

## Dissoziationskonstanten sehr schwacher Säuren.

(Kolorimetrische pH-Bestimmung im Bereich 10 bis 15.  
III. Mitteilung<sup>1</sup>).

Von

**N. Konopik** und **O. Leberl**<sup>2</sup>.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Febr. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Febr. 1949.)

### Einleitung.

Nach Ermittlung der Halbwertstufen und Salzfehlerkorrekturen sind wir mit unseren Indikatoren in der Lage, auf  $\Delta\text{pH} \leq 0,05$  genaue pH-Messungen im stark alkalischen Gebiet ( $\text{pH} > 11$ ) auszuführen. Damit können wir auch auf einfache und genügend sichere Weise Dissoziationskonstanten von starken Basen und — was zunächst wichtiger erschien — von sehr schwachen Säuren bestimmen, von denen bisher nur vereinzelte Werte, zum Teil bloß geschätzte, bekannt sind. Die Methode ist vor allem für jene Säuren von Bedeutung, deren Moleküle Elektrodengifte, wie Arsen oder Schwefel, enthalten und daher nicht, wie üblich, mit der Wasserstoffelektrode gemessen werden können. Man kann diese Schwierigkeit zwar mit der heute vielfach benutzten Glaselektrode zu umgehen versuchen, doch ist deren Verwendbarkeit im stark alkalischen Gebiet durch geringe Beständigkeit und erhebliche Korrekturen beeinträchtigt<sup>3</sup>. Auswertbare kolorimetrische Messungen liegen unseres Wissens in diesem Gebiete nur ganz vereinzelt vor<sup>4</sup>. Da die kolorimetrische Messung aber, insbesondere beim Gebrauch

<sup>1</sup> I. Mittlg., Mh. Chem. **79**, 586 (1948); II. Mittlg., Mh. Chem. **80**, 420 (1949).

<sup>2</sup> Auszug aus der Dissertation *O. Leberl*, Universität Wien, 1949.

<sup>3</sup> *D. Hubbard* und *O. F. Rynders*, Glass Ind. **28**, 312 (1947); siehe auch Chem. Zbl. **1948 I**, 1349.

<sup>4</sup> *I. M. Kolthoff*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 971 (1923).

eines objektiven (lichtelektrischen) Gerätes, sehr rasch Werte von befriedigender Genauigkeit liefert, dürften jetzt im stark alkalischen Gebiet manche bisher unbequeme Aufgaben erheblich leichter zu bearbeiten sein; die Rücksicht auf  $\text{CO}_2$  aus der Luft und auf die Angreifbarkeit von Glas macht ja im alkalischen Gebiet jede schnell arbeitende Methode besonders wertvoll.

### I. Berechnung der Dissoziationskonstanten einer Säure aus der Hydrolyse eines ihrer Salze.

Wir führten zur Überprüfung unserer Indikatoren zunächst pH-Messungen an hydrolysierenden Salzlösungen verschiedener Konzentration mit zwei oder mehreren Indikatoren durch. Die gute Übereinstimmung dieser pH-Werte untereinander wie mit Literaturwerten war der Anlaß, aus ihnen die zugehörigen Säuredissoziationskonstanten zu berechnen, obwohl hierfür gepufferte Systeme geeigneter gewesen wären. Über Messungen an gepufferten Lösungen wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Bei dieser Berechnung der Dissoziationskonstanten aus  $a_{\text{H}^+}$  traten aber — zum Teil auch gegenüber den in der Literatur eingeschlagenen Wegen — Zweifel auf, die zunächst eine kritische Betrachtung der möglichen Berechnungsweisen notwendig machten. Zuvor sei daran erinnert (vgl. Mittlg. I), daß unsere  $a_{\text{H}^+}$ -Skala ( $-\log a_{\text{H}^+} \equiv \text{pH}$ ) sich bis  $\text{pH} = 13$  auf die von *Sørensen* und die von *Clark* angegebenen Puffergemische bezieht; sämtliche in dieser Arbeit zur Berechnung gelangenden pH-Werte liegen noch unterhalb  $\text{pH} = 13$ .

Für ein beliebiges einfaches Dissoziationsgleichgewicht einer Säure HA werden in der Literatur folgende Ausdrücke benützt:

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \text{ gemischte Konstante,} \quad (1)$$

$$K' = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \text{ Konzentrationskonstante,} \quad (2)$$

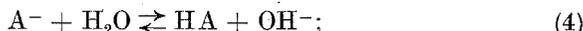
$$K_0 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \text{ Aktivitätskonstante.} \quad (3)$$

(1) und (2) sind konzentrationsabhängig; nur (3) ist eine echte Konstante, die aus (1) und (2) durch (z. B. graphische) Extrapolation auf  $c \rightarrow 0$  oder mit Hilfe von — nach *Debye* und *Hückel*<sup>5</sup> berechneten oder sonstwie ermittelten — Ionenaktivitätskoeffizienten erhalten werden kann.

Da bei unserer lichtelektrischen kolorimetrischen Methode  $a_{\text{H}^+}$  Meßgröße ist, liegt es nahe, zunächst K nach (1) zu berechnen.

<sup>5</sup> *P. Debye* und *E. Hückel*, Physik. Z. **24**, 185, 334 (1923); **25**, 97 (1924). — Zusammenfassende Darstellung: *E. Hückel*, Erg. exakt. Naturwiss. **3**, 199 (1924). — *H. Falkenhagen*, Elektrolyte. Leipzig. 1932.

Zur Berechnung benötigen wir die Hydrolysgleichung:



aus dieser folgt bei unseren großen pH-Werten für die beteiligten Konzentrationen:

$$[HA] = [OH^-] \quad (5)$$

und

$$[A^-] = m - [OH^-], \quad (6)$$

wenn  $m$  die molare Konzentration des hydrolysierenden Salzes bedeutet. Aus der Meßgröße  $a_{H^+}$  und dem Ionenaktivitätsprodukt des Wassers

$$K_0 = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} (= 0,681 \cdot 10^{-14} \text{ bei } 20^\circ \text{ C})^6 \quad (7)$$

erhalten wir die  $OH^-$ -Aktivität der betreffenden Lösung; in (5) und (6) ist aber die  $OH^-$ -Konzentration einzusetzen:

$$[OH^-] = \frac{a_{OH^-}}{f_{OH^-}}. \quad (8)$$

Die Umrechnung von  $a_{OH^-}$  in  $[OH^-]$  mittelst  $f_{OH^-}$ , dem Aktivitätskoeffizienten von  $OH^-$ , ist nun mit einer Unsicherheit verbunden, die hier, da es sich um Hydrolysegrade bis zu 50% handelt, besonders ins Gewicht fällt und daher kurz besprochen werden muß.

