

gebundenen CH<sub>3</sub>-Gruppen (d. h. je eine der in Bild 1 mit a und b bezeichneten) ungefähr senkrecht zur Zeichenebene steht. Die hierfür angenähert vorausgerechneten Werte sind in der Tabelle 4 als Konfiguration II angegeben.

		b <sub>1</sub> · 10 <sup>23</sup>	b <sub>2</sub> · 10 <sup>23</sup>	b <sub>3</sub> · 10 <sup>23</sup>
Diisopropylketon gemessen		162	117	127
Diisopropylketon Konfiguration I	berechnet	155	116	135
Diisopropylketon Konfiguration II	berechnet	129	138	148

Tabelle 4  
Di-iso-propylketon

Die Messungen sprechen für eine Bevorzugung der Konfiguration I. Wegen des Abstoßungspotentials der mit b bezeichneten CH<sub>3</sub>-Gruppen war dieses Resultat zunächst nicht zu erwarten. Doch könnte von den mit b bezeichneten CH<sub>3</sub>-Gruppen

die eine oberhalb und die andere unterhalb der Zeichenebene liegen. Es sind aber auch hier kleine Drehschwingungen aller CH<sub>3</sub>-Gruppen anzunehmen.

Die Ergebnisse zeigen, wie empfindlich die Polarisierbarkeiten gegen Änderungen der Anordnung und Drehbarkeit von CH<sub>3</sub>-Gruppen sind. Mit Hilfe von Messungen des elektrischen Kerr-Effektes und des Depolarisationsgrades bei der molekularen Lichtstreuung lassen sich daher hierüber weitgehende Aussagen gewinnen, während Röntgen- und Elektroneninterferenzen sowie Ultrarot- und Raman-Effektmessungen bisher keine eindeutigen Ergebnisse bei diesen Molekülen liefern konnten<sup>13)</sup>.

Eingeg. am 15. November 1948. [A 165].

<sup>13)</sup> Für Di-n-propylketon ergeben sich für die ebene gestreckte Konfiguration (entsprechend I bei Di-n-propyläther) als vorausgerechnete Werte b<sub>1</sub> = 182, b<sub>2</sub> = 95, b<sub>3</sub> = 129 · 10<sup>23</sup>, so daß man auch hier erkennen kann, daß derartige Messungen ein empfindliches Mittel zur Untersuchung solcher Isomere darstellen.

## Eine Titrationmethode zur optischen Bestimmung von Dissoziationskonstanten farbloser Säuren mit Hilfe von Indikatoren

Von Prof. Dr. G. KORTÜM und Dipl.-Chem. HELMUT SCHÖTTLER

Physikal.-chem. Institut der Universität Tübingen

### 1. Meßprinzip

Die Vorzüge der optischen Bestimmungsmethode von Dissoziationskonstanten schwacher und mittelstarker Elektrolyte wurden bereits früher ausführlich diskutiert<sup>1)</sup>. Optische Verfahren ermöglichen im Gegensatz zur konduktometrischen und elektrometrischen Bestimmung von Dissoziationsgraden eine weitgehend hypothesenfreie Ermittlung der Dissoziationskonstanten, weil sie an keinerlei Voraussetzungen über die Wechselwirkung zwischen Ionen und Molekülen gebunden sind. Ferner liefern sie die Meßpunkte der Debye-Hückelschen Grenzgeraden bei hohen Verdünnungen, was für eine sichere Extrapolation auf die konzentrationsunabhängige thermodynamische Konstante K<sub>a</sub> von Vorteil ist. Die optische Ermittlung des Dissoziationsgleichgewichts läuft im wesentlichen auf eine Konzentrationsbestimmung eines der am Gleichgewicht beteiligten Partner hinaus; in der Regel handelt es sich um die Konzentration eines Säure-Anions. Falls man die Dissoziationskonstante einer Säure zu bestimmen hat, deren Anion im sichtbaren oder nahen ultravioletten Spektralgebiet größenordnungsmäßig stärker absorbiert als die undissoziierte Molekel, läßt sich die Konzentration des Anions und damit das Gleichgewicht durch Vergleich mit einer alkalischen Lösung dieser Säure von gleicher Extinktion direkt ermitteln. Eine Reihe von Untersuchungen, insbesondere an 2,4-Dinitrophenol<sup>2)</sup> und Pikrinsäure<sup>3)</sup>, hat die Brauchbarkeit dieses Verfahrens als Präzisionsmethode bestätigt.

In der Mehrzahl der Fälle wird jedoch diese Bedingung nicht erfüllt sein, d. h. Anion bzw. undissoziierte Molekel absorbieren in einem der Messung schwer zugänglichen Spektralbereich, so daß die Voraussetzungen für die direkte Bestimmung des Dissoziationsgrades nicht gegeben sind. Diese Schwierigkeit läßt sich mit Hilfe einer Indikatormethode umgehen. Setzt man nämlich der Lösung der zu messenden Säure einen Indikator in bekannter Konzentration zu, so läßt sich das Dissoziationsgleichgewicht der Säure aus der Extinktion des absorbierenden Indikator-Anions berechnen. Für die Durchführung dieser Methode kommen zwei Möglichkeiten in Betracht:

1. Man vergleicht die Lösung, die Säure und Indikator enthält, mit einer alkalischen Lösung des Indikators von gleicher Extinktion.

Bezeichnet man die (konzentrationsabhängige „klassische“) Dissoziationskonstante der zu untersuchenden Säure mit K<sub>x</sub>, die entsprechende Indikator-konstante mit K<sub>A</sub>, so gelten folgende Beziehungen:

$$K_x = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{X'}}{c_{HX}} = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{X'}}{c_{HX} - c_{X'}} \quad (1)$$

und

$$K_A = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A'}}{c_{HA}} = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A'}}{c_{HA} - c_{A'}}; \quad c_{H_3O^+} = c_{X'} + c_{A'} \quad (2)$$

<sup>1)</sup> H. v. Halban u. G. Kortüm, Z. physik. Chem. A 170, 351 [1934].

<sup>2)</sup> H. v. Halban, G. Kortüm u. M. Seiler, Z. physik. Chem. A 173, 449 [1935].

