

REFERENCES

1. Gruen D. M., Mc Beth R. L.: J. Phys. Chem. 63, 393 (1959).
2. Van Norman J. D.: Thesis. Rensselaer Polytechn. Inst. Troy, N. Y. 1959.
3. Van Artsdalen E. R.: J. Phys. Chem. 60, 172 (1956).
4. Flengas S. N., Riedal E.: Proc. Roy. Soc. (London) A 233, 433 (1956).
5. Duke F. R., Iverson M. L.: J. Phys. Chem. 62, 417 (1958).
6. Christie J. H., Oesteryoung R. A.: J. Am. Chem. Soc. 82, 1841 (1960).
7. Braunstein J., Blander M., Lindgren R. M.: J. Am. Chem. Soc. 84, 1529 (1962).
8. Čihálek J.: *Potenciometrie*, p. 139. Published by NČSAV, Prague 1961.
9. Blander M.: *Molten Salt Chemistry*, p. 225. Interscience, New York 1964.
10. Braunstein J., Lindgren R. M.: J. Am. Chem. Soc. 84, 1534 (1962).
11. Leden I.: Z. Physik. Chem. (Leipzig) A 188, 160 (1941).
12. Fronaeus S.: Acta Chim. Scand. 4, 72 (1950).
13. De Ford D. D., Hume D. N.: J. Am. Chem. Soc. 73, 5321 (1951).
14. Blander M.: J. Phys. Chem. 34, 342 (1961).
15. Sundheim B. R., Harrington G.: Ann. N. Y. Acad. Sci. 70, 950 (1960).

Translated by V. Čermáková.

DISSOZIATIONSKONSTANTEN EINIGER SÄUREN IN WASSER-METHANOL-GEMISCHEN

Z. VOZŇÁKOVÁ und F. ŠTRÁFELDA

Technische Hochschule für Chemie, Prag 6

Eingegangen am 7. August 1970

Im Zusammenhang mit dem systematischen Studium der Aziditätseigenschaften eines Gemisches von Wasser mit Methanol war es erforderlich, die Dissoziationskonstanten einiger Säuren zu messen, die evtl. zur Herstellung von Pufferlösungen dienen könnten. Von den möglichen Methoden, wie die direkte Potentiometrie mit Verwendung einer Wasserstoff- und Silberchloridelektrode, evtl. die Konduktometrie oder die Spektrophotometrie usw., wurde die von Kilpi¹ vorgeschlagene und später von Grunwald^{2,3} benützte differentielle potentiometrische Titration gewählt. Diese Methode fußt nicht auf den Werten der Standardpotentiale, deren Kenntnis in nichtwässrigen Lösungen zweifelhaft ist, und ermöglicht, die Messung zumindest teilweise zu automatisieren, gegebenenfalls die Wasserstoffelektrode gegen eine Glaselektrode zu vertauschen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Dissoziationskonstanten der Ameisen-, Essig- und Benzoesäure wurden in wässrigen Lösungen mit 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95 und 99 Gew.-% Methanol gemessen.

Aus umkristallisiertem Natriumacetat, bzw. Natriumformiat vom Reinheitsgrad p.a. wurden in den einzelnen Wasser/Alkohol-Gemischen $7 \cdot 10^{-4}$ bis $8 \cdot 10^{-3}$ molare Lösungen bereitet, denen Kaliumchlorid in der Konzentration von $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ bis $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ zugesetzt wurde. Vor der Zugabe des Kaliumchlorids wurden die Konzentrationen dieser Lösungen durch konduktometrische Titration mit Perchlorsäure bestimmt. Die resultierenden Lösungen wurden hierauf mit ca. $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ bzw. ca. $5 \cdot 10^{-3} \text{M-HClO}_4$ potentiometrisch titriert. Die Lösungen der Perchlorsäure wurden ebenfalls in den entsprechenden Wasser-Methanol-Gemischen hergestellt; sie enthielten die gleiche molare Konzentration an Kaliumchlorid wie die zu titrierenden Lösungen. Da die Darstellung von reinem Natriumbenzoat schwierig ist, wurde in diesem Falle der Lösung von reiner Benzoesäure im entsprechenden Lösungsmittel neben Kaliumchlorid auch Perchlorsäure zugegeben und die entstandene Lösung mit carbonatfreiem Natriumhydroxid titriert. Alle Konzentrationen waren hier praktisch die gleichen wie in den beiden ersten Fällen, der Überschuß an Perchlorsäure war mit der Ausgangskonzentration der Benzoesäure vergleichbar.

