

## Coulombsche Kräfte bei der Säure-Basendissoziation in Eisessiggemischen

S. KILPI und EVA LINDELL

*Chemisches Institut der Universität Helsinki, Helsinki, Finnland*

Die Elektrolytwirkung und der Lösungsmiteleinfluss auf die Basendissoziation des Natriumacetats und der Aminosäuren in Eisessiggemischen wurden untersucht in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Der Lösungsmiteleinfluss befolgt die elektrostatische Gleichung (4). Die Elektrolytwirkung folgt in allen untersuchten Gemischen quantitativ der Debye-Hückelschen Gleichung. Die auf Grund der Elektrolytwirkung erhaltenen Ionenabstände stimmen mit den nach dem Lösungsmiteleinfluss errechneten überein.

Zur Untersuchung der Säure-Basendissoziation in Eisessiggemischen haben wir in unseren früheren Arbeiten<sup>1</sup> die Werte der Basendissoziationskonstante und der Solvolysenkonstante einiger Basen nach der Pufferkapazitätsmethode<sup>2</sup> (Differentialmethode) bestimmt. Hierbei wurden die Elektrolytwirkung und der Lösungsmiteleinfluss auf die Basendissoziation von *o*-Aminobenzoesäure gemessen, deren Dissoziationskonstante sich zur Messung der Elektrolytwirkung vergleichsweise als am besten geeignet erwies. Auf Grund der erhaltenen Resultate war es von Interesse auch andere, insbesondere stärkere Basen in dieser Hinsicht zu untersuchen.

### LÖSUNGSMITTELEINFLUSS BEI DER BASENDISSOZIATION

Die ermittelten Werte der Konzentrationskonstante  $K_B$  der *o*-Aminobenzoesäure in Eisessig mit  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2^-$  als Anion und mit der Bezeichnung  $\text{BH}^+$  des Kations,

$$K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{B}]} \quad (1)$$

nehmen stark zu bei Vergrössern der Ionenstärke. Zur Berechnung von  $K_{B,0}$  (wenn  $I \rightarrow 0$ ,  $f \rightarrow 1$ ) aus den gemessenen Konzentrationskonstanten lautet die Gleichung:

$$\log K_{B,0} = \log K_B + 2 \log f \quad (2)$$

Der Aktivitätskoeffizient  $f$  befolgt die Debye-Hückelsche Gleichung.

Sowohl  $K_{B,0}$  als die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels verändern sich bei Variieren des Wassergehalts des Gemisches. In der Annahme, dass die Veränderung von  $K_{B,0}$  überwiegend von den interionalen coulombschen Kräften verursacht wird, bekommt man mit dem Ausdruck  $e^2/D \times a$  der potentiellen Bindungsenergie zweier einwertigen Ionen die thermodynamische Gleichung: <sup>3</sup>

$$kT \ln (K_{B,0}/K_{B,0}') = \frac{e^2}{D_0' \times a_0'} - \frac{e^2}{D_0 \times a_0} \quad (3)$$

$k$  ist die Boltzmann-Konstante und  $e$  die elektrische Elementarladung.  $D_0$  und  $a_0$  bzw.  $D_0'$  und  $a_0'$  sind die Werte der Dielektrizitätskonstante und des kürzesten Ionenabstands in den miteinander verglichenen Lösungsmitteln. Aus (3) ergibt sich:

$$-\log_{10} (K_{B,0}/K_{B,0}') = \frac{7,25 \times 10^4}{T} \left( \frac{1}{D_0 \times a_0} - \frac{1}{D_0' \times a_0'} \right) \quad (4)$$

wenn der Ionenabstand in Å-Einheiten ausgedrückt wird. In den Gleichungen (3) und (4) ist das Zeichen so gewählt worden, dass mit Verminderung der Dielektrizitätskonstante die Dissoziationskonstante regelmässig abnimmt.

Dem Verhalten von *o*-Aminobenzoesäure entsprechend folgt der Lösungsmiteleinfluss auch bei stärkeren Basen der elektrostatischen Gleichung (4): Die auf Grund der Elektrolytwirkung nach der Debye-Hückelschen Gleichung in verschiedenen Eisessiggemischen ermittelten, in den Tabellen 2—6 angegebenen Ionenabstände stimmen mit den entsprechenden nach (4) errechneten, in der Tabelle 1 angegebenen, überein.