Prinzipiell läßt sich  $f_{OH^-}$  auf verschiedene Art ermitteln. Die einzige in unserem Falle sichere Methode, nämlich die Indikatoren in Anwesenheit des zu untersuchenden Salzes zu eichen, ist undurchführbar, da die Hydrolysenkonstante des Salzes, dessen Säuredissoziation bestimmt werden soll, nicht bekannt ist. Solange es sich um 1-1-, eventuell noch um 1-2wertige Elektrolyte handelt, kann man sich durch richtig dosierte Zugabe irgendeines beliebigen, nicht hydrolysierenden Salzes des gleichen Valenztyps (wie NaCl,  $Na_2SO_4$  u. ä.) helfen. In diesem Falle nimmt man  $f_{OH^-}$  in dieser Salzlösung und in der zu messenden Lösung als gleich an. Lediglich in ganz verdünnten Salzlösungen ist  $f_{OH^-}$  nur durch die Ionenstärke:

$$\Gamma = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (9)$$

bestimmt ( $c_i$  = Konzentration,  $z_i$  = Wertigkeit der Ionensorte  $i$ ) und aus der einfachen *Debye-Hückel*-Gleichung genügend genau zugänglich.

Schwierig und unsicher wird die Ermittlung von  $f_{OH^-}$ , wenn es sich

a) um große Ionen (wie z. B. Zuckeranionen) oder

b) um höherwertige Ionen (höhere Stufen mehrbasischer Säuren) handelt. Für a) muß die *Debye-Hückel*-Gleichung unter Berücksichtigung des linearen Gliedes verwendet werden. Für b), z. B. bei einer 3. Säurestufe, dürfte es schwer sein, zum Vergleich geeignete, nicht hydrolysierende

<sup>6</sup> H. S. Harned und W. J. Hamer, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2194 (1933). — *Landolt-Börnstein*, Erg.-Bd. III c, S. 2129. Berlin. 1936.

3wertige Ionen zu finden. Bei Anwesenheit von mehr als 2wertigen Ionen ist aber die einfache *Debye-Hückel*-Gleichung auch nicht mehr anwendbar, da hier  $\Gamma$  [als  $f(z^2)$ ] schnell anwächst und schon bei den kleinsten, experimentell gerade noch mit genügender Sicherheit meßbaren Konzentrationen so groß wird, daß man den Gültigkeitsbereich der einfachen Gleichung überschreitet.

Faßt man das eben Gesagte kurz zusammen, so bleibt die Ermittlung von  $f_{\text{OH}^-}$  zumindest für mehrwertige Ionen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet und es erhebt sich die Frage, wie groß der Fehler wird, wenn man in (5) und (6)  $a_{\text{OH}^-}$  an Stelle  $[\text{OH}^-]$  setzt — wie es in der Literatur meist gemacht wird — und in welchem Verhältnis dieser Fehler zur experimentellen Fehlergröße steht. Zu diesem Zwecke definieren wir noch die in der Literatur mehrfach irrtümlich als (1) auftretende *unvollständige* Konstante:

$$K_u = \frac{a_{\text{H}^+}(m - a_{\text{OH}^-})}{a_{\text{OH}^-}}, \quad (10)$$

die selbstverständlich ebenfalls von der Konzentration abhängt.

Wir haben nun aus unseren kolorimetrisch ermittelten pH-Werten sowohl  $K$  nach (1) (mit  $f_{\text{OH}^-}$  aus von *Kielland* für 25° C neu berechneten Aktivitätskoeffizienten<sup>7</sup>) als auch  $K_u$  nach (10) berechnet und die entsprechenden  $\text{pK}$ - und  $\text{pK}_u$ -Werte gegen  $\sqrt{n}$  ( $n$  = Normalität) aufgetragen. Dabei konnte folgendes festgestellt werden.

1. Der *Unterschied zwischen  $\text{pK}$  und  $\text{pK}_u$*  kann recht *beträchtlich* sein; er beträgt im Mittel:

- a) für eine 1. Säurestufe:  $\sim 0,1$   $\text{pK}$ -Einheiten;
- b) für eine 2. und 3. Säurestufe:  $\sim 0,2$   $\text{pK}$ -Einheiten.

Immer ist  $\text{pK} > \text{pK}_u$ , die zugehörige Konstante  $K$  dementsprechend kleiner als  $K_u$ . Wenn die Vernachlässigung von  $f_{\text{OH}^-}$  allein schon  $\sim 0,15$   $\text{pK}$ -Einheiten ausmacht, erscheint die Angabe eines  $\text{pK}$ -Wertes auf 3 Dezimalstellen — wie sie oft zu finden ist — wenig sinnvoll.

2. Der *experimentelle* Meßfehler, gemessen durch die Differenzen bei den verschiedenen Indikatoren, beträgt in  $\text{pH}$ -Einheiten  $\leq 0,05$ . Da  $\text{pK}$  aus  $\text{pH}$  durch Differenzrechnung gebildet wird, vergrößert sich der Fehler noch und beträgt im Mittel:

- a) für eine 1. und 2. Säurestufe:  $\sim 0,05$  bis  $0,1$   $\text{pK}$ ;
- b) für eine 3. Säurestufe:  $\sim 0,05$  bis  $0,2$   $\text{pK}$ .

3. Mit  $n = 0,03$  ist offenbar die untere Grenze unserer Meßmethodik erreicht ( $\text{CO}_2$ -Einfluß, Hydrolyse  $> 50\%$ , Lichtstromschwankungen usw.). Die für  $n < 0,03$  gefundenen  $\text{pH}$ -Werte können nicht verwertet werden.

<sup>7</sup> *J. Kielland*, J. Amer. chem. Soc. 59, 1675 (1937).

Für  $n > 0,06$  (für 1. und 2. Stufen  $> 0,1$ ) macht sich der Ionen- einfluß stark bemerkbar, besonders bei Indikatoren, deren Salzfehler beachtlich ist.

4. Im Konzentrationsgebiet  $n = 0,03$  bis  $0,06$  (eventuell bis  $0,1$ ) werden mit verschiedenen Indikatoren *nahezu gleiche pH-Werte* erhalten. Innerhalb dieser Konzentrationen liegt — wie wir es bei allen gemessenen Salzlösungen feststellen konnten — das *Optimum der sicher auswertbaren pH-Messung*. Potentiometrische und kolorimetrische Werte sind hier identisch.

