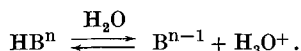


130. Die Bestimmung thermodynamischer Aciditätskonstanten

von Roger G. Bates¹⁾ und G. Schwarzenbach.

(17. IV. 54.)

Um die Acidität verschiedener Protonendonatoren HB miteinander vergleichen zu können, setzen wir diese nach *Brönsted* mit ein und derselben Base um und ermitteln das Ausmass der entstehenden Reaktion. Als Standardbase dient uns dabei das Wasser, so dass wir folgenden Vorgang bekommen:



HB und B sind das zu untersuchende Säure-Base-Paar, das von beliebigem Ladungszustand n sein kann. Die Standardbase H_2O dient zugleich als Lösungsmittel, so dass deren Aktivität konstant bleibt und unberücksichtigt bleiben darf. So bekommen wir als quantitatives Mass für die Acidität die nach (1) definierte Gleichgewichtskonstante

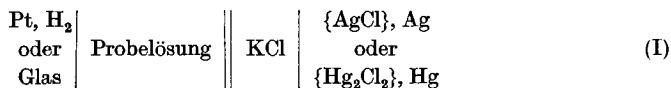
$$K \equiv (\text{H}) \frac{(\text{B}^{n-1})}{(\text{HB}^n)} = [\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}} \cdot \frac{[\text{B}^{n-1}] \cdot f_{\text{B}}}{[\text{HB}^n] \cdot f_{\text{HB}}}. \quad (1)$$

Die in eckige bzw. runde Klammern gesetzten Grössen bedeuten dabei Konzentrationen bzw. die Aktivitäten der betreffenden Partikelsorten, wobei wir an Stelle von H_3O^+ das einfachere Zeichen H^+ geschrieben haben.

Die Konstante K heisst zum Unterschied von ähnlichen Grössen die thermodynamische Aciditätskonstante. Sie ist im allgemeinen nicht leicht bestimmbar, da keine der in (1) auftretenden Aktivitäten direkt gemessen werden kann.

A. So gibt es z. B. keine Möglichkeit, die Wasserstoffionenaktivität einer Lösung mit Sicherheit zu ermitteln. Wohl sprechen verschiedene Elektroden, wie z. B. die Wasserstoffelektrode, auf (H^+) an. Aber deren Potential kann ja nur gegenüber einer Vergleichselektrode gemessen werden.

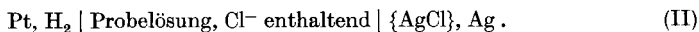
Gewöhnlich wird eine externe Vergleichselektrode verwendet, die von einer speziellen Lösung umgeben ist, welche dann mit der zu untersuchenden Lösung in Kontakt gebracht werden muss. Solche Ketten mit flüssig-flüssiger Phasengrenze verwendet man bei den üblichen pH-Metern:



¹⁾ Special Fellow of the U.S. Public Health Service, representing the National Institutes of Health.

Der Nachteil solcher Anordnungen ist das an der flüssig-flüssigen Phasengrenze entstehende Flüssigkeitspotential, dessen Ausmass nicht genau ermittelt werden kann.

Solche flüssig-flüssigen Phasengrenzen sind stets anfechtbar, weil man die dort sich abspielenden Vorgänge nicht quantitativ beherrscht. Man kann sie dadurch vermeiden, dass man die Vergleichselektrode in die Probelösung selbst eintaucht¹⁾, wie z. B. bei der Zelle II:



(Im Prinzip kann natürlich auch hier die Wasserstoffelektrode durch eine andere, auf (H⁺) ansprechende Elektrode, und die Silber-Silberchlorid-Elektrode durch eine Calomelektrode ersetzt werden). Bei dieser Kette tritt zwar keine flüssig-flüssige Phasengrenze auf, das Potential der Vergleichselektrode hängt aber diesmal von der Zusammensetzung der Probelösung ab, im speziell hingeschriebenen Falle von der in ihr herrschenden Chlorionenaktivität (Cl⁻).