Wie aus den Werten der Tabelle 1 zu ersehen, ist der Ionenabstand der Basendissoziation um so grösser, je stärker die Base ist. Bei Verminderung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittelmisches nimmt der Ionenabstand in allgemeinem ab. In den wasserärmsten Eisessiggemischen wird dagegen bei Abnehmen des Wassergehalts der Ionenabstand trotz gleichzeitiger Verminderung der Dielektrizitätskonstante vergrössert. Dieses regelmässig bei allen Basen stattfindende Verhalten dürfte durch veränderte Assoziationsverhältnisse in den wasserärmsten Eisessiggemischen verursacht sein, weil die Solvatation der Ionen von den Assoziationsverhältnissen des Lösungsmittels abhängig sein muss.

Die Messungsergebnisse der stärksten in dieser Hinsicht untersuchten Base, des Natriumacetats, sind von besonderem Interesse. Während die Gefahr der Acetylierung bei Aminbasen <sup>7</sup> in acetanhydridhaltigen Gemischen die Messungen auch in abs. Essigsäure beeinträchtigt, konnten die Messungen bei Natriumacetat sogar im Acetanhydrid-Essigsäuregemischen ausgeführt werden.

Die Dissoziationskonstante und der Ionenabstand des Natriumacetats verändern sich nach der Tabelle 1 kontinuierlich bei Veränderung der Zusammensetzung des Gemisches von den wässrigen zu den acetanhydridhaltigen Eisessiggemischen hin. Der Lösungsmiteleinfluss befolgt hierbei die elektrostatische Gleichung (4). In abs. Essigsäure hat die Basendissoziationskonstante ihren kleinsten und der Ionenabstand seinen grössten Wert.

Table 1. Dissoziationskonstante und Ionenabstand, nach (4) berechnet, der Acetate in Beziehung zu der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

H <sub>2</sub> O	Gew. %		D <sub>25</sub>	Na-Acetat pK <sub>Na,0</sub> a <sub>0</sub> (Å)	m-Amino- benzoos. pK <sub>B,0</sub> a <sub>0</sub> (Å)	p-Amino- benzoos. pK <sub>B,0</sub> a <sub>0</sub> (Å)	o-Amino- benzoos. pK <sub>B,0</sub> a <sub>0</sub> (Å)	Essigsäure	
	Essig- säure	Acet- anhydrid						pK <sub>1,0</sub>	a <sub>0</sub> (Å)
100	—	—	78,5	—	—	—	—	—	—
5	95	—	13,32	—	—	—	—	—	—
2,5	97,5	—	9,76	3,90	4,28	4,62	4,81	8,42	4,76
1,0	99,0	—	7,62	4,35	4,71	5,26	5,51	9,73	9,64
0,6	99,4	—	7,05	4,56	4,96	5,70	6,04	10,88	10,95
0	100	—	6,21	4,77	5,49	6,10	6,25	11,40	12,13
—	95	5,0	6,91	4,63	(9,0)	6,10	6,47	12,68	13,92
—	90	10	7,51	4,49	10,2	—	—	13,17	14,39

Table 2. 95 % Essigsäure.

Anfangspunkt der Titration von p-Aminobenzoessäure

C <sub>B</sub>	[NaClO <sub>4</sub> ]	E <sub>c</sub>	Δml	NHClO <sub>4</sub>	ΔE	P <sub>c</sub> × 10 <sup>3</sup> K <sub>Na</sub> /K <sub>B</sub>	[Ac <sup>-</sup> ] × 10 <sup>4</sup>	pK <sub>B</sub>	a <sub>0</sub> (Å)	-2 log f	pK <sub>B,0</sub>	pK <sub>1,0</sub>
0,05149	0,001073	256,4	0,09	1,0234	6,82	11,41	21,43	3,929	4,5	0,686	4,62	8,42
0,05047	0,003103	260,1	0,12	1,0234	7,09	14,63	22,82	3,759	4,5	0,846	4,61	8,41
0,05060	0,004113	261,1	0,13	1,0234	7,19	15,63	22,39	3,731	4,5	0,902	4,63	8,43
0,04983	0,005075	262,6	0,15	1,0234	7,72	16,80	22,92	3,677	4,5	0,955	4,63	8,43