Zu einer ähnlichen Übereinstimmung ist *McCrumb*<sup>8</sup> bei potentiometrischen und kolorimetrischen pH-Messungen an verschiedenen verdünnten Phosphatpuffern im nahezu neutralen pH-Bereich gekommen. Im pH-Bereich  $> 10$  ist unseres Wissens bisher eine Überprüfung dieser Tatsache nicht erfolgt, da es für dieses Gebiet keine systematisch untersuchten Indikatoren gab.

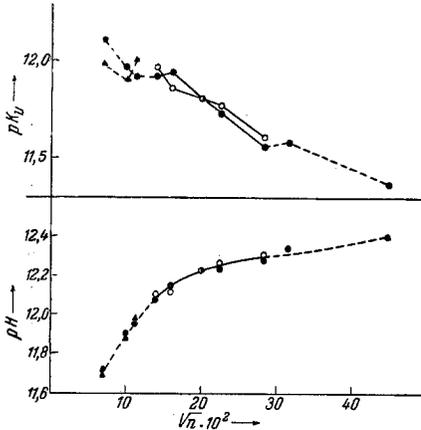
Eine Unsicherheit, mit der in diesem Konzentrationsgebiet auch unsere Messungen noch behaftet sind, liegt darin, daß wir nicht im Thermostaten gearbeitet haben. Diese Unsicherheit wird durch weitere Messungen beseitigt werden. Viele Unterschiede zwischen den einzeln vielleicht richtig berechneten Literaturwerten sind wohl darauf zurückzuführen, daß der Temperaturkontrolle nicht genügend Beachtung geschenkt und außerdem sehr oft  $K_w$  einfach mit  $10^{-14}$  angesetzt wurde, was streng nur für  $\sim 24^\circ \text{C}$  gilt;  $K_w$  ändert sich aber zwischen  $20$  und  $24^\circ \text{C}$  um  $38\%$ ! Auch die Temperaturabhängigkeit von  $f_a$  muß bei höheren Ansprüchen beachtet werden.

5. Hat man es mit 1-1-, eventuell noch 1-2wertigen Elektrolyten zu tun, wo im optimalen Konzentrationsgebiet  $f_{\text{OH}^-}$  aus dem *Debye-Hückel*-Ansatz mit genügender Sicherheit zugänglich ist (siehe S. 657), so wird man für genauere Angaben nicht  $K_w$ , sondern  $K$  berechnen. Diese Konstanten  $K$  lassen sich graphisch auf  $c \rightarrow 0$  extrapolieren ( $\text{p}K_u$ -Werte können hierfür *nicht* verwendet werden!). Dazu trägt man z. B. für eine 1. Stufe ( $\text{p}K + A\sqrt{I}$ ) gegen  $I$  auf;  $A$  ist die *Debye-Hückel*-Konstante und beträgt für  $20^\circ$  etwa  $0,5$ . Für  $I = 0$  ist dann  $\text{p}K = \text{p}K_0$  (vgl. *N. Bjerrum, A. Unmack*, loc. cit., Tab. 1, 7). Konnte man z. B. für eine 3. Stufe in Ermangelung von  $f_{\text{OH}^-}$  nur  $\text{p}K_u$  nach (10) berechnen, so wird man sich am besten mit einer Angabe der Konstanten  $K_u$  im optimalen Konzentrationsbereich begnügen.

Im folgenden wollen wir die aus kolorimetrischen pH-Werten ermittelten Säuredissoziationskonstanten einzeln wiedergeben und mit den uns zugänglich gewesenem Literaturwerten vergleichen.

<sup>8</sup> *F. R. McCrumb*, Symposium on pH Measurement. Amer. Soc. Test. Mat., S. 57. Philadelphia. 1947.

Zuvor sei aber noch bemerkt, daß viele Dissoziationskonstanten, besonders in der älteren Literatur, nach der klassischen *Arrhenius*schen Theorie berechnet worden sind. Die benötigten Dissoziationsgrade  $\alpha$  der Salze wurden geschätzt oder vielfach Leitfähigkeitsmessungen entnommen:  $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$ . Da bei Salzen  $\alpha = f_\lambda$  und dieses — zwar nicht gleich, so doch — ähnlich  $f_a$  ist, sind die so berechneten Konstanten am ehesten als Näherungswerte für  $K_0$  aufzufassen.

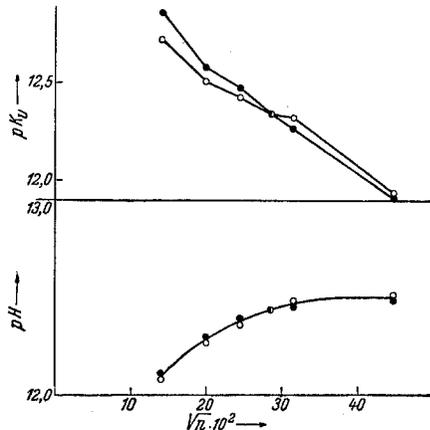
Abb. 1. *d*-Glukose, 1. Stufe.

Unten: pH-Werte in Lösungen von Mono-Na-Glukosat gegen  $\sqrt{n} \cdot 10^2$ .

Oben:  $pK_u$ -Werte gegen  $\sqrt{n} \cdot 10^2$ .

—  $n = 0,02 - 0,08$ .

- - -  $n < 0,02$  bzw.  $> 0,08$ .

Abb. 2. *d*-Glukose, 2. Stufe.

Unten: pH-Werte in Lösungen von Di-Na-Glukosat gegen  $\sqrt{n} \cdot 10^2$ .

Oben:  $pK_u$ -Werte gegen  $\sqrt{n} \cdot 10^2$ .

## II. Die 1. und 2. Dissoziationskonstante von *d*-Glukose.

Wie leicht und sicher selbst hohe pH-Werte von 1–1, eventuell noch 1–2wertigen Elektrolyten kolorimetrisch ermittelt werden können, zeigen Messungen an Mono- und Di-Na-Glukosat.

Zu diesem Zwecke wurde reinste *d*-Glukose in der entsprechenden Menge Natronlauge gelöst. Während eine 1 *n* Lösung von Mono-Na-Glukosat unsere Indikatoren so rasch reduzierte, daß eine Messung nicht mehr möglich war, ließ sich das pH von genügend verdünnteren Lösungen ohne Schwierigkeit bestimmen. Di-Na-Glukosatlösung zeigte bemerkenswerterweise dieses starke Reduktionsvermögen nicht mehr.