Dieser Umstand hat dazu geführt, verschiedene pH-Werte zu definieren. Die mit Hilfe der üblichen Instrumente gemessenen Werte (Anordnung I) haben keine genau angebbare thermodynamische Bedeutung und können deshalb nicht für genaue Gleichgewichtsuntersuchungen verwendet werden. Es sind „konventionelle“ pH-Werte, die nach einer bestimmten Vorschrift zu messen sind, wobei man es gewöhnlich so einrichtet, z. B. durch eine entsprechende Wahl eines Vergleichspuffers, dass das Instrument dieselben Werte liefert, die man auch nach der alten, von *Sørensen* seinerzeit beschriebenen Methode finden würde. Solche *Sørensen*-pH-Werte bezeichnet man zweckmässig mit psH²⁾. Für die Praxis, d. h. Messungen an biologischen Flüssigkeiten und technischen Lösungen, Aufschlemmungen und Pasten sind solche psH-Werte, trotzdem ihre thermodynamische Bedeutung nicht genau bekannt ist, wegen ihrer Reproduzierbarkeit nützliche Grössen.

Ganz im Gegensatz zu den Potentialen der Messkette I ist die Bedeutung derjenigen der Zellen vom Typus II völlig klar:

$$\log (\text{HCl})^2 = \frac{(E_0 - E) \cdot F}{2,303 \cdot R \cdot T}. \quad (2)$$

Diese Potentiale E liefern uns thermodynamisch einwandfrei die mittlere ionische Aktivität des Chlorwasserstoffs in der Probelösung, hier bezeichnet mit (HCl), deren Quadrat das Produkt der Aktivitäten (H⁺) und (Cl⁻) bedeutet.

Diese Aktivitäten sind ihrerseits in Gleichung (3) als Produkt von Konzentration und Aktivitätskoeffizient geschrieben worden:

$$[\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}} \cdot [\text{Cl}^-] \cdot f_{\text{Cl}} = (\text{HCl})^2. \quad (3)$$

¹⁾ *H. S. Harned & B. B. Owen*, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. New York 1950.

²⁾ *R. G. Bates*, Chem. Rev. **42**, 1 (1948).

Ist die Chlorionenkonzentration der Probelösung bekannt, wie z. B. bei einem Puffer, in welchem wir eine bestimmte Menge KCl aufgelöst haben (die Anzahl Formelgewichte dieses Salzes pro Liter Lösung ist gleich der Grösse $[\text{Cl}^-]$), so kann folgendes Produkt berechnet werden:

$$(\text{H}^+) \cdot f_{\text{Cl}} = (\text{HCl})^2 / [\text{Cl}^-],$$

dessen negativer Logarithmus wir mit pWH bezeichnen wollen²⁾:

$$\text{pWH} \equiv -\log (\text{H}^+) \cdot f_{\text{Cl}}. \quad (4)$$

Mit Zelle II können wir aber auch eine Standardlösung untersuchen, die eine genau bekannte, geringe Menge einer starken Säure (deren Konzentration $= [\text{H}^+]$) neben einer viel grösseren Konzentration von KCl enthält. Die damit gefundene Grösse $(\text{HCl})^2$ können wir dann durch $[\text{H}^+]$ dividieren, wobei wir nach (3) das Produkt: $f_{\text{H}} \cdot (\text{Cl}^-)$ bekommen, welches auch für andere Lösungen von demselben Chloridgehalt und derselben ionalen Stärke verwendet werden kann. Damit haben wir die Möglichkeit, die Wasserstoffionenkonzentration $[\text{H}^+]$ von solchen chloridhaltigen Puffern zu messen. Den negativen Logarithmus dieser Konzentration wollen wir mit pcH bezeichnen:

$$\text{pcH} \equiv -\log [\text{H}^+]. \quad (5)$$

Alle in den Publikationen Komplexone IV – XXV¹⁾ angegebenen pH -Werte haben die Bedeutung von pcH und sind auf die beschriebene oder eine ähnliche Art und Weise gemessen worden.

Für Lösungen genügend kleiner ionaler Stärke ($\mu < 0,05$) darf man annehmen, dass die Aktivitätskoeffizienten aller einfach geladenen Ionen gleich gross sind, also:

$$f_{\text{H}} = f_{\text{Cl}} = f_{\pm}. \quad (6)$$

Mit dieser Annahme kann der Aktivitätskoeffizient einzelner Ionen, also z. B. derjenige des Wasserstoffs, erhalten werden, ebenfalls aus dem Potential der Kette II mit Lösungen, deren Wasserstoffionen- und Chloridionenkonzentration bekannt sind:

$$f_{\pm}^2 = f_{\text{H}}^2 = (\text{HCl})^2 / [\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

Damit hat man aber, da die Konzentration $[\text{H}^+]$ gemessen werden kann, auch die Wasserstoffionenaktivität gewonnen, deren negativer Logarithmus paH heissen soll:

$$\text{paH} \equiv -\log (\text{H}^+). \quad (7)$$

Zusammenfassend können wir also sagen, dass die Grössen pWH und pcH für Gleichgewichtsuntersuchungen, wo die Probelösung zweckentsprechend gewählt werden kann, thermodynamisch einwandfrei zugänglich sind. Weiter kann auch paH gewonnen werden, wenn wir noch eine, nicht thermodynamisch, aber anderweitig begründbare Annahme machen, nämlich Gleichung (6).

