

## EINIGE RECHNERISCHE ÜBERLEGUNGEN HINSICHTLICH SUKZESSIVER GLEICHGEWICHTE

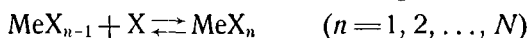
Von P. HUHNS und M. T. BECK

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 13. März 1958)

Für die Bestimmung der Konzentration des freien Ligands wird eine einfache Methode für den Fall angegeben, in dem die Gesamtkonzentration und die Komplexprodukte bekannt sind. Das Verfahren ist auch für die Untersuchung der Dissoziation mehrwertiger Säuren geeignet.

Es soll eine Lösung betrachtet werden, deren Ionen (Kation Me und Anion X) miteinander Komplexe von der Zusammensetzung  $\text{MeX}_n$  bilden. Bezüglich der Bildung dieser Komplexe müssen die Gleichgewichte



angenommen werden, die das Massenwirkungsgesetz

$$K_n = \frac{[\text{MeX}_n]}{[\text{MeX}_{n-1}][\text{X}]} \quad (n=1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

befriedigen. ( $N$  bedeutet die maximale Koordinationszahl des Kations Me; die Klammer  $[\ ]$  ist die Bezeichnung für die Konzentration.) Diese Gleichgewichte können auch in der Form



ausgedrückt werden, für welche Schreibweise das Massenwirkungsgesetz durch die Beziehung

$$z_n = \frac{[\text{MeX}_n]}{[\text{Me}][\text{X}]^n} \quad (n=0, 1, 2, \dots, N; z_0=1) \quad (2)$$

angegeben werden kann. Die Gleichgewichtskonstanten  $z_n$  werden auch Komplexprodukte genannt, weil offenbar  $z_n = K_1 K_2 \dots K_n$  ist. (Für  $n=0$  ist nach (1)  $z_0=1$ .)

Wenn die Konzentration des freien Ligands und die Gesamtkonzentration des in die Lösung gebrachten Kations ( $[\text{X}]$  bzw.  $c_{\text{Me}}$ ) bekannt sind, so lassen sich die Konzentrationen der einzelnen Ionen in Kenntnis der Komplexprodukte  $z_n$  aus der offensichtlich gültigen Gleichung

$$c_{\text{Me}} = \sum_{n=0}^N [\text{MeX}_n] \quad (3)$$

mit Verwendung von (4) einfach berechnen. Nach (4) kann man nämlich  $[\text{MeX}_j] = z_j[\text{Me}][\text{X}]^j$  setzen, womit (3) in die Gleichung

$$[\text{Me}] \sum_{j=0}^N z_j [\text{X}]^j = c_{\text{Me}} \quad (4)$$

umgeformt werden kann. Daraus folgt unmittelbar

$$[\text{Me}] = \frac{c_{\text{Me}}}{\sum_{j=0}^N z_j [\text{X}]^j} \quad (5_0)$$

und so gemäß (2)

$$[\text{MeX}_n] = \frac{z_n [\text{X}]^n}{\sum_{j=0}^N z_j [\text{X}]^j} c_{\text{Me}}. \quad (5_n)$$

In Kenntnis der Komplexprodukte  $z_n$  und der Gesamtkonzentration des Kations Me ist auch die Kenntnis der Gesamtkonzentration des Ligands hinreichend, um die Konzentrationen der einzelnen Ionenarten zu berechnen. Wird nämlich die totale Ligandkonzentration durch  $c_x$  bezeichnet, so gilt offenbar

$$c_x = [\text{X}] + \sum_{j=0}^N j [\text{MeX}_j]. \quad (6)$$

Diese Gleichung läßt sich nach (2) in der Form

$$c_x - [\text{X}] = [\text{Me}] \sum_{j=0}^N j z_j [\text{X}]^j \quad (7)$$

schreiben, woraus für  $[\text{X}]$  — nach Dividieren durch (4) — die algebraische Gleichung  $(N+1)$ -ten Grades

$$\frac{c_x - [\text{X}]}{c_{\text{Me}}} = \frac{\sum_{j=0}^N j z_j [\text{X}]^j}{\sum_{j=0}^N z_j [\text{X}]^j} \equiv \bar{n}([\text{X}]) \quad (8)$$

oder

$$\sum_{j=0}^N z_j [\text{X}]^{j+1} - \sum_{j=0}^N (c_x - j c_{\text{Me}}) z_j [\text{X}]^j = 0 \quad (8a)$$

folgt. Diese Gleichung läßt sich mittels numerischer Verfahren bequem lösen.

