

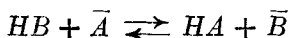
Zur elektrolytischen Dissoziation der zweibasischen Säuren.

III. Bestimmung zweiter Dissoziationskonstanten aus Löslichkeitsversuchen.

VON ERIK LARSSON.

Die Einwirkung eines Salzes in verdünnter Lösung auf die Aktivität eines neutralen Stoffes ist klein und kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Die Sättigungskonzentration des Stoffes in der verdünnten Salzlösung ist somit dieselbe wie im reinen Lösungsmittel. Dasselbe gilt auch für die Konzentration des undissoziierten Teils eines Elektrolyten in gesättigter Lösung (NERNST's Prinzip). Die gesamte Löslichkeit des Elektrolyten wird dagegen von den in der Lösung anwesenden Elektrolyten beeinflußt werden. Diese können entweder eine Erhöhung oder eine Verminderung der Löslichkeit bewirken.

Die Löslichkeit einer schwachen einbasischen Säure HB in der Lösung des Salzes NaA einer anderen schwachen Säure HA wird größer als in reinem Wasser sein. Dieses beruht darauf, daß HB mit dem Salz nach



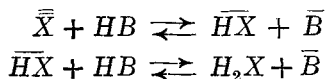
teilweise reagiert. Die Löslichkeit in der Salzlösung kann unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und NERNST's Prinzips berechnet werden, wenn man die Dissoziationskonstanten der beiden Säuren und die Löslichkeit der schwerlöslichen Säure in reinem Wasser kennt. Solche Berechnungen sind unter anderem von A. NOYES¹⁾ und J. M. LOVÉN²⁾ ausgeführt worden. Umgekehrt ist es möglich, aus der experimentell bestimmten Löslichkeit die Dissoziationskonstante einer der beiden Säuren zu berechnen, wenn die der anderen bekannt ist. Am leichtesten ist eine solche Berechnung für die Dissoziationskonstante der leichtlöslichen Säure durchzuführen.

¹⁾ *Z. phys. Chem.* 27 (1898), 442.

²⁾ Nicht veröffentlicht.

Einer solchen Methode zur Bestimmung von Dissoziationskonstanten ist aber die Leitfähigkeitsmethode nicht überlegen. Sie kann zur Ermittlung der Stärke von solchen Säuren verwendet werden, die aus irgendeinem Grund nicht frei, wohl aber in Form eines Salzes darstellbar sind. So heben SAND¹⁾ und BAUER²⁾ auf Anregung von NERNST die Dissoziationskonstanten der unterchlorigen und salpetrigen Säure aus der Löslichkeit der Kohlensäure in den Salzlösungen dieser Säuren bestimmt.

Bei Auflösung einer einbasischen Säure HB in der Lösung des neutralen Salzes Na_2X einer zweibasischen Säure H_2X stellen sich die Gleichgewichte



ein. Dies hat zur Folge, daß die Löslichkeit einer schwerlöslichen Säure in einer Salzlösung größer als in reinem Wasser wird. Die Löslichkeit wird im allgemeinen von den beiden Dissoziationskonstanten der zweibasischen Säure abhängig sein. Durch geeignete Wahl der schwerlöslichen Säure könnte man aus der Löslichkeit die zweite Dissoziationskonstante der zweibasischen Säure bestimmen. In dieser Weise hat J. M. LOVÉN³⁾ die zweite Dissoziationskonstante der Schwefelsäure aus der Löslichkeit von o-Nitrobenzoesäure in einer neutralen Kaliumsulfatlösung berechnet. In diesem Falle ist die Behandlung des Problems sehr einfach, weil man mit genügender Annäherung die Dissoziationskonstante der Schwefelsäure als unendlich groß betrachten kann.

DATTA und DHAR⁴⁾ haben die zweiten Dissoziationskonstanten einiger Carbonsäuren aus der Löslichkeit der Kohlensäure in den Lösungen der neutralen Salze dieser Säuren bestimmt. Die Einwirkung des Salzes auf die Löslichkeit der Kohlensäure ist gering. Daher können die erhaltenen Konstanten keine größere Genauigkeit beanspruchen. Die von DATTA und DHAR verwendete Formel kann nicht richtig sein. Wenn die Salzkonzentrationen in Äquivalenten per Liter angegeben sind, was mit den angeführten Dissoziationsgraden der Salze stimmt, so sind ihre Dissoziationskonstanten zweimal so groß.

¹⁾ *Z. phys. Chem.* **48** (1904), 611.