¹⁾ G. Schwarzenbach, A. Willi & R. O. Bach, Helv. 30, 1304 (1947), und alle späteren Artikel dieser Serie, bis S. 937 dieses Heftes.

B. Mit den weiteren in der Definitionsgleichung (1) vorkommenden Aktivitäten steht es prinzipiell anders. Von B und HB sind nur die Konzentrationen direkt zugänglich. Entweder werden sie aus den in die Gleichgewichtslösung eingebrachten Mengen hergeleitet oder optisch bestimmt, was immer dann möglich ist, wenn sich B und HB genügend im Absorptionsspektrum voneinander unterscheiden. Zugänglich ist also das Konzentrationsverhältnis V:

$$V \equiv [B]/[HB]. \quad (8)$$

C. Dieses Konzentrationsverhältnis wird nun mit $[H^+]$ oder mit (H^+) multipliziert, wobei wir die Konzentrationskonstante K_c (häufig auch scheinbare Dissoziationskonstante genannt¹⁾) oder die Mischkonstante K_m (*Bjerrum* bezeichnet diese als „unvollständige“ Aciditätskonstante) erhalten:

$$K_c = [H^+] \cdot \frac{[B]}{[HB]} \quad \text{oder: } pK_c = pcH - \log V; \quad (9)$$

$$K_m = (H^+) \cdot \frac{[B]}{[HB]} \quad \text{oder: } pK_m = paH - \log V. \quad (10)$$

Um schliesslich den thermodynamischen pK-Wert zu bekommen:

$$pK = -\log K,$$

muss pK_c oder pK_m für eine Serie von Lösungen abnehmender ionaler Stärke bestimmt werden, so dass man den Wert für die ionale Stärke $\mu = 0$ durch Extrapolation erhalten kann. Dieser Grenzwert ist der thermodynamische pK-Wert:

$$(pK_c)_{\mu=0} = (pK_m)_{\mu=0} = pK. \quad (11)$$

Diese Messungen in einer Serie von Lösungen sind zeitraubend und die Extrapolation auf $\mu = 0$ ist meist mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet, da pK_c oder pK_m auch bei kleinen ionalen Stärken noch einen erheblichen Gang aufweisen. Um sicher zu gehen, muss man die ionale Stärke so weit senken, bis die Messwerte pK_c oder pK_m eine lineare Abhängigkeit von $\sqrt{\mu}$ zu zeigen beginnen, was gewöhnlich erst unterhalb $\mu = 0,005$ oder sogar $0,001$ der Fall ist. Dann spielen der Nenner im ersten Glied der folgenden Gleichung (12) und auch das zweite Glied dieser Gleichung keine Rolle mehr, und das Gebiet der Gültigkeit des *Debye-Hückel'schen* Grenzgesetzes ist erreicht.

$$-\log f = \frac{A \cdot \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{\mu}} + C \cdot \mu. \quad (12)$$

Um die Schwierigkeiten dieser Methode zu ermessen, muss man bedenken, dass auch die verdünntesten zur Messung gelangenden Lösungen KCl enthalten sollen, und zwar in einer Konzentration, welche diejenigen von B und HB übersteigt. Die verdünntesten Lösungen, die für die Extrapolation auf $\mu = 0$ besonders wichtig sind, haben deshalb eine sehr kleine Pufferkapazität, was die Potentialmessung der Kette II wieder unsicher macht.

Ob nun mit E.M.K.⁻¹⁾, mit Leitfähigkeits-⁻²⁾ oder mit optischen Messungen³⁾ gearbeitet wird, stets ist es schwierig und ausserordentlich zeitraubend, gute thermodynamische Aciditätskonstanten zu erhalten.