Endpunkt der Titration: Inflexionspunkt

Base	V <sub>0</sub>	V <sub>i</sub>	C <sub>i</sub>	Δml	NHClO <sub>4</sub>	ΔE <sub>i</sub>	E <sub>i</sub>	P <sub>i</sub> × 10 <sup>3</sup>	pK <sub>A</sub> '	K <sub>Na</sub> /K <sub>B</sub>
Na-Acetat	70	70	0,04077	0,03	1,0234	9,59	346,8	2,705	5,06	18,2
p-Aminobenzoos.	70	72,01	0,02969	0,15	1,0234	13,59	379,8	9,28	3,80	18,2
p-Aminobenzoos.	70	71,984	0,02960	0,13	1,0234	11,82	379,0	9,25	3,80	18,2

Tabelle 3. 97.5 % Essigsäure.

Anfangspunkt der Titration

Base	$C_B$	$[NaClO_4]$	$\Delta ml$	$N_{HCl}$	$\Delta E$	$E_e$	$Pe \times 10^3$	$pK_B$	$[Ac^-] \times 10^4$	$a$ (Å)	$-2 \times \log f$	$pK_{B,0}$	$pK_{I,0}$	$K_{Na}/K_B$
Na-Acetat	0,05048		0,25	0,5190	2,96	209,1	37,09	2,73	88	9,64	1,183	3,91	9,74	
	0,04056		0,22	0,5190	3,08	214,5	31,33	2,77	74,73	9,64	1,131	3,90	9,73	
<i>m</i> -Aminobenzoos.	0,05065	0,000576	0,25	0,5221	4,15	233,9	26,57	3,084	62,0	8,0	1,183	4,27	9,72	2,40
	0,05096	0,001050	0,30	0,5221	4,98	235,3	26,52	3,090	60,08	8,0	1,198	4,29	9,74	2,40
<i>p</i> -Aminobenzoos.	0,05089	0,00097	0,10	0,5221	6,25	265,4	7,056	4,390	11,74	5,3	0,874	5,26	9,72	23,50
	0,05086	0,00206	0,15	0,5221	7,25	270,0	9,126	4,221	12,85	5,3	1,042	5,26	9,72	23,50
<i>o</i> -Aminobenzoos.	0,05079	0,00408	0,20	0,5221	7,04	275,6	12,53	4,000	15,27	5,3	1,269	5,27	9,73	23,50
	0,05066	0,00311	0,15	0,5221	7,54	283,7	8,78	4,333	10,55	4,52	1,176	5,51	9,72	42,6

Endpunkt der Titration: Inflexionspunkt

Base	$V_0$	$V_i$	$C_i$	$\Delta ml$	$N_{HClO_4}$	$\Delta E_i$	$P_i \times 10^8$	$E_i$	$pK_A'$	$K_{Na}/K_B$
<i>p</i> -Aminobenzoosäure	70	74,02	0,02884	0,15	0,5221	14,27	4,386	416,6	4,46	23,50

Tabelle 4. 99 % Essigsäure.