In der Umgebung des Äquivalenzpunktes, wo die schwache Säure vollkommen frei ist, ist der Verlauf der Kurve entscheidend für die Gewinnung des richtigen Ergebnisses. Deshalb wurde das Titrationsmittel in so kleinen Portionen zugesetzt, daß die Änderung der EMK nach einer Zugabe nicht größer als 6 mV war. Bei der Titration in diesem Gebiet wurde durch die titrierten Lösungen reiner Stickstoff geleitet, der mit den Lösungsmitteldämpfen gesättigt worden war, um so das evtl. freigesetzte Kohlendioxid zu beseitigen.

Das verwendete Methanol wurde aus einem p.a. Präparat durch fraktionierte Destillation gewonnen. Der Wassergehalt im benutzten Destillat wurde nach der Methode von K. Fischer bestimmt.

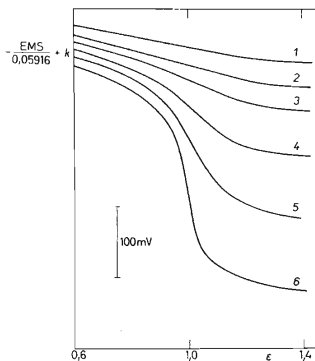


ABB. 1

Titrationen von Natriumacetat mit Perchlorsäure

ca. $4 \cdot 10^{-3} \text{M-CH}_3\text{COONa}$, $2 \cdot 10^{-3} \text{M-KCl}$, ca. $5 \cdot 10^{-2} \text{M-HClO}_4$; ϵ ist der Titrationsgrad
 1 H_2O ; 2 20% CH_3OH ; 3 40% CH_3OH ; 4 60% CH_3OH ; 5 80% CH_3OH ; 6 95% CH_3OH (Gew.-%)
 Die einzelnen Kurven sind der Übersichtlichkeit halber auf der y -Achse um verschiedene k -Werte verschoben.

Als Meßelektroden dienten Glaselektroden aus einem dem Glas Corning 015 analogen Glas-typus. Sie wurden vor der Titration einige Tage im entsprechenden Wasser-Methanol-Gemisch gewässert. Wir haben bereits früher gezeigt, daß das Potential dieser Elektroden in den gegebenen Lösungsmittelgemischen genau die gleiche pH-Abhängigkeit aufweist wie die Wasserstoffelektrode⁴.

Die Bezugslektroden waren Silberchloridelektroden, die auf dem üblichen elektrolytischen Wege an einem Platindraht gewonnen wurden. Auch diese Elektroden wurden vor dem Messen mit dem betreffenden Lösungsmittel ins Gleichgewicht gebracht. Ihre Verwendung in einer Kette ohne Überführung war der Grund für die Zugabe von Kaliumchlorid in die zu titrierenden Lösungen und in die Lösungen der Titrationsmittel.

Zur Messung der EMK wurde ein Kompensations-pH-Meter (Mikrotechna, Prag) verwendet, das eine Meßgenauigkeit von $\pm 0,2$ mV gestattete. Alle EMK-Werte wurden als Gleichgewichtswerte nach vollkommener Gleichgewichtseinstellung gemessen.

Die Lösungen wurden in Gefäßen titriert, die auf $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ temperiert waren.