<sup>3)</sup> H. v. Halban u. L. Ebert, Z. physik. Chem. 112, 359 [1924]; H. v. Halban u. M. Seiler, Helv. chim. acta 21, 385 [1938].

wenn man mit c<sub>HX</sub> bzw. c<sub>HA</sub> (die aus der Einwaage bekannten Gesamtkonzentrationen der Säure bzw. des Indikators bezeichnet, c<sub>X'</sub> bzw. c<sub>A'</sub> sind die Konzentrationen des Säure- bzw. Indikator-Anions. Falls die Konstante des Indikators bekannt ist, kann man durch Messung von c<sub>A'</sub> aus Gleichung (2) c<sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></sub> und damit auch c<sub>X'</sub> berechnen, womit die Dissoziationskonstante der Säure gegeben ist. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Konstante des Indikators mit großer Genauigkeit bekannt sein muß, da der Fehler der zu errechnenden Dissoziationskonstante der Säure größer ist als der Fehler, mit dem die Indikator-konstante ermittelt wurde. Diese Methode wurde von v. Halban und Seiler zur Bestimmung der Dissoziationskonstante der Benzoesäure benutzt<sup>3)</sup>.

2. Die Lösung der zu untersuchenden Säure mit Indikator wird verglichen mit einer Lösung, die den Indikator in gleicher Konzentration und außerdem soviel einer starken Mineralsäure, z. B. HCl, enthält, daß beide Lösungen die gleiche Extinktion besitzen. Dann gilt:

$$K_x = \frac{(c_{HCl} + c_{A'}) \cdot c_{HCl}}{c_{HX} - c_{HCl}} \quad (3)$$

c<sub>A'</sub> wird in der üblichen Weise durch Vergleich mit einer alkalischen Lösung des Indikators bestimmt. Wie man Gleichung (3) entnimmt, ist zur Bestimmung der Säurekonstanten die Kenntnis der Dissoziationskonstanten K<sub>A</sub> des Indikators nicht erforderlich. Dagegen muß die Salzsäurekonzentration sehr genau bekannt sein, da sie quadratisch in die Berechnung von K<sub>x</sub> eingeht. Nach der zweiten Methode haben v. Halban und Brüll<sup>4)</sup> die Dissoziationskonstanten verschiedener mittelstarker Säuren gemessen. Die Tatsache, daß sich mit diesem Verfahren Dissoziationskonstanten selbst so starker Elektrolyte wie Jodsäure und Trichloroessigsäure innerhalb einer Fehlergrenze von etwa 2% bestimmen ließen, beweist seine Überlegenheit gegenüber älteren Verfahren, die z. T. sehr widerspruchsvolle Ergebnisse lieferten.

Die angeführten Messungen wurden mit Hilfe einer Zweizellen-Substitutionsmethode unter Benutzung von Alkalizellen durchgeführt<sup>5)</sup> und erforderten deshalb einen verhältnismäßig großen experimentellen und zeitlichen Aufwand. Wir haben deshalb versucht, unter Benutzung des früher angegebenen Spektralphotometers mit Sperrschicht-Photoelementen<sup>6)</sup>, die zweite Methode zu einem Titrationsverfahren auszuarbeiten, das eine relativ schnelle und ausreichend genaue Bestimmung von Dissoziationskonstanten ermöglicht. Wenn dabei auch nicht die hohe Genauigkeit der angeführten Messungen erreicht wird, so genügen doch die Ergebnisse den meisten Anforderungen weitaus und sind auf Grund der Titrationmethode, die ein kolorimetrisches und deshalb weitestgehend voraussetzungsloses Verfahren darstellt<sup>7)</sup>, von systematischen Fehlern praktisch frei.

<sup>4)</sup> H. v. Halban u. I. Brüll, Helv. chim. acta 27, 1719 [1944].

<sup>5)</sup> G. Kortüm: Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Springer Heidelberg, 2. Aufl. 1948, S. 118ff.

<sup>6)</sup> G. Kortüm, diese Ztschr. 54, 442 [1941].

<sup>7)</sup> G. Kortüm, l. c. S. 146ff.

Die Messung verläuft wie folgt: Statt des von v. Halban und Brüll vorgeschlagenen, ziemlich umständlichen Verfahrens, zwei Lösungen gleicher (bzw. annähernd gleicher) Extinktion herzustellen, wird eine salzsaure Indikatorlösung höheren HCl-Gehalts und entsprechend geringerer Extinktion hergestellt und durch Titration (Verdünnen) mit einer Indikatorlösung gleicher Konzentration (ohne HCl) auf dieselbe Extinktion gebracht, die eine Lösung besitzt, welche neben der zu untersuchenden Säure den Indikator ebenfalls in gleicher Konzentration enthält. Diese Titration auf gleiche Extinktion stellt demnach ein exaktes kolorimetrisches Verfahren dar und besitzt alle Vorteile, die kolorimetrische Methoden vor photometrischen Messungen auszeichnen. Durch mehrmalige Wiederholung der Titration und Mitteln über eine größere Zahl von Einzelmessungen lassen sich Ergebnisse erzielen, deren Genauigkeit den meisten Anforderungen durchaus genügt.

Ein weiterer Vorteil des Extinktionsvergleichs mittels Titration besteht darin, daß man mit einer Salzsäurelösung bekannter Konzentration die Dissoziationskonstanten verschiedener Säuren bestimmen kann, deren Stärke allerdings von etwa gleicher Größenordnung sein soll. Zur Titration dient dann natürlich ebenfalls immer die gleiche Indikatorlösung. Da Bereitung und Einstellung der Lösungen den größten Teil der Arbeitszeit für eine Messung beanspruchen, ist diese Möglichkeit eine besonders günstige Voraussetzung für die vielseitige Verwendbarkeit der Titrationmethode in der Praxis. Zur Ermittlung der Konzentration des Indikator-Anions „titriert“ man eine  $5 \cdot 10^{-3}$  n-Natronlauge mit der Indikatorlösung auf gleiche Extinktion. Bei der Messung stärkerer Säuren (etwa  $K_x > 10^{-3}$ ) geht  $c_A'$  in Gleichung (3) für die Berechnung von  $K_x$  nur als Korrekturgröße ein. Man kann daher in diesem Fall auf den Vergleich mit der alkalischen Lösung ganz verzichten und den Wert für  $c_A'$  mit Hilfe des einmal bestimmten Extinktionskoeffizienten aus der Extinktion der Säurelösung ermitteln bzw. aus der Indikator-konstanten errechnen.