Anfangspunkt der Titration;  $V = 70$  ml

Base	$C_B$	$[NaClO_4]$	$E_D$	$\Delta$ ml	$NHClO_4$	$\Delta E_c$	$P_c \times 10^3$	$pK_B$	$[Ac^-] \times 10^3$	$\alpha$ (Å)	$-2 \times \log f$	$pK_{B,0}$	$pK_{A'}$	$K_{Na}/K_B$
Na-Acetat	0,01353		233,8	0,20	0,2079	3,56	9,97	3,282	24,1	10,5	1,068	4,35	10,88	
	0,02563		225,6	0,25	0,2079	2,47	17,78	3,085	42,0	10,5	1,267	4,35	10,88	
	0,05070		212,1	0,30	0,2079	1,84	32,13	2,863	76,8	10,5	1,493	4,36	10,89	
<i>m</i> -Aminobenzoës.	0,01313		245,2	0,10	0,2079	2,81	6,20	3,755	14,34	9,0	0,926	4,69	10,85	2,40
	0,02521		239,8	0,20	0,2079	3,25	10,83	3,572	24,3	9,0	1,127	4,70	10,86	2,40
	0,05008		232,5	0,30	0,2079	2,61	20,19	3,333	45,9	9,0	1,385	4,72	10,88	2,40
<i>p</i> -Aminobenzoës.	0,01331	0,001108	257,7	0,20	0,2079	4,34	8,096	3,546	14,4	9,0	1,147	4,69	10,85	2,40
	0,05048	0,001108	237,4	0,30	0,2079	2,32	22,72	3,246	47,25	9,0	1,488	4,73	10,89	2,40
	0,05010	0,00158	273,6	0,15	0,2079	3,62	7,284	4,421	9,92	6,0	1,288	5,71	10,89	22,6
<i>o</i> -Aminobenzoës.	0,05010	0,00210	276,0	0,20	0,2079	4,05	8,675	4,285	11,88	6,0	1,405	5,69	10,87	22,6
	0,0508	0,00056	—	0,05	0,2063	2,68	3,26	5,11	4,8	5,3	0,923	6,03	10,87	49
	0,05103	0,001132	290,1	0,10	0,2081	4,02	4,375	4,925	5,45	5,3	1,118	6,04	10,88	49
	0,04919	0,001493	286,5	0,15	0,2079	5,16	5,107	4,787	6,18	5,3	1,228	6,02	10,85	49
	0,04964	0,002042	294,3	0,15	0,2081	4,52	5,837	4,720	6,32	5,3	1,347	6,07	10,91	49
	0,05045	0,00202	—	0,20	0,2063	5,90	5,91	4,705	6,50	5,3	1,347	6,05	10,88	49

Endpunkt der Titration; Inflexionspunkt.

Base	$V_0$	$V_i$	$C_i$	$\Delta$ ml	$NHClO_4$	$\Delta E_i$	$E_i$	$P_i \times 10^4$	$pK_{A'}$	$K_{Na}/K_B$
Na-Acetat ( $NaClO_4$ )	70	70,04	0,0297	0,03	0,2079	10,65	407,8	4,946	6,534	2,40
<i>m</i> -Aminobenzoësäure	60	68,763	0,02653	0,05	0,2079	14,34	424,9	6,239	6,155	22,6
<i>p</i> -Aminobenzoësäure	70	76,86	0,01865	0,15	0,2079	15,13	444,9	15,86	5,18	22,6
<i>o</i> -Aminobenzoësäure	70	76,72	0,01854	0,20	0,2079	13,81	453,5	23,24	4,84	49

Tabelle 5. 99,4 % Essigsäure.

Anfangspunkt der Titration.  $V = 70$  ml

Base	$C_B$	$[NaClO_4]$	$\Delta$ ml	$N_{HClO_4}$	$\Delta E$	$E_e$	$P_e \times 10^3$	$pK_B$	$\frac{K_{Na}}{K_B}$	$[Ac^-] \times 10^4$	$\alpha$ (Å)	$-2 \times \log f$	$pK_{B,0}$	$pK_{1,0}$
Na-Acetat	0,0303	—	0,30	0,1285	1,76	222,7	18,51	3,144		43,2	10,6	1,405	4,55	11,45
	0,0405	—	0,30	0,1285	1,39	216,1	23,43	3,073		54,5	10,6	1,499	4,57	11,46
<i>m</i> -Aminobenzoës.	0,03024	—	0,25	0,1285	2,58	243,1	10,53	3,692	2,95	23,8	9,0	1,245	4,94	11,36
	0,04022	—	0,30	0,1285	2,53	238,7	12,88	3,648	2,95	29,0	9,0	1,329	4,98	11,40
<i>p</i> -Aminobenzoës.	0,02990	0,00058	0,10	0,1393	3,24	283,7	3,632	4,758	20,7	5,58	6,6	1,027	5,79	11,55
	0,02988	0,00100	0,15	0,1393	3,99	288,6	4,426	4,648	20,7	5,98	6,6	1,172	5,82	11,38
	0,03051	0,001493	0,20	0,1393	4,36	288,2	5,399	4,514	20,7	6,42	6,6	1,308	5,82	11,38
<i>o</i> -Aminobenzoës.	0,05017	0,00050	0,10	0,1393	4,29	282,9	2,64	5,302	52,8	3,12	5,64	1,440	6,39	11,41