Auf Grund der Form (8) der Gleichung ist es leicht zu beweisen, daß sie in dem positiven Konzentrationsbereich zwischen  $[\text{X}] = 0$  und  $[\text{X}] = c_x$  eine einzige Lösung besitzt. Es ist klar, daß die linke Seite von (8) in diesem Bereich, mit der Zunahme von  $[\text{X}]$  von 0 bis  $c_x$ , von dem positiven

Betrag  $\frac{c_x}{c_{\text{Me}}}$  bis 0 abnimmt. Weiterhin ist die rechte Seite der Gleichung (8), d. h.  $\bar{n}([\text{X}])$ , an der Stelle  $[\text{X}] = 0$  gleich 0, und es ist leicht zu beweisen,

daß sie eine monoton zunehmende Funktion von  $[X]$  ist. Diese letztere Behauptung folgt unmittelbar daraus, daß der Differentialquotient

$$\frac{\sum_{j=0}^N j^2 x_j [X]^{j-1} \sum_{i=0}^N x_i [X]^i - \sum_{j=0}^N j x_j [X]^j \sum_{i=0}^N i x_i [X]^{i-1}}{\left(\sum_{j=0}^N x_j [X]^j\right)^2} = \frac{\sum_{i,j=0}^N (j-i)^2 x_i x_j [X]^{i+j-1}}{\left(\sum_{j=0}^N x_j [X]^j\right)^2}$$

von  $\bar{n}([X])$ , wie man sofort sieht, für  $[X] > 0$  nur positive Werte annehmen kann. Somit ändert sich  $\bar{n}([X])$ , während  $[X]$  von 0 bis  $c_X$  wächst, monoton wachsend von 0 bis zu irgendeinem positiven Betrag. An einer einzigen Stelle des Intervalls  $0 < [X] < c_X$  sind daher die linke und rechte Seite von (8) einander gleich.

Zur Lösung der Gleichung (8a) kann man sich mittels einfacher Rechenproben darüber informieren, welche Größenordnung die Wurzel der Gleichung im Vergleich zu  $c_X$  hat. Gelingt es festzustellen, daß  $c_X \cdot 10^{a-1} < [X] < c_X \cdot 10^a$  ist, so kann Gl. (8a) mittels der Substitution  $[X] = c_X \cdot 10^a x$  auf eine, hinsichtlich der numerischen Rechnungen, wesentlich einfachere Form gebracht werden. (Die Glieder ihrer linken Seite sind aus Potenzen nicht sehr verschiedener Größenordnungen zu ermitteln.) Die Wurzel der Gleichung liegt offenbar zwischen 0,1 und 1,0.

Von besonderer Bedeutung sind die sich auf die Lösungen von autokomplexbildenden Elektrolyten beziehenden Rechnungen. Als autokomplexbildend werden dabei solche Elektrolyte  $MeX_\nu$  betrachtet, in deren Lösungen auch anionoidische Komplexe von der Zusammensetzung  $MeX_n$  ( $n > \nu$ ) neben den Dissoziationsprodukten  $MeX_n$  ( $n < \nu$ ) auftreten. (Die Valenz von X wird der Einfachheit halber gleich 1 angenommen, in welchem Falle  $\nu$  die Valenz von Me bedeutet. Diese Annahme möge nicht als eine wesentliche Beschränkung der Allgemeinheit betrachtet werden, weil einerseits in praktischen Anwendungen gerade der Fall des einwertigen Ligands das wesentlichste ist, und weil andererseits die Überlegungen durch eine einfache Modifizierung auch auf den Fall des mehrwertigen Ligands sich übertragen lassen.) In diesem Falle ist  $c_X = \nu c_{Me}$ , und daher kann Gl. (8) in der Form