D. Wir wollen nun zeigen, dass man häufig durch eine geschickte Wahl der experimentellen Daten, insbesondere zweckmässiger pH-Werte für die Kombination mit log V, zu solchen vorläufigen pK-Werten (im folgenden mit pK' bezeichnet) gelangen kann, die nur wenig vom thermodynamischen Wert abweichen und linear von der ionalen Stärke abhängen. Die Kenntnis von pK' bei nur wenigen ionalen Stärken, die nicht besonders klein zu sein brauchen, genügt dann für eine sichere Extrapolation auf $\mu = 0$, wo pK' in den thermodynamischen Wert pK übergeht. Manchmal werden wir für die Berechnung von pK' der Grösse pwH und manchmal der Grösse pcH den Vorzug geben, oder man kann auch die thermodynamische Aciditätskonstante der Puffersubstanz des Puffers verwenden, in welchem wir optisch das Verhältnis V des zu untersuchenden Protonendonators ermitteln.

Eine Verwendung von psH für pK-Bestimmungen, wie es leider so oft gemacht wird, ist hingegen unsinnig, da man dabei eine Konstante erhält, deren thermodynamische Bedeutung ungewiss ist.

1. Im Falle einer Molekelsäure ($n = 0$), bei welcher HB und B⁻ einen genügenden Unterschied in der Extinktion aufweisen, lösen wir die Substanz in einem KCl-haltigen Puffer, bestimmen optisch das Verhältnis V und mit der Zelle II den Wert pwH. Wir haben solche Messungen nur an wenigen Lösungen verschiedener ionaler Stärke zu wiederholen, denn die Kombination:

$$pK' = pwH - \log V \quad (13)$$

zeigt nur eine geringe, und zwar lineare Abhängigkeit von μ , so dass es leicht ist, auf $\mu = 0$ zu extrapolieren, wo pK' mit pK identisch wird.

Als Beispiel dienen die Figuren 1 und 2, wo die Messergebnisse der Tab. 1 an drei Nitrophenolen graphisch aufgetragen sind. Den grossen Vorteil der Verwendung von pK' nach Gleichung (13) gegenüber dem üblicherweise verwendeten pK_m zeigt die untere, nach oben konkave Kurve der Fig. 1. Genau wie pK_m zeigt auch pK_e eine starke und nicht lineare Abhängigkeit von der ionalen Stärke.

Zwei der von uns gewählten Nitrophenole sind von anderen Autoren mit ausgedehnten Präzisionsmessungen untersucht worden. Sowohl Halban & Kortüm⁴⁾ als auch Hammett, Dingwall & Flexser⁵⁾ finden für den thermodynamischen pK-Wert von 2,4-Dinitrophenol den Wert von 4,09, während aus Fig. 1 der Wert 4,11 folgt. Die Differenz liegt wahrscheinlich innerhalb der Genauigkeit unserer Extinktionsmessungen. Für

¹⁾ H. S. Harned & R. W. Ehlers, Am. Soc. **54**, 1350 (1932).

²⁾ Siehe z. B. D. A. MacInnes & T. Shedlovsky, Am. Soc. **54**, 1429 (1932).

³⁾ Siehe z. B. H. v. Halban & G. Kortüm, Z. physik. Chem. **170**, 351 (1934).

⁴⁾ H. v. Halban & G. Kortüm, Z. El. Ch. **40**, 502 (1934).

⁵⁾ L. P. Hammett, A. Dingwall & L. Flexser, Am. Soc. **56**, 2010 (1934).

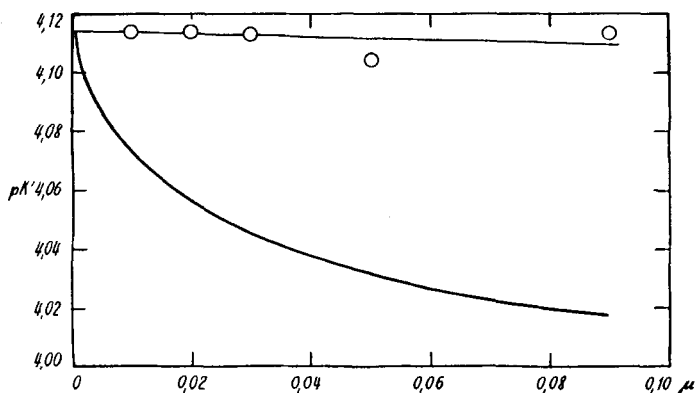


Fig. 1.

Messungen an 2,4-Dinitrophenol bei 25°. Untere Linie: $pK' = pK_m$, obere Linie: pK' nach Gleichung (13).

Tabelle 1.