ERGEBNISSE

Das Ergebnis der einzelnen Titrationskurven, deren Bedingungen in den ersten drei Spalten der Tabellen I, II und III angegeben sind, waren Titrationskurven mit analogem Verlauf wie in Abb. 1. Bei ihrer Auswertung wurde aus folgenden Gleichungen ausgegangen:

$$K' = \frac{c_{\text{H}^+}(c_{\text{A}^-} + c_{\text{H}^+})}{c_{\text{HA}} - c_{\text{H}^+}} = \frac{c_{\text{H}^+}[c_{\text{H}^+} - (e - 1) \cdot c]}{e c - c_{\text{H}^+}}, \quad (1)$$

wobei K' die Dissoziationskonstante bei der Konzentration c und e der Titrationsgrad ist, der im Äquivalenzpunkt den Wert 1 hat.

Da die gemessene Größe $-\log a_{\text{H}^+}$ ist, muß weiter berücksichtigt werden, daß $c_{\text{H}^+} = a_{\text{H}^+}/f_{\pm}$ gilt. Da nach Gleichung (1) $c_{\text{H}^+} = F(c, K', e)$ ist, kann geschrieben werden

$$-\frac{dpH}{d\varepsilon} = \frac{1}{2,303 \cdot f_{\pm} \cdot c_{\text{H}^+}} \left[f_{\pm} \left(\frac{dc_{\text{H}^+}}{d\varepsilon} + \frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial c} \frac{dc}{d\varepsilon} + \frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial K'} \frac{dK'}{d\varepsilon} \right) + c_{\text{H}^+} \frac{df_{\pm}}{d\varepsilon} \right]. \quad (2)$$

Die Glieder mit $dK'/d\varepsilon$ und $df_{\pm}/d\varepsilon$ können als klein vernachlässigt werden, denn bei der Auswertung wird ein sehr enges Gebiet von ε in Betracht gezogen. Die Gleichung (2) geht dann in die Gleichung (3) über:

$$-\frac{dpH}{d\varepsilon} = \frac{1}{2,303 \cdot c_{\text{H}^+}} \left(\frac{dc_{\text{H}^+}}{d\varepsilon} + \frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial c} \frac{dc}{d\varepsilon} \right). \quad (3)$$

Für die einzelnen Glieder der rechten Seite von Gleichung (3) gelten nach Gleichung (1) folgende Ausdrücke:

$$\left(\frac{dc_{\text{H}^+}}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=1} = (cK' + c \cdot c_{\text{H}^+}) / (2c_{\text{H}^+} + K'), \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial c} \right)_{\varepsilon=1} = K' / (2c_{\text{H}^+} + K'). \quad (5)$$

TABELLE I
Titration der Ameisensäure

% CH ₃ OH	c ₀ · 10 ³	μ · 10 ³	$\left(\frac{dpH}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=1}$	K'
0	2,02	3,52	0,943	1,965 · 10 ⁻⁴
	2,11	4,11	0,926	2,066 · 10 ⁻⁴
	3,98	4,98	1,172	2,057 · 10 ⁻⁴
	4,02	6,02	1,165	2,108 · 10 ⁻⁴
	4,95	6,95	1,273	2,068 · 10 ⁻⁴
10	0,98	1,98	0,768	1,697 · 10 ⁻⁴
	0,98	2,98	0,757	1,175 · 10 ⁻⁴
	0,97	4,57	0,746	1,860 · 10 ⁻⁴
	4,86	5,49	1,364	1,731 · 10 ⁻⁴
	4,05	6,05	1,256	1,762 · 10 ⁻⁴
20	0,86	1,86	0,802	1,301 · 10 ⁻⁴
	0,86	2,86	0,779	1,439 · 10 ⁻⁴
	1,69	3,69	0,998	1,356 · 10 ⁻⁴
	3,27	5,27	1,278	1,371 · 10 ⁻⁴
	4,02	6,02	1,391	1,365 · 10 ⁻⁴
30	2,11	3,11	1,211	1,022 · 10 ⁻⁴
	3,05	4,05	1,397	1,033 · 10 ⁻⁴
	3,45	4,45	1,376	1,072 · 10 ⁻⁴
	4,38	5,38	1,593	1,083 · 10 ⁻⁴
	7,18	7,68	1,946	1,102 · 10 ⁻⁴
40	1,91	2,91	1,423	6,251 · 10 ⁻⁵
	1,87	3,87	1,385	6,672 · 10 ⁻⁵
	2,33	4,33	1,513	6,593 · 10 ⁻⁵
	3,88	5,88	1,841	6,875 · 10 ⁻⁵
	3,65	7,15	1,778	7,011 · 10 ⁻⁵
50	1,61	2,61	1,581	4,105 · 10 ⁻⁵
	2,45	3,45	1,850	4,319 · 10 ⁻⁵
	2,86	4,86	1,958	4,421 · 10 ⁻⁵
	3,68	5,68	2,093	4,891 · 10 ⁻⁵
	4,88	7,88	2,332	5,057 · 10 ⁻⁵
60	1,87	3,87	2,165	2,324 · 10 ⁻⁵
	2,21	4,21	2,324	2,343 · 10 ⁻⁵
	3,74	5,74	2,921	2,393 · 10 ⁻⁵
	4,67	6,67	3,192	2,462 · 10 ⁻⁵
	8,70	9,70	4,025	2,777 · 10 ⁻⁵

