

**Ein Iterationsverfahren zur Berechnung der Dissoziations-
konstanten vom Ampholyten oder zweibasischen Säuren**
Gleichgewichtskonstanten von o- und p-Aminobenzoesäure
in Wasser

Von

Hermann Schmid, H. Sofer und H. Pleschberger

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
in Wien

(Eingegangen am 7. Dezember 1966)

Durch Messung des pH-Wertes bei Zugabe von HCl bzw. NaOH zu Ampholyten des Typs $\text{NH}_2\text{—X—COOH}$ oder zu primären Salzen zweibasischer Säuren können beide Dissoziationskonstanten dieser Verbindungen bestimmt werden. Durch ein Iterationsverfahren lassen sich beide Konstanten genau berechnen, auch wenn sie sich nur wenig voneinander unterscheiden. Das Verfahren wird auf o- und p-Aminobenzoesäure in wäßriger Lösung (10 und 25° C) angewendet.

By measuring the pH, when HCl resp. NaOH are added to ampholytes of the type $\text{NH}_2\text{—X—COOH}$ or to primary salts of dibasic acids, both dissociation constants can be determined. An iterative method permits to calculate both constants exactly, even if they differ only by a small amount. This method is applied to o- and p-aminobenzoic acid in aqueous solution (10 and 25° C).

Aminobenzoesäuren können in folgenden 4 Species vorliegen (R = C_6H_4):

Formel	Abkürzung
$\text{NH}_2\text{—R—COOH}$	A
$\text{NH}_3^+\text{—R—COO}^-$	A ⁺⁻
$\text{NH}_2\text{—R—COO}^-$	A ⁻
$\text{NH}_3^+\text{—R—COOH}$	A ⁺

Diese stehen miteinander im Gleichgewicht gemäß folgenden Gleichgewichtskonstanten (Bezeichnungswiese nach *Edsall* und *Blanchard*¹; a_i bedeutet Molaritätsaktivität):

¹ *J. T. Edsall* und *M. H. Blanchard*, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 2337 (1933).

$$K_A = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^{+-}}}{a_{A^+}} \quad (1)$$

$$K_B = \frac{a_{H^+} \cdot a_A}{a_{A^+}} \quad (2)$$

$$K_C = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{A^{+-}}} \quad (3)$$

$$K_D = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_A} \quad (4)$$

$$K_Z = \frac{a_{A^{+-}}}{a_A} \quad (5)$$

Zwischen diesen Konstanten besteht die Identität:

$$\frac{K_A}{K_B} = \frac{K_D}{K_C} (= K_Z). \quad (6)$$

Die Bestimmung dieser Konstanten wurde auf folgende Weise vorgenommen:

Durch Messung des pH-Wertes bei Zugabe einer bestimmten Menge HCl kann eine Konstante K_1 errechnet werden, entsprechend bei Zugabe von NaOH eine Konstante K_2 :

$$K_1 = \frac{a_{H^+} \cdot \{a_{A^{+-}} + a_A\}}{a_{A^+}} (= K_A + K_B), \quad (7)$$

$$\frac{1}{K_2} = \frac{\{a_{A^{+-}} + a_A\}}{a_{H^+} \cdot a_{A^-}} \quad \left(= \frac{1}{K_C} + \frac{1}{K_D} \right). \quad (8)$$

K_1 und K_2 können als erste und zweite Dissoziationskonstante von $\text{NH}_3^+ \text{—R—COOH}$ interpretiert werden.

Wenn der Bruch $K_1/K_2 < 10^3$ ist, treten Komplikationen durch Überlappung der Dissoziationen der einzelnen Stufen auf^{2, 3}. Die in dieser Arbeit angegebene iterative Berechnungsmethode von K_1 und K_2 überwindet diese Schwierigkeiten; sie ist allgemein auf zweibasische Brönstedsche Säuren anwendbar.

Will man außer K_1 und K_2 auch noch die übrigen Konstanten bestimmen, sind folgende Zusatzüberlegungen notwendig: In den drei Gleichungen (6) bis (8) sind K_A , K_B , K_C und K_D unbekannt, daher wird

² G. Kortüm, W. Vogel und K. Andrussow, Pure and Appl. Chem. **1**, 225 (1961).

