

# Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren

(II. Mitteilung)

von

**Rud. Wegscheider,**

k. M. k. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> habe ich gezeigt, wie man die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe ( $s$ ) zweibasischer Säuren aus Leitfähigkeitsmessungen berechnen kann, wenn die Konstante der ersten Dissoziationsstufe ( $k$ ) bekannt ist. Bei schwerlöslichen Säuren oder Säuren mit hohen  $s$ -Werten kann aber der Fall vorkommen, daß die Konstante der ersten Dissoziationsstufe nicht aus den Versuchen abgeleitet werden kann, weil schon bei den größten herstellbaren Konzentrationen die zweite Dissoziationsstufe nicht zu vernachlässigen ist. Bisweilen kann man sich dann so helfen, daß man die Konstante der ersten Dissoziationsstufe auf Grund der bekannten Gesetzmäßigkeiten schätzt, worauf ich ebenfalls bereits hingewiesen habe.<sup>2</sup> Dieses Verfahren ist aber sehr unsicher, weil  $k$  nur sehr roh geschätzt werden kann und Fehler von  $k$  die Berechnung der Konstante der zweiten Dissoziationsstufe sehr stark beeinflussen.<sup>3</sup> Überdies zeigen bei manchen Klassen von Säuren die  $k$  keine einfache Gesetzmäßigkeit oder diese Gesetzmäßigkeiten

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie. 23, 599 (1902).

<sup>2</sup> A. a. O., p. 613.

<sup>3</sup> A. a. O., p. 637.

sind noch nicht erkannt worden. Endlich ist zu erwähnen, daß auch in Fällen, wo die größeren Konzentrationen einen ziemlich konstanten  $k$ -Wert ergeben, dieser Wert immerhin um einen Betrag zu hoch sein kann, der für die Berechnung von  $s$  nicht gleichgültig ist.<sup>1</sup>

In allen diesen Fällen ist es wünschenswert,  $k$  und  $s$  gleichzeitig aus denselben Versuchen berechnen zu können. Ich gebe daher im folgenden ein hierfür geeignetes Rechenverfahren, welches allerdings die Kenntnis von Näherungswerten der beiden Dissoziationskonstanten erfordert. Einen hierfür ausreichenden Näherungswert von  $k$  kann man sich fast immer auf Grund der bekannten Gesetzmäßigkeiten oder nötigenfalls durch Probieren verschaffen; ein oberer Grenzwert ist ja durch das nach dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz aus der Leitfähigkeit bei der größten Konzentration berechnete  $k$  gegeben. Einen Näherungswert von  $s$  wird man manchmal ebenfalls auf Grund der bestehenden Gesetzmäßigkeiten<sup>2</sup> gewinnen können; jedenfalls kann man sich aber einen verschaffen, indem man mit Hilfe des Näherungswertes von  $k$  das  $s$  aus der Leitfähigkeit für die größte untersuchte Verdünnung ausrechnet.

Die weitere Rechnung gestaltet sich folgendermaßen.<sup>3</sup> Aus der Gleichung 4) folgt

$$g_1 = \frac{\mu - 2g_2(l_K + l_{2A})}{\mu_\infty}. \quad (I)$$

Führt man diesen Wert von  $g_1$  in Gleichung 2) ein, so folgt:

$$g_2 = \frac{2sv(l_K + l_{2A}) + \mu}{4(l_K + l_{2A} - \mu_\infty)} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{8sv\mu(l_K + l_{2A} - \mu_\infty)}{[2sv(l_K + l_{2A}) + \mu]^2}} \right). \quad (II)$$

<sup>1</sup> A. a. O., p. 638.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 23, 648 (1902).

<sup>3</sup> Die Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie in der mehrfach erwähnten Abhandlung (Monatshefte für Chemie, 23, 599). In dieser Abhandlung finden sich auch die mit arabischen Ziffern bezeichneten Gleichungen. Die hier neu aufgestellten Gleichungen sind mit römischen Ziffern bezeichnet.

$g_2$  ist durch diese Gleichung als Funktion der bekannten Konstanten  $l_K$ ,  $l_{2A}$ ,  $\mu_\infty$ , der durch die Versuche gegebenen Größen  $v$  und  $\mu$ , sowie der Unbekannten  $s$  dargestellt.

Führt man Gleichung (I) in die Gleichung 1) ein, so folgt

$$F(k, s) = kv\mu_\infty \{ \mu_\infty - \mu + g_2 [2(l_K + l_{2A}) - \mu_\infty] \} \\ - [\mu - 2g_2(l_K + l_{2A})] [\mu - 2g_2(l_K + l_{2A}) - \mu_\infty] = 0. \quad (\text{III})$$

$F$  ist eine Funktion von  $k$  und  $s$ , weil  $g_2$  als Funktion von  $s$  sowie von bekannten Größen dargestellt ist. Berechnet man nun die  $g_2$  der einzelnen Versuche nach Gleichung (II) oder nach der im folgenden gegebenen Näherungsgleichung (VII) mit Benutzung des Näherungswertes von  $s$  und setzt diese  $g_2$ , sowie den Näherungswert von  $k$  in Gleichung (III) ein, so bekommt man so viele  $F$  als Beobachtungen; aber diese  $F$  werden nicht Null sein.