TABELLE I
(Fortsetzung)

% CH ₃ OH	c ₀ · 10 ³	μ · 10 ³	$\left(\frac{dpH}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=1}$	K'
70	1,02	1,82	2,325	1,086 · 10 ⁻⁵
	1,77	2,77	2,868	1,186 · 10 ⁻⁵
	2,26	3,26	3,181	1,209 · 10 ⁻⁵
	3,55	4,55	3,871	1,246 · 10 ⁻⁵
	5,08	6,08	4,543	1,269 · 10 ⁻⁵
80	0,96	1,96	3,283	4,820 · 10 ⁻⁶
	2,01	3,01	4,450	5,278 · 10 ⁻⁶
	3,25	4,25	5,596	5,273 · 10 ⁻⁶
	3,91	5,91	3,205	5,428 · 10 ⁻⁶
	4,98	6,98	6,723	5,516 · 10 ⁻⁶
90	0,97	2,97	6,43	1,190 · 10 ⁻⁶
	3,64	4,64	11,97	1,239 · 10 ⁻⁶
	2,15	5,15	9,20	1,252 · 10 ⁻⁶
	4,32	6,38	12,69	1,305 · 10 ⁻⁶
95	1,73	2,73	20,13	2,056 · 10 ⁻⁷
	1,75	3,75	18,73	2,406 · 10 ⁻⁷
	3,26	4,26	26,41	2,238 · 10 ⁻⁷
	4,91	5,91	29,95	2,615 · 10 ⁻⁷
	4,45	7,45	34,42	2,596 · 10 ⁻⁷
99	1,66	2,66	55,03	2,60 · 10 ⁻⁸
	1,84	3,04	59,91	2,43 · 10 ⁻⁸
	2,74	3,74	71,98	2,50 · 10 ⁻⁸
	4,40	5,40	88,23	2,67 · 10 ⁻⁸
	5,51	6,01	86,53	3,48 · 10 ⁻⁸

Da es bei der Titration zu einer Verdünnung der titrierten Lösung kommt, gilt für die Konzentration c im Verlauf der Titration

$$c = \frac{c_0}{1 \pm (\varepsilon - 1) c_0/N},$$

wobei c_0 die Konzentration des titrierten Stoffes in Äquivalenzpunkt und N die Normalität des Titrationsmittels ist.