³ R. G. Bates, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1579 (1948); R. G. Bates und G. D. Pinching, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1274 (1949).

eine weitere Gleichung benötigt. Wie *Wegscheider*⁴ zeigte, kann man annehmen, daß es für die Dissoziation der Aminiumgruppe von sehr geringer Bedeutung ist, ob $-\text{COOH}$ oder $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ am Benzolkern substituiert ist, d. h.:

$$K_B \doteq K_E = \frac{\alpha_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{NH}_2\text{-R-COOC}_2\text{H}_5}}{\alpha_{\text{NH}_3^+\text{-R-COOC}_2\text{H}_5}} \quad (9)^*$$

Dann folgt als Lösung dieses Gleichungssystems (6) bis (8):

$$K_A = K_1 - K_E \quad (10) \quad K_C = \frac{K_1 K_2}{K_1 - K_E} \quad (11)$$

$$K_D = \frac{K_1 K_2}{K_E} \quad (12) \quad K_Z = \frac{K_1}{K_E} - 1. \quad (13)$$

K_E von o- und p-Aminobenzoesäureäthylester wurde von *Schmid* und *Sofer*⁵ spektralphotometrisch bestimmt (s. Tab. 1).

Aktivitätskoeffizienten

In (7) und (8) tritt α_{H^+} auf; dieser Wert kann aus dem gemessenen pH berechnet werden. Da die Messungen in sehr verdünnten Lösungen vorgenommen worden sind, ist der Aktivitätskoeffizient der nichtpolaren Form A praktisch gleich Eins; nach den Untersuchungen von *Smith* und *Smith*⁶ beträgt die Abweichung des Aktivitätskoeffizienten des „Zwitterions“ A^{+-} von Eins für 0,2*m*-Lösungen weniger als 1%; daher können Aktivität und Konzentration dieser Formen einander gleichgesetzt werden.

A und A^{+-} stehen zueinander im tautomeren Gleichgewicht gemäß (5). Führt man N für die nach außen hin ungeladenen Species A bzw. A^{+-} ein, so gilt:

$$\alpha_{\text{A}^{+-}} + \alpha_{\text{A}} \doteq [\text{A}^{+-}] + [\text{A}] = [\text{N}]$$

Die Aktivitätskoeffizienten der einfach geladenen Ionen A^+ und A^- werden nach dem *Debye-Hückelschen* Grenzgesetz berechnet ($\Gamma \dots$ Ionenstärke, s. S. 359):

$$-\log f = 0,505 \sqrt{\Gamma} \quad \text{für } 25^\circ \text{C}$$

$$-\log f = 0,493 \sqrt{\Gamma} \quad \text{für } 10^\circ \text{C}.$$

* Die Variation der von *Robinson* und *Biggs*⁷ bestimmten pK-Werte einiger p-Aminobenzoesäureester zeigt, daß die dadurch entstehenden Unsicherheiten etwa 10% betragen können: Methylester (pK = 2,465), Äthyl- (2,508), Propyl- (2,487), Butyl- (2,472); alle pK für 25°C.

⁴ *R. Wegscheider*, Mh. Chem. **16**, 153 (1895); **23**, 287 (1902).

⁵ *Hermann Schmid* und *H. Sofer*, Mh. Chem. **97**, 1554 (1966).

⁶ *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).

⁷ *R. A. Robinson* und *A. I. Biggs*, Austral. J. Chem. **10**, 128 (1957).

Auf Grund dieser Überlegungen kann für (7) und (8) geschrieben werden:

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot [\text{N}]}{[\text{A}^+]} \cdot \frac{1}{f}, \quad (14)$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot [\text{A}^-]}{[\text{N}]} \cdot f. \quad (15)$$