$$\frac{\nu c_{Me} - [X]}{c_{Me}} = \frac{\sum_{j=0}^N j x_j [X]^j}{\sum_{j=0}^N x_j [X]^j} \quad (8b)$$

geschrieben werden, deren Umformung ebenfalls zu einer Gleichung  $(N+1)$ -ten Grades für  $[X]$  führt. Die Gleichung hat eine besondere Bedeutung bei Elektrolyten vom Typ 1:2 und 1:3, in dem erstgenannten Falle für  $N=3$ , 4 in dem zweiten für  $N=4, 5, 6$ . Die zu (8a) analoge Form der Gleichung lautet

$$\sum_0^N x_j [X]^{j+1} + c_{Me} \sum_0^N (j-\nu) x_j [X]^j = 0. \quad (8c)$$

Bezüglich der Gl. (8b) ist noch ein weiterer Schluß zu ziehen. Vorher wurde schon bewiesen, daß die Gleichung für ein gegebenes  $c_{Me}$  eine einzige

Lösung im positiven Konzentrationsbereich besitzt.  $[X]$  ist also eine eindeutig bestimmte Funktion von  $c_{Me}$ . Diese zwischen  $c_{Me}$  und  $[X]$  bestehende Beziehung ist umkehrbar, d. h., für ein gegebenes  $[X]$  gibt es einen einzigen solchen Wert von  $c_{Me}$ , für den (8b) besteht. Dies folgt unmittelbar daraus, daß  $c_{Me}$  aus (8b) in der Form

$$c_{Me} = \frac{\sum_{j=0}^N z_j [X]^{j+1}}{\sum_{j=0}^N (v-j) z_j [X]^j} \quad (9)$$

ausgedrückt werden kann.

Der hier im Nenner stehende Ausdruck hat eine einzige Nullstelle, und zwar die dem isoelektrischen Punkte gehörige Konzentration des freien Ligands [1]. Das ist aus der nach (2) möglichen Umformung der sich auf den isoelektrischen Punkt beziehenden Bedingung

$$\sum_{j=0}^N (v-j) MeX_j = 0 \quad (10)$$

ersichtlich. Setzt man nämlich (2) in (10) ein und vereinfacht mit  $[Me]$ , so entsteht die Gleichung

$$\pi([X]) = \sum_{j=0}^N (v-j) z_j [X]^j = 0, \quad (11)$$

deren linke Seite gerade der in (9) auftretende Nenner ist. Die linke Seite von (11) enthält einen einzigen Zeichenwechsel, und daher besitzt diese Gleichung für  $[X] > 0$  eine einzige Wurzel. Es möge dieser Konzentrationswert durch  $[X]_i$  bezeichnet werden. Es ist klar, daß  $\pi([X])$  im Bereich  $0 < [X] < [X]_i$  positiv, im Bereich  $[X] > [X]_i$  dagegen negativ ist. So kann (9) und damit auch (8b) — da der Zähler in (9) für  $[X] > 0$  positiv ist — in dem positiven Konzentrationsbereich ausschließlich für  $0 < [X] < [X]_i$  bestehen.  $[X] = [X]_i$  kann nur als ein Grenzfall vorkommen, da  $[X] \rightarrow [X]_i$  den Grenzübergang  $c_{Me} \rightarrow \infty$  zur Folge hat. Die Bedeutung dieser Tatsache besteht darin, daß für Lösungen von Autokomplexen immer die Ungleichung  $[X] < [X]_i$  gilt, d. h. in solchen Lösungen der isoelektrische Punkt ohne Zugabe eines Ligands nicht zu erreichen ist. Trotzdem wird der isoelektrische Punkt (wie die beigefügten Tabellen dies zeigen) in Lösungen stabiler Autokomplexen auch schon in nicht zu konzentrierter Lösung ziemlich gut angenähert.