Endpunkt der Titration; Inflexionspunkt

Base	$V_0$	$V_i$	$C_i$	$E_i$	$\Delta$ ml	$N_{HClO_4}$	$\Delta E_i$	$P_i \times 10^3$	$pK_{A'}$	$\frac{K_{Na}}{K_B}$
Na-Acetat ( $NaClO_4$ )	70	70	0,0400	417,7	0,025	0,1285	8,27	3,283	6,89	
<i>m</i> -Aminobenzoës.	60	73,91	0,02466	438,6	0,050	0,1285	11,51	4,469	6,42	2,95
<i>p</i> -Aminobenzoës.	60	72,165	0,02339	464,6	0,100	0,1393	9,895	11,54	5,56	21,4
	60	71,79	0,02288	466,2	0,100	0,1393	10,37	11,07	5,59	20,0
<i>o</i> -Aminobenzoës.	60	71,26	0,02196	467,5	0,15	0,1393	9,50	17,43	5,17	52,8

Tabelle 6. Natriumacetat in abs. Eisessig und in acetanhydridhaltigem Eisessig.

Anfangspunkt der Titration;  $V = 70$  ml

	$C_B$	ml	$NHClO_4$	$\Delta E$	$E_e$	$P_e \times 10^3$	$pK_B$	$[Ac^-] \times 10^4$	$a$ (Å)	$-2 \log f$	$pK_{B,0}$
Abs. Eisessig.	0,005148	0,07	0,2059	3,53	257,4	3,449	3,818	8,12	11,32	0,946	4,76
	0,007062	0,10	0,2059	3,95	254,1	4,404	3,755	10,30	11,32	1,030	4,79
	0,01051	0,15	0,2059	3,93	248,1	6,67	3,564	15,62	11,32	1,207	4,77
5 % Acetanhydrid	0,01520	0,20	0,2059	3,84	241,2	9,064	3,480	21,10	11,32	1,306	4,79
	0,01997	0,25	0,2059	3,55	237,2	12,25	3,320	28,62	11,32	1,432	4,75
	0,00663	0,20	0,1033	4,18	256,1	4,172	3,772	9,77	10,62	0,890	4,66
10 % Acetanhydrid	0,01008	0,22	0,1033	2,95	247,8	6,511	3,564	15,27	10,62	1,043	4,61
	0,01302	0,25	0,1033	2,65	245,2	8,237	3,475	19,28	10,62	1,127	4,60
	0,01299	0,30	0,1046	3,18	234,2	8,34	3,461	19,53	10,20	1,028	4,49
	0,02528	0,30	0,1046	1,78	224,7	14,90	3,258	34,70	10,20	1,236	4,49

Endpunkt der Titration; Inflexionspunkt;  $V = 70$  ml ( $NHClO_4$ )

	$C_i$	$\Delta ml$	$NHClO_4$	$\Delta E_i$	$E_i$	$P_i \times 10^4$	$pK_A$
Abs. Eisessig.	0,0400	0,016	0,2059	26,44	463	1,051	(7,89)
	0,0400	0,013	0,2059	22,65	461	0,999	7,93
	0,04045	0,012	0,1033	21,06	479	0,4976	8,54
10 % Acetanhydrid	0,04040	0,010	0,1046	17,63	466	0,5014	8,53

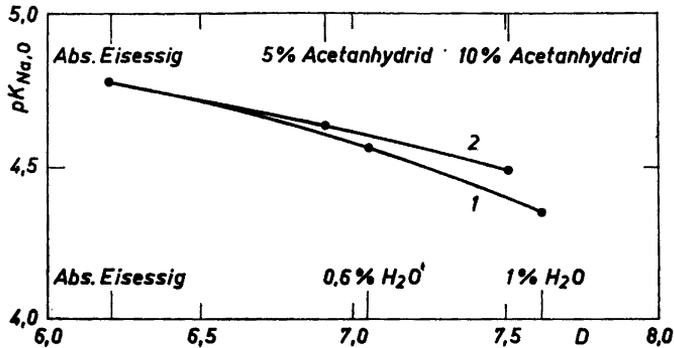


Abb. 1.  $pK_{B,0}$  der Basendissoziation von Natriumacetat in wasserarmen (1) und in acetanhydridhaltigen (2) Eisessiggemischen in Vergleich miteinander in Abhängigkeit von DK.