Die Bestimmung des pK -Wertes dreier substituierter Phenole bei 25°.

c (mol/l)	μ	pwH	log V	pK'
1. 4-Chloro-2,6-dinitrophenol ($5 \cdot 10^{-5}$-m.) in Mischungen von HCl (0,002-m.) und NaCl (c). Extinktionsmessungen bei 446 $m\mu$.				
0,10	0,102	2,912	-0,055	2,967
0,08	0,082	2,898	-0,070	2,968
0,06	0,062	2,882	-0,084	2,966
0,04	0,042	2,860	-0,109	2,969
0,02	0,022	2,821	-0,146	2,967
0,00	0,002	2,748	-0,220	2,968
				$pK = 2,97$
2. 2,4-Dinitrophenol ($2 \cdot 10^{-5}$-m.) in Mischungen von Essigsäure (1,959 c), Natriumacetat (c) und NaCl (c). Extinktionsmessungen bei 360 $m\mu$.				
0,045	0,09	4,463	0,349	4,114
0,025	0,05	4,465	0,361	4,104
0,015	0,03	4,466	0,353	4,113
0,01	0,02	4,467	0,353	4,114
0,005	0,01	4,467	0,353	4,114
				$pK = 4,11$
3. p-Nitrophenol ($2 \cdot 10^{-5}$-m.) in Mischungen von Triäthanolamin (0,986 c) und dessen Hydrochlorid (c). Extinktionsmessungen bei 400 $m\mu$.				
0,09	0,09	8,011	0,874	7,137
0,07	0,07	7,988	0,846	7,142
0,06	0,06	7,972	0,829	7,143
0,04	0,04	7,935	0,792	7,143
0,02	0,02	7,862	0,711	7,152
0,01	0,01	7,807	0,664	7,143
				$pK = 7,15$

p-Nitrophenol finden *Judson & Kilpatrick*¹⁾ 7,14 und *Brönsted & Wynne-Jones*²⁾ den Wert von 7,15, identisch mit unserem Wert aus Fig. 2. Für 4-Chlor-2,6-dinitrophenol findet sich noch kein guter thermodynamischer pK-Wert in der Literatur.

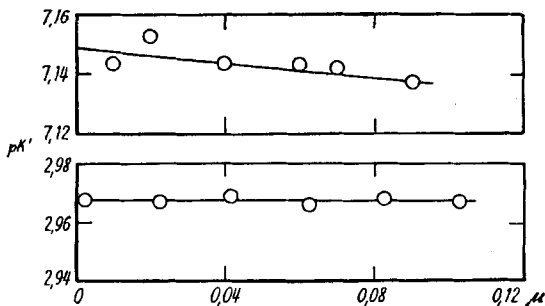


Fig. 2.

Messungen an p-Nitrophenol und 4-Chlor-2,6-dinitrophenol bei 25°. pK' nach Gleichung (13).

Die Erklärung für den besonderen Vorteil der Kombination (13) findet man leicht, wenn man pwH und V nach (4) und (8) substituiert:

$$pK' = -\log(H^+) - \log f_{Cl} - \log [B]/[HB],$$

und dann mit der logarithmierten rechten Seite von (1) vergleicht:

$$pK = -\log(H^+) - \log f_B - \log [B]/[HB],$$

wobei wir f_{HB} , als Aktivitätskoeffizient einer ungeladenen Partikel, gleich 1 setzen. Man erkennt dann, dass sich pK' und pK nur im Ersatz von f_B durch f_{Cl} unterscheiden. Sowohl B^- als auch Cl^- sind aber einfach geladene Ionen (denn n ist ja 0), so dass sie ähnliche Aktivitätskoeffizienten haben. Die log-f-Werte der beiden Ionen werden sich vor allem im letzten Glied der Gleichung (12) voneinander unterscheiden, und so kommt es zur linearen Abhängigkeit von pK' von der ionalen Stärke.