Im allgemeinen Falle, für  $c_X > v c_{Me}$  ist natürlich der isoelektrische Punkt zu erreichen. Diesbezüglich möge bemerkt werden, daß in dem isoelektrischen Punkt die mittlere Koordinationszahl des Komplexes gleich  $v$ , also der Valenz des Ions  $Me$  ist. Das folgt unmittelbar daraus, daß die Gleichung (11) auf die Form

$$\frac{\sum_{j=0}^N j [MeX_j]}{\sum_{j=0}^N [MeX_j]} = \frac{\sum_{j=0}^N j z_j [X]^j}{\sum_{j=0}^N z_j [X]^j} = v \quad (12)$$

gebracht werden kann. Diese Bemerkung hat für die Messung der Konzentration des freien Ligands eine Bedeutung. Gelingt es nämlich irgendwie festzustellen, daß sich das System in isoelektrischem Zustande befindet, dann ist wegen

$$\frac{c_X - [X]_i}{c_{Me}} = \nu \tag{13}$$

also

$$[X]_i = c_X - \nu c_{Me} \tag{13a}$$

gültig. Nach dieser Gleichung ist die isoelektrische Konzentration des freien Ligands aus unmittelbar und gut meßbaren Konzentrationsangaben zu berechnen. Eine solche Bestimmung der isoelektrischen Konzentration des freien Ligands setzt also nicht wie die Bestimmung nach (11) die Kenntnis der Komplexprodukte  $\alpha_j$ , sondern irgendeine scharfe Indizierbarkeit des isoelektrischen Zustands voraus. Hier muß allerdings bemerkt werden, daß zur Indikation eine Erscheinung die das Verhalten des Elektrolyts in einem ausgedehnten Konzentrationsbereich gleichartig zeigt, nicht geeignet ist. Von solcher Art ist z. B. die Versuchserfahrung von BABKO [2] bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit des Systems  $Fe^{+++} - SCN^-$ . Nach dieser Erfahrung zeigt das System im Konzentrationsbereich  $0,05 \text{ Mol/l} < [SCN^-] < 0,1 \text{ Mol/l}$  keine zu einer der Elektroden orientierte Ionenwanderung, sondern nur eine Ausbreitung der farbigen Zone. Der nach Gl. (11) bestimmte isoelektrische Punkt des Systems liegt bei der Konzentration  $[SCN^-] = 0,091 \text{ Mol/l}$ , er gehört also dem obigen Konzentrationsbereich an. Man hat aber zu beachten, daß der in Rede stehende Konzentrationsbereich zu groß ist, um bezüglich des isoelektrischen Punktes eine Folgerung ziehen zu können. Es muß auch bemerkt werden, daß die Ausbreitung der farbigen Zone nur als eine annähernde nicht aber scharfe Indikation des isoelektrischen Zustandes betrachtet werden kann [3], [4].

Die Formeln (12) und (13) veranschaulichen die Tatsache, daß in Lösungen von Autokomplexen der isoelektrische Punkt ohne Zugabe von Ligand nicht zu erreichen ist. Aus der Gl. (12) sieht man gerade, daß in dem isoelektrischen Punkt eine so große Menge des Ligands in Komplex gebunden enthalten ist, die der Valenz und der Menge des zentralen Ions entspricht. Zu der Aufrechterhaltung dieses Zustandes wird eine weitere, nicht in Komplex gebundene Menge des Ligands benötigt. Dies hat zur Folge, daß im isoelektrischen Punkt mehr Ligand als  $\nu c_{Me}$  anwesend sein muß.

Wie bekannt, sind die Cadmiumsalze besonders geneigt Autokomplexe zu bilden. Darum haben wir — mit Anwendung LEDENS [5] Angaben — für einige  $Cd^{++}$ -Salze Rechnungen durchgeführt um festzustellen, wie die Konzentrationen der einzelnen Ionenarten in jener Lösungen mit der Konzentration des in die Lösung gebrachten Salzes sich ändern. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabellen I—IV, und die nach Gl. (11) berechneten isoelektrischen Punkte der obigen  $Cd^{++}$ -Komplexe in Tabelle V zusammengestellt.