## II. Zur Methodik

Für die Titration wurden offene, rechteckige Glasküvetten benutzt, die Titrierlösung wurde mittels einer Wägebürette zugegeben. Ein schmaler Glasrührer (am Ende nachgedrückter, dünner Glasstab) sorgte für die gründliche Durchmischung der Lösung während der Titration. Wenn man das Lichtbündel genügend stark ausblendet und den gut zentrierten Rührer außerhalb des Lichtweges justiert, wird die Extinktion der Lösung durch den rotierenden Rührer nicht merklich beeinflusst. Das Arbeiten mit offenen Küvetten hat allerdings den Nachteil, daß man die Temperatur während der Extinktionsmessung nicht sehr konstant halten kann. Da nun die mangelnde Temperaturkonstanz als Hauptfehlerquelle der Titrationmethode anzusprechen ist, sind folgende Maßnahmen zu empfehlen:

Arbeitsraum und der mittels Höppler-Thermostat durchspülte Trogkasten besitzen die Meßtemperatur.

Indikator-Säurelösung und Indikator-Salzsäurelösung werden in einem Thermostaten vorgewärmt, dessen Temperatur etwa  $0,5^\circ$  über der Meßtemperatur liegt.

Die Konzentration der HCl-haltigen Lösung wird so gewählt, daß ihre Extinktion nicht allzu weit von der Extinktion der Säurelösung liegt. Auf diese Weise kann man die Titration so schnell beenden, daß die Temperatur der Lösung während der Messung annähernd erhalten bleibt. Bei unseren Messungen wurde die Konzentration der Salzsäure stets um etwa 10% stärker gewählt, als sie sich auf Grund der ungefähren Kenntnis der Dissoziationskonstanten der zu untersuchenden Säure berechnen ließ.

Die Küvetten hatten eine Schichtdicke von 2 cm und einen Inhalt von ca. 30 cm<sup>3</sup> bis zur Höhe des durchsetzenden Lichtbündels. In mehreren 50 cm<sup>3</sup>-Meßkölbchen wurde je etwa 30 g Indikator-Salzsäurelösung eingewogen und zusammen mit der Säure-Vergleichslösung im Thermostaten vorgewärmt.

Die Tröge wurden mehrmals mit der zu untersuchenden Säurelösung gespült und aufgefüllt. Dann wurde die Trogdifferenz ermittelt und mit dem Graukeil kompensiert. Die Meßküvette wurde trocken gesaugt, mit Indikator-Salzsäurelösung gespült, aus einem der vorgewärmten Meßkölbchen die Indikator-Salzsäurelösung vorsichtig in die Küvette eingefüllt und sofort mit Indikatorlösung titriert. Durch Zurückwiegen der Bürette und des Meßkölbchens ließ sich der Gehalt der Salzsäure nach Beendigung der Titration feststellen. Die beschriebene Operation wurde mehrmals wiederholt. Als Lichtquelle diente eine Osram-Hg-Lampe. Sämtliche Messungen wurden bei  $20^\circ$  ausgeführt.

Die große Empfindlichkeit der hochverdünnten Lösungen gegenüber Alkali und CO<sub>2</sub> stellt an die Reinheit der verwendeten Geräte und des Lösungsmittels hohe Anforderungen. Wägebürette und Meßkolben wurden deshalb durch mehrstündiges Auskochen mit verdünnter Salpetersäure von Spuren Alkali befreit, sodann zur Entfernung organischer Verunreinigungen mit rauchender Salpetersäure behandelt, gut ausgespült und mit Ammoniak gewaschen, um die an den Glaswänden haftende Salpetersäure restlos zu beseitigen; schließlich wurde mehrfach mit dest. Wasser gespült und getrocknet. In gleicher Weise wurden die Küvetten gereinigt, jedoch unterblieb das Aus-

kochen mit verdünnter Salpetersäure. Die spezifische Leitfähigkeit des zu den Messungen verwendeten Wassers betrug im allgemeinen  $\kappa \cong 6 \cdot 10^{-7}$  Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

Die Lösungen wurden folgendermaßen hergestellt:

Zunächst wurde durch Einwiegen des Indikators eine Indikatorstamm-lösung etwa doppelt so großer Konzentration hergestellt, wie sie in den endgültigen Lösungen vorliegen sollte. Mit dieser Lösung wurden diejenigen Meßkolben zur Hälfte gefüllt und gewogen, die zur Aufnahme der Salzsäure- und Säurelösung dienten. Vorher wurden von den zu untersuchenden Säuren und der Salzsäure etwa  $10^{-2}$  molare Stammlösungen hergestellt, deren Gehalt durch lichtelektrische Titration ermittelt wurde<sup>\*)</sup>. Von diesen Stammlösungen wurde jeweils ein aliquoter Teil in die Meßkolben eingewogen und sämtliche Lösungen daraufhin durch Einwiegen von Leitfähigkeitswasser auf gleiche Indikator-konzentration gebracht. Die Konzentrationen der verwendeten Lösungen waren so auf  $\pm 0,1\%$  definiert. Zwecks Ersparnis zeitraubender Dichtemessungen wurde als Einheit der Konzentration die Kilogramm-Molarität gewählt. Sie ist festgelegt durch die Beziehung:

$$m_2 \frac{n_2 \cdot 1000}{g_1} = \frac{K_2}{M_2 g_1} \cdot 1000$$

wenn  $n_2$  die Molzahl des gelösten Stoffes,  $g_1$  und  $M_2$  sein Gewicht bzw. Molekulargewicht und  $g_1$  das Gewicht des Lösungsmittels bedeuten. Die ermittelten  $K_m$ -Werte lassen sich nach der Gleichung:

$$\log K_A = \log K_m - 2A \sqrt{\mu}$$

auf die konzentrationsunabhängige Konstante  $K_A$  extrapolieren;  $\mu$  ist die ionale Konzentration, definiert durch:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i$$

wobei  $z_i$  die Wertigkeit des betreffenden Ions bedeutet. Die Konstante  $A$  hat für Wasser bei  $20^\circ$  C den Wert 0,502.