Tabelle 1

Konstante	°C	o-Aminobenzoesäure	p-Aminobenzoesäure
$K_1 \cdot 10^3$	10	5,06 ± 0,09 *	2,40 ± 0,16 *
	25	12,88 ± 0,95	6,25 ± 0,18
$K_2 \cdot 10^5$	10	1,109 ± 0,012	1,86 ± 0,07
	25	1,363 ± 0,020	2,09 ± 0,07
$K_A \cdot 10^3$	10	1,71 ± 0,13	0,42 ± 0,16
	25	6,92 ± 0,95	3,30 ± 0,18
$K_E \cdot 10^3$ (nach ⁵)	10	3,35 ± 0,09	1,98 ± 0,02
	25	5,96 ± 0,07	2,95 ± 0,04
$K_C \cdot 10^5$	10	3,28 ± 0,19	10,7 ± 4,2
	25	2,54 ± 0,40	3,96 ± 0,28
$K_D \cdot 10^5$	10	1,67 ± 0,06	2,26 ± 0,18
	25	2,95 ± 0,22	4,43 ± 0,21
K_Z	10	0,51 ± 0,05	0,21 ± 0,08
	25	1,16 ± 0,16	1,12 ± 0,07
pK_1	10	2,296 ± 0,008	2,62 ± 0,03
	25	1,89 ± 0,03	2,204 ± 0,012
pK_2	10	4,955 ± 0,005	4,730 ± 0,016
	25	4,866 ± 0,006	4,680 ± 0,014

* Mittlerer Fehler des Mittelwertes. Die durch *Wegscheiders*⁴ Annahmen auftretenden Unsicherheiten von 10% (Anmerkung*, S. 359) ist in den angegebenen Fehlern nicht enthalten.

Im folgenden werden öfters $[\text{H}^+]$, a_{H^+} und $[\text{OH}^-]$ nebeneinander verwendet, zwischen ihnen bestehen die Beziehungen:

$$a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \cdot f, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}^+]} \cdot \frac{1}{f^2},$$

für K_{W} wurde $2,92 \cdot 10^{-13}$ (10° C) und $1,103 \cdot 10^{-14}$ (25° C) genommen.

Näherungswerte K_1' und K_2'

Berechnung von K_1'

Betrachtet man eine Lösung, die Aminobenzoesäure und zugesetzte HCl enthält und deren pH bekannt ist, so liegt folgender Sachverhalt vor:

Man hat neben der Gl. (14) mit den Unbekannten K_1 , $[N]$ und $[A^+]$ noch die Mengenbilanz

$$[N] + [A^+] + [A^-] = a \quad (16)$$

(a . . . analytische Konzentration der Aminobenzoesäure)

und die Elektroneutralitätsbedingung* zur Verfügung:

$$[H^+] + [A^+] = [Cl^-] + [OH^-] + [A^-] \quad (17)$$

Dadurch kommt aber $[A^-]$ als 4. Unbekannte zu diesem System der drei Gleichungen (14), (16) und (17).

Zur näherungsweisen Auflösung dieses Gleichungssystems wird zunächst $[A^-]$ außer acht gelassen, denn bei Zusatz von H^+ -Ionen wird die Bildung von A^- zurückgedrängt; dadurch erhält man statt K_1 den Näherungswert K_1' . Elimination von $[N]$ und $[A^+]$ liefert

$$K_1' = \frac{[H^+] \cdot \{a - [Cl^-] + [H^+] - [OH^-]\}}{[Cl^-] - [H^+] + [OH^-]} \quad (18)**$$

Berechnung von K_2'

Nun wird eine Lösung betrachtet, die Aminobenzoesäure und zugeetzte NaOH enthält und deren pH bekannt ist; es liegt hier der folgende Sachverhalt vor: Man hat neben Gl. (15) mit den Unbekannten K_2 , $[N]$ und $[A^-]$ und der Mengenbilanz (16) noch die Elektroneutralitätsbedingung

$$[Na^+] + [H^+] + [A^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (19)$$

zur Verfügung. Zur näherungsweisen Auflösung des Gleichungssystems (15), (16) und (19) wird zunächst die mit (19) neu hinzugekommene Unbekannte $[A^+]$ außer acht gelassen, denn bei Zusatz von OH^- -Ionen wird die Bildung von A^+ zurückgedrängt; dadurch erhält man statt K_2 den Näherungswert K_2' . Elimination von $[N]$ und $[A^-]$ liefert

$$K_2' = \frac{a_{H^+} \cdot \{[Na^+] + [H^+] - [OH^-]\}}{a - [Na^+] - [H^+] + [OH^-]} \cdot f \quad (20)**$$

Exakte Rechnung

Wenn man jedoch bei Titration mit Säure $[A^-]$ und bei Titration mit Lauge $[A^+]$ nicht vernachlässigt, so muß eine zusätzliche Gleichung betrachtet werden: Nimmt man K_1 als Unbekannte, so muß K_2 als bekannt vorausgesetzt werden und umgekehrt. Das wirkt sich insoferne aus, daß im Ergebnis K_1 von K_2 abhängt, bzw. K_2 von K_1 .