Tabelle I

Die Konzentrationen der Ionen in Lösungen von Cadmiumjodid

 $\kappa_1 = 120$ ;  $\kappa_2 = 500$ ;  $\kappa_3 = 10^5$ ;  $\kappa_4 = 3,1 \cdot 10^6$ 

c	[J <sup>-</sup> ]	[Cd <sup>2+</sup> ]	[CdJ <sup>+</sup> ]	[CdJ <sub>2</sub> ]	[CdJ <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[CdJ <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
10 <sup>0</sup>	2,66 · 10 <sup>-2</sup>	1,25 · 10 <sup>-1</sup>	4,00 · 10 <sup>-1</sup>	4,32 · 10 <sup>-2</sup>	2,36 · 10 <sup>-1</sup>	1,94 · 10 <sup>-1</sup>
5 · 10 <sup>-1</sup>	2,62 · 10 <sup>-2</sup>	6,44 · 10 <sup>-2</sup>	2,03 · 10 <sup>-1</sup>	2,21 · 10 <sup>-2</sup>	1,16 · 10 <sup>-1</sup>	9,98 · 10 <sup>-2</sup>
10 <sup>-1</sup>	2,37 · 10 <sup>-2</sup>	1,55 · 10 <sup>-2</sup>	4,41 · 10 <sup>-2</sup>	4,37 · 10 <sup>-3</sup>	2,07 · 10 <sup>-2</sup>	1,53 · 10 <sup>-2</sup>
5 · 10 <sup>-2</sup>	2,13 · 10 <sup>-2</sup>	9,26 · 10 <sup>-3</sup>	2,37 · 10 <sup>-2</sup>	2,10 · 10 <sup>-3</sup>	8,99 · 10 <sup>-3</sup>	5,94 · 10 <sup>-3</sup>
10 <sup>-2</sup>	1,17 · 10 <sup>-2</sup>	3,73 · 10 <sup>-3</sup>	5,22 · 10 <sup>-3</sup>	2,53 · 10 <sup>-4</sup>	5,91 · 10 <sup>-4</sup>	2,14 · 10 <sup>-4</sup>
5 · 10 <sup>-3</sup>	7,24 · 10 <sup>-3</sup>	2,57 · 10 <sup>-3</sup>	2,24 · 10 <sup>-3</sup>	6,76 · 10 <sup>-5</sup>	9,79 · 10 <sup>-5</sup>	2,20 · 10 <sup>-5</sup>
10 <sup>-3</sup>	1,82 · 10 <sup>-3</sup>	8,19 · 10 <sup>-4</sup>	1,79 · 10 <sup>-4</sup>	1,36 · 10 <sup>-6</sup>	4,94 · 10 <sup>-7</sup>	2,79 · 10 <sup>-8</sup>

Tabelle II

Die Konzentrationen der Ionen in Lösungen von Cadmiumbromid

 $\kappa_1 = 57$ ;  $\kappa_2 = 220$ ;  $\kappa_3 = 2100$ ;  $\kappa_4 = 5000$ 

c	[Br <sup>-</sup> ]	[Cd <sup>2+</sup> ]	[CdBr <sup>+</sup> ]	[CdBr <sub>2</sub> ]	[CdBr <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[CdBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
10 <sup>0</sup>	1,28 · 10 <sup>-1</sup>	5,69 · 10 <sup>-2</sup>	4,14 · 10 <sup>-1</sup>	2,04 · 10 <sup>-1</sup>	2,49 · 10 <sup>-1</sup>	7,57 · 10 <sup>-2</sup>
5 · 10 <sup>-1</sup>	1,17 · 10 <sup>-1</sup>	3,36 · 10 <sup>-2</sup>	2,23 · 10 <sup>-1</sup>	1,00 · 10 <sup>-1</sup>	1,12 · 10 <sup>-1</sup>	3,10 · 10 <sup>-2</sup>
10 <sup>-1</sup>	7,13 · 10 <sup>-2</sup>	1,41 · 10 <sup>-2</sup>	5,74 · 10 <sup>-2</sup>	1,58 · 10 <sup>-2</sup>	1,08 · 10 <sup>-2</sup>	1,82 · 10 <sup>-3</sup>
5 · 10 <sup>-2</sup>	4,89 · 10 <sup>-2</sup>	1,09 · 10 <sup>-2</sup>	3,04 · 10 <sup>-2</sup>	5,73 · 10 <sup>-3</sup>	2,67 · 10 <sup>-3</sup>	3,11 · 10 <sup>-4</sup>
10 <sup>-2</sup>	1,49 · 10 <sup>-2</sup>	5,25 · 10 <sup>-3</sup>	4,46 · 10 <sup>-3</sup>	2,57 · 10 <sup>-4</sup>	3,65 · 10 <sup>-5</sup>	1,30 · 10 <sup>-6</sup>
5 · 10 <sup>-3</sup>	8,30 · 10 <sup>-3</sup>	3,39 · 10 <sup>-3</sup>	1,60 · 10 <sup>-3</sup>	5,13 · 10 <sup>-5</sup>	4,07 · 10 <sup>-6</sup>	8,03 · 10 <sup>-8</sup>
10 <sup>-3</sup>	1,90 · 10 <sup>-3</sup>	8,96 · 10 <sup>-4</sup>	9,71 · 10 <sup>-5</sup>	7,12 · 10 <sup>-6</sup>	1,29 · 10 <sup>-8</sup>	5,84 · 10 <sup>-11</sup>