Hat man nur zwei Beobachtungen, so besteht die Aufgabe jetzt darin, die Näherungswerte von  $k$  und  $s$  so zu verbessern, daß die zwei  $F$  Null werden. Sind  $k + \delta k$ ,  $s + \delta s$  die richtigen Werte der beiden Dissoziationskonstanten, so muß sein

$$0 = F(k + \delta k, s + \delta s) = F(k, s) + \frac{\partial F}{\partial s} \delta s + \frac{\partial F}{\partial k} \delta k, \quad (\text{IV})$$

wenn man die Taylor'sche Entwicklung mit den ersten Potenzen von  $\delta s$  und  $\delta k$  abbricht. Man erhält so zwei lineare Gleichungen, aus denen man  $\delta s$  und  $\delta k$  berechnen kann. Genügt die so erhaltene erste Annäherung nicht, so ist die Rechnung mit den neuen Näherungswerten zu wiederholen.

Hat man mehr als zwei Beobachtungen, so sind  $s$  und  $k$  so zu bestimmen, daß die Summe der Fehlerquadrate ( $\Sigma F^2$ ) ein Minimum wird. Hiefür dienen die Näherungsformeln

$$\delta k = \frac{\Sigma \left( \frac{\partial F}{\partial s} \right)^2 \cdot \Sigma F \frac{\partial F}{\partial k} - \Sigma \left( \frac{\partial F}{\partial s} \cdot \frac{\partial F}{\partial k} \right) \cdot \Sigma F \frac{\partial F}{\partial s}}{\left[ \Sigma \left( \frac{\partial F}{\partial s} \cdot \frac{\partial F}{\partial k} \right) \right]^2 - \Sigma \left( \frac{\partial F}{\partial s} \right)^2 \cdot \Sigma \left( \frac{\partial F}{\partial k} \right)^2}, \quad (\text{V})$$

$$\delta s = - \frac{\Sigma F \frac{\partial F}{\partial s} + \delta k \cdot \Sigma \left( \frac{\partial F}{\partial s} \cdot \frac{\partial F}{\partial k} \right)}{\Sigma \left( \frac{\partial F}{\partial s} \right)^2}. \quad (\text{VI})$$

Die für die Rechnungen nötigen Differentialquotienten sind:

$$\frac{\partial F}{\partial k} = v \mu_{\infty} \{ \mu_{\infty} - \mu + g_2 [2(l_K + l_{2A}) - \mu_{\infty}] \}, \quad (\text{VII})$$

$$\frac{\partial F}{\partial s} = \frac{dg_2}{ds} \{ [2(l_K + l_{2A}) - \mu_{\infty}] [k v \mu_{\infty} + 2\mu] - 8g_2(l_K + l_{2A})(l_K + l_{2A} - \mu_{\infty}) \}. \quad (\text{VIII})$$

Den aus (II) folgenden Ausdruck für  $\frac{dg_2}{ds}$  schreibe ich nicht an, weil man gewöhnlich mit einem bequemen Näherungswert von  $g_2$  auskommt. Entwickelt man nämlich die Wurzel in eine Potenzreihe und bricht mit dem zweiten Glied ab, so erhält man:

$$g_2 = \frac{sv\mu}{2sv(l_K + l_{2A}) + \mu}, \quad (\text{VII})$$

$$\frac{dg_2}{ds} = v \left( \frac{\mu}{2sv(l_K + l_{2A}) + \mu} \right)^2. \quad (\text{VIII})$$

In der Regel wird es ausreichen, diese Werte von  $g_2$  und  $\frac{dg_2}{ds}$  (statt der durch Gleichung (II) gegebenen) in die Gleichungen (III), (VII) und (VIII) einzuführen.

Als Beispiel habe ich Messungen berechnet, die Herr mag. pharm. Paul Lux in meinem Laboratorium an der 4-Acetamino-*i*-Phtalsäure ausgeführt hat. Er fand:

Verdünnung in Litern . . . . .	2234	4468
Molekulare Leitfähigkeit . . . . .	287	337
Affinitätskonstante (100 $k$ ) . . . .	0·11	0·18

Die Säure ist also im Gebiete der zweibasischen Dissoziation. Nun ist  $\mu_{\infty} = 375$ ,  $l_K = 346$ ,  $l_{2A} = 47$ . Für  $k$  kann man

auf Grund von Analogien<sup>1</sup>  $0\cdot00069$  setzen. Damit berechnen sich die  $10^6s$  der zwei Versuche zu 36 und 26. Als Näherungswert habe ich daher  $10^6s = 30$  gesetzt.<sup>2</sup> Unter Benutzung der Formeln (VII) und (VIII) ergeben die Gleichungen (IV) zunächst  $k = 0\cdot00088$ ,  $10^6s = 13\cdot25$ . Die zweite Annäherung gibt dann  $k = 0\cdot0007873$ ,  $10^6s = 23\cdot44$ . Diese Werte stellen die Beobachtungen bereits ziemlich gut dar. Denn aus ihnen berechnen sich die molekularen Leitfähigkeiten zu 286 und 340 (gefunden 287 und 337). Da bei der hohen Verdünnung 4468 die gefundene Leitfähigkeit wahrscheinlich etwas zu klein ist, kann man diese Werte beibehalten. Zur genauen Darstellung der Versuchszahlen wäre  $s$  noch etwas zu verkleinern,  $k$  etwas zu vergrößern.

---

<sup>1</sup> Vergl. meine ungefähr gleichzeitig erscheinende Mitteilung: »Über die Affinitätskonstanten von Aminosäuren«.

<sup>2</sup> Man hätte die Näherungswerte von vornherein etwas besser wählen können. Denn  $s$  bekommt man am besten aus Versuchen bei großer Verdünnung und daß  $k$  etwas zu klein (wenn auch vom wahren Wert nicht wesentlich verschieden) ist, konnte aus dem Fallen der  $s$  mit steigender Verdünnung geschlossen werden (vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 638).