In der Abbildung 1 sind die gemessenen Werte  $pK_{B,0}$  der Basendissoziation von Natriumacetat in wasserarmen und in acetanhydridhaltigen Gemischen in Vergleich miteinander in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante gezeichnet worden. Die Dissoziationskonstante wächst stärker bei Zunehmen des Wassergehalts als bei Zunehmen des Acetanhydridgehalts: Bei 1 %:igem Wassergehalt ist die Dissoziationskonstante grösser als bei 10 %:igem Acetanhydridgehalt des Eisessiggemisches. Dies wird nach der Gleichung (4) dadurch verursacht, dass die Dielektrizitätskonstante des Eisessigs durch Wasserzusatz verhältnismässig stärker als durch Acetanhydridzusatz erhöht wird.

Auf Grund der Messungen mit Natriumacetat konnte das Ionenprodukt  $K_1$  des Lösungsmittels ausser in wasserhaltigen auch in acetanhydridhaltigen Gemischen bestimmt werden.  $K_1$  verändert sich kontinuierlich bei Veränderung der Zusammensetzung des Gemisches von den wässrigen zu den acetanhydridhaltigen Gemischen hin.

Aus den Werten des Ionenprodukts wurden die in der Tabelle 1 angegebenen Werte der apparenten Dissoziationskonstante von Essigsäure errechnet unter Anwendung der nach dem in Gew. % angegebenen Essigsäuregehalt und nach dem spez. Gewicht des Gemisches errechneten molaren Konzentration der Essigsäure. Zur Berechnung des Ionenabstands der Essigsäuredissoziation nach der Gleichung (4) wurden die in Wasserlösung bekannten Werte der Dielektrizitätskonstante, der Dissoziationskonstante und des Ionenabstands der Essigsäure<sup>1</sup> als Bezugswerte verwendet.

Die Dissoziationskonstante von Essigsäure in Eisessig und die DK von Eisessig unterscheiden sich viel von den Werten in Wasserlösung. Trotzdem sind die in den wasserarmen Eisessiggemischen nach (4) errechneten Ionenabstände nahe dem in Wasserlösung bestimmten 4,5 Å. Die starke Abnahme der Dissoziationskonstante von Essigsäure (in Verhältnis von 1:10<sup>9</sup>) kann demnach gemäss den coulombschen Kräften hauptsächlich auf Grund des verschiedenen Wertes der DK der Lösungsmitteln erklärt werden.

Der vergleichsweise kleinere Ionenabstand der Essigsäuredissoziation in acetanhydridhaltigen Gemischen (Tabelle 1) erklärt sich aus dem Fehlen der Hydratbildung des Protons in den entwässerten Gemischen.

Bei Verminderung der DK vermindert sich die Dissoziationskonstante der Basen nach der elektrostatischen Gleichung (4), und zwar um so mehr, je kürzer der Ionenabstand ist. Trotzdem wächst bei Verminderung der DK die potentiometrische Titrierbarkeit auch bei den schwächsten Basen. Dies wird erklärt aus der gleichzeitigen Verminderung der Solvolysenkonstante  $K_1/K_B$ ,<sup>1</sup> denn der Ionenabstand der Dissoziation von Essigsäure in Eisessiggemischen ist kleiner als die Ionenabstände der Basendissoziation (Tabelle 1).

Von dem exzeptionell kleinen Ionenabstand der Essigsäure in acetanhydridhaltigen Gemischen wird der ausserordentlich steile Potentialsprung an dem Inflexionspunkt bei Titration von Natriumacetat mit  $\text{HClO}_4$  in acetanhydridhaltigen Eisessiggemischen verursacht (Tabelle 6).

