

Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren

(III. Mitteilung)

Von

Rud. Wegscheider

w. M. K. Akad.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1916)

In meiner ersten Mitteilung über diesen Gegenstand¹ habe ich Formeln gegeben, welche gestatten, aus der Leitfähigkeit zweibasischer Säuren die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe (s) auszurechnen, wenn die Konstante der ersten Dissoziationsstufe (k) aus den Beobachtungen bei größeren Konzentrationen mit genügender Sicherheit entnommen werden kann. In einer zweiten Mitteilung² habe ich Formeln angegeben, mit deren Hilfe man die Konstanten beider Dissoziationsstufen gleichzeitig berechnen kann. Um die ziemlich weitläufige Rechnung möglichst bequem zu machen, wurde für den in Form zweiwertiger Ionen vorhandenen Bruch-

¹ Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 599 (1902). In dieser Abhandlung finden sich die hier mit arabischen Ziffern bezeichneten Gleichungen.

² Wegscheider, Mon. f. Ch., 26, 1235 (1905). In dieser Mitteilung stehen die hier mit römischen Ziffern bezeichneten Gleichungen. Aus Versehen sind dort die Nummern VII und VIII zweimal gebraucht worden. Es werden daher jetzt die Gleichungen für die Differentialquotienten von F wie früher mit VII und VIII, dagegen die Näherungsgleichungen für g_2 und dg_2/ds mit VII' und VIII' bezeichnet. Die Bezifferung der Gleichungen der vorliegenden Mitteilung setzt die Bezifferung der zweiten Mitteilung fort.

teil (g_2) eine Näherungsformel eingeführt. Liegen mehr als zwei Beobachtungen vor, so sind die Konstanten der beiden Dissoziationsstufen nach der Methode der kleinsten Quadrate zu ermitteln; auch hierfür wurden Formeln angegeben, deren Ableitung durch Gründe rechnerischer Bequemlichkeit bestimmt war. Richtigerweise hat man in folgender Art vorzugehen.

Man hat die molekulare Leitfähigkeit (μ) als Funktion der Dissoziationskonstanten $f(k, s)$ darzustellen und dann k und s so zu bestimmen, daß $\Sigma [\mu_{\text{gef.}} - f(k, s)]^2$ ein Minimum wird. Nun ist die Gleichung, welche den Zusammenhang zwischen μ , k und s angibt, selbst bei Benutzung der Näherungsformel für g_2 bezüglich μ vom vierten Grad, bei Benutzung des genauen Ausdruckes für g_2 von noch höherem Grad. Daher war zu vermuten, daß die Berechnung von k und s aus der erwähnten Minimumbedingung vielleicht praktisch kaum zu bewältigen, jedenfalls aber äußerst umständlich sein würde. Aus diesem Grund wurde nicht $\Sigma [\mu - f(k, s)]^2$ zu einem Minimum gemacht, sondern eine bequem zu behandelnde Funktion $F(\mu, k, s) = 0$ gebildet und k und s so bestimmt, daß ΣF^2 ein Minimum wurde. Diese Formeln wurden auf die Nitrohemipinsäure¹ und auf eine Reihe anderer zwei-basischer Säuren angewendet, die in einer ungefähr gleichzeitig erscheinenden Abhandlung »Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren« behandelt werden. Sie haben sich in der Regel als ausreichend erwiesen. In einem extremen Fall aber (bei der *p*-Sulfobenzoesäure) stieß die Anwendung dieser Formeln auf Schwierigkeiten. Es wurde daher nötig, strengere Formeln abzuleiten.