TABELLE II
Titration der Essigsäure

% CH ₃ OH	c ₀ · 10 ³	μ · 10 ³	$\left(\frac{d\text{pH}}{de}\right)_{e=1}$	K'
0	1,03	2,03	1,820	1,905 · 10 ⁻⁵
	1,01	2,51	1,801	1,952 · 10 ⁻⁵
	1,03	3,03	1,781	2,003 · 10 ⁻⁵
	2,02	6,52	2,330	2,141 · 10 ⁻⁵
	3,84	7,34	3,050	2,239 · 10 ⁻⁵
10	1,77	3,77	2,843	1,209 · 10 ⁻⁵
	3,55	4,05	3,871	1,246 · 10 ⁻⁵
	2,26	4,26	3,154	1,232 · 10 ⁻⁵
	3,55	5,55	3,838	1,268 · 10 ⁻⁵
	5,08	7,08	4,543	1,269 · 10 ⁻⁵
20	1,86	2,36	3,221	9,703 · 10 ⁻⁶
	1,85	3,85	3,182	9,907 · 10 ⁻⁶
	2,64	4,64	3,652	1,059 · 10 ⁻⁵
	2,58	5,58	3,623	1,044 · 10 ⁻⁵
	3,53	7,53	4,163	1,062 · 10 ⁻⁵
30	0,85	1,35	2,717	6,452 · 10 ⁻⁶
	0,83	3,83	2,663	6,742 · 10 ⁻⁶
	3,19	5,19	4,957	6,665 · 10 ⁻⁶
	3,19	6,65	4,842	7,000 · 10 ⁻⁶
	6,87	7,87	6,863	7,272 · 10 ⁻⁶
40	1,80	2,30	4,620	4,418 · 10 ⁻⁶
	1,83	3,83	4,563	4,560 · 10 ⁻⁶
	3,52	5,52	6,190	4,632 · 10 ⁻⁶
	4,34	6,34	6,741	4,785 · 10 ⁻⁶
	7,98	9,98	8,682	5,212 · 10 ⁻⁶
50	1,19	1,69	4,993	2,540 · 10 ⁻⁶
	1,23	2,23	4,932	2,607 · 10 ⁻⁶
	2,07	4,07	6,238	2,122 · 10 ⁻⁶
	3,75	5,75	8,032	2,883 · 10 ⁻⁶
	5,19	7,19	9,318	2,939 · 10 ⁻⁶
60	1,94	2,44	7,89	1,495 · 10 ⁻⁶
	1,87	3,87	7,82	1,523 · 10 ⁻⁶
	3,62	5,62	10,48	1,616 · 10 ⁻⁶
	4,26	6,26	11,21	1,657 · 10 ⁻⁶
	8,15	9,15	15,35	1,672 · 10 ⁻⁶

TABELLE II
(Fortsetzung)

% CH ₃ OH	c ₀ · 10 ³	μ · 10 ³	$\left(\frac{dpH}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=1}$	K'
70	1,12	2,12	8,67	7,378 · 10 ⁻⁷
	1,74	3,24	10,61	7,587 · 10 ⁻⁷
	3,02	5,02	13,63	7,901 · 10 ⁻⁷
	3,48	5,98	14,53	7,994 · 10 ⁻⁷
	2,42	6,42	12,21	7,923 · 10 ⁻⁷
80	0,92	1,42	13,20	2,581 · 10 ⁻⁷
	0,91	1,91	12,53	2,854 · 10 ⁻⁷
	1,86	3,36	17,23	3,044 · 10 ⁻⁷
	3,64	5,64	22,93	3,323 · 10 ⁻⁷
	4,46	6,46	24,85	3,461 · 10 ⁻⁷
90	0,97	1,97	45,32	7,082 · 10 ⁻⁸
	1,25	3,25	28,31	6,823 · 10 ⁻⁸
	2,35	4,35	45,35	10,031 · 10 ⁻⁸
	3,37	5,37	41,42	9,350 · 10 ⁻⁸
	3,34	8,34	38,61	10,681 · 10 ⁻⁸
95	1,65	2,65	86,40	1,05 · 10 ⁻⁸
	2,54	3,04	116,49	0,97 · 10 ⁻⁸
	1,58	3,58	80,31	1,16 · 10 ⁻⁸
	2,76	4,26	110,30	1,07 · 10 ⁻⁸
	3,26	5,26	112,80	1,21 · 10 ⁻⁸
99	0,83	1,83	166,8	1,41 · 10 ⁻⁹
	1,28	2,28	204,8	1,43 · 10 ⁻⁹
	2,32	3,32	312,5	1,12 · 10 ⁻⁹
	3,45	4,95	312,1	1,67 · 10 ⁻⁹
	5,29	6,29	375,5	1,77 · 10 ⁻⁹