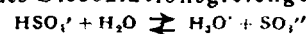
## III. Meßergebnisse und Fehlerdiskussion

Die Leistungsfähigkeit der Titrationmethode wurde an einer Reihe von Beispielen untersucht, wobei die Versuchsbedingungen (Stärke und Konzentration der Säure, Stärke und Konzentration des Indikators) systematisch variiert wurden. Die Dissoziationskonstanten von Propionsäure, Benzoesäure, p-Nitrobenzoesäure, o-Chlorbenzoesäure und HSO<sub>4</sub>' wurden unter Verwendung der Indikatoren 2,4-Dinitrophenol, Bromphenolblau und Bromkresolpurpur gemessen. Sämtliche Präparate wurden durch mehrfache fraktionierte Destillation, Sublimation bzw. Umkristallisation sorgfältigst gereinigt. Für die Messung mit 2,4-Dinitrophenol wurde die Hg-Linie 436 m $\mu$ , mit Bromphenolblau und Bromkresolpurpur die Hg-Linie 577 m $\mu$  benutzt. Die Bedingung, daß der undissoziierte Anteil des Indikators bei der benutzten Wellenlänge praktisch nicht absorbiert, war in allen Fällen erfüllt<sup>\*)</sup>.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen geht aus Tabelle 1 (vgl. S. 206) hervor, in der als Beispiele einige Meßreihen wiedergegeben sind.

Die Streuung der Meßergebnisse beträgt unter den oben genannten günstigen Versuchsbedingungen 2–3% von  $K_x$ , die Absolutwerte stimmen mit konduktometrischen bzw. elektrometrischen Messungen anderer Autoren gut oder hinreichend überein, wobei wie erwähnt den Ergebnissen der optischen Messungen infolge ihrer Voraussetzungslosigkeit der Vorzug zu geben ist. Unter weniger günstigen Versuchsbedingungen, insbesondere bei größeren Differenzen zwischen Raum- und Thermostaten-temperatur waren die Streuungen naturgemäß größer und betrugen bis zu 6–7% in  $K_x$ . Vor allem wurde dies bei Benutzung von 2,4-Dinitrophenol als Indikator beobachtet, dessen  $\epsilon_A'$  bei 436 m $\mu$  einen Temperaturkoeffizienten von 1% pro Grad besitzt, während  $\frac{\Delta \epsilon_A'}{\Delta T}$  des Bromphenolblau bei 577 m $\mu$  nur 2–3%<sub>00</sub> beträgt. Infolgedessen war die Streuung der Meßergebnisse bei Verwendung von Bromphenolblau als Indikator stets geringer unter sonst gleichen Versuchsbedingungen. Allgemein sollte nach Möglichkeit ein Spektralgebiet zur Messung verwendet werden, in dem der Indikator ein Absorptionsmaximum besitzt, da dort – abgesehen von den bekannten Vorteilen eines hohen Extinktionskoeffizienten – der Temperaturkoeffizient der Absorption am kleinsten ist.

Zur Messung des Dissoziationsgleichgewichts



<sup>\*)</sup> Die Säure-Alkali-Titration wurde im Prinzip genau so wie der Extinktionsvergleich der eigentlichen Messung ausgeführt. Für die Gehaltsbestimmung der Säure- und Salzsäure-Stammlösungen wurde Bromkresolpurpur als Indikator benutzt ( $m_{\text{HA}} = 5,7 \cdot 10^{-4}$ ). Die Säuren wurden mit 0,01 n-Natronlauge gegen ihre Salzlösung titriert, Urtiler war reine Benzoesäure. Säure-Basen-Titrationen lassen sich lichtelektrisch mit außerordentlicher Schärfe durchführen. Die Bestimmung von  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  normalen Lösungen war stets innerhalb einer Fehlergrenze von  $\pm 0,1\%$  reproduzierbar, konzentriertere Lösungen konnten noch genauer bestimmt werden.

<sup>\*)</sup> Das Verhältnis  $\epsilon_A'/\epsilon_{\text{HA}}$  liegt stets in der Größenordnung von  $10^4$ .

Propionsäure (2,4-Dinitrophenol)				Propionsäure (Bromphenolblau)					
$m_{HX}^0 = 1,0362 \cdot 10^{-2}$ $m_{HA}^0 = 2,3285 \cdot 10^{-4}$ $m_{A'} = 4,09 \cdot 10^{-5}$				$m_{HX}^0 = 9,9110 \cdot 10^{-3}$ $m_{HA}^0 = 2,4627 \cdot 10^{-5}$ $m_{A'} = 4,12 \cdot 10^{-6}$					
$m_{HCl} \cdot 10^4$	$2 A \sqrt{\mu} \cdot 10^2$	$\log K_m + 5$	$K_a \cdot 10^5$	$m_{HCl} \cdot 10^4$	$2 A \sqrt{\mu} \cdot 10^2$	$\log K_m + 5$	$K_a \cdot 10^5$		
3,4343	1,96	0,1195	1,26	3,5725	1,91	0,1307	1,29		
3,4803	1,97	0,1306	1,29	3,5468	1,90	0,1244	1,27		
3,5038	1,97	0,1366	1,31	3,5530	1,90	0,1259	1,28		
3,5364	1,99	0,1431	1,32	3,5379	1,90	0,1222	1,26		
3,5499	2,00	0,1473	1,34	3,5877	1,92	0,1345	1,30		
3,5427	1,99	0,1456	1,33	3,5704	1,91	0,1302	1,29		
3,5338	1,99	0,1435	1,33	3,5323	1,90	0,1208	1,26		
3,5708	2,00	0,1523	1,36	3,5414	1,90	0,1231	1,26		
3,5435	1,99	0,1458	1,34	3,5442	1,90	0,1237	1,26		
$K_a = (1,32 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$				$K_a = (1,28 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$					
o-Chlorbenzoesäure (2,4-Dinitrophenol)				o-Chlorbenzoesäure (Bromphenolblau)					
$m_{HX}^0 = 2,9231 \cdot 10^{-3}$ $m_{HA}^0 = 2,4231 \cdot 10^{-4}$ $m_{A'} = 1,69 \cdot 10^{-5}$				$m_{HX}^0 \cdot 10^3$	$m_{HCl} \cdot 10^3$	$m_{A'} \cdot 10^5$	$2 A \sqrt{\mu} \cdot 10^2$	$\log K_m + 3$	$K_a \cdot 10^3$
				2,6547	1,3282	2,34	3,66	0,1246	1,23
					1,3160		3,65	0,1126	1,19
				1,8358	1,0278	2,58	3,22	0,1175	1,22
					1,0315		3,23	0,1226	1,23
				1,4475	0,8692	2,97	2,97	0,1175	1,22
					0,8735		2,97	0,1251	1,25
				1,2950	0,8090	3,23	2,86	0,1310	1,27
					0,8007		2,85	0,1147	1,22
				$m_{HA}^0 = 3,8987 \cdot 10^{-5}$			$K_a = (1,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$		
$K_a = (1,24 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$									
Schwefelsäure, 2. Stufe (Bromphenolblau)				Schwefelsäure, 2. Stufe (Bromphenolblau)					
$m_{HX}^0 = 6,4959 \cdot 10^{-3}$ $m_{HA}^0 = 1,5855 \cdot 10^{-4}$ $m_{A'} = 2,98 \cdot 10^{-6}$				$m_{HX}^0 = 6,6480 \cdot 10^{-3}$ $m_{HA}^0 = 1,6410 \cdot 10^{-4}$ $m_{A'} = 3,35 \cdot 10^{-6}$					
$m_{HCl} \cdot 10^3$	$\log K_m + 3$	$K_m \cdot 10^3$		$m_{HCl} \cdot 10^3$	$\log K_m + 2$	$K_m \cdot 10^2$			
4,3980	0,9650	9,23		5,3391	0,3383	2,18			
4,3480	0,9448	8,81		5,3403	0,3389	2,18			
4,3287	0,9371	8,65		5,3535	0,3452	2,21			
4,3489	0,9452	8,82		5,3233	0,3305	2,14			
4,3461	0,9441	8,79		5,3759	0,3567	2,27			
4,3226	0,9347	8,60		5,2603	0,3000	2,00			
4,2946	0,9235	8,38		5,3285	0,3331	2,15			
4,3251	0,9358	8,62		5,3826	0,3600	2,29			
4,3193	0,9334	8,58		5,3273	0,3310	2,14			
$K_m = (8,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$				$K_m = (2,17 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$					