I. Einführung der genauen Werte für die Menge der zweiwertigen Ionen.

Für g_2 gibt die bisher benutzte Näherungsformel VII' zu kleine Werte. Das sieht man, wenn man bei ihrer Ableitung ein Glied der Reihenentwicklung mehr berücksichtigt. Man erhält dann

¹ Wegscheider und Müller, Mon. f. Ch., 33, 906 (1912). Es sei hier nachgetragen, daß mit $l_K = 347$, $l_A = 48$ gerechnet wurde.

$$g_2 = \frac{sv\mu}{2sv(l_K+l_{2A})+\mu} \left\{ 1 + \frac{2sv\mu(l_K+l_{2A}-\mu_\infty)}{[2sv(l_K+l_{2A})+\mu]^2} \right\}. \quad \text{VII''}$$

Das zweite Glied in der Klammer, welches immer positiv ist, rührt von dem früher nicht berücksichtigten Glied der Reihenentwicklung her. Durch Benutzung eines zu kleinen g_2 wird man zu kleine s und zu große k finden. Indes ist der Fehler der Formel VII' selbst in extremen Fällen nicht sehr bedeutend: Bei der p -Sulfobenzoesäure gibt sie für $v = 2048$ das g_2 um rund 1%₀ zu klein.

Die Einführung des genauen g_2 -Wertes in die Rechnung macht keine Schwierigkeit. Die genaue Formel für g_2 ist schon früher gegeben worden (Gleichung II). Man braucht nur noch den genauen Ausdruck für dg_2/ds , welcher an Stelle der Gleichung VIII' tritt. Setzt man $l_K+l_{2A} = M$, so erhält man

$$\frac{dg_2}{ds} = \frac{v}{2svM+\mu} \left\{ 2Mg_2 + \frac{\mu(\mu-2svM)}{2svM+\mu-4g_2(M-\mu_\infty)} \right\}. \quad \text{IX}$$

Ob die Anwendung der genauen Formeln nötig ist, wird man beurteilen können, wenn man für die größte Verdünnung g_2 nach Formel VII' und VII'' ausrechnet. Kann das zweite Glied der Klammer von VII'' vernachlässigt werden, so genügt die Anwendung der Formeln VII' und VIII'. In einem Fall ist übrigens die Formel VII' streng richtig, nämlich wenn $l_K+l_{2A} = \mu_\infty$ ist, d. h. wenn die ein- und zweiwertigen Ionen gleiche Beweglichkeit haben. Das trifft aber wohl kaum je zu.¹

II. Strengere Durchführung der Konstantenermittlung nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Trotz Anwendung der genauen g_2 -Werte versagte bei der p -Sulfobenzoesäure die Konstantenberechnung mit Hilfe der Formeln III, V bis VIII. Als Ursache dieses Versagens wurde der Umstand erkannt, daß ΣF^2 zu einem Minimum gemacht wurde, wobei F durch Gleichung III bestimmt war. Die mit g_2 multiplizierten Glieder in dem negativen Glied von $F(k, s)$

¹ Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 607 (1902).

können nämlich in sehr grober Annäherung gegen μ vernachlässigt werden. Die gewählte Funktion F hat daher ungefähr die Form $F = A - \mu^2$. Wenn man also ΣF^2 zu einem Minimum macht, so kann man in grober Annäherung sagen, daß man statt des Fehlerquadrats von μ das von μ^2 zu einem Minimum macht. Hierdurch erlangen die Beobachtungen in großer Verdünnung einen überwiegenden Einfluß auf das Ergebnis der Rechnung; das ist um so schädlicher, als gerade diese Beobachtungen durch die Versuchsfehler (insbesondere die Verunreinigungen des Präparats und des Wassers) besonders stark beeinflußt werden. Es ergab sich daher die Aufgabe, die Gleichung III durch eine geeignetere zu ersetzen. Die strenge Durchführung der Bedingung

$$\Sigma [\mu - f(k, s)]^2 = \text{Minimum}$$

wurde aber aus dem schon angegebenen Grund nicht ins Auge gefaßt. Dagegen erwies sich folgender Weg als gangbar.