Für die Verdrängungstiteration (Titration von Natriumacetat oder -formiat mit Perchlorsäure) gilt

$$(dc/d\varepsilon)_{\varepsilon=1} = -(c_0^2/N), \quad (6)$$

für die Neutralisationstiteration (Titration von Perchlorsäure und Benzoesäure mit Natriumhydroxid) gilt

$$(dc/d\varepsilon)_{\varepsilon=1} = c_0^2/N. \quad (7)$$

TABELLE III
Titration der Benzoesäure

% CH ₃ OH	$c_0 \cdot 10^3$	$\mu \cdot 10^3$	$\left(\frac{dpH}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=1}$	K'
0	1,51	3,51	1,234	$7,024 \cdot 10^{-5}$
	2,48	4,48	1,476	$7,404 \cdot 10^{-5}$
	3,88	4,88	1,775	$7,471 \cdot 10^{-5}$
	3,36	5,36	1,670	$7,467 \cdot 10^{-5}$
	2,39	7,39	1,425	$7,765 \cdot 10^{-5}$
10	2,86	3,36	1,979	$4,312 \cdot 10^{-5}$
	1,93	3,93	1,632	$4,568 \cdot 10^{-5}$
	1,93	2,43	1,698	$4,166 \cdot 10^{-5}$
	2,45	4,45	1,805	$4,568 \cdot 10^{-5}$
	3,68	5,68	2,181	$4,462 \cdot 10^{-5}$
20	1,52	2,52	1,805	$2,857 \cdot 10^{-5}$
	2,24	4,24	2,051	$3,138 \cdot 10^{-5}$
	2,78	5,28	2,420	$3,184 \cdot 10^{-5}$
	3,92	5,92	2,693	$2,989 \cdot 10^{-5}$
	8,74	9,74	2,652	$3,423 \cdot 10^{-5}$
30	1,97	2,97	2,597	$1,637 \cdot 10^{-5}$
	1,89	3,89	2,538	$1,661 \cdot 10^{-5}$
	2,53	4,53	2,862	$1,700 \cdot 10^{-5}$
	4,21	6,21	3,552	$1,771 \cdot 10^{-5}$
	7,13	9,13	4,476	$1,831 \cdot 10^{-5}$
40	1,59	2,59	2,935	$1,015 \cdot 10^{-5}$
	3,19	4,19	3,981	$1,056 \cdot 10^{-5}$
	3,99	5,99	4,306	$1,117 \cdot 10^{-5}$
	7,98	8,48	5,921	$1,143 \cdot 10^{-5}$
	5,07	7,07	4,712	$1,176 \cdot 10^{-5}$
50	0,97	1,97	3,205	$5,134 \cdot 10^{-6}$
	1,63	2,63	4,075	$5,156 \cdot 10^{-6}$
	2,03	4,03	4,293	$5,749 \cdot 10^{-6}$
	3,25	5,25	5,452	$5,567 \cdot 10^{-6}$
	4,92	6,92	6,481	$5,878 \cdot 10^{-6}$
60	0,78	1,78	3,965	$2,640 \cdot 10^{-6}$
	1,51	2,51	5,198	$2,867 \cdot 10^{-6}$
	2,82	3,82	7,019	$2,866 \cdot 10^{-6}$
	3,75	4,75	7,941	$2,952 \cdot 10^{-6}$
	1,60	5,60	5,132	$3,119 \cdot 10^{-6}$

TABELLE III
(Fortsetzung)