* Bei der Titration im sauren Bereich (pH < 3,5) kann $[OH^-]$ vernachlässigt werden, der Vollständigkeit halber wird es aber mitangeschrieben.

** K_1' und K_2' sind nicht konstant, sondern variieren etwas mit der Zugabe von HCl oder NaOH.

Bezüglich der HCl-(NaOH)-Zugaben besteht eine Einschränkung für die Ermittlung des Resultats:

Bei zu geringem Titrationsagenszusatz (HCl oder NaOH) wird die im Falle von K_1' auftretende Differenz $[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$ sehr klein, ja sie kann sogar negativ sein (bei K_2' nach (18) ist die analoge Differenz $[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$ im vorliegenden Fall ($\text{pH} < 7$) allerdings stets positiv, weshalb auch die K_2' -Werte weniger voneinander differieren); andererseits sind bei zu geringer HCl-(NaOH)-Zugabe die Bedingungen (22) und (24) nicht erfüllt, wodurch q_1 und q_2 unverhältnismäßig stark von 1 abweichen.

Bei einer der Aminobenzoesäure fast äquivalenten Menge Titrationsagens wird das Ergebnis ungenau, da ebenfalls Differenzen zweier nahezu gleich großer Zahlen auftreten, u. zw.

$$(a + [\text{H}^+]) - ([\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]) \text{ bzw.}$$

$$(a + [\text{OH}^-]) - ([\text{Na}^+] + [\text{H}^+]).$$

Dies äußert sich auch in einer größeren Streuung jener K_i -Werte, die für Titrationsbeginn und -ende erhalten wurden.

Daher wurden nur jene K_i -Werte zur Mittelwertbildung genommen, die zwischen 25- und 70%iger Äquivalenz Titrationsagens bezüglich Aminobenzoesäure liegen.

Als Näherungswerte für K_1 und K_2 der rechten Seiten von (21) und (23) werden zunächst K_1' und K_2' genommen und K_1 und K_2 der linken Seiten dieser Gleichungen werden berechnet*. Für die nächsten Iterationsschritte wird die Ionenstärke gemäß

$$\Gamma = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \text{ (Titration mit HCl)}$$

$$\Gamma = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] + [\text{A}^+] \text{ (Titration mit NaOH)}$$

und daraus der Aktivitätskoeffizient f neu berechnet.

Die benötigten (allerdings sehr kleinen) Konzentrationen $[\text{A}^-]$ und $[\text{A}^+]$ ergeben sich aus Gleichungssystem (14), (15), (16), (17) bzw. aus (14), (15), (16), (19):

$$[\text{A}^-] = \frac{a - [\text{Cl}^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{\alpha_{\text{H}^+} f / K_2 + 2},$$

$$[\text{A}^+] = \frac{[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{K_1 K_2 / \alpha_{\text{H}^+}^2 - 1}.$$

Mit diesen Werten werden (durch die Neuberechnung von Γ und f verbesserte) K_1' - und K_2' -Werte gemäß (18) und (20) erhalten**; daraus und aus den Korrekturfaktoren q_1 und q_2 ergeben sich gemäß (21) und (23)

* Zu bemerken ist, daß bei den Iterationen K_1' und K_2' nicht durch K_1 und K_2 ersetzt werden dürfen; K_1' und K_2' ändern sich nur insoweit, als die Aktivitätskoeffizienten durch neuberechnete Γ -Werte verbessert werden.

** K_1' und K_2' sind nicht konstant, sondern variieren etwas mit der Zugabe von HCl oder NaOH.

verbesserte Näherungen für K_1 und K_2 . Diese werden (mit der 25 bis 70%-Einschränkung von Seite 359) gemittelt und der nächsten Iteration zugrunde gelegt usw.