Tabelle 1

wurde Natriumbisulfat verwendet. Wegen des hohen  $K$ -Wertes mußte bei so großen Konzentrationen gemessen werden, daß die Ionenstärke nicht mehr im *Debye-Hückel*-Gebiet lag, so daß die Extrapolation auf  $K_a$  nicht möglich war. In der Tabelle 1 sind deshalb die gemessenen  $K_m$ -Werte angegeben. Der Wert der ersten Meßreihe ( $K_m = 8,7 \cdot 10^{-3}$ ) ist, verglichen mit neueren elektrometrischen Messungen, wesentlich zu klein. Dies liegt daran, daß wegen der vollständigen Dissoziation des  $NaHSO_4$  in  $Na^+$ - und  $HSO_4^-$ -Ionen die Säurelösung eine doppelt so große ionale Konzentration besaß, wie die  $HCl$ -haltige Vergleichslösung, so daß ein beträchtlicher „Salzfehler“ auftreten muß. Bei der zweiten Meßreihe wurde deshalb die ionale Konzentration der Indikator-Salzsäurelösung durch Zugabe von  $NaCl$  auf annähernd den gleichen Wert gebracht, wodurch  $K_m$  in Übereinstimmung mit anderen Messungen auf den Wert  $2,17 \cdot 10^{-2}$  anstieg.

Vom Standpunkt der Fehlertheorie aus lassen sich über die Genauigkeit der optischen  $K$ -Bestimmung folgende grundsätzliche Überlegungen anstellen: Bei der eingangs erwähnten direkten Messung des Dissoziationsgleichgewichts farbiger Säuren ergibt sich der relative Fehler in  $K_x$  in Abhängigkeit von dem relativen Fehler des ermittelten Dissoziationsgrades  $\alpha$  durch Differentiation des Massenwirkungsgesetzes  $K_x = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c_0$  zu

$$\frac{dK_x}{K_x} = \frac{2-\alpha}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{\alpha} = \frac{2-\alpha}{1-\alpha} \cdot \frac{dc_{X'}}{c_{X'}} \quad (4)$$

wobei  $\frac{dc_X}{c_X} = \frac{dE}{E}$  die Streuung der gemessenen Extinktion darstellt<sup>10)</sup>. Der relative Fehler in  $K_x$  wächst demnach unter sonst gleichen Bedingungen mit steigendem  $\alpha$ , d. h. zunehmender Säurestärke rasch an.

<sup>10)</sup> Letztere besitzt bei lichtelektrischen Messungen für  $E = 0,4343$  ein Minimum. Vgl. G. Kortüm: Kolorimetrie und Spektralphotometrie, 2. Aufl. [1948] S. 90.

Bei dem hier verwendeten titrimetrischen Verfahren unter Benutzung einer Indikatorsäure  $HA$  wird der relative Fehler des  $K_x$  infolge der über die  $H_3O^+$ -Konzentration gekoppelten Dissoziationsgleichgewichte noch vom Dissoziationsgrad und damit der Stärke der Indikatorsäure abhängig werden. Die Extinktion der Lösungen ist in diesem Fall durch die Konzentration  $c_{A'}$  des Indikator-Anions gegeben, wir können deshalb an Stelle von (4) allgemein schreiben

$$\frac{dK_x}{K_x} = g \cdot \frac{dc_{A'}}{c_{A'}} \quad (5)$$

wobei der Zahlenfaktor  $g$  eine von der benutzten Methode unabhängige Funktion der beiden Dissoziationsgrade, d. h. von  $K_x$ ,  $K_A$ ,  $c_{HX}^0$  und  $c_{HA}^0$  sein wird.

Schreibt man die Gleichungen (1) und (2) für die beiden Dissoziationskonstanten in der Form

$$K_x = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{X'}}{c_{HX}} = \frac{(c_{HCl} + c_{A'}) \cdot c_{HCl}}{c_{HX} - c_{HCl}}$$

$$K_A = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A'}}{c_{HA}} = \frac{(c_{HCl} + c_{A'}) \cdot c_{A'}}{c_{HA} - c_{A'}}$$

und eliminiert das  $c_{HCl}$ , so gelangt man zu folgendem Ausdruck:

$$K_x = \frac{\left(\frac{c_{HA}^0}{c_{A'}} - 1\right) \cdot \left(\frac{c_{HA}^0}{c_{A'}} - 1 - \frac{c_{A'}}{K_A}\right)}{\frac{c_{HX}^0}{K_A} - \left(\frac{c_{HA}^0}{c_{A'}} - 1 - \frac{c_{A'}}{K_A}\right)} \cdot K_A \quad (6)$$

worin der Faktor vor  $K_A$  außer der Meßgröße  $c_{A'}$  nur Konstanten enthält.