Über die 1. Stufe von Glukose liegt eine Reihe von Messungen vor<sup>9</sup>;

<sup>9</sup> *Y. Osaka*, Z. physik. Chem. **35**, 673 (1900). — *T. Madsen*, Z. physik. Chem. **36**, 290 (1901). — *L. Michaelis* und *P. Rona*, Biochem. Z. **49**, 232 (1913). — *H. v. Euler*, *A. Ölander* und *E. Rudberg*, Z. anorg. allg. Chem. **146**, 45 (1925). — *H. T. S. Britton*, J. chem. Soc. London **127**, 1896 (1925). — *J. Groot*, Biochem. Z. **180**, 341 (1927).

sie wurden allerdings zum Teil in zu konzentrierten Lösungen ( $n > 0,1$ ) vorgenommen, die für eine K-Bestimmung kaum mehr geeignet sind, und wurden außerdem teilweise mit willkürlich gewählten  $\alpha$ -Werten berechnet. — Schon *Tollens*<sup>10</sup> hat aber festgestellt, daß Glukose mehr als 1 Mol NaOH zu binden imstande ist. *Hirsch* und *Schlags*<sup>11</sup> bestimmten mit einer als „Leitfähigkeitsanalyse“ bezeichneten Methode sowie mit konduktometrisch ermittelten „Dissoziationsgraden“ für Mono- und Di-Na-Glukosat folgende Aktivitätskonstanten für 25° C (Näherungswerte, letzter Absatz von I):

$$\begin{aligned} K_0^I &= 7,8 \cdot 10^{-13}; & pK_0^I &= 12,11, \\ K_0^{II} &= 1,54 \cdot 10^{-14}; & pK_0^{II} &= 13,81. \end{aligned}$$

Die Leitfähigkeiten wurden allerdings nicht auf die — recht erhebliche — Viskositätsänderung korrigiert.

In Abb. 1 und 2 sind unsere pH-Werte sowie die nach (10) berechneten  $pK_u$ -Werte gegen  $\sqrt{n}$  für die 1. und 2. Stufe aufgetragen. Im optimalen Gebiet  $n = 0,03$  bis  $0,1$  finden wir folgende Werte

$$\begin{aligned} \text{für } K_u^I: & \text{ von } 1,3 \text{ bis } 3,2 \cdot 10^{-12}; & pK_u^I &= 11,9 \text{ bis } 11,5, \\ \text{für } K_u^{II}: & \text{ von } 2,5 \text{ bis } 5 \cdot 10^{-13}; & pK_u^{II} &= 12,6 \text{ bis } 12,3. \end{aligned}$$

Trägt man  $(pK + A\sqrt{I})$  für die 1. Stufe und  $(pK + 3A\sqrt{I})$  für die 2. Stufe gegen  $I$  auf (Abb. 4), so erhält man folgende  $K_0$ -Werte:

$$\begin{aligned} K_0^I &= 6,3 \cdot 10^{-13}; & pK_0^I &= 12,2, \\ K_0^{II} &= 5 \cdot 10^{-14}; & pK_0^{II} &= 13,3. \end{aligned}$$

Die Nähe der beiden Stufen müßte allerdings bei exakter Bestimmung berücksichtigt werden.

### III. Die 2. Dissoziationskonstante von Salicylsäure.

Die 2. Stufe dieser Säure läßt sich trotz ihrer Kleinheit exakt bestimmen; die 1. Stufe ist um viele Zehnerpotenzen größer, kann also sicher nicht stören.

Salicylsäure (p. A.) wurde in der entsprechenden Menge Natronlauge gelöst und dann wie unter I verfahren. Für den Bereich  $n = 0,04$  bis  $0,1$  errechnet sich nach (10)

$$K_u^{II}: \text{ zu } 2,5 \text{ bis } 6,3 \cdot 10^{-13}; \quad pK_u^{II} = 12,6 \text{ bis } 12,2.$$

pH- wie pK- und  $pK_u$ -Werte sind in Abb. 3 gegen  $\sqrt{n}$  aufgetragen.

<sup>10</sup> *B. Tollens*, Handbuch der Kohlehydrate, S. 193, 401. Leipzig. 1914.

<sup>11</sup> *P. Hirsch* und *R. Schlags*, Z. physik. Chem., Abt. A 141, 387 (1929).

Trägt man  $pK + 3A\sqrt{\Gamma}$  gegen  $\Gamma$  auf (Abb. 4), so erhält man für  $\Gamma = 0$ :

$$\bar{K}_0^{\text{II}} = 4 \cdot 10^{-14}; \quad pK_0^{\text{II}} = 13,4.$$

Senter und Bulle<sup>12</sup> stellten die Aufnahmefähigkeit von Salicylsäure für ein zweites Mol NaOH fest und schätzten  $K^{\text{II}}$  auf  $\sim 10^{-13}$ . — Auf Grund kolorimetrischer Messungen ermittelte Kolthoff<sup>4</sup> die 2. Stufe zu:  $3,6 \cdot 10^{-14}$  oder  $pK = 13,44$  bei  $19^\circ \text{C}$ ; dieser Wert ist als  $K_0$ -Wert

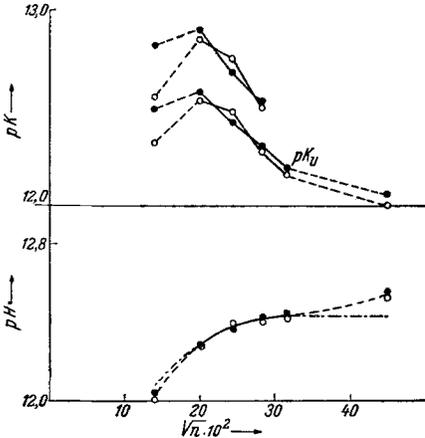


Abb. 3. Salicylsäure, 2. Stufe.

Unten: pH-Werte in Lösungen von Di-Na-Salicylat gegen  $\sqrt{n} \cdot 10^2$ .

----- errechnete pH-Werte ohne Verdünnungs- und Salzfehler.

Oben:  $pK_{\text{II}}$ - und  $pK$ -Werte gegen  $\sqrt{n} \cdot 10^2$ .

————  $n = 0,04$  —  $0,1$ .

-----  $n < 0,04$  bzw.  $> 0,1$ .

