

30. Dissoziationskonstanten der Harnsäure

von A. L. Bernoulli † und A. Loebenstein.

(31. I. 40.)

Es wurde versucht, potentiometrisch die beiden Dissoziationskonstanten der Harnsäure zu bestimmen. Zur Auswertung der hierbei erhaltenen Titrationskurven wurden die Formeln von *Auerbach* und *Smolezyk*¹⁾ verwendet. Da sie für unsern Zweck etwas verändert werden müssen, soll hier kurz darauf eingegangen werden.

Führt man folgende Bezeichnungen ein:

- c = molare Konzentration der Säurelösung;
- v_0 = ihr Anfangsvolumen;
- K_1 = Dissoziationskonstante der ersten Stufe;
- K_2 = Dissoziationskonstante der zweiten Stufe;
- x = Volumen der zugesetzten Natronlauge;
- n = ihre Normalität;
- x_a = Volumen der bis zum Äquivalenzpunkt zugesetzten Natronlauge;
- h = molare Konzentration der Wasserstoffionen;
- o = molare Konzentration der Hydroxylionen;

so gilt nach *Auerbach* und *Smolezyk* für die Titrationskurven zweibasischer Säuren folgende Beziehung:

$$\frac{x}{v_0} = \frac{K_1 c \left(1 + \frac{K_2}{K_2 + h}\right)}{\left[K_1 + h \cdot \frac{h}{K_2 + h}\right] \cdot [n - (o - h)]} + \frac{o - h}{n - (o - h)}$$

Im sauren Gebiet verschwindet o neben h :

$$\frac{x}{v_0} = \frac{K_1 c \left(1 + \frac{K_2}{K_2 + h}\right)}{\left[K_1 + h \cdot \frac{h}{K_2 + h}\right] [n + h]} \frac{h}{n + h}$$

Die Autoren vernachlässigen nun h neben n ; bei unseren Messungen wird n ungefähr gleich 10^{-2} und h gleich und kleiner als 10^{-5} , so dass diese Vernachlässigung auch hier erlaubt ist. Ferner unterdrücken *Auerbach* und *Smolezyk* h/n neben x/v_0 ; da bei uns das vorgelegte Säurevolumen $v_0 = 20 \text{ cm}^3$ betrug und die Natronlauge in Mengen von $0,02 \text{ cm}^3$ hinzugegeben wurde, wird

$$\frac{x}{v_0} = \frac{0,02}{20} \times 10^{-3} \text{ neben } \frac{h}{n} = \frac{10^{-5}}{10^{-2}} = 10^{-3}$$

¹⁾ *F. Auerbach* und *E. Smolezyk*, Z. physikal. Ch. **110**, 65 (1924).

Diese Vernachlässigung ist also für unsern Zweck unzulässig, und die weiteren Formeln müssen etwas verändert werden. Man erhält:

$$\frac{x}{v_0} = \frac{K_1 c \left(1 + \frac{K_2}{K_2 + h}\right)}{\left[K_1 + h \cdot \frac{h}{K_2 + h}\right]^n} \cdot \frac{h}{n};$$

$$\frac{nx}{cv_0} = \frac{K_1(K_2 + h) + K_1 K_2}{K_1(K_2 + h) + h^2} \cdot \frac{h}{c}$$

Zur vollständigen Neutralisation werden zwei Mol Alkali für ein Mol Säure gebraucht, daher ist $nx_a = 2cv_0$, also

$$\frac{2x}{x_a} = \frac{K_1(K_2 + h) + K_1 K_2}{K_1(K_2 + h) + h^2} \cdot \frac{h}{c}$$

Diese Formel enthält die zwei Unbekannten K_1 und K_2 ; um sie zu berechnen, braucht man zwei Gleichungen, die man durch zwei Punkte der Titrationskurve x_1 und x_2 mit den Wasserstoffionenkonzentrationen h_1 und h_2 erhält; demnach:

$$\frac{2x_1}{x_a} = \frac{K_1(K_2 + h_1) + K_1 K_2}{K_1(K_2 + h_1) + h_1^2} \cdot \frac{h_1}{c};$$

$$\frac{2x_2}{x_a} = \frac{K_1(K_2 + h_2) + K_1 K_2}{K_1(K_2 + h_2) + h_2^2} \cdot \frac{h_2}{c}$$