#### ELEKTROLYTWIRKUNG AUF BASENDISSOZIATION

Die Konzentrationskonstante der Basendissoziation in Abhängigkeit von der Ionenstärke wurde aus der Pufferkapazität am Anfang der Titration mit Überchlorsäure durch Veränderung der Ionenstärke bestimmt. Bei schwachen Basen wurde die Ionenstärke durch Zusatz von  $\text{NaClO}_4$  variiert. Weil das Verhältnis  $K_{\text{Na}}/K_{\text{B}}$  der Dissoziationskonstante von Natriumacetat zu der Dissoziationskonstante  $K_{\text{B}}$  der zu untersuchenden Base in Eisessiggemischen von endlicher messbarer Grösse ist, wurde  $K_{\text{B}}$  mit folgenden Gleichungen iterativ berechnet:<sup>1,4</sup>

$$\left. \begin{aligned} P_c &= 2,303 \left\{ \frac{K_{\text{Na}} \times [\text{Ac}^-] \times C_{\text{Na}}}{([\text{Ac}^-] + K_{\text{Na}})^2} + \frac{K_{\text{B}} \times [\text{Ac}^-] \times C_{\text{B}}}{([\text{Ac}^-] + K_{\text{B}})^2} + [\text{Ac}^-] \right\} \\ [\text{Ac}^-] &= \sqrt{\frac{K_{\text{B}} \times C_{\text{B}} / (1 + 1/\sigma)}{1 + C_{\text{Na}}/K_{\text{Na}} (1 + \sigma')}} \\ 1/\sigma &= K_{\text{B}}/[\text{Ac}^-] \\ \sigma' &= [\text{Ac}^-]/K_{\text{Na}} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$C_{\text{B}}$  und  $C_{\text{Na}}$  bezeichnen die stöchiometrische molare Konzentration der zu untersuchenden Base bzw. des zugesetzten  $\text{NaClO}_4$ :s. Die Iteration wird fortgesetzt, bis die mit dem erhaltenen Wert  $K_{\text{B}}$  errechnete Pufferkapazität mit der am Anfang der Titration gemessenen übereinstimmt.

Zur Berechnung von  $K_{\text{Na}}$  wurden die Solvolysenkonstanten  $K_1/K_{\text{B}}$  und  $K_1/K_{\text{Na}}$  angewandt.

Bei starken Basen wurde die Elektrolytwirkung ohne Zusatz von  $\text{NaClO}_4$  durch Veränderung der Konzentration der Base untersucht. Die Konzentrationskonstante ergibt sich dann aus der gemessenen Pufferkapazität durch iterative Rechnung mit der Gleichung:<sup>2</sup>

$$P_e = 4,606 \sqrt{K_B \times C_B} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{K_B}{C_B}} + \frac{5}{8} \frac{K_B}{C_B} - + \right\} \quad (6)$$

Zur Berechnung von  $[Ac^-]$  kann die betreffende Gleichung der Formeln (5) angewendet werden; der Nenner unter dem Wurzelzeichen wird hierbei zu Eins reduziert.

Aus der Pufferkapazität am Inflexionspunkt des zweiten Äquivalenzpunktes ergibt sich die Solvolysenkonstante  $K_{A'} = K_1/K_B$  mit folgender Gleichung:<sup>2</sup>

$$P_i = 4,606 \sqrt{K_{A'} \times C_i} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{K_{A'}}{C_i}} - \frac{1}{2} \frac{K_{A'}}{C_i} + \dots \right\} \quad (7)$$

Wegen der Reziprozität<sup>6</sup> der Säure-Basenfunktion gelten die obigen Ableitungen allgemein sowohl in wässrigen als in nichtwässrigen Lösungsmitteln. Die betreffende Methodik ist im vorliegenden Fall, in den Eisessiglösungen, in möglichst vielseitiger Form praktisch anwendbar zur Untersuchung der Säure-Basengleichgewichte.