Die gesuchte Beziehung (5) erhält man durch logarithmisches Differenzieren von Gleichung (6):

$$\frac{dK_X}{K_X} = \left[ \frac{c_{A'}^2 - 2K_A c_{A'} (c_{HA}^0 - c_{A'}) - 2K_A (c_{HA}^0 - c_{A'})^2}{K_A (c_{HA}^0 - c_{A'})^2 - (c_{HA}^0 - c_{A'}) c_{A'}^2} - \frac{c_{A'}^2 + K_A \cdot c_{HA}^0}{(c_{HX}^0 + c_{A'}) c_{A'} - K_A (c_{HA}^0 - c_{A'})} \right] \cdot \frac{dc_{A'}}{c_{A'}} \quad (5a)$$

Die Größe  $g$  ist mit dem Klammerausdruck in (5a) identisch und eine Funktion von  $K_X$ ,  $K_A$ ,  $c_{HX}^0$  und  $c_{HA}^0$ , die man am einfachsten graphisch darstellt. So ergibt sich z. B.  $g$  in Abhängigkeit von der Konzentration  $c_{HX}^0$  der zu untersuchenden Säure, indem man aus (6) verschiedene Wertepaare von  $c_{HX}^0$  und  $c_{A'}$  berechnet (selbstverständlich unter Konstanthaltung von  $K_X$ ,  $K_A$  und  $c_{HA}^0$ ) und in (5a) einsetzt. Entsprechend verfährt man bei der Ermittlung anderer partieller Abhängigkeiten.

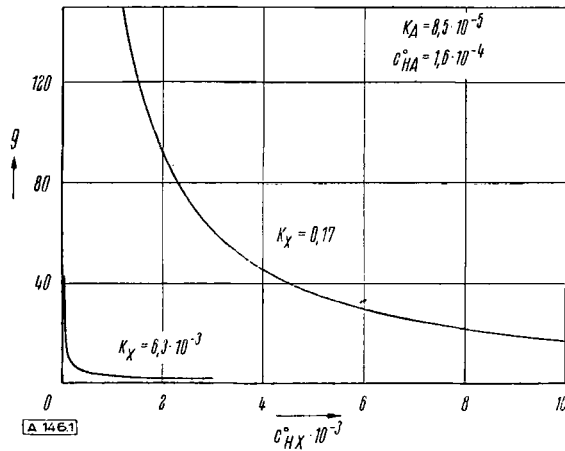


Bild 1

In Bild 1 ist  $g$  als Funktion von  $c_{HX}^0$  für zwei praktische Fälle wiedergegeben. Beide Kurven wurden berechnet für Messungen mit 2,4-Dinitrophenol ( $K_A = 8,5 \cdot 10^{-5}$ ). Man sieht, daß  $g$  und damit der Fehler der Messung bei Erhöhung der Säurekonzentration kleiner wird, und daß die Wahl der Säurekonzentration für die Genauigkeit der Ermittlung von Konstanten starker Säuren weitaus größere Bedeutung hat als bei schwachen Säuren. Würde man z. B. Jodsäure ( $K_X = 0,17$ ) unter den angegebenen Bedingungen bei einer Säurekonzentration  $c_{HX}^0 = 5 \cdot 10^{-3}$  messen, so wird  $g \cong 35$ . Bei der Konzentration  $2,5 \cdot 10^{-3}$  ist  $g$  schon auf den doppelten Wert angewachsen. Eine Verdoppelung der Säurekonzentration bei der Messung von Benzoesäure ( $K_X = 6,3 \cdot 10^{-5}$ ) unter sonst gleichen Bedingungen (z. B. von  $5 \cdot 10^{-4}$  auf  $10^{-3}$ ) hat dagegen auf den Wert von  $g$  praktisch keinen Einfluß. Man sollte deshalb die Extinktionsmessungen möglichst bei einer Säurekonzentration vornehmen, bei der die Fehlerkurve schon genügend flach verläuft. Allerdings wird der Wert dieses Verfahrens dadurch vermindert, daß man dann häufig solche Konzentrationen wählen muß, bei denen keine sichere Extrapolation der gemessenen Konstanten auf die konzentrationsunabhängige Größe  $K_A$  mehr möglich ist. (Vgl. die oben angegebenen Messungen an  $\text{HSO}_4'$ ).

$g$  als Funktion des Säureexponenten der Indikatorkonstanten  $p_{KA} = -\log K_A$  zeigt Bild 2 für gegebene Werte von  $c_{HX}^0$ ,  $c_{HA}^0$  und  $K_X$ .

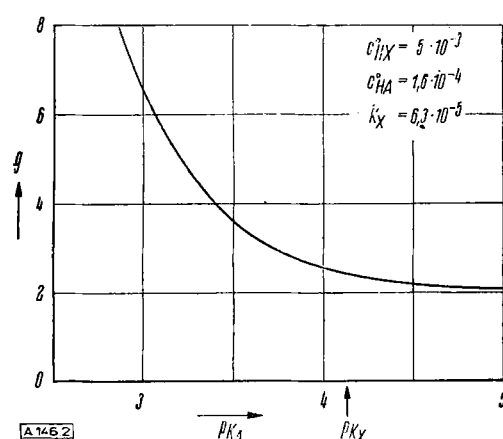


Bild 2

Man entnimmt der Kurve, daß die Indikatorkonstante nach Möglichkeit kleiner als die Säurekonstante sein soll. In Bild 3 ist  $g$  als Funktion vom Säureexponenten

$p_{KX} = -\log K_X$  der zu untersuchenden Säure bei konstantem  $c_{HX}^0$ ,  $c_{HA}^0$  und  $K_A$  dargestellt.

Die Kurve zeigt, daß mit gegebenem Indikator sich die Konstante der Säure nur in einem Bereich von etwa 2–3 Einheiten in  $p_{KX}$  mit etwa gleichbleibender Genauigkeit bestimmen läßt.