Beschränkt man sich auf Beobachtungen, bei denen g_2 keinen sehr großen Wert (etwa bis $1/6$) hat, so muß $2svM$ klein sein gegen μ . Das sieht man, wenn man in Gleichung VII' näherungsweise $\mu = M$ setzt und daher schreibt

$$g_2 = 1/(2 + 1/sv).$$

Ist $g_2 \approx 1/6$, so wird $1/sv \approx 4$, also wesentlich größer als 2. Man kann daher in ganz grober Annäherung das Glied 2 neben $1/sv$ und daher in Formel VII' $2svM$ neben μ vernachlässigen. Dann wird aber $g_2 = sv$ oder, mit anderen Worten, g_2 ist annähernd von μ unabhängig. Diese Feststellung führt zu folgender Art des Rechnens. Man löst Gleichung III nach μ auf, wobei man g_2 als von μ unabhängig betrachtet, und macht dann für das so bestimmte μ die Summe der Fehlerquadrate zu einem Minimum. Hierdurch werden natürlich die Gleichungen V und VI nicht geändert, die ja immer gelten, wenn ein Ausdruck von der Form $F^2(k, s)$ ein Minimum werden soll. Dagegen sind die Gleichungen III, VII und VIII durch folgende zu ersetzen:

$$F = -kv\mu_\infty/2 + g_2(2M - \mu_\infty) + \mu_\infty N - \mu, \quad X$$

$$\frac{\partial F}{\partial k} = \frac{v \mu_{\infty}}{2} \left[-1 + \frac{1}{N} \left(\frac{kv}{2} + 1 \right) \right], \quad \text{XI}$$

$$\frac{\partial F}{\partial s} = \frac{d g_2}{ds} \left(2M - \mu_{\infty} + \frac{\mu_{\infty} g_2}{N} \right). \quad \text{XII}$$

Darin bedeutet $N = + \sqrt{\frac{k^2 v^2}{4} + kv + g_2^2}$.

Von den ganz einwandfreien Formeln unterscheiden sich die vorstehenden nur dadurch, daß bei Bildung des Fehlerquadrats μ durch eine Funktion dargestellt wurde, die selbst noch μ enthält. Dies läuft darauf hinaus, daß zum Teil statt der den zu bestimmenden Konstanten k und s entsprechenden μ die experimentell gefundenen eingesetzt sind. Daher ist das Anwendungsgebiet dieser Formeln nicht auf kleine g_2 -Werte beschränkt. Aber immerhin kann bei Verwendung von Beobachtungen mit großem g_2 das Ergebnis der Rechnung etwas verzerrt sein, wenn diese Beobachtungen mit größeren Fehlern behaftet sind.

Die vorstehend gegebenen Formeln sehen verhältnismäßig einfach aus, sind aber für die Rechnung wesentlich unbequemer als die Formeln III, VII, VIII. Bei letzteren reicht man in der Regel mit vierstelligen Logarithmen aus. Dagegen enthalten die Formeln X und XI kleine Differenzen großer Zahlen und machen vielstelliges Rechnen erforderlich. Es ist daher häufig zweckmäßig, sie umzuformen. Eine recht bequeme Gestalt nehmen sie an, wenn kv groß ist und g_2^2 dagegen völlig vernachlässigt werden kann. Durch Reihenentwicklung von N erhält man dann statt X und XI

$$F = g_2 (2M - \mu_{\infty}) + \mu_{\infty} - \mu - \frac{\mu_{\infty}}{kv} + \frac{2\mu_{\infty}}{k^2 v^2} - \dots \quad \text{XIII}$$

$$\frac{\partial F}{\partial k} = \frac{v \mu_{\infty}}{k^2 v^2} \left(1 - \frac{4}{kv} + \frac{15}{k^2 v^2} - \dots \right). \quad \text{XIV}$$

Wenn zwar kv groß ist, aber g_2^2 nicht vernachlässigt werden kann, so kann man setzen $\delta = 4(kv + g_2^2)/k^2 v^2$ und erhält dann

$$F = g_2(2M - \mu_\infty) - \mu + \frac{\mu_\infty k v}{4} \left(\delta - \frac{\delta^2}{4} + \frac{\delta^3}{8} - \frac{5}{64} \delta^4 + \dots \right),$$

...XV

$$\frac{\partial F}{\partial k} = \frac{v \mu_\infty}{2} \left\{ \frac{2}{k v} - \left(1 + \frac{2}{k v} \right) \left(\frac{\delta}{2} - \frac{3}{8} \delta^2 + \frac{5}{16} \delta^3 - \frac{35}{128} \delta^4 + \dots \right) \right\}. \quad \text{XVI}$$

Die Anwendung der in diesem Abschnitte gegebenen Formeln statt der in der zweiten Mitteilung enthaltenen ist nötig, wenn Versuche bei der Rechnung mitverwendet werden, bei denen μ wesentlich größer ist als μ_∞ ; sie ist aber auch in anderen Fällen zu empfehlen, wenn die Genauigkeit der Beobachtungen bei großer Verdünnung nicht sichergestellt ist.