Tabelle III

Die Konzentrationen der Ionen in Lösungen von Cadmiumchlorid

 $\kappa_1 = 38,5$ ;  $\kappa_2 = 170$ ;  $\kappa_3 = 270$ 

c	[Cl <sup>-</sup> ]	[Cd <sup>2+</sup> ]	[CdCl <sup>+</sup> ]	[CdCl <sub>2</sub> ]	[CdCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]
10 <sup>0</sup>	2,64 · 10 <sup>-1</sup>	3,59 · 10 <sup>-2</sup>	3,65 · 10 <sup>-1</sup>	4,27 · 10 <sup>-1</sup>	1,72 · 10 <sup>-1</sup>
10 <sup>-1</sup>	8,84 · 10 <sup>-2</sup>	1,69 · 10 <sup>-2</sup>	5,76 · 10 <sup>-2</sup>	2,25 · 10 <sup>-2</sup>	3,04 · 10 <sup>-3</sup>
10 <sup>-2</sup>	1,58 · 10 <sup>-2</sup>	6,06 · 10 <sup>-3</sup>	3,68 · 10 <sup>-3</sup>	2,57 · 10 <sup>-4</sup>	6,20 · 10 <sup>-6</sup>
10 <sup>-3</sup>	1,93 · 10 <sup>-3</sup>	9,30 · 10 <sup>-4</sup>	6,92 · 10 <sup>-5</sup>	5,90 · 10 <sup>-7</sup>	1,74 · 10 <sup>-9</sup>

Tabelle IV

Die Konzentrationen der Ionen in Lösungen von Cadmiumrhodanid  
 $x_1 = 24,5$ ;  $x_2 = 96$ ;  $x_3 = 380$

$c$	$[\text{SCN}^-]$	$[\text{Cd}^{2+}]$	$[\text{CdSCN}^+]$	$[\text{Cd}(\text{SCN})_2]$	$[\text{Cd}(\text{SCN})_3^-]$
$10^0$	$2,20 \cdot 10^{-1}$	$6,61 \cdot 10^{-2}$	$3,57 \cdot 10^{-1}$	$3,08 \cdot 10^{-1}$	$2,69 \cdot 10^{-1}$
$10^{-1}$	$9,13 \cdot 10^{-2}$	$2,31 \cdot 10^{-2}$	$5,17 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$6,68 \cdot 10^{-3}$
$10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$6,95 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-4}$	$1,24 \cdot 10^{-5}$
$10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$9,54 \cdot 10^{-4}$	$4,57 \cdot 10^{-5}$	$3,50 \cdot 10^{-7}$	$2,70 \cdot 10^{-9}$

Tabelle V

Die isoelektrische Punkte einiger Cadmiumkomplexe

	$[\text{X}^-]_i$
$\text{Cd}^{2+} - \text{J}^-$	$2,696 \cdot 10^{-2}$
$\text{Cd}^{2+} - \text{Br}^-$	$1,421 \cdot 10^{-1}$
$\text{Cd}^{2+} - \text{Cl}^-$	$4,085 \cdot 10^{-1}$
$\text{Cd}^{2+} - \text{SCN}^-$	$2,877 \cdot 10^{-1}$
$\text{Cd}^{2+} - \text{CN}^-$	$1,543 \cdot 10^{-5}$