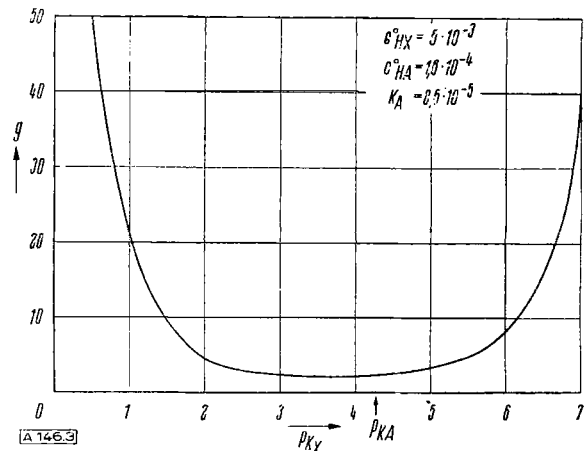


Bild 3

Wird  $p_{KX}$  sehr groß, so muß man auch eine entsprechend schwächere Indikatorsäure wählen, um die maximale Genauigkeit zu erreichen. Wählt man  $K_A$  stets so, daß unter den vorhandenen Meßbedingungen  $c_{HA}^0 \gg c_{A'}$  (oder damit gleichbedeutend  $K_X \gg K_A$ ) bleibt, so kann man Gleichung (5a) auf die vereinfachte Form bringen:

$$\frac{dK_X}{K_X} \cong - \left( 2 + \frac{K_A c_{HA}^0}{c_{HX}^0 c_{A'} - K_A c_{HA}^0} \right) \cdot \frac{dc_{A'}}{c_{A'}} \quad (5b)$$

Unter der gleichen Voraussetzung vereinfacht sich Gleichung (6) zu

$$K_A c_{HA}^0 \cong \frac{c_{A'}}{2} \left[ \sqrt{(K_X + c_{A'})^2 + 4 K_X c_{HX}^0} - (K_X - c_{A'}) \right] \quad (6a)$$

Eliminiert man  $K_A$  aus beiden Gleichungen, so wird:

$$\frac{dK_X}{K_X} \cong - \left( 2 + \frac{1}{2 c_{HX}^0 - 1} \right) \cdot \frac{dc_{A'}}{c_{A'}} \quad (5c)$$

wobei zur Abkürzung der Klammerausdruck in (6a) durch [ ] bezeichnet ist. In (5c) tritt  $c_{A'}$  nur noch als Summand auf, was unter der genannten Voraussetzung ( $K_X \gg K_A$  und deshalb auch  $K_X \gg c_{A'}$ ) bedeutet, daß  $g$  für starke Säuren von  $c_{A'}$  unabhängig und allein eine Funktion von  $K_X$  und  $c_{HX}^0$  wird. Für schwache Säuren wird unter der gleichen Voraussetzung das zweite Glied der Klammer in (5c) mit abnehmendem  $K_X$  rasch kleiner, so daß sich der Ausdruck für  $g$  analog wie in Gleichung (4) dem Grenzwert 2 nähert. Unter diesen optimalen Bedingungen ist demnach  $g$  für gegebenes  $c_{HX}^0$  allein eine Funktion von  $K_X$  bzw.  $p_{KX}$ , wie sie in Bild 4 wiedergegeben ist.

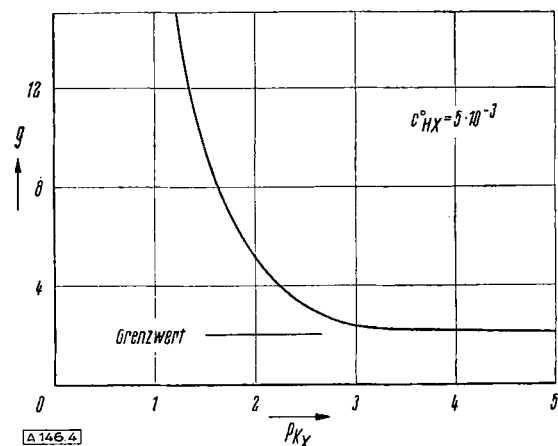


Bild 4

Als Regeln für die optische Bestimmung von Dissoziationskonstanten mit maximal möglicher Genauigkeit ergeben sich aus diesen Überlegungen:

1. Die Säurekonzentration  $c_{HX}^0$  ist möglichst groß zu wählen, sie wird lediglich durch die Forderung begrenzt, daß für die Extrapolation von  $K_m$  auf  $K_a$  die ionale Konzentration noch im Bereich des *Debye-Hückelschen* Grenzesetzes liegen soll.

2. Die Indikatorkonstante  $K_A$  soll klein sein gegenüber der Säurekonstanten  $K_x$ .

3. Schichtdicke der Küvetten und Konzentration des Indikators sind so zu wählen, daß die Streuung der Extinktionsmessungen möglichst klein wird.

Bei der hier verwendeten lichtelektrischen Methode ist die Streuung gegeben durch<sup>11)</sup>

$$\frac{dE}{E} = \frac{dc_A}{c_A} \cdot \frac{0,4343 \cdot 2}{E \cdot 10^{-E}} \cdot \frac{dI}{I_0}$$

<sup>11)</sup> Vgl. G. Kortüm, *Kolorimetrie u. Spektralphotometrie* 2. Aufl. (1949) S. 90.

was in Gleichung (5) eingesetzt ergibt:

$$\frac{dK_x}{K_x} = - \frac{0,8686 \cdot g}{E \cdot 10^{-E}} \cdot \frac{dI}{I_0}$$

Setzt man  $\frac{dI}{I_0} = 0,1\%$ , was der Leistungsfähigkeit von Photoelementen entspricht, so erhält man für die Streuung der  $K_x$ -Werte im Minimum der Fehlerkurve der Extinktionsmessung ( $E = 0,4343$ ), d. h. unter optimalen Bedingungen:

$$\frac{dK_x}{K_x} = 0,54 \cdot g \quad \%,$$

wobei der Wert für  $g$  Bild 4 entnommen wird.

Dem Grenzwert  $g = 2$  entspricht also ein minimaler Fehler von etwa 1% in  $K_x$ , der sich mit den verwendeten Mitteln nicht unterschreiten läßt.

Eingeg. am 15. Sept. 1948.

[A 146]

## Refraktometrische Untersuchungen an wässrigen elektrolytischen Mischlösungen

Von Doz. Dr. E. ASMUS und Dr. J. G. REICH, Universität Marburg und Zellstoff-Fabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof

### Einleitung

In einer Reihe von Arbeiten haben G. Spacu und E. Popper, zum Teil in Zusammenarbeit mit J. G. Murgulescu<sup>1-7)</sup> die Frage des refraktometrischen Nachweises von Komplexionen in wässrigen elektrolytischen Mischlösungen unter Verwendung des sogen. Prinzips der stetigen Veränderung von *Job* und *Urbain*<sup>8, 9)</sup> behandelt. Es werden dabei die Brechungsexponenten gleichmolarer Lösungen — etwa einer 2 m KCl- und einer 2 m CuCl<sub>2</sub>-Lösung — und einer Reihe von Mischungen stets gleichbleibender Gesamtmolarität, die aus den Stammlösungen hergestellt werden, gemessen. Unter der Voraussetzung, daß in Abwesenheit jeder chemischen Reaktion (z. B. Bildung des Komplexions CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup>) sich die refraktometrischen Werte der Ionenlösungen additiv verhalten, werden die auftretenden Abweichungen zwischen den gemessenen ( $n$ ) und den nach einer geeigneten Additivitätsregel berechneten ( $n_{th}$ ) Brechungsexponenten auf die Bildung von Komplexionen zurückgeführt, deren Zusammensetzung mit Hilfe des *Job-Urbainschen* Prinzips ermittelt wird.

