veckor, avtog med inemot 0.7 mv. Hos *c* sjönk spänningen betydligt under de två första dagarna men började sedan stiga, så att den vid slutet av undersökningstiden hade ett 3.5 mv. högre värde. I början av mars utvisade båda cellerna ungef. samma EK 0.7572 V vid 20°. Då spänningen hos *c* fortfor att stiga och den hos *d* ännu något avtog, hade EK hos *c* överstigit den hos *d* med 2.5 mv., då mätningarna den 12 mars avbrötos. Den använda tallojodiden hade gul färg och då den möjligen kunde vara ljuskänslig, voro elementen invecklade i stanniol. Cellen *c*:s inre motstånd var 60,000 — och *d*:s 45,000 ohm.

För att lämna en föreställning om EK:s storlek och elementens förhållande i övrigt, anföras här några mätningresultat.

t°	Cellen <i>c</i> . EK.	Cellen <i>d</i> . EK.
20.2	0.75810	0.75670
30.3	.75920	.75917
25.3	.75825	.75810
20.1	.75722	.75720
17.0	.75680	.75610
30.0	.75855	.75940
25.0	.75735	.75856
20.0	.75630	.75744
25.1	.75650	.75866
15.1	.75470	.75620

Av de mellan 15°—30° utförda ungef. 80 mätningarna framgick, att de två cellerna gävo alldeles olika temperaturkoefficienter, *c* en rätt låg 0.00011 — 20 V/gr. och *d* en betydligt högre koefficient 0.00017 — 29 V/gr., fastän de voro lika samman-

satta. Detta kan väl bero på tidigare anförda omständigheter angående de båda elementens förhållande under tiden för mätningarna, då EK hos *c* hela tiden steg och inställde sig mycket långsamt med värmegraden, varemot den hos *d* åter sjönk och hastigare antog det temperaturen ifråga motsvarande värdet. Dock är skillnaden så stor, att en tillfredsställande förklaring kan erhållas blott genom nya försök. Cellerna hava ej söndertagits, emedan avsikten varit att ännu en tid mäta här uppträdande förändring i deras elektromotoriska krafter. Tillsvidare kan därför ej avgöras, huruvida lösningarna förändrats.

Redan tidigare anfördes att, även vid användandet av metallstav som negativ pol, temperaturkoefficienten antog rätt höga värden, stundom låga närmande sig 0. Det förefaller mig dock som om elementet *d* utvisat ett normalare förhållande och att de därur erhållna koefficienterna vore riktigare. Tages som ett sannolikt medelvärde för beräkning av $Q \frac{dE}{dt} = 0.00023$ V/gr. samt $E_{20} = 0.7572$ V, vilket båda cellerna en tid utvisade, blir

$$Q = 15.88 \text{ Kal.}$$

Med temperaturkoefficienten 0.00024 V/gr. erhålles $Q = 15.82$ Kal., således något högre värden än 15.76 Kal., som utgör differensen mellan tallojodidens och merkurojodidens bildningsvärmevärden enligt *Thomsen* och *Nernst*. Ökas såsom vid bromidcellen med amalgampol spänningen med 2 mv. för övergång till ren metall, blir med användande av temperaturkoefficienten 0.00023 V/gr. kaloritalet ännu högre nämligen 15.93.

I det föregående hava talliumsulfat, -klorid, -bromid och -jodidelementens av normaltyp med tallium, och för de två sist anförda även med 55 % amalgam, som negativ pol elektromotoriska förhållande undersökts. Det har framgått bland annat, att de ur cellernas elektromotoriska krafter beräknade kaloritalen, utgörande differenserna mellan tallosaltens och motsvarande merkurosaltens bildningsvärmevärden, väl överensstämmer med dem, som framgå ur rent termiska data enligt *Thomsens*, *Nernsts* och *Varets* bestämningar. Vad mätningarna med element innehållande utspädda tallosulfatlösningar vidkomma, har det visat sig, att tallium förhåller sig alldeles normalt följande *Nernsts* lag.

Deutsches Referat.

Der Verf. teilt die Resultate einer Untersuchung über das elektromotorische Verhalten der Thalliumelemente vom Typus $Tl | Tl\text{-Saltz} | Hg\text{-Saltz} | Hg$ mit, wobei als negativer Pol Thallium-metall in Stabform benutzt wurde. Die Stäbe, Handelsware von *Haën*, wurden rein gewaschen, blank poliert und sofort mit Gummi-Paraffin-Schicht überzogen, wodurch sie vor Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit geschützt wurden. Erst bei der Aufbauung der Ketten wurde das untere Ende des Stabes mit einem scharfen Messer blossgelegt und der Pol sofort in die Zelle eingesetzt, durch welche während der Zusammenstellung Stickstoff geleitet wurde. Die meisten Elemente waren mit Salz und gesättigten, gekochten Lösungen gefüllt, Normaltypus. Nur bei Tl_2SO_4 -Ketten wurde auch die Abhängigkeit der EK von der Konzentration der Lösung untersucht.