% CH ₃ OH	c ₀ · 10 ³	μ · 10 ³	$\left(\frac{dpH}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=1}$	K'
70	1,28	2,28	6,987	1,315 · 10 ⁻⁶
	1,87	3,37	7,761	1,547 · 10 ⁻⁶
	3,06	4,06	10,260	1,427 · 10 ⁻⁶
	4,11	5,11	11,600	1,491 · 10 ⁻⁶
	3,65	7,65	9,982	1,800 · 10 ⁻⁶
80	1,64	2,64	11,75	5,809 · 10 ⁻⁷
	1,64	3,64	11,23	6,370 · 10 ⁻⁷
	2,42	4,42	13,78	6,195 · 10 ⁻⁷
	3,05	5,05	15,51	6,140 · 10 ⁻⁷
	3,93	6,43	16,03	7,019 · 10 ⁻⁷
90	0,88	1,88	16,34	1,603 · 10 ⁻⁷
	1,97	2,97	24,02	1,635 · 10 ⁻⁷
	2,90	3,90	27,53	1,826 · 10 ⁻⁷
	2,98	4,98	28,15	1,794 · 10 ⁻⁷
	4,10	6,10	33,32	1,757 · 10 ⁻⁷
95	1,84	2,34	59,43	2,47 · 10 ⁻⁸
	1,65	3,15	57,54	2,36 · 10 ⁻⁸
	2,74	4,74	70,62	2,60 · 10 ⁻⁸
	3,21	5,21	72,93	2,86 · 10 ⁻⁸
	2,74	7,24	69,32	2,70 · 10 ⁻⁸
99	1,60	2,10	198,50	1,9 · 10 ⁻⁹
	2,70	3,70	254,79	2,0 · 10 ⁻⁹
	3,23	4,23	258,89	2,3 · 10 ⁻⁹
	2,70	4,68	262,30	1,9 · 10 ⁻⁹
	3,55	5,55	289,59	2,0 · 10 ⁻⁹

Nach Einsetzen der Ausdrücke (4), (5), (6) evtl. (7) in die Gleichung (3) erhalten wir den Ausdruck

$$-\left(\frac{dpH}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=1} = \frac{c_0[c_{H^+} + K'(1 \mp c_0/N)]}{2,303c_{H^+} + (2c_{H^+} + K')}, \quad (8)$$

der im Hinblick auf das Auftreten von zwei Unbekannten (K' , c_{H^+}) empirisch gelöst werden muß.

Der Wert des Gliedes auf der linken Seite der Gleichung (8) wurde aus dem praktisch linearen Verlauf der experimentellen Titrationskurven in der engen Umgebung des vorher bekannten

TABELLE IV

Mit der gewählten Methode bestimmte pK-Werte und ihr Vergleich mit den Literaturangaben

% CH ₃ OH (Gew.)	HCOOH			CH ₃ COOH						C ₆ H ₅ COOH														
				a			b			c			d			e			f					
	a	b		a	b		a	b		a	b		a	b		a	b		a	b				
0	3,760 ± 0,005	3,745		4,754 ± 0,010	4,756		4,756	4,756		4,756	4,756		4,200 ± 0,005	4,201		4,200 ± 0,005	4,201		4,200 ± 0,005	4,201		4,201	4,20	4,21
8,12				4,87*																				
10,00	3,824 ± 0,010			4,982 ± 0,005			4,904						4,424 ± 0,010			4,424 ± 0,010			4,424 ± 0,010					
16,47	3,90*	3,919		5,01*	5,011								4,581 ± 0,035	4,514		4,581 ± 0,035	4,514		4,581 ± 0,035	4,514				
20,00	3,939 ± 0,020			5,072 ± 0,015			5,077						4,862 ± 0,005			4,862 ± 0,005			4,862 ± 0,005					
30,00	4,066 ± 0,005			5,258 ± 0,010									5,02*			5,02*			5,02*					
34,47	4,147*	4,159		5,32*	5,334								5,06*			5,06*			5,06*					
39,14													5,068 ± 0,010			5,068 ± 0,010			5,068 ± 0,010					
50,00	4,458 ± 0,015			5,668 ± 0,005									5,366 ± 0,010			5,366 ± 0,010			5,366 ± 0,010					
54,20	4,58*	4,597		5,76*	5,808								5,46*			5,46*			5,46*					
55,00													5,47*			5,47*			5,47*					
60,00	4,756 ± 0,010			5,936 ± 0,015									5,653 ± 0,010			5,653 ± 0,010			5,653 ± 0,010					
70,00	5,051 ± 0,010			6,254 ± 0,013									5,967 ± 0,015			5,967 ± 0,015			5,967 ± 0,015					
75,94				6,49*	6,500								6,369 ± 0,015			6,369 ± 0,015			6,369 ± 0,015					
80,00	5,438 ± 0,013			6,669 ± 0,010									6,57*			6,57*			6,57*					
84,20													6,83*			6,83*			6,83*					
87,70													6,950 ± 0,015			6,950 ± 0,015			6,950 ± 0,015					
90,00	6,101 ± 0,015			7,265 ± 0,040									7,810 ± 0,025			7,810 ± 0,025			7,810 ± 0,025					
93,74	6,51*	6,542		7,87*	7,858								8,929 ± 0,030			8,929 ± 0,030			8,929 ± 0,030					
95,00	6,854 ± 0,015			8,168 ± 0,020																				
99,00	7,805 ± 0,035			9,033 ± 0,035																				