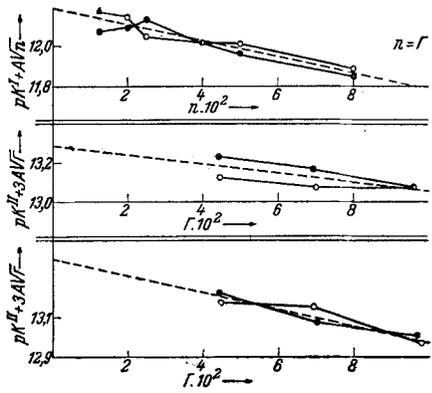


Abb. 4. *d*-Glucose, 1. und 2. Stufe (oben und Mitte); Salicylsäure, 2. Stufe (unten).

Oben:  $(pK^{\text{I}} + A\sqrt{n})$ -Werte gegen  $n \cdot 10^2$ .

Mitte:  $(pK^{\text{II}} + 3A\sqrt{\Gamma})$ -Werte gegen  $\Gamma \cdot 10^2$ .

Unten:  $(pK^{\text{II}} + 3A\sqrt{\Gamma})$ -Werte gegen  $\Gamma \cdot 10^2$ .

aufzufassen (siehe letzter Abschnitt von I). Schließlich bestimmte Larsson<sup>13</sup> bei  $18^\circ \text{C}$  elektrometrisch pH-Werte an Gemischen von Mono- und Di-Na-Salicylat und fand mit selbst berechneten Aktivitätskoeffizienten:

$$K_0^{\text{II}} = 4 \cdot 10^{-14}; \quad pK_0^{\text{II}} = 13,4.$$

Die beiden letzten Werte sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit unserem  $K_0$ -Wert.

#### IV. Die 2. und 3. Dissoziationskonstante der Arsenigen Säure.

a) Für die 2. Stufe der arsenigen Säure fanden wir nur eine Angabe in einer Arbeit<sup>14</sup>, in der das Ion ermittelt werden sollte, dem die Autoxyda-

<sup>12</sup> G. Senter und F. Bulle, J. chem. Soc. London **101**, 2528 (1912).

<sup>13</sup> E. Larsson, Z. anorg. allg. Chem. **183**, 30 (1929).

<sup>14</sup> P. Goldfinger und H. D. Graf v. Schweinitz, Z. physik. Chem., Abt. B **19**, 219 (1932).

tion arsenigsaurer Salze — die bei  $\text{pH} = 13$  bis  $14$  merklich wird — zuzuschreiben ist; diese Dissoziationskonstante wurde mit Hilfe von Lichtabsorptionsmessungen bestimmt. Bei einer  $\text{OH}^-$ -Konzentration  $< 0,5 n$  ( $\text{pH} < 13,7$ ) wurde das Auftreten 3wertiger Ionen offen gelassen; jedenfalls wurde angenommen, daß diese im untersuchten Gebiet noch nicht stören. Der mit  $p_w = 14$  berechnete  $K$ -Wert wird zu

$$K^{\text{II}} \sim 1 \text{ bis } 6 \cdot 10^{-14}; \quad \text{p}K^{\text{II}} = 14 \text{ bis } 13,22$$

angegeben.

Aus der Titration einer  $0,0855 m$  Lösung von  $\text{As}_2\text{O}_3$  (p. A. Merck) in Wasser mit  $0,1 n$   $\text{NaOH}$  (siehe Abb. 5) konnten wir kolorimetrisch das  $\text{pH}$  des Wendepunktes mit zwei Indikatoren in vorzüglicher Übereinstimmung zu  $12,13$  bestimmen. An diesem Punkt ist  $\text{pH} = \text{p}K$ . Die 2. Stufe von  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  ist demnach

$$7,4 \cdot 10^{-13}; \quad \text{p}K^{\text{II}} = 12,13,$$

ein Wert, der sich von dem früher angegebenen um mehr als eine Zehnerpotenz unterscheidet.

b) Für die 3. Stufe liegen bisher unseres Wissens keine Angaben vor. Da das Sichtbarmachen des 3. Knickpunktes in der Titrationskurve rund zehnmal so konzentrierte Lösungen erfordert hätte und in solchen der Salzfehler schon recht erheblich ist, wurde davon Abstand genommen. Zur Bestimmung der 3. Konstante wurde daher nach I verfahren und das  $\text{pH}$  von  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ -Lösungen (hergestellt durch Auflösen von  $\text{As}_2\text{O}_3$  p. A. in der entsprechenden Menge Natronlauge) kolorimetrisch bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt. Die Berechnung nach (10) ergab für  $n = 0,03$  bis  $0,06$ :

$$K_u^{\text{III}} \text{ zu } 4 \text{ bis } 5 \cdot 10^{-14}; \quad \text{p}K_u^{\text{III}} = 13,4 \text{ bis } 13,3.$$

Wie schon unter I gesagt, wird bei 3wertigen Ionen der Meßfehler größer, doch dürften die Werte noch immer auf  $\Delta\text{p}K = 0,2$  genau sein.

## V. Die 2. und 3. Dissoziationskonstante von Borsäure.

Von der physiologisch und technisch so wichtigen Borsäure ist nur die 1. Stufe genau bestimmt worden; die 2. wurde sodann mit Hilfe der I.

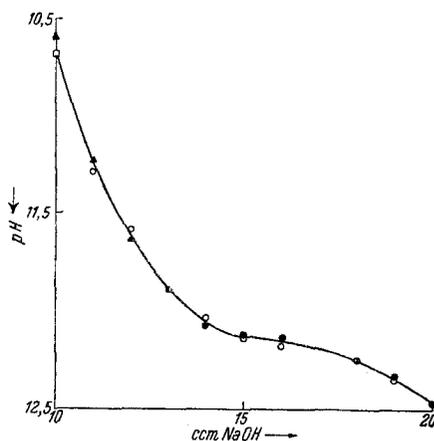


Abb. 5. Arsenige Säure, 2. Stufe. Titration von  $0,0855 m$   $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung mit  $n/10$   $\text{NaOH}$ .

berechnet und die 3. bloß geschätzt<sup>15</sup>. *Hahn* und *Klockmann*<sup>15</sup> haben wie bei  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (siehe VI) durch Anwendung sehr konzentrierter Lösungen den 2. und 3. Potentialsprung von Borsäure sichtbar zu machen versucht, allerdings ohne Erfolg. Mit  $p_w^{20} = 14,0$  und  $K_0^I = 7,3 \cdot 10^{-10} \left( \frac{f_{\text{H}_2\text{BO}_3^-}}{f_{\text{OH}^-}} \right)$  berechnen sie:

$$K_0^{II} = 1,8 \cdot 10^{-13} \left( \frac{f_{\text{HBO}_3^-}}{f_{\text{OH}^-}} \right); \quad pK_0^{II} = 12,75 - \log \left( \frac{f_{\text{HBO}_3^-}}{f_{\text{OH}^-}} \right).$$

Der ganze Ausdruck (wie die für die beiden anderen Konstanten, siehe unten) stellt eine „Aktivitätskonstante“ dar und ist auch als solche angegeben. Das bloße Anschreiben von Aktivitätskoeffizienten hat aber wenig Sinn und gibt nur zu Mißverständnissen Anlaß. So wurden im Taschenbuch für Chemiker und Physiker die Zahlenwerte allein *ohne* Korrekturglied als „Aktivitätskonstanten“ eingetragen<sup>16</sup>.