III. Ermittlung von Näherungswerten für die Konstante der ersten Stufe.

Bei stark dissoziierten Säuren kann bisweilen selbst die Wahl des für die Rechnung von k und s nötigen Näherungswertes von k Schwierigkeiten machen. Lösungen von hoher Konzentration können dann zur Berechnung von k nicht herangezogen werden, da sich bei ihnen die Anomalie der starken Elektrolyte¹ stark bemerkbar machen kann. Wenn nun schon bei mittleren Konzentrationen die Dissoziation der ersten Stufe sehr weitgehend ist, so bieten die Beobachtungen keinen sicheren Anhaltspunkt für die Wahl von k auf Grund der einstufigen Rechnung. In solchen Fällen kann man von der Erscheinung² Gebrauch machen, daß die s -Werte einen mit der Verdünnung ansteigenden Gang zeigen, wenn man bei ihrer Berechnung zu große k -Werte benutzt, während bei zu kleinen k -Werten der umgekehrte Gang eintritt. Man berechnet daher aus den Versuchen für mehrere Konzentrationen und mehrere willkürlich angenommene k -Werte die s -Werte nach Gleichung 9, was ziemlich rasch geht. Durch den Gang der s

¹ Vgl. Wegscheider, Z. physik. Ch., 69, 608 (1909).

² Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 638 (1902).

erfährt man, ob das betreffende k zu groß oder zu klein ist. In dieser Weise habe ich einen Näherungswert für die p -Sulfo-benzoesäure ermittelt.

IV. Anderes Rechenverfahren für stark dissoziierte Säuren.

Die Schwierigkeit, bei stark dissoziierten Säuren einen geeigneten Näherungswert von k zu wählen, kann auch in anderer Weise umgangen werden, und zwar, indem man das in der ersten Mitteilung entwickelte Rechenverfahren umkehrt. Statt aus den Beobachtungen in konzentrierter Lösung k abzuleiten und mit Hilfe dieses k s zu berechnen, kann man aus den Beobachtungen in verdünnten Lösungen s berechnen¹ und dieses s zur Berechnung von k verwenden. Dieser Gang ist möglich, wenn man für die Beobachtungen in verdünnter Lösung voraussetzen darf, daß die Dissoziation der ersten Stufe nahezu vollständig ist. Wenn der undissoziierte Anteil gleich Null gesetzt werden darf, so ist $g_1 + g_2 = 1$. Dann gehen die Formeln 4 und 2 über in

$$\mu = (1 - g_2) \mu_{\infty} + 2 g_2 M. \quad \text{XVII}$$

$$s = g_2 (1 + g_2) / (1 - g_2) v. \quad \text{XVIII}$$

Aus XVII folgt

$$g_2 = (\mu - \mu_{\infty}) / (2M - \mu_{\infty}). \quad \text{XIX}$$

Durch Einsetzung des aus XIX berechneten Wertes von g_2 in XVIII erhält man s . Da bei dieser Rechnung k gleich unendlich gesetzt, also jedenfalls zu groß gewählt ist, so ist ein mit der Verdünnung etwas steigender Gang des s zu erwarten. Ein Absinken der s deutet einen stärkeren Einfluß der Versuchsfehler an. Steigen also die s an, so ist als endgültiger Wert der Grenzwert zu wählen, dem sich die s bei steigender Verdünnung nähern. Tritt am Schluß wieder ein Sinken ein, so ist der höchste Wert zu wählen.