2a. Im Falle einer Kationsäure ($n = +1$) ergibt pK_m gegen μ aufgetragen eine nach unten konkave Kurve, wie es von der oberen Linie der Fig. 3 illustriert wird. Auch der nach (13) definierte pK'-Wert zeigt einen starken Gang von der ionalen Stärke. Man kann nun aber oft den folgenden Ausdruck bilden:

$$pK' = pwH - \log V + 2 \cdot \log f_{\pm}, \quad (14)$$

wobei f_{\pm} den mittleren Aktivitätskoeffizienten eines starken Elektrolyten bedeutet, z. B. derjenige von HCl bei der betreffenden ionalen Stärke. Dass der nach (14) berechnete pK'-Wert wiederum Eigenschaften zeigt, die für eine Extrapolation auf $\mu = 0$ günstig sind, wird durch die untere Linie der Fig. 3 illustriert am Beispiel des p-Chloranilins. Die Extinktionsmessungen wurden dabei in einem NaCl-haltigen

¹⁾ C. M. Judson & M. Kilpatrick, Am. Soc. **71**, 3110 (1949).

²⁾ J. N. Brönsted & W. F. K. Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc. **25**, 59 (1929).

Acetatpuffer ausgeführt, pH mit Hilfe von Zelle II bestimmt und für f_{\pm} der mittlere Aktivitätskoeffizient von Salzsäure derselben ionalen Stärke¹⁾ eingesetzt. Als Resultat erhalten wir aus Fig. 3 den Wert 3,98 für den Logarithmus der thermodynamischen Aciditätskonstante des p-Chloraniliniumions. In der Literatur sind nur Werte zu finden, die unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten erhalten worden sind, nämlich 3,93, berechnet aus Verteilungskoeffizienten von *Williams & Soper*²⁾ und 4,00 aus Leitfähigkeitsmessungen³⁾.

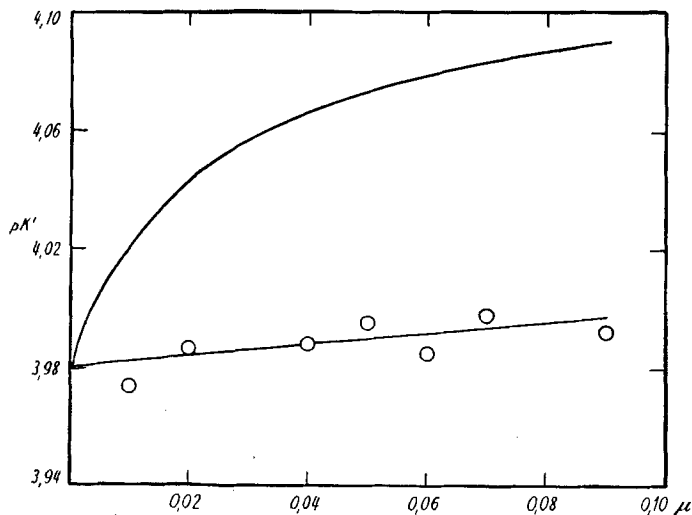


Fig. 3.

Messungen an p-Chloranilin bei 25°. Obere Kurve: $\text{pK}' = \text{pK}_m$, untere Kurve: pK' nach Gleichung (14).

Die Zweckmässigkeit der Kombination (14) für Kationsäuren ist wiederum damit zu erklären, dass auch diesmal pK' mit dem thermodynamischen pK identisch wird, sobald das *Debye-Hückel'sche* Grenzgesetz erfüllt ist. Abweichungen des pK' vom pK sind also wieder vor allem auf das letzte Glied der Gleichung (12) zurückzuführen.

2b. Bei einfach geladenen Kationsäuren ist es besonders zweckmässig, $\log V$ mit pcH zu kombinieren, also den Wert pK_c (Gleichung (9)) zu verwenden:

$$\text{pK}' = \text{pK}_c = \text{pcH} - \log V. \quad (15)$$

Der Unterschied von pK' gegenüber dem thermodynamischen pK -Wert liegt dann im Fehlen des Ausdruckes mit den Aktivitätskoeffizienten, nämlich

$$\log \frac{f_H}{f_{HB}} \cdot f_B,$$

¹⁾ *H. S. Harned & B. B. Owen*, l. c., Kapitel 11.

²⁾ *G. Williams & F. G. Soper*, Soc. 1930, 2469.

³⁾ *J. C. James & J. G. Knox*, Trans. Faraday Soc. 46, 254 (1950).

der klein ist, linear von μ abhängt und rasch gegen Null konvergiert. Die Konzentrationskonstante K_c kann man wieder mit Zelle II in Kombination mit optischen Messungen gewinnen. Besonders leicht wird sie bei verhältnismässig starken Protonendonatoren erhalten, die in verdünnter Salzsäure ein für die optische Messung günstiges Verhältnis $[B]/[HB]$ zeigen, denn dann kann man einfach die Salzsäurekonzentration gleich $[H]$ setzen und auf Potentialmessungen verzichten¹⁾. Als Beispiel dient das m-Nitranilin der Fig. 4, unteres Bild, entsprechend den experimentellen Daten von Tabelle 2, mittlerer Teil. Das gefundene Resultat von $pK = 2,57$ ist in guter Übereinstimmung mit einem von *Bryson*²⁾ mitgeteilten Wert, nämlich $2,60 \pm 0,05$.