Praktisch zeigte sich im vorliegenden Fall ($K_1/K_2 \geq 125$), daß zwei Näherungen vollauf genügten und K_1 bzw. K_2 von der 1. zur 2. Näherung nur mehr um etwa 1 Promille verbessert wurde. Es ergaben sich schließlich die folgenden Werte für K_1 und K_2 . In Tab. 1 sind auch K_F und die übrigen nach (10) bis (13) berechneten Konstanten angegeben.

Ergebnisse

In Tab. 2 werden die erhaltenen pK_1 - und pK_2 -Werte für 25° C Angaben anderer Autoren gegenübergestellt. Zu beachten ist, daß es sich bei den Literaturwerten i. a. um nach verschiedenen Methoden bestimmte pK_i' -Werte handelt; nicht in jedem Fall wurde der Aktivitätskoeffizient berücksichtigt. Die Übereinstimmung erweist sich als gut.

Tabelle 2 (25° C)

o-Aminobenzoesäure		p-Aminobenzoesäure		Lit.
pK_1	pK_2	pK_1	pK_2	
—	—	2,41	4,92	8
2,07	4,98	—	—	9
—	4,97	—	4,94	10
1,76	—	2,16	—	11
2,00	4,82	2,19	4,64	12
—	—	2,37	4,68	13
2,13	4,80	2,29	4,86	14
—	4,77	—	4,90	15
—	—	2,45	4,85	7
2,108	4,946	2,413	4,853	16
2,04	—	2,32	—	17
1,89	4,866	2,204	4,680	diese Arbeit

⁸ J. Johnston, Proc. Roy. Soc. [London] A **78**, 101 (1906).

⁹ A. C. Cumming, Z. physikal. Chem. **57**, 574 (1907).

¹⁰ B. Holmberg, Z. physikal. Chem. **62**, 726 (1908).

¹¹ K. Myrbäck, Z. physiol. Chem. **158**, 261, 293 (1926).

¹² F. L. Hahn und R. Klockmann, Z. physikal. Chem. **157**, 212 (1931).

¹³ W. D. Kumler, J. Org. Chem. **20**, 700 (1955).

¹⁴ A. M. Liquori und A. Ripamonti, Gazz. chim. ital. **85**, 578 (1955); Chem. Zbl. **1956**, 7754.

¹⁵ D. Peltier und M. Kerdauid, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **243**, 2086 (1956); D. Peltier und M. Conti, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **244**, 2811 (1957); D. Peltier und A. Pichevin, Bull. Soc. chim. France **1960**, 1141.

¹⁶ P. O. Lumme, Suomen Kemistilehti **30 B**, 176 (1957); Chem. Abstr. **52**, 3514 e (1958); Chem. Zbl. **1959**, 6416.

¹⁷ H. Svensson, Acta chem. Scand. **16**, 456 (1962).

Experimenteller Teil

Als Meßgerät diente ein 150 ml-Becherglas mit Doppelmantel zur Konstanthaltung der Temperatur und magnetischer Rührung. Bei Titration mit (carbonatfreier) Lauge konnte der Einfluß der Luftkohensäure dadurch weit-

Tabelle 3. Meßergebnisse: pH in Abhängigkeit von zugesetzter Menge Titrationsagens

„ortho“ = o-Aminobenzoesäure, „para“ = p-Aminobenzoesäure

ml HCl <i>n</i> /10	Titration mit HCl			
	ortho 10° C	ortho 25° C	para 10° C	para 25° C
1	3,33	3,15	3,41	3,29
2	3,09	2,94	—	3,10
3	2,89	2,78	—	2,94
4	2,76	2,64	3,06	2,81
5	2,64	2,53	2,97	2,70
6	2,55	2,44	2,90	2,61
7	2,46	2,35	2,82	2,53
8	2,39	2,28	2,74	2,45
9	2,31	2,21	2,67	2,38
10	2,25	2,15	2,60	2,31
11	2,20	2,10	—	—
12	2,16	2,05	2,48	2,19

