

Das Gleichgewicht der Sulfanilsäure mit dem Wasserstoffion in Wasser

(Kurze Mitteilung)

Von

Hermann Schmid und H. Sofer

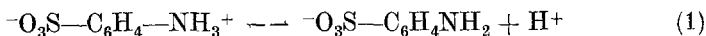
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 17. September 1966)

Das Gleichgewicht der Sulfanilsäure mit dem Wasserstoffion wurde auf spektralphotometrischem Wege bei 25 und 15° C bestimmt.

The equilibrium of sulfanilic acid with hydrogen ion was determined by spectrophotometric measurements at 25 and 15° C.

Aromatische Sulfosäuren können als starke Säuren behandelt werden¹, dementsprechend beträgt z. B. die Dissoziationskonstante von Benzolsulfosäure nach älteren Angaben $2 \cdot 10^{-1}$ (25° C)². Für die Berechnung der absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten der Diazotierung von Sulfanilsäure benötigten wir die Gleichgewichtskonstante folgender Reaktion:



$$K = \frac{[-\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]}{[-\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+]} \cdot \frac{f_- \cdot a_{\text{H}^+}}{f_{+-}} \quad (2)$$

(Als Indices der Aktivitätskoeffizienten werden abkürzend nur die Ladungen verwendet.)

a_{H^+} wurde aus dem gemessenen pH-Wert berechnet und der Quotient der wahren Konzentrationen UV-spektrophotometrisch (vgl. Schmid und Sofer³) bestimmt; der Aktivitätskoeffizient des Zwitterions⁴ f_{+-} kann

¹ W. Ostwald, Z. physikal. Chem. **3**, 406 (1889).

² R. Wegscheider, P. Lux, Mh. Chem. **30**, 411 (1909).

³ Hermann Schmid und H. Sofer, Mh. Chem. **97**, 1554 (1966).

⁴ W. Carr und W. J. Shutt, Trans. Farad. Soc. **35**, 579 (1939).

nach den Untersuchungen von *Smith* und *Smith*⁵ für verdünnte Lösungen eins gesetzt werden. Ist c die analytische Konzentration von Sulfanilsäure und α der Dissoziationsgrad im Sinne von (1),

$$\alpha = \frac{[-\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2]}{c}, \quad (3)$$

so gilt

$$K = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot f_{-}. \quad (4)$$

Die Lösungen enthalten i. a. HCl, das ihnen zugesetzt wurde. f_{-} wird aus dem *Debye-Hückelschen* Grenzgesetz berechnet; dazu muß die Ionenstärke I bekannt sein. Diese ist bei HCl-Zusatz gleich der Summe

Tabelle 1. Zusammensetzung der Lösungen (Mol/l)

Lösung Nr.	(HO ₂ S—C ₆ H ₄ —NH ₂)	(HCl)	Grenzform
1	1 · 10 ⁻³	0,1	-O ₃ S—C ₆ H ₄ —NH ₃ ⁺
2	1 · 10 ⁻³	13,7 · 10 ⁻³	
3	1 · 10 ⁻⁴	2,74 · 10 ⁻³	
4	1 · 10 ⁻⁴	1,37 · 10 ⁻³	
5	1 · 10 ⁻⁴	0,01 <i>n</i> -NaOH	-O ₃ S—C ₆ H ₄ —NH ₂

Tabelle 2. Sulfanilsäure

°C	Lösung Nr.	pH	log ϵ für $\lambda =$		α
			263 nm	248,5 nm	
25	1	0,82	2,62 M*	2,41	0
	2	2,30	3,05	3,27	0,076
	3	2,97	3,44	3,75	0,255
	4	3,32	3,60	3,92	0,441
	5	11,88	3,83	4,16 M	1
Isosbestischer Punkt bei 223 nm (log $\epsilon = 3,43$).					
15	1	0,79	2,64 M	2,42	0
	2	2,30	3,00	3,20	0,096
	3	2,87	3,39	3,69	0,268
	4	3,31	3,56	3,89	0,498
	5	12,08	3,83	4,17 M	1

Isosbestischer Punkt bei 223 nm (log $\epsilon = 3,43$).

* Ein nachgestelltes M bedeutet, daß ϵ einer der beiden Grenzformen bei dieser Wellenlänge ein relatives Maximum hat.

⁵ *E. R. B. Smith* und *P. K. Smith*, *J. biol. Chem.* **117**, 209 (1937); **132**, 47 (1940); **135**, 273 (1940); *P. K. Smith* und *E. R. B. Smith*, *J. biol. Chem.* **121**, 607 (1937); **132**, 57 (1940); *P. K. Smith*, *A. C. Taylor* und *E. R. B. Smith*, *J. biol. Chem.* **122**, 109 (1937).

aus der Chloridionen-Konzentration und dem Anteil $-\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$.
Bei den einzelnen Temperaturen gilt

$$-\log f_- = a \sqrt{I}, \quad (5)$$

wobei a 0,505 (25°) und 0,495 (15° C) beträgt. α ergibt sich als $(\varepsilon - \varepsilon_S)/(\varepsilon_B - \varepsilon_S)$ [Formelsymbole wie bei²] aus den spektrophotometrischen Messungen.

Die typischen Farbkurven der Grenzformen von *Pestemer* und *Flaschka*⁶ haben an den gleichen Stellen Maxima.

Aus α , a_{H^+} und f_- ergibt sich K nach (4).

Tabelle 3. $K \cdot 10^4$

	25° C	15° C
Sulfanilsäure	5,60 ± 0,05 *	4,56 ± 0,10 *
(<i>Ostwald</i> ¹ Leitf.)	5,81	
(<i>White</i> ⁷ Leitf.)	6,55	
(<i>Boyle</i> ⁸ Leitf.)	7,05	
(<i>McLaren</i> ⁹ <i>EMK</i>)	5,925	4,588

*) Mittlerer Fehler des Mittelwertes.

Die gefundenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für 25 und 15° C.

Herrn *K. Voparil* danken wir für die Durchführung der Messungen.

⁶ *M. Pestemer* und *H. Flaschka*, Mh. Chem. **71**, 325 (1938); Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, I. Band, 3. Teil: Molekeln II, Abb. 156 und 157 (S. 277).

⁷ *G. F. White* und *H. C. Jones*, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 159 (1910).

⁸ *M. Boyle*, J. Chem. Soc. [London] **115**, 1505 (1919).

⁹ *E. O. McLaren* und *D. F. Swinehart*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1822 (1951).