¹ Dies hat zuerst Luther (Z. f. El., 13, 294 [1907]) getan. Siehe auch Jellinek, Z. physik. Ch., 86, 321 (1911); Drucker, Z. f. El., 17, 398 (1911); Holmberg, J. pr. Ch. N. F. 84, 160 (1911). In diesen Abhandlungen finden sich in anderer Form die hier als XVII bis XIX bezeichneten Formeln.

Der weitere Gang der Rechnung ist dann folgender. Man setzt den aus Gleichung 4 folgenden Wert von g_2 in Gleichung 2 ein und löst die so entstehende quadratische Gleichung nach der einzigen darin vorkommenden Unbekannten g_1 auf. Setzt man $a = \mu_\infty(M - \mu_\infty)$, $b = \mu(2\mu_\infty - M) + 2M^2 s v$, $c = \mu^2$, $\tan^2 \varphi = 4ac/b^2$, so erhält man

$$g_1 = \frac{b}{2a} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4ac}{b^2}} \right) = \frac{b \sin^2 \varphi / 2}{a \cos \varphi}. \quad \text{XX}$$

In der Regel ist die trigonometrische Form der Lösung anzuwenden, da $\tan^2 \varphi$ ziemlich klein ist und g_1 genau gerechnet werden muß. Denn für die Ausrechnung des k braucht man $1 - g_1 - g_2$. Bei stark dissoziierten Säuren ist aber $g_1 + g_2$ nahezu gleich Eins. Die Reihenentwicklung der Wurzel unter Berücksichtigung der drei ersten Glieder führt auf die Näherungsformel

$$g_1 = \frac{c}{b} \left(1 - \frac{ac}{b^2} \right), \quad \text{XXI}$$

welche aber häufig nicht genau genug ist. Ist $M = \mu_\infty$, so erhält man die noch einfachere und in diesem Fall genaue Formel

$$g_1 = \frac{c}{b}. \quad \text{XXII}$$

Hat man g_1 , so ergibt sich g_2 aus

$$g_2 = (\mu - g_1 \mu_\infty) / 2M \quad \text{XXIII}$$

und k aus Gleichung 1.

Als Zahlenbeispiel für diese Art des Rechnens setze ich die Messungen an der *p*-Sulfobenzoesäure her, die bei gleichzeitiger Berechnung beider Konstanten aus den Beobachtungen für $v = 128$ bis $v = 1024$ auf $k = 0.455$, $10^6 s = 139.1$ führen. $\mu_\infty = 380$, $M = 400$.

v	64	128	256	512	1024	2048	2500	3200
$\mu_{\text{gef.}}$	375	382	392	406	426.5	453	465	485
$10^6 s$ nach XVIII...	—	—	—	137	135	121	122	130
$10^3 k$ nach XX u. 1.	658	482	823	1259	684	26	—	—

Für die Rechnung des k wurde wegen des Fallens der s $10^6 s = 137$ gesetzt. Die erhaltenen k -Werte schwanken sehr, so daß nur die Größenordnung (ungefähr 0.6) aus den Zahlen entnommen werden kann. Das ist begreiflich, da schon bei der höchsten Konzentration ungefähr 97% der Säure dissoziiert sind. Diese Art der Rechnung zeigt sehr deutlich, daß die Beobachtungen für eine einigermaßen genaue Berechnung von k nicht geeignet sind; bei der Rechnung beider Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate tritt dies nicht zutage.

Zusammenfassung.

Die früher angegebenen Verfahren zur Berechnung der Konstanten beider Dissoziationsstufen bei zweibasischen Säuren aus der Leitfähigkeit werden ergänzt durch die Formeln für die Einführung des genauen Wertes der Konzentration der zweiwertigen Anionen bei der gleichzeitigen Berechnung beider Dissoziationskonstanten, ferner durch verbesserte Formeln für die Rechnung dieser Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate und durch ein bei stark dissoziierten Säuren anwendbares Verfahren, bei dem zuerst die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe aus den Beobachtungen bei großer Verdünnung und erst mit deren Hilfe die Konstante der ersten Dissoziationsstufe gerechnet wird.