Eine von denselben Verfassern experimentell geprüfte Beziehung zwischen Dissoziationskonstante einerseits, Titrationszusatz und Potentialschritt andererseits, ermöglichte es, am 3. Äquivalenzpunkt für die 3. Stufe eine *obere* Grenze anzugeben, während das Verhältnis 2. : 3. Stufe eine *untere* Grenze abzuleiten gestattet:

$$\begin{aligned} K_0^{III} &> 1,6 \cdot 10^{-14} \left( \frac{f_{\text{BO}_3^{---}}}{f_{\text{OH}^-}} \right); & pK_0^{III} &< 13,8 - \log \left( \frac{f_{\text{BO}_3^{---}}}{f_{\text{OH}^-}} \right); \\ &< 3 \cdot 10^{-14} \left( \frac{f_{\text{BO}_3^{---}}}{f_{\text{OH}^-}} \right); & &> 13,52 - \log \left( \frac{f_{\text{BO}_3^{---}}}{f_{\text{OH}^-}} \right). \end{aligned}$$

Wir haben pH-Messungen an sek. und tert. Na-Boratlösungen — hergestellt durch Auflösen von Borsäure p. A. in Natronlauge — durchgeführt. Während die 3. Stufe vollkommen normal ist, zeigt die 2. ein Abnehmen der Konstante mit steigender Konzentration, was noch näher untersucht werden muß. Die nach (10) für  $n = 0,04$  bis  $0,1$  berechneten Werte sind:

$$\begin{aligned} K_u^{II} &\sim 5 \cdot 10^{-13}; & pK_u^{II} &\sim 12,3; \\ K_u^{III} &\text{zwischen } 4 \text{ bis } 5 \cdot 10^{-14}; & pK_u^{III} &= 13,4 \text{ bis } 13,3. \end{aligned}$$

Die 3. Stufen von Borsäure und Arseniger Säure sind gleich stark. Für eine genaue Bestimmung müßte allerdings die Nähe der 2. Stufe in beiden Fällen berücksichtigt werden.

<sup>15</sup> *F. L. Hahn* und *R. Klockmann*, Z. physik. Chem., Abt. A **151**, 80 (1930).

<sup>16</sup> *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 843. Berlin. 1943.

Tabelle I.

Autor	Temperatur	K <sub>III</sub>	pK <sub>III</sub>	Konz. mol/L	Methoden und Bemerkungen
1. <i>G. A. Abbott</i> und <i>W. C. Bray</i> , <i>J. Amer. chem. Soc.</i> <b>31</b> , 729 (1909)	18°	3,6 · 10 <sup>-13*</sup>	12,44	0,02—0,1	Verteilung; Leitfähigkeit; daraus α, also Aktiv.-Konst. pot. Titr.; α-Werte von <i>Abbott</i>
2a. <i>E. B. R. Prideaux</i> (1. Arbeit), <i>J. chem. Soc. London</i> <b>99</b> , 1224 (1911)	16°	3 · 10 <sup>-12</sup>	11,52	0,03	
2b. und <i>A. T. Ward</i> (2. Arbeit), ebenda <b>125</b> , 423 (1924)	Zi.-T.	1—1,3 · 10 <sup>-12*</sup>	12—11,89	0,02	pot. Titr.; <i>Lewis-Randall</i> -Aktivitätskoeffizient
3. <i>St. Blanc</i> , <i>J. Chim. physique</i> <b>18</b> , 28 (1920)	—	2,3 · 10 <sup>-12</sup>	11,64	—	Leitfähigkeitstitration; kolorimetrisch
4. <i>L. Michaelis</i> und <i>M. Mizutani</i> , <i>Z. physik. Chem.</i> <b>116</b> , 135 (1925)	14°	2,95 · 10 <sup>-12</sup>	11,53	0,01	pot. pH; Konstanten bei Alkoholzusatz
5a. <i>H. T. S. Britton</i> (1. Arbeit), <i>J. chem. Soc. (London)</i> <b>1927</b> , 614	20°	2,7 · 10 <sup>-12</sup>	11,57	sehr verdünnt	pot. Titr.
5b. (2. Arbeit) mit <i>R. A. Robinson</i> , <i>Trans. Faraday Soc.</i> <b>28</b> , 531 (1932)	18°	1,78 · 10 <sup>-12</sup>	11,75	0,04	pot. Titr.; Glaselektrode
6. <i>I. M. Koltzoff</i> , <i>Recueil Trav. chim. Pays-Bas</i> <b>46</b> , 350 (1927)	18°	5 · 10 <sup>-13*</sup>	12,3	0,05	pot. pH; auf c → 0 extrapoliert
7. <i>N. Bjerrum</i> und <i>A. Urnack</i> , <i>Det. Kgl. danske Vidensk. Selsk.</i> <b>9</b> , 1 (1929)	18°	3,5 · 10 <sup>-13*</sup>	12,46	0,01—0,03	pot. pH; auf c → 0 extrapoliert
8. <i>I. N. Kugelmass</i> , <i>Biochemic. J.</i> <b>23</b> , 587 (1930)	20°	1,02 · 10 <sup>-12</sup>	11,99	—	—
9. <i>F. L. Hahn</i> und <i>R. Klockmann</i> , <i>Z. physik. Chem., Abt. A</i> <b>151</b> , 80 (1930)	~ 20°	1,3 · 10 <sup>-12*</sup>	11,89	gesättigte Lösung	pot. Titr. konz. Lösng.; Aktiv.-Koeff. von <i>Prideaux</i>

\* Sind als Aktivitätskonstanten anzusehen.

VI. Die 3. Dissoziationskonstante von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Für die 3. Stufe dieser Säure liegen in der Literatur reichliche Angaben vor (siehe Tabelle 1). Auf wie verschiedene Art  $\text{K}^{\text{III}}$  berechnet worden ist, soll kurz aufgezeigt werden.