Um nähere Kenntnisse über das Verhalten der Elemente zu gewinnen, wurden Messungen während eines längeren Zeitraumes und bei verschiedenen Wärmegraden vorgenommen, und es zeigte sich unter anderem dass das Potential in nahezu allen Fällen mit der Zeit etwas abnahm und dass die Temperaturkoeffizienten positiv waren. Infolge der grossen inneren Widerstände der Bromid- und Jodid-Ketten fielen die Messresultate hier sehr ungenau aus, weshalb auch Versuche mit 55 % Tl -amalg. gemacht wurden.

Mit den erhaltenen EK und Temperaturkoeffizienten wurden die Differenzen Q zwischen den Bildungswärmen der in Frage gestellten Tl - und entsprechenden Hg -Salzen berechnet. Hier folgen einige Resultate:

Tl - sulf.	Kette	E_{25°	$= 1.058$ V.	$\frac{dE}{dt}$	$= 0.0003$ $\frac{V.}{gr.}$	$Q = 22.3$ Kal.
» chlorid	»	E_{20°	$= 0.823$	»	$= 0.00032$	» = 16.8 »
» bromid	»	»	$= 0.794$	»	$= 0.00023$	» = 16.7 »
» jodid	»	»	$= 0.757$	»	»	» = 15.8 »

Obige Q -Werte stimmen in der Hauptsache mit den aus thermischen Messungen erhaltenen Differenzen überein (Seite 25).

Die Abhängigkeit der EK von der Konzentration (Tl_2SO_4 -Elemente) wird durch die Gleichung $E = a \cdot \log C + b$ dargestellt. a und b sind konstanten, C die Konzentration der Lösungen.

KEMIKALIER för olika ändamål
av firman

SCHERING-KAHLBAUM A/G:s
välkända kvalitet.

LABORATORIEGLASVAROR
från firman

Jenaer Glaswerk Schott & Gen.,
levererar Eder

Generalrepresentanten för Finland:

Ing. G. W. BERG

Helsingfors, Fabiansg. 14 (Börshuset)

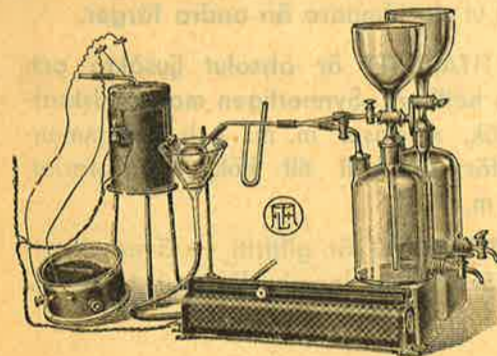
Tel. 21 815 & 21 265.

FRANZ HUGERSHOFF

G. m. b. H.

Leipzig C 1.

Carolinenstrasse 13.



FABRIK FÖR
LABORATORIE-
TILLBEHÖR

av alla slag.

Projekterar nya apparater och inlöser förslag till sådana.

Offertter utarbetas kostnadsfritt.

Generalrepresentant för Finland: **Ing. G. W. BERG**

Helsingfors, Fabiansgatan 14 (Börshuset). Tel. 21 815 & 21 265.

TAG VARA

på ljuset inomhus genom
val av den rätta färgen.



Vid målning av dörrar, fönsterposter, väggpaneler m. m. förtjäna följande experimentellt be styrkta fakta att hållas i minnet:

KRONOS TITANVITT reflekterar minst 85 % av ljuset (zinkvitt endast 78 % blyvitt 80 %). Det är den idealiska färgen överallt där fläckfri renhet, ljus och trevnad bör råda.

KRONOS TITANVITT ger vid uppblandning med andra färger utomordentligt klara och vackra nyanser.

KRONOS TITANVITT har en 33 % större täckningsförmåga än zinkvitt, 77 % större än blyvitt. Det breder ut sig jämnare än andra färger.

KRONOS TITANVITT är absolut ljusäkta och enastående hållbart. Synnerligen motståndskraftigt mot rök, syrgaser m. m. och rekommenderas därför speciellt till kök, laboratorier, fabriker m. m.

KRONOS TITANVITT är giftfritt — även därutinnan en förstklassig inomhusfärg ur hygienisk synpunkt.

Använd

KRONOS TITANVITT

v ä r l d e n s v i t a s t e f ä r g
skyddar säkrast — håller längst