Führt man folgende Abkürzungen ein:

$$2x_1 + \frac{h_1 x_a}{c} = \alpha_1; \quad 2x_2 + \frac{h_2 x_a}{c} = \alpha_2;$$

$$x_a - \alpha_1 = \beta_1; \quad x_a - \alpha_2 = \beta_2;$$

$$x_a + \beta_1 = \gamma_1; \quad x_a + \beta_2 = \gamma_2;$$

so erhält man für die Dissoziationskonstanten:

$$K_1 = \frac{h_2^2 \alpha_2 \gamma_1 - h_1^2 \alpha_1 \gamma_2}{h_2 \beta_2 \gamma_1 - h_1 \beta_1 \gamma_2};$$

$$K_2 = \frac{h_2 \alpha_2 \beta_1 - h_1 \alpha_1 \beta_2}{\frac{h_1}{h_2} \alpha_1 \gamma_2 - \frac{h_2}{h_1} \alpha_2 \gamma_1}$$

In diesen Formeln sind die Aktivitätskoeffizienten der Harnsäure nicht berücksichtigt worden, da das bei ihrer geringen Löslichkeit überflüssig erschien.

Bei einer molaren Säurekonzentration von $c = 9,79 \times 10^{-5}$, einem vorgelegten Säurevolumen von 20 cm³ und einer ungefähr 0,01-normalen Natronlauge ergaben sich nun folgende Werte:

$$K_1 = 4,01 \times 10^{-6}; \quad K_2 = 2,88 \times 10^{-6} \text{ bei } 25^\circ$$

Da es nicht unbedingt gesagt ist, dass bei diesen hohen Verdünnungen sich eine potentiometrische Titration noch fehlerfrei durchführen lässt, wurden Vergleichsmessungen an Bernsteinsäure

vorgenommen. Bei einer Säurekonzentration von $c_1 = 2,275 \times 10^{-3}$ fanden wir:

$$K_1 = 8,77 \times 10^{-5}; \quad K_2 = 4,29 \times 10^{-6} \text{ bei } 25^\circ$$

die mit den von *Ashton* und *Partington*¹⁾ gemessenen:

$$K_1 = 8,57 \times 10^{-5}; \quad K_2 = 4,46 \times 10^{-6} \text{ bei } 25^\circ$$

sehr gut übereinstimmen. Bei einer Säurekonzentration von $c_2 = 1,08 \times 10^{-4}$ erhielten wir dagegen:

$$K_1 = 3,03 \times 10^{-5}; \quad K_2 = 2,70 \times 10^{-6} \text{ bei } 25^\circ,$$

die mit den bei höherer Konzentration gefundenen nur grössenordnungsmässig übereinstimmen. Es muss daher daraus geschlossen werden, dass auch die Dissoziationskonstanten der Harnsäure nur grössenordnungsmässig richtig sind.

Experimentelles.

Die Messungen wurden mit der Chinhydronelektrode im abgeschlossenen Gefäss unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Potentialmessung geschah mit Hilfe einer Manganinmessbrücke und einem Drehspulinstrument als Galvanometer.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt.

31. Über intramolekulare Ionisation

von R. Wizinger und H. Wenning.

(I. II. 40.)

Im Jahre 1926 fanden etwa gleichzeitig *A. Löwenbein* und *W. Katz*²⁾, *W. Dillthey* und *H. Wübken*³⁾, sowie *R. Dickinson* und *I. M. Heilbron*⁴⁾ die merkwürdige Tatsache, dass die farblosen Lösungen von Spiro-dinaphto-pyran in indifferenten Medien beim Erhitzen intensiv violettblau werden; beim Abkühlen verschwindet die Farbe wieder. Das Phänomen lässt sich beliebig oft wiederholen. Auch beim Schmelzen treten die gleichen Farberscheinungen auf. *W. Dillthey*³⁾ zeigte, dass diese Reaktion darauf zurückzuführen ist, dass der eine Naphtopyranring sich in der Hitze durch Ionisation öffnet:

¹⁾ *H. W. Ashton* und *J. R. Partington*, *Faraday* **30**, 598 (1934).

²⁾ *A. Löwenbein* und *W. Katz*, *B.* **59**, 1377 (1926).

³⁾ *W. Dillthey* und *H. Wübken*, *B.* **61**, 963 (1928); *W. Dillthey*, *C. Berres*, *E. Hölterhoff* und *H. Wübken*, *J. pr.* [2] **114**, 179 (1926); *W. Dillthey* und *R. Wizinger*, *B.* **59**, 1856 (1926).

⁴⁾ *R. Dickinson* und *I. M. Heilbron*, *Soc.* **1927**, 14.