Die Berechnung der theoretischen Brechungsexponenten wurde von den genannten Verfassern nach einem älteren graphischen<sup>1)</sup> und einem neueren rechnerischen<sup>7)</sup> Verfahren durchgeführt. Das letztere scheint besser begründet zu sein, doch führten beide, wenn auch auf verschiedenen Wegen, zu praktisch gleichen Ergebnissen bezüglich der Zusammensetzung der ermittelten Komplexe.

Die Messungen von Spacu und Popper sind durchweg mit der gelben Heliumlinie durchgeführt. Die Temperatur wird in der Regel nicht variiert (20°), desgl. auch nicht die Konzentration der äquimolekularen Stammlösungen.

Im speziellen Fall der Mischungen von etwa 2-molaren CuCl<sub>2</sub>- und KCl-Lösungen finden die Verfasser, daß der Verlauf der Werte  $\Delta n = n - n_{th}$  als Funktion des Mischungsverhältnisses der beiden Ausgangslösungen durch ein Maximum in der Nähe von 50% KCl und 50% CuCl<sub>2</sub> in der Lösung das Vorhandensein des Komplexions CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup> anzeigt. Eigenartigerweise findet sich aber keine Andeutung für die Bildung von CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, dessen Existenz in der Lösung wohl kaum zu bezweifeln ist.

Wir stellten uns daher die Aufgabe, die Messungen von Spacu und Popper für das genannte System unter Variation von Temperatur und Konzentration zu wiederholen und zu untersuchen, ob sich im Verlauf der Brechungsexponenten eine Andeutung des Vorhandenseins von CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> in der Lösung finden läßt.

<sup>1)</sup> G. Spacu u. E. Popper, *Bull. Soc. Sci. Cluj, Roum.* 7, 400 [1934].

<sup>2)</sup> Dieselben, ebenda 8, 5 [1934].

<sup>3)</sup> Dieselben, *Z. physik. Chem., Abt. (B)* 25, 460 [1934].

<sup>4)</sup> Dieselben, ebenda 30, 113 [1935].

<sup>5)</sup> Dieselben, ebenda 35, 223 [1937].

<sup>6)</sup> Dieselben, ebenda 41, 112 [1938].

<sup>7)</sup> G. Spacu, J. G. Murgulescu u. E. Popper, *Z. physik. Chem. Abt. (B)* 52, 117 [1942].

<sup>8)</sup> P. Job, *Ann. Chimie* 9, 113 [1928].

<sup>9)</sup> G. Urbain u. P. Job, *Ann. Chimie* 9, 217 [1928].

### Durchführung der Messungen und die Meßergebnisse

Die nachstehend verwendeten Werte des Brechungsexponenten wurden abweichend von Spacu und Popper nicht für die gelbe Helium-, sondern für die D-Linie des Natriums ermittelt und zwar unter Zuhilfenahme eines *Zeißschen* Eintauchrefraktometers. Die untersuchten Lösungen befanden sich in einem doppelwandigen Gefäß, dessen Innenraum ständig vom Temperierwasser — aus einem *Höppler*-Thermostaten durchgepumpt — umflossen wurde. Eine Gummimanschette verband das Meßgefäß mit dem Eintauchrefraktometer und verhinderte die Verdunstung der Meßlösung.

Da es, wie später noch gezeigt wird, beim Nachweis von CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> um sehr kleine Differenzeffekte ging, mußte der Brechungsexponent nach Möglichkeit auf eine Stelle der 5. Dezimalen genau bestimmt werden. Das ließ sich nur durch Häufung der Messungen erreichen. Jeder verwendete Zahlenwert  $n$  ist daher in der Regel das Mittel aus mindestens 10 Einzelmessungen.

Das oben erwähnte rechnerische Auswertungsverfahren von Spacu, Murgulescu und Popper<sup>7)</sup> hat zur Voraussetzung die Annahme, daß der Brechungsexponent  $n_1$  der wässrigen Lösung eines Salzes durch eine Funktion zweiten Grades in seiner Abhängigkeit von der Konzentration  $c_1$  dargestellt werden kann. Es soll also gelten:  $n_1 = n_0 + A c_1 + B c_1^2$ , wenn  $n_0$  der Brechungsexponent des reinen Wassers, A und B Konstanten bedeuten. Experimentell zeigte es sich aber, daß, sofern man eine Übereinstimmung von Experiment und Rechnung bis in die 5. Dezimale fordert, bei CuCl<sub>2</sub>-Lösungen eine quadratische Annäherung des gemessenen Verlaufes  $n_1 = f(c_1)$  nicht ausreicht. Wir verzichteten daher auf die Anwendung des rechnerischen Verfahrens und werteten die Messungen nach der älteren graphischen Methode aus, mit deren Hilfe übrigens auch Spacu und Popper ihre Beobachtungen gedeutet haben. Wegen der Einzelheiten des Verfahrens sei auf die Originalarbeit<sup>1)</sup> verwiesen.

Wir führten Messungen bei 20° für 4 äquimolekulare Mischreihen durch, bei denen die Gesamtmolarität die Werte 1 m, 1,5 m, 2 m und 2,5 m aufwies. Die Untersuchungen an der 1,5-molaren Mischreihe wurden außerdem auf die Temperaturen von 10° und 30° ausgedehnt.

Obgleich die Messungen bei einer etwas anderen Wellenlänge als bei Spacu und Popper durchgeführt wurden, ergaben sich auch bei uns für die Werte  $\Delta n = n - n_{th}$  für sämtliche Mischreihen und Temperaturen negative Werte von der gleichen Größenordnung wie bei den rumänischen Autoren (Bild 1). Als Funktion der Zusammensetzung der Mischlösung durchlaufen auch bei uns die Kurven für  $-\Delta n$  jeweils Maxima in der Gegend von 50% KCl-50% CuCl<sub>2</sub>, im Sinne von Spacu und Popper die Existenz von CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup> in der Lösung nachweisend.