ml NaOH <i>n</i> /10	Titration mit NaOH			
	ortho 10° C	ortho 25° C	para 10° C	para 25° C
1	3,99	3,80	3,84	3,79
2	4,25	4,04	4,00	3,97
3	4,46	4,23	4,16	4,12
4	4,63	4,40	4,29	4,25
5	4,79	4,52	4,42	4,38
6	4,93	4,66	4,55	4,49
7	5,08	4,78	4,67	4,60
8	5,23	4,90	4,76	4,70
9	5,41	5,02	4,89	4,81
10	5,63	5,15	5,02	4,94
11	—	5,31	—	—
12	—	5,49	5,31	5,23

gehendst ausgeschaltet werden, daß N₂ auf die Oberfläche geblasen wurde und die Spitze der Bürette sehr nahe dem Flüssigkeitsspiegel im Meßgefäß war. Das obere Bürettenende war mit einem Natronkalkröhrchen verschlossen.

Der pH-Wert wurde mit Hilfe eines pH-Meters der Firma Radiometer (Kopenhagen) gemessen. Als Meßelektrode diente eine Glaselektrode, als Bezugslektrode eine gesättigte Kalomelektrode.

Tabello 4. Beispiel für die Ausrechnung (mittels IBM 7040)
o-Aminobenzoesäure, 10° C, Anfangsvolumen 40 ml

ml HCl	pH	$a_{\text{H}^+} \cdot 10^3$	$[\text{Cl}^-] \cdot 10^3$	/	$[\text{H}^+] \cdot 10^3$	$[\text{OH}^-] \cdot 10^3$	$a \cdot 10^3$	$[\text{A}^-]$	$K_1' \cdot 10^3$	η_1	$K_1 \cdot 10^3$
(1)*	3,33	0,468	2,44	0,945	0,495	0,66	28,49	0	6,75	0,721	4,87
(2)*	3,09	0,813	4,76	0,925	0,879	0,39	27,81	0	5,42	0,894	4,84
3	2,89	1,29	6,98	0,910	1,416	0,25	27,16	0	5,50	0,948	5,22
...
1. Näherung: K_1' (mittel) = $(5,18 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$											
1. Näherung: K_1 (mittel) = $(5,05 \pm 0,09) \cdot 10^{-3}$											
ml NaOH	pH	$a_{\text{H}^+} \cdot 10^3$	$[\text{Na}^+] \cdot 10^3$	/	$[\text{H}^+] \cdot 10^3$	$[\text{OH}^-] \cdot 10^3$	$a \cdot 10^3$	$[\text{A}^+]$	$K_2' \cdot 10^5$	η_2	$K_2 \cdot 10^5$
(1)*	3,99	0,1023	2,44	0,945	0,1082	3,02	28,49	0	0,950	1,255	1,192
(2)*	4,25	0,0562	4,76	0,925	0,0608	5,62	27,81	0	1,091	1,079	1,173
3	4,46	0,0347	6,98	0,910	0,0318	9,26	27,16	0	1,098	1,036	1,137
...
1. Näherung: K_2' (mittel) = $(1,094 \pm 0,0197) \cdot 10^{-5}$											
1. Näherung: K_2 (mittel) = $(1,109 \pm 0,012) \cdot 10^{-5}$											

* weniger als 25% Titrationsagens, bezogen auf die Anfangskonzentration 0,0292 Mol/l.

Die Ergebnisse der weiteren Näherungen für K_1 und K_2 ändern sich ab der 2. Näherung praktisch nicht mehr und finden sich in Tab. 1.

Durch Zugabe des Titrationsagens ($n/10$ -HCl oder -NaOH) trat Verdünnung ein, wodurch sich alle Konzentrationen verringerten. Die Ausgangskonzentrationen an Aminobenzoesäure betrug jeweils 4 g/l (0,0292 Mol/l); im Falle von o-Aminobenzoesäure bei 10° C wurden 40 ml Ausgangslösung verwendet, in allen anderen Fällen 50 ml. Die jeweiligen Konzentrationen ergeben sich aus dem Ausgangsvolumen und dem zugefügten Volumen des Titrationsagens.

Die Titrationskurven dieser Arbeit stimmen mit den von *Havinga* und *Veldstra*¹⁸ graphisch angegebenen gut überein.

¹⁸ *E. Havinga* und *H. Veldstra*, Rec. trav. Chim. Pays-bas **66**, 257 (1947).