#### MESSUNGEN

In den Tabellen 2—6 sind die Messungsergebnisse der bei 25°C ausgeführten Titrationsversuche angegeben. Die angewandten Bezeichnungen sind:

- $V_0$ : das Volumen der Lösung am Anfang der Titration.  
 $V_i$ : » am Inflexionspunkt; am Ende der Titration.  
 $C_e$ : Die Konzentration der Base in Molen pro Liter Lösung am Anfang.  
 $C_i$ : » am Inflexionspunkt  
 $\Delta ml$ : Der einzelne Zusatz der Messflüssigkeit in ml.  
 $\Delta E_e$ : Der Potentialsprung in mV am Anfang der Titration.  
 $\Delta E_i$ : » am Inflexionspunkt.  
 $[NaClO_4] = [Na]$  = die stöchiometrische Konzentration von  $NaClO_4$  in Molen pro Liter.

$$K_{Na} = K_{Na-Acetat}$$

$$P_i = \left| \frac{\Delta ml \times N_{HClO_4}}{V_i \times \Delta pH_i} \right| = \text{die Pufferkapazität am Inflexionspunkt.}$$

$$\Delta E_i = \Delta_m + \frac{1}{6} \left\{ (\Delta_m - \Delta_1) + (\Delta_m - \Delta_2) \right\} - \frac{1}{2} \times \frac{(\Delta_m - \Delta_1) (\Delta_m - \Delta_2)}{(\Delta_m - \Delta_1) + (\Delta_m - \Delta_2)}$$

Zur Ausführung der Messungen vgl. unsere vorigen Abhandlungen.<sup>1</sup> Als Gegenelektrode diente in dieser Arbeit eine Kalomelektrode in 0,1 N KCl-Lösung.

Beim Messen der Pufferkapazität am Inflexionspunkt des zweiten Äquivalenzpunktes am Ende der Titration wurde im voraus eine derart berechnete Menge der Messflüssigkeit zu der Basenlösung gemessen, dass darauf meistens

nur ein bzw. zwei Zusätze ( $\Delta m$ ) der Messflüssigkeit vor dem grössten Potentialsprung  $\Delta_m$  zuzufügen waren.

Die angegebenen Messwerte der Konzentrationskonstanten gelten unabhängig von der gemachten Annahme hinsichtlich der Elektrolytwirkung.

Aufgrund der mit variiertes Ionenstärke erhaltenen Konzentrationskonstanten sind die in den Tabellen 2–6 angegebenen auf  $I \rightarrow 0$  extrapolierten Werte der thermodynamischen Dissoziationskonstante  $K_0$  nach der Debye-Hückelschen Gleichung errechnet. Die in Tabelle 1 angegebenen Werte der Dielektrizitätskonstante<sup>5</sup> wurden bei der Berechnung der Koeffizienten der Debye-Hückelschen Gleichung angewandt.

In dieser Arbeit bei 25°C untersuchte Aminbasen:

*o*-Aminobenzoesäure, zur Analyse, Schering-Kahlbaum  
*p*-Aminobenzoesäure, E. Merck, Darmstadt  
*m*-Aminobenzoesäure, Fluka, (Schweiz)

Die Ausführung dieser Arbeit ist von der *Staatlichen Naturwissenschaftlichen Kommission (Valtion luonnontieteellinen toimikunta)* mit Stipendien unterstützt worden, wofür wir hiermit unseren Dank aussprechen.

#### LITERATUR

1. Kilpi, S. und Lindell, E. *Ann. Acad. Sci. Fennicae II. Chem.* **1963** N:o 121; **1964** N:o 129.
2. Kilpi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 5296; vgl. King, Edw. J. *Acid-Base Equilibria*, Pergamon Press, Oxford 1965, S. 85.
3. Kilpi, S. *Svensk Kem. Tidskr.* **72** (1960) 3; *Sitzber. Finn. Akad. Wiss.* **1962** 95, und die dort angegebene Literatur.
4. Kilpi, S. *Z. physik. Chem. (Leipzig)* (A) **175** (1935) 243.
5. Kilpi, S. und Lindell, E. *Suomen Kemistilehti* **B 34** (1964) 65; vgl. Kenttämää, J., Järvi, P. und Lindberg, J. *Suomen Kemistilehti* **B 33** (1960) 101.
6. Kilpi, S. *Z. physik. Chem. (Leipzig)* (A) **173** (1935) 223.
7. Kilpi, S. *Z. physik. Chem. (Leipzig)* (A) **177** (1936) 123.

Eingegangen am 10. Mai 1965.