*Abott* und *Bray* bestimmten den Hydrolysegrad von  $\text{Na}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$  aus der Verteilung des gebildeten  $\text{NH}_3$  zwischen Wasser und Chloroform. Unter Annahme vollständiger Dissoziation des Salzes in der Lösung erhielten sie mit  $\text{p}_w^{18} = 14,23$  einen vorläufigen Mittelwert:

$$\text{K}^{\text{III}} \sim 7 \cdot 10^{-13}; \quad \text{pK}^{\text{III}} \sim 12,16.$$

Außerdem bestimmten sie aber aus Leitfähigkeitsmessungen den Dissoziationsgrad  $\alpha = A/A_0$  und gewannen damit eine angenäherte Aktivitätskonstante (s. letzter Abschnitt von I).

*Prideaux* (1. Arbeit) verwendete zur Berechnung  $\text{p}_w^{16} = 14,27$  und die *Abottschen*  $\alpha$ -Werte. Für seinen in 0,1 n Lösung von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  gefundenen pH-Wert (12,23) berechnet sich nach (10):

$$\text{K}_u^{\text{III}} = 1,6 \cdot 10^{-12}; \quad \text{pK}_u^{\text{III}} = 11,80,$$

ein ganz brauchbarer Wert. 13 Jahre später unternahm *Prideaux* (2. Arbeit) Messungen an verdünnteren Lösungen. Mit den zu jener Zeit eben bekannt gewordenen Einzelaktivitätskoeffizienten von *Lewis* und *Randall*<sup>17</sup> wurde schließlich eine Aktivitätskonstante angegeben. Die zu großen Werte für dieses  $\text{K}_0$  rühren daher, daß einerseits die verwendeten Aktivitätskoeffizienten für die gegebene Ionenstärke zu groß sind, andererseits  $f_{\text{PO}_4^{---}}$  im Verhältnis zu  $f_{\text{HPO}_4^{--}}$  sicher als zu groß angenommen wurde.

*Michaelis* und *Mizutani* untersuchten die Veränderung der Dissoziationskonstanten  $\text{K}$  bei Alkoholzusatz; der für reine  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sich ergebende  $\text{K}$ -Wert ist sehr groß. Verfasser finden die Ermittlung höherer Dissoziationsstufen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da sich die Aktivitätskoeffizienten verschieden geladener Ionen nicht gleichmäßig mit der Konzentration ändern, deren Verhältnis also keineswegs mit 1 angenommen werden dürfe.

Der erste  $\text{K}$ -Wert von *Britton* ist ebenfalls sehr hoch. Zusammen mit *Robinson* bestimmte er später (2. Arbeit) mit Hilfe der Glaselektrode nochmals die Konstante und verglich sie mit eigenen Messungen mit der Antimon- und Wolframelektrode. Diese letzten  $\text{K}$ -Werte fügen sich alle gut in unsere Messungen ein.

Etwä gleichzeitig korrigierte *Kolthoff* seine an äquimolaren Mischungen

<sup>17</sup> G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik, S. 327, übers. v. O. Redlich. Wien. 1927.

von sek. und tert. Na-Phosphaten gefundenen pH-Werte auf das Ionenaktivitätsverhältnis = 1 und den pH-Wert der verdünntesten Lösung mit der einfachen *Debye-Hückel*-Gleichung auf  $c \rightarrow 0$ ; pH ist dann gleich  $pK_0$ . Diese Art der Ermittlung ist sehr sicher.

Als nächste bestimmten *N. Bjerrum* und *A. Unmack* auf Grund umfangreicher Versuche ebenfalls mit der *Debye-Hückel*-Gleichung durch Extrapolation auf  $c \rightarrow 0$  eine Aktivitätskonstante. Da hier die Meßdaten zugänglich sind, haben wir aus ihnen mit (10)  $K_u^{III}$  berechnet und in Abb. 6 mit  $\times$  eingetragen. Die Übereinstimmung mit unseren Werten ist gut (*Bjerrums* Werte gelten für 18° C, doch ist der Temperaturkoeffizient der Dissoziationskonstante von  $H_3PO_4$  nicht groß).

Zum Abschluß sei die Arbeit von *Hahn* und *Klockmann* erwähnt. Durch Titration einer *gesättigten* Lösung von  $Na_2HPO_4$  mit 20 n Natronlauge gelang es den Verfassern, die 3. Stufe von  $H_3PO_4$  sichtbar zu machen. Zur Berechnung wurden allerdings die von *Prideaux* verwendeten Aktivitätskoeffizienten herangezogen, in der Annahme, daß sich zwar der Einzelwert, nicht aber das Verhältnis ändere. Wie wenig dies richtig ist, haben wir bereits festgestellt; es sei aber doch noch durch ein einfaches Zahlenbeispiel erläutert. Aus der Tabelle von *Kielland*<sup>7</sup> entnimmt man für die Ionenstärken 0,05 und 0,1 bei 25° C folgende Aktivitätskoeffizienten:

$I'$	0,05	0,1
$f_{HPO_4} = \dots\dots$	0,445	0,355
$f_{PO_4} = \dots\dots$	0,16	0,095

Der Ausdruck  $f_{PO_4} / f_{HPO_4}$  ergibt sich für die beiden Ionenstärken zu 0,36 bzw. 0,27; das bedeutet eine Differenz von rund 30%.

Ehe wir dieser mannigfaltigen Aufzählung unsere eigenen Ergebnisse anreihen, muß festgestellt werden, daß die Verschiedenheit der Zahlenwerte letzten Endes doch weniger auf Meßfehler als auf eine mangelnde *einheitliche* Berechnungsweise zurückgeht, deren Schwierigkeit wir in I darzustellen versucht haben.

Eine weitere Schwierigkeit auf diesem Gebiete bedeuten die in den *Tabellenwerken* vorhandenen Fehler. So sind z. B. die Konstanten von *Prideaux*<sup>18</sup> (2. Arbeit), *Kolthoff*,<sup>19</sup> *Hahn*<sup>20</sup> und *Larsson*<sup>21</sup> nicht als Aktivitäts-

<sup>18</sup> *Landolt-Börnstein*, Erg., Bd. I, S. 649. Berlin. 1927.

<sup>19</sup> *Landolt-Börnstein*, Erg., Bd. IIb, S. 1080. Berlin. 1931.

<sup>20</sup> *Landolt-Börnstein*, Erg., Bd. IIIc, S. 2104. Berlin. 1936.