²⁾ *Z. phys. Chem.* **56** (1906), 215.

³⁾ *Svensk kem. Tidskrift* **54** (1912), 74.

⁴⁾ *Journ. Chem. Soc.* **107** (1915), 824.

Auf Anregung von Professor J. M. LOVÉN † habe ich vor einigen Jahren die Löslichkeit einiger Säuren in Lösungen von neutralen Salzen zweibasischer Säuren ermittelt, um daraus die zweiten Dissoziationskonstanten dieser Säuren zu berechnen. Die folgende Darstellung gründet sich auf das damals erhaltene experimentelle Material.

Theoretisches.

Ich werde die folgenden Bezeichnungen verwenden:

HB : eine schwerlösliche einbasische Säure;

H_2X : eine zweibasische Säure;

M_2X : das neutrale Salz der zweibasischen Säure;

K : die Dissoziationskonstante von HB ;

K_1 bzw. K_2 : die erste bzw. zweite Dissoziationskonstante der zweibasischen Säure;

a : die Konzentration in Mol pro Liter von dem Salze M_2X ;

b : die Konzentration des undissoziierten Teils von HB in gesättigter Lösung. Diese kann aus der Dissoziationskonstanten und der Löslichkeit der Säure in reinem Wasser berechnet werden;

l : die Löslichkeit der Säure HB in der Salzlösung;

f_1 bzw. f_2 der Aktivitätskoeffizient eines ein- bzw. zweiwertigen Ions. Der Einfachheit halber nehme ich an, daß Ionen von derselben Wertigkeit in derselben Lösung gleich große Aktivitätskoeffizienten haben.

Unsere Aufgabe ist, aus der experimentell ermittelten Löslichkeit der Säure HB in einer Lösung des neutralen Salzes der zweibasischen Säure die zweite Dissoziationskonstante dieser zu berechnen. Für das Gleichgewicht in der Lösung gelten die folgenden Gleichungen:

$$l = b + [\bar{B}] \quad (1)$$

$$a = [H_2X] + [\overline{HX}] + [\bar{X}] \quad (2)$$

$$2a + [\overset{+}{H}] = [\overline{HX}] + 2[\bar{X}] + [\bar{B}] \quad (3)$$

$$\frac{[\overset{+}{H}] \cdot [\bar{B}] \cdot f_1^2}{b} = K \quad (4)$$

$$\frac{[\overset{+}{H}] \cdot [\overline{HX}] \cdot f_1^2}{[H_2X]} = K_1 \quad (5)$$

$$\frac{[\overset{+}{H}] \cdot [\bar{X}] \cdot f_2}{[\overline{HX}]} = K_2 \quad (6)$$

Hieraus berechnen wir:

$$[\bar{B}] = l - b \quad (7)$$

$$[\bar{H}^+] = \frac{K b}{(l - b) \cdot f_1^2} \quad (8)$$

$$D = ([\bar{B}] - [\bar{H}^+]) : \left(2 + \frac{K_1 (l - b)}{K b} \right) \quad (9)$$

$$[H\bar{X}] = [\bar{B}] - [\bar{H}^+] - 2D \quad (10)$$

$$[\bar{X}] = a - [\bar{B}] + [\bar{H}^+] + D \quad (11)$$

$$K_2' = \frac{K b}{l - b} \cdot \frac{[\bar{X}]}{[H\bar{X}]} \quad (12)$$

Hier ist K_2' eine unvollständige Dissoziationskonstante, die im Gegensatz zu K_2 konzentrationsabhängig ist. Zwischen den beiden besteht die Beziehung:

$$K_2 = K_2' \cdot \frac{f_2}{f_1^2} \quad (13)$$

In zwei früheren Abhandlungen¹⁾ über die Dissoziation der zweibasischen Säuren habe ich die Aktivitätskoeffizienten der Ionen nach einer von BJERRUM aufgestellten vorläufigen Annäherungsformel berechnet. Diese kann auch für die hier in Betracht kommenden Lösungen verwendet werden, wenn man annimmt, daß die Aktivitätskonstante eines zweiwertigen Ions ein wenig größer als die eines einwertigen in derselben Lösung ist. Im folgenden werde ich aber die von DEBYE und HÜCKEL²⁾ hergeleitete Formel verwenden. Nach ihnen gilt für wäßrige Lösungen bei 25°

$${}^{10}\log f_i = - \frac{0,354 z_i^2 \sqrt{\sum c_i z_i^2}}{1 + 0,232 \cdot 10^8 \cdot a \cdot \sqrt{\sum c_i z_i^2}} \quad (14)$$