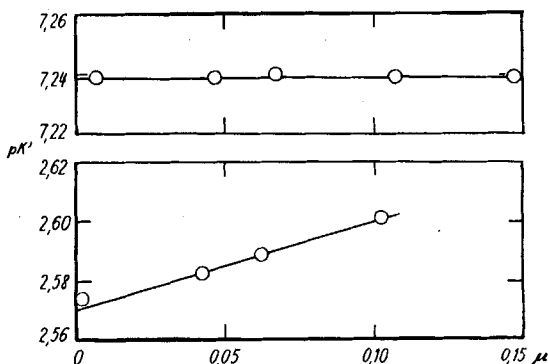


Fig. 4.

Messungen an N,N-Diäthyl-p-toluidin (oben) und m-Nitranilin (unten) bei 25°. Untere Linie: pK' nach Gleichung (15). Obere Linie: pK' nach Gleichung (16).

3. Die unter 1, 2a und 2b beschriebenen Methoden sind anwendbar für den Ladungszustand $n = 0$ und $n = +1$ der zu untersuchenden Protonendonatoren. Nun existiert noch eine Möglichkeit für im Prinzip beliebig geladene Säuren. Dabei lösen wir die zu untersuchende Substanz in einem Puffer mit einer solchen Puffersubstanz $HP^m - P^{m-1}$, die von demselben Ladungszustand ist, also $m = n$. Die thermodynamische Aciditätskonstante dieser Puffersubstanz muss bekannt sein:

$$K_p = \frac{(H^+) \cdot (P^{m-1})}{(HP^m)},$$

ebenso wie das angewandte Pufferverhältnis:

$$V_P = [P]/[HP].$$

Nun ermitteln wir auf optischem Wege wiederum V und bilden den folgenden Ausdruck:

$$pK' = pK + \log V_P - \log V. \quad (16)$$

¹⁾ Vgl. hierzu *E. E. Sager & I. J. Siewers*, J. Research Nat. Bur. Standards **45**, 489 (1950).

²⁾ *A. Bryson*, Trans. Faraday Soc. **45**, 257 (1949).

pK' nach (16) unterscheidet sich vom thermodynamischen pK durch den Ersatz von $\log f_B/f_{HB}$ durch $\log f_P/f_{HP}$. Da nun aber HB und HP von demselben Ladungszustand sind, ist die Differenz dieser beiden Logarithmen klein und wieder linear von μ abhängig.

Tabelle 2.

Die Bestimmung der pK -Werte von drei substituierten Anilinium-Ionen bei 25°.

c (mol/l)	μ	pwH	log V	$-\log f_{\pm}$	pK'
1. p-Chloroanilinium-Ion ($2 \cdot 10^{-4}$-m.) in Mischungen von Essigsäure (1,959 c), CH_3CO_2Na (c) und NaCl (c). Extinktionsmessungen bei 290,5 mμ.					
0,045	0,09	4,463	0,280	0,096	3,992
0,035	0,07	4,464	0,287	0,090	3,998
0,03	0,06	4,465	0,308	0,086	3,985
0,025	0,05	4,465	0,308	0,081	3,996
0,02	0,04	4,466	0,330	0,074	3,988
0,01	0,02	4,467	0,364	0,058	3,987
0,005	0,01	4,467	0,406	0,044	3,974
					$pK = 3,98$
2. m-Nitroanilinium-Ion ($3 \cdot 10^{-4}$-m.) in Mischungen von HCl (0,002-m.) und NaCl (c), pcH = 2,726. Extinktionsmessungen bei 358 mμ.					
0,1	0,102		0,125		2,601
0,06	0,062		0,137		2,589
0,04	0,042		0,144		2,582
0,00	0,002		0,152		2,574
					$pK = 2,57$
3. N,N-Diäthyl-p-toluidinium-Ion ($4 \cdot 10^{-5}$-m.) in Mischungen von Triäthanolamin (0,00329-m.), Triäthanolammoniumchlorid (0,00667-m.) und NaCl (c). pK des Triäthanolammonium-Ions = 7,74 bei 25°. Extinktionsmessungen bei 248 mμ.					
0,14	0,147		0,194		7,239
0,10	0,107		0,194		7,239
0,06	0,067		0,193		7,240
0,04	0,047		0,194		7,239
0,00	0,007		0,194		7,239
					$pK = 7,24$