<sup>21</sup> *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 845. Berlin. 1943.

konstanten angegeben. Temperaturen<sup>22</sup>, Konzentrationen<sup>23</sup>, Literaturangaben<sup>24</sup>, ja Zahlenwerte<sup>25</sup> sind falsch tabelliert u. a. m.

Wir haben wie bisher das pH kolorimetrisch an verschiedenen konzentrierten  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ -Lösungen ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  p. a. in der entsprechenden Menge  $\text{NaOH}$  gelöst) verfolgt. Die nach (10) für  $n = 0,04$  bis  $0,1$  ermittelten Werte sind:

$$K_u^{\text{III}} \text{ zwischen } 1,1 \text{ bis } 2 \cdot 10^{-12}; \quad \text{p}K_u^{\text{III}} = 11,95 \text{ bis } 11,70.$$

In Abb. 6 sind pH- wie  $\text{p}K_u$ -Werte gegen  $\sqrt{n} \cdot 10^2$  aufgetragen.

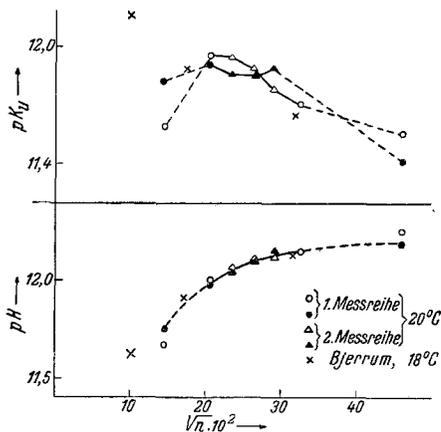


Abb. 6. Phosphorsäure, 3. Stufe.

Unten: pH-Werte in Lösungen von tert. Na-phosphat gegen  $\sqrt{n} \cdot 10^2$ .

Oben:  $\text{p}K_u$ -Werte gegen  $\sqrt{n} \cdot 10^2$ .

—  $n = 0,04$  —  $0,1$ .

- - -  $n < 0,04$  bzw.  $> 0,1$ .

Von einer Extrapolation auf  $c \rightarrow 0$  sehen wir infolge der Unsicherheit von  $f_{\text{OH}^-}$  vorläufig ab, doch hoffen wir in einer späteren Arbeit eine befriedigende Lösung angeben zu können.

Die gute Übereinstimmung unserer kolorimetrischen pH-Werte im Bereich  $n = 0,03$  bis  $0,1$  mit den besonders sorgfältigen potentiometrischen pH-Bestimmungen von Bjerrum und Unmack zeigt die Leistungsfähigkeit unserer Methode.

## VII. Die 3. Dissoziationskonstante der Arsensäure.

Vollkommen analog zu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wurden pH-Messungen an Lösungen von  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$

p. a. Merck in der entsprechenden Menge Natronlauge gelöst) bei verschiedener Konzentration vorgenommen und ausgewertet. Im Bereich  $n = 0,03$  bis  $0,1$  fanden wir:

$$\text{für } K_u^{\text{III}} \text{ von } 4 \text{ bis } 5 \cdot 10^{-12}; \quad \text{p}K_u^{\text{III}} = 11,4 \text{ bis } 11,3.$$

<sup>22</sup> Landolt-Börnstein, Erg., Bd. I, S. 649. Berlin. 1927: Michaelis,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 3. Stufe, nicht 16, sondern  $14^\circ\text{C}$ .

<sup>23</sup> Landolt-Börnstein, Hw., Bd. II, S. 1129, Berlin, 1923: Euler, Glukose,  $0^\circ\text{C}$ ; Verdünnung nicht 1, sondern 2. — Landolt-Börnstein, Hw., Bd. II, S. 1120. Berlin, 1923: Abott,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 3. Stufe, Verdünnung nicht bis 1000, sondern 50.

<sup>24</sup> Landolt-Börnstein, Erg., Bd. IIb, S. 1090: Larsson, Salicylsäure, 2. Stufe: falsches Zitat. Richtig ist: Z. anorg. allg. Chem. 183, 30 (1929).

<sup>25</sup> J. D'Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 843. Berlin. 1943.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , 3. Stufe, nicht  $3,95 \cdot 10^{-12}$ , sondern  $2,95 \cdot 10^{-12}$ .

In der Literatur sind zwei Werte für die 3. Stufe dieser Säure angegeben:

*Blanc*<sup>26</sup>:  $K^{\text{III}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$ ;  $\text{pK}^{\text{III}} = 9,21$  bei  $25^\circ \text{C}$ ; Hydrol.; kolor.

*Britton*<sup>27</sup>:  $K^{\text{III}} = 2,95 \cdot 10^{-12}$ ;  $\text{pK}^{\text{III}} = 11,53$  bei  $18^\circ \text{C}$ ; pot.; Glaselektrode.

Der erste, sicher falsche Wert beruht auf dem Versuch, mittels Leitfähigkeitstiteration den 3. Knickpunkt zu finden, wobei das zugehörige pH mit offenbar ungeeigneten Indikatoren kolorimetrisch ermittelt wurde. — Der Wert 11,53 von *Britton* für  $n < 0,03$  und  $18^\circ \text{C}$  zeigt befriedigende Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

Auffallend und zu erwähnen ist die Tatsache, daß die 3. Stufe bei  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ein wenig stärker ist als bei  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Die ersten Stufen verhalten sich umgekehrt; die zweiten Stufen scheinen etwa gleich stark zu sein.

### Zusammenfassung.

pH-Werte verschieden konzentrierter Lösungen von Mono- und Di-Na-Glukosat, Di-Na-Salicylat,  $\text{Na}_2\text{HBO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  wurden kolorimetrisch auf  $\Delta\text{pH} \leq 0,05$  ermittelt; die Titration einer  $\text{NaH}_2\text{AsO}_3$ -Lösung mit 1 Mol NaOH wurde, ebenfalls kolorimetrisch, verfolgt (II bis VII). Aus den pH-Werten wurden die zugehörigen Säuredissoziationskonstanten berechnet und die Berechnungsweisen diskutiert (I).

Es ist uns ein aufrichtiges Bedürfnis, Herrn Prof. *L. Ebert* für sein besonderes Interesse an dieser Arbeit zu danken.

<sup>26</sup> *St. Blanc*, J. Chim. physique 18, 28 (1920).

<sup>27</sup> *H. T. S. Britton* und *P. Jackson*, J. chem. Soc. London 1934, 1048.