Hier ist f_i der Aktivitätskoeffizient der i -ten Ionensorte in einem Gemisch von den Ionensorten 1, 2, ..., i , ... mit den Wertigkeiten $z_1, z_2, \dots, z_i, \dots$ und mit den Konzentrationen $c_1, c_2, \dots, c_i, \dots$ in Mol pro Liter. a ist der „mittlere Ionendurchmesser“. Im folgenden habe ich diesen gleich $5 \cdot 10^{-8}$ cm gesetzt. Es zeigte sich nämlich, daß die von mir früher veröffentlichten Werte für $-\log K_{O_2}$ bei verschiedenen Ionenkonzentrationen mit Formel (14) und $a =$ etwa $5 \cdot 10^{-8}$ erklärt werden können. Jedoch wechselt der Wert ein wenig

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 125 (1922), 285; 140 (1924), 292.

²⁾ Phys. Zeitschr. 24 (1923), 185.

von Säure zu Säure. Es ist anzunehmen, daß der gewählte α -Wert auch für mit schwerlöslicher Säure gesättigte Lösungen von neutralen Salzen zweibasischer Säuren annähernd richtig sein wird.

Bei der Bestimmung von zweiten Dissoziationskonstanten nach dieser Methode hat man eine schwerlösliche Säure von geeigneter Stärke und Löslichkeit zu wählen. Je größer die Löslichkeit in der Salzlösung ist, desto genauer wird die Differenz $l - b$ bestimmt. Gleichzeitig wird die daraus berechnete Größe $[\bar{X}]$ unsicherer. Bei großer Löslichkeit kann es sogar zutreffen, daß diese Konzentration verschwindend klein wird. In einem solchen Falle wäre es besser, die erste Dissoziationskonstante der Säure zu berechnen. Es dürfte zweckmäßig sein, eine schwerlösliche Säure zu wählen, für die Kb kleiner als etwa $10 K_2 a$ ist. Da wird die Konzentration von $[\bar{X}]$ mindestens etwa $0,1 a$ sein. Der prozentische Fehler in K_2 wird nicht größer als zehnmal der Fehler von $l - b$.

In analoger Weise kann man die zweite Dissoziationskonstante einer zweisäurigen Base berechnen, wenn man die Löslichkeit einer schwerlöslichen Base in der Lösung des neutralen Salzes der zweisäurigen Base kennt.

Experimentelles.

Mit dieser Löslichkeitsmethode habe ich die zweiten Dissoziationskonstanten von Oxalsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, *l*-Apfelsäure, und *d*-Weinsäure ermittelt. Als schwerlösliche Säuren wurden Hippursäure, Benzoessäure und Zimtsäure verwendet. Diese waren aus Wasser umkristallisiert, bis ihre Löslichkeit in Wasser bei 25° sich nicht mehr veränderte.

Die verwendeten Salzlösungen wurden bei der Fumarsäure und Apfelsäure aus freier Säure und kohlensäurefreier Natronlauge in berechneter Menge dargestellt. Bei den anderen Säuren wurden die kristallisierten neutralen Natriumsalze verwendet.

Alle verwendeten Präparate waren umkristallisiert und durch Analyse, Schmelzpunkt usw. auf Reinheit geprüft. Das verwendete Wasser hatte bei 25° eine Leitfähigkeit von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ rec. Ohm.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen wurde die zu lösende Säure mit der Salzlösung in Kolben in Thermostaten bei konstanter Temperatur (25°) geschüttelt. Dann und wann wurde eine Probe herausgenommen und die gelöste Säuremenge durch Titration mit Barytlauge (Phenolphthalein) bestimmt. Die Sättigungskonzentration war im allgemeinen nach weniger als 24 Stunden erreicht. Das Lösungs-

gleichgewicht wurde nur von unten erreicht, indem es sich zeigte, daß die Einstellung des Gleichgewichts von oben her eine sehr lange Zeit erforderte.

In den Tabellen 1—6 sind die erhaltenen Löslichkeiten zusammengestellt. Die angeführten Zahlen sind Mittelwerte von mindestens drei voneinander unabhängigen Bestimmungen.

Aus den Löslichkeiten sind die Werte von $-\log K_2'$ und $-\log K_2$ berechnet. Die Werte sind aber für Bernsteinsäure wenig zuverlässig, denn hier ist die Löslichkeit der Benzoesäure so groß, daß eine viel zu kleine Menge der Säure in Form von zweiwertigen Anionen vorhanden ist.