Als Anwendungsbeispiel dienen die Zahlen der Tab. 2, Teil 3, also die Messungen in N,N-Diäthyltoluidin in einem Triäthanolaminpuffer, deren graphische Auftragung das obere Bild der Fig. 4 ergibt. Die thermodynamische Konstante von Triäthanolammonium ist speziell für diesen Zweck mit besonderen E.M.K.-Messungen ermittelt worden, wobei gefunden wurde: $pK_P = 7,74$ (25°). Aus Fig. 4 ergibt sich dann für das Diäthyltoluidinium-Ion: $pK = 7,24$ (25°), zum Vergleich mit einem Wert aus der Literatur von 7,09, erhalten von *Hall & Sprinkle*¹⁾ durch Extrapolation aus Messungen in Alkohol-Wasser-Mischungen. Durch die hier beschriebene Methode gelang die Durch-

¹⁾ N. F. Hall & M. R. Sprinkle, Am. Soc. 54, 3469 (1932).

führung der Messung in Wasser selbst, trotz der ausserordentlich geringen Löslichkeit der Base in diesem Lösungsmittel, da für die Extinktionsbestimmungen eine Konzentration von nur wenigen 10^{-5} -m. genügt. Eine andere als die hier beschriebene Methode dürfte für diese schlecht lösliche Base auf Schwierigkeiten stossen.

Experimenteller Teil.

p-Chloranilin, m-Nitroanilin und die drei substituierten Phenole wurden zweimal aus Wasser umkristallisiert, unter Zusatz von etwas reinem Alkohol zur Erhöhung der Löslichkeit. Diäthyltoluidin wurde aus Toluidin hergestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt.

Alle Extinktionsmessungen wurden mit einem *Beckman*-Spektrographen, Modell DU, in Quarzzellen ausgeführt. Dabei konnte die Temperatur des Zellgehäuses nicht konstant gehalten werden. Deshalb wurden die Lösungen in den Zellen mitsamt des Zellohalters in einem Polyäthylensack in einen Thermostat eingehängt und derart auf 25° gebracht. Nach Einstellen des Temperaturgleichgewichtes wurde mit den Extinktionsmessungen begonnen, ϵ als Funktion der Zeit aufgetragen und auf die Zeit 0 zurückextrapoliert.

Die molaren Extinktionskoeffizienten der reinen Formen wurden in Lösungen von HCl, Triäthanolamin oder NaOH bei ionalen Stärken von 0,02 ermittelt und die Gültigkeit des *Beer*'schen Gesetzes geprüft. Bei m-Nitroanilin und dem Chlor-dinitrophenol war die reine Form HB mit 0,02-m. HCl nicht zu erreichen, so dass 0,3 bis 0,5-m. HCl verwendet werden musste. Eine Nachprüfung ergab aber, dass die Abhängigkeit der molaren Extinktionskoeffizienten von μ bei diesen ionalen Stärken noch vernachlässigbar ist.

Die Apparaturen für die E.M.K.-Messungen sind von einem von uns früher beschrieben worden¹).

SUMMARY.

The determination of thermodynamic acidity constants (dissociation constants) requires the elimination of all salt effects by an extrapolation to zero ionic strength. Laborious curvefitting may be necessary, and the results may be of low accuracy unless an extensive series of data is available. It is shown that the extrapolation can be reduced to a simple extension of a straight line of small slope when suitable experimental data are combined in the proper way. Measurements of spectral absorption and of e.m.f., taken together, will yield thermodynamic acidity constants not obtainable by either method alone. The procedures are illustrated by the determination of the acidity constants for three uncharged acids (p-nitrophenol, 2,4-dinitrophenol and 4-chloro-2,6-dinitrophenol) and for three cationic acids (m-nitroanilinium-ion, p-chloranilinium-ion, and N,N-diethyl-p-toluidinium-ion).

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹) *R. G. Bates & S. F. Acree*, J. Research Nat. Bur. Standards **30**, 129 (1943); *R. G. Bates, G. D. Pinching & E. R. Smith*, *ibid.* **45**, 418 (1950).