* Diese Arbeit (* aus dem Interpolationsdiagramm abgelesen); ^b A. L. Bacarella, H. P. Marshall, E. Lee Purlee, E. Grunwald: *J. Org. Chem.* **20**, 747 (1955); ^c H. S. Harned, D. Embree: *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1669 (1935); ^d J. D. Tabagaja: *Ž. Fiz. Chim.* **37**, 1545 (1963); ^e T. Shedlovsky, R. L. Kay: *J. Phys. Chem.* **60**, 151 (1956); ^f J. Jaillard: *Bull. Soc. Chim. France (1964)* 3069.

Äquivalenzpunktes bestimmt. Die rechte Seite wurde nach der Methode von Grunwald² mit einer elektronischen Rechenmaschine gelöst.

Die experimentell bestimmten Richtungskoeffizienten der Titrationskurven sind in der vierten Spalte der Tabellen I bis III angeführt. Die fünfte Spalte dieser Tabellen enthält die jeweils berechneten Werte der Dissoziationskonstante K' bei gegebener Konzentration.

Die Werte von K' wurden durch die Debye-Hückelsche Gleichung in der Form

$$-\log f_{\pm} = [1,826 \cdot 10^6 / (DT)^{3/2}] \cdot \sqrt{\mu}; \quad \mu = 1/2 \sum c_i z_i^2$$

korrigiert, wo für die Permittivität D die von Albright und Gosting⁵ gemessenen Daten eingesetzt wurden. Das Symbol μ bedeutet hier die gesamte Ionenstärke einschließlich des zugegebenen KCl, jedoch mit Vernachlässigung des dissoziierten Anteils der schwachen Säure. Durch statistische Auswertung wurden die in Tabelle IV, Spalte a , angeführten pK -Werte gewonnen, wo sich der mittlere Fehler von pK auf die Wahrscheinlichkeit 95% bezieht.

Der Vergleich mit den Literaturangaben, die in den weiteren Spalten der Tabelle IV angeführt sind, zeigt eine gute Übereinstimmung, die die Eignung der gewählten Methodik bestätigt.

LITERATUR

1. Kilpi S.: Z. Physik. Chem. (Leipzig) 177, 116, 427, 442 (1936).
2. Grunwald E.: J. Am. Chem. Soc. 73, 4934 (1951).
3. Grunwald E., Berkowitz B. J.: J. Am. Chem. Soc. 73, 4939 (1951).
4. Štráfelda F., Vozňáková Z.: Sborník Vys. Školy Chem. Technol., Prag, H 4, 139 (1969).
5. Albright P. S., Gosting L. J.: J. Am. Chem. Soc. 68, 1061 (1946).

Übersetzt von H. Bažantová.