Aus den erhaltenen Werten für $-\log K_2'$ kann man nicht schließen, inwieweit die bei der Berechnung von $-\log K_2$ angebrachte Aktivitätskorrektur richtig ist. Um dieses tun zu können, sollten auch verdünntere Lösungen untersucht werden. Da wird aber die Einwirkung des Salzes auf die Löslichkeit kleiner sein und die berechneten Werte von $-\log K_2'$ werden unsicherer sein. Wenn wir aber in Tabelle 7 die aus den Löslichkeiten berechneten Stärkeexponenten mit denen vergleichen, die ich früher aus elektrometrischen Messungen hergeleitet habe, so sehen wir, daß die Methoden sehr gut miteinander übereinstimmende Werte geben. Dies deutet darauf, daß die bei den Löslichkeitsversuchen angebrachte Aktivitätskorrektur richtig sein dürfte.

Tabelle 1.

Die Löslichkeiten und Dissoziationskonstanten¹⁾ der schwerlöslichen Säuren in Wasser bei 25°.

Säure	<i>l</i>	<i>K</i> 10 ⁵
Hippursäure	0,02095	22
Benzoesäure	0,02781	6,5
Zimtsäure	0,00334	3,8

Tabelle 2.

Löslichkeiten in Oxalatlösungen. $-\log K_2$ der Oxalsäure.

Säure	<i>a</i>	<i>l</i>	$-\log K_2'$	$-\log K_2$
Benzoesäure	0,0642	0,0505	3,93	4,17
Benzoesäure	0,0321	0,0428	3,99	4,18
Benzoesäure	0,01605	0,0370	4,04	4,17

Mittel: 4,17

¹⁾ Eigene Bestimmungen (Leitfähigkeit).

Tabelle 3.

Löslichkeit in Succinatlösungen. $-\log K_2$ der Bernsteinsäure.

Säure	a	l	$-\log K_2'$	$-\log K_2$
Benzoessäure	0,05	0,0857	5,37	5,6
Benzoessäure	0,025	0,0808	5,40	5,6
Mittel: 5,6				

Tabelle 4.

Die Löslichkeiten in Fumaratlösungen. $-\log K_2$ der Fumarsäure.

Säure	a	l	$-\log K_2'$	$-\log K_2$
Zimtsäure	0,05	0,01260	4,29	4,52
Zimtsäure	0,025	0,00938	4,27	4,45
Benzoessäure	0,05	0,0557	4,30	4,52
Benzoessäure	0,025	0,0451	4,32	4,50
Hippursäure	0,05	0,0579	4,29	4,52
Hippursäure	0,025	0,0425	4,30	4,49
Mittel: 4,50				

Tabelle 5.

Die Löslichkeiten in *l*-Malatlösungen. $-\log K_2$ der *l*-Apfelsäure.

Säure	a	l	$-\log K_2'$	$-\log K_2$
Benzoessäure	0,05	0,0679	4,94	5,16
Benzoessäure	0,025	0,0515	4,94	5,11
Mittel: 5,14				

Tabelle 6.

Die Löslichkeiten in *d*-Tartratlösungen. $-\log K_2$ der *d*-Weinsäure.

Säure	a	l	$-\log K_2'$	$-\log K_2$
Benzoessäure	0,05	0,0507	4,05	4,28
Benzoessäure	0,025	0,0417	4,00	4,18
Hippursäure	0,05	0,0542	4,12	4,35
Hippursäure	0,025	0,0414	4,19	4,37
Mittel: 4,29				

Tabelle 7.

Vergleich zwischen den elektrometrisch und aus Löslichkeiten bestimmten Werten für $-\log K_2$.

Säure	$-\log K_2$	
	elektrometrisch bei 18°	aus Löslichkeit bei 25°
Oxalsäure	4,17	4,17
Bernsteinsäure	5,62	5,6
Fumarsäure	4,47	4,50
<i>l</i> -Apfelsäure	5,11	5,14
<i>d</i> -Weinsäure	4,39	4,29

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, zweite Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren aus der Löslichkeit einer schwerlöslichen einbasischen Säure in der Lösung eines neutralen Salzes der zweibasischen Säure zu berechnen. Die Anwendbarkeit der Methode wird an Oxalsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, *l*-Apfelsäure und *d*-Weinsäure geprüft.

Lund, *Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität, April 1926.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1926.