Ähnliche Rechnungen lassen sich für mehrwertige Säure durchführen, wobei zu beachten ist, daß aus den Dissoziationskonstanten

$$K_j = \frac{[\text{H}_{n-j-1}\text{Ac}][\text{H}^+]}{[\text{H}_{n-j}\text{Ac}]} \quad (j = 0, 1, \dots, n-1) \quad (14)$$

der Gleichgewichte



die der vorigen Behandlung entsprechenden Stabilitätsprodukte  $z_j$  mittels des Ausdrucks

$$z_j = \prod_{i=j+1}^n \frac{1}{K_i} \quad (z_0 = 1) \quad (15)$$

zu ermitteln sind. In diesem Falle gilt für die Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen die Gleichung

$$\sum_{j=0}^N z_j [\text{H}^+]^{j+1} + \sum_{j=0}^N c(j-n)z_j [\text{H}^+]^j = 0 \quad (16)$$

die im Falle  $n=1$  die Beziehung

$$z_1 [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] - c = 0 \quad (17)$$

d. h. OSTWALDSche Verdünnungsregel ergibt.

Gl. (16) wird ähnlich wie in den sich auf Komplexe beziehenden Überlegungen, mittels einer geeigneten Substitution  $[H^+] = nc \cdot 10^a x$  so umgeformt, daß ihre Wurzel  $x_0$  zwischen 0,1 und 1,0 liegt. Auf Grund dieser Gleichung wurden die Konzentrationen der einzelnen Ionenarten in Lösungen von Schwefel-, Oxal-, Zitronen- und Pyrophosphorsäure berechnet. Diese Ergebnisse sind in den Tabellen VI—IX zusammengestellt. Bezüglich der Dissoziationskonstanten s. [6].

Tabelle VI

Die Konzentrationen der Ionen in Lösungen von Schwefelsäure  
 $\alpha_1 = 4 \cdot 10^{-1}$ ;  $\alpha_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$

$c$	$[H^+]$	$[SO_4^{2-}]$	$[HSO_4^-]$	$[H_2SO_4]$
$10^1$	$1,82 \cdot 10^0$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$2,86 \cdot 10^0$	$7,13 \cdot 10^0$
$10^0$	$4,75 \cdot 10^{-1}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$4,52 \cdot 10^{-1}$	$5,36 \cdot 10^{-1}$
$10^{-1}$	$9,26 \cdot 10^{-2}$	$9,53 \cdot 10^{-3}$	$2,35 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$
$10^{-2}$	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$4,48 \cdot 10^{-3}$	$5,33 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$
$10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$8,65 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-7}$
$10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$9,84 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-6}$	$8,05 \cdot 10^{-10}$

Tabelle VII

Die Konzentrationen der Ionen in Lösungen von Oxalsäure  
 $\alpha_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$ ;  $\alpha_2 = 6,1 \cdot 10^{-5}$

$c$	$[H^+]$	$[(COO)_2^{2-}]$	$[HC_2O_4^-]$	$[H_2C_2O_4]$
$10^0$	$2,26 \cdot 10^{-1}$	$6,10 \cdot 10^{-5}$	$2,24 \cdot 10^{-1}$	$7,76 \cdot 10^{-1}$
$10^{-1}$	$5,45 \cdot 10^{-2}$	$6,09 \cdot 10^{-5}$	$5,44 \cdot 10^{-2}$	$4,56 \cdot 10^{-2}$
$10^{-2}$	$8,87 \cdot 10^{-3}$	$6,02 \cdot 10^{-5}$	$8,75 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$
$10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$5,46 \cdot 10^{-5}$	$9,31 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$
$10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-6}$	$6,82 \cdot 10^{-5}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$

Tabelle VIII

Die Konzentrationen der Ionen in Lösungen von Zitronensäure  
 $\alpha_1 = 8,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $\alpha_2 = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $\alpha_3 = 4,0 \cdot 10^{-6}$

$c$	$[H^+]$	$[H_5C_6O_7^{3-}]$	$[H_6C_6O_7^{2-}]$	$[H_7O_6O_7^-]$	$[H_8C_6O_7]$
$10^{-1}$	$8,90 \cdot 10^{-3}$	$8,08 \cdot 10^{-9}$	$1,80 \cdot 10^{-6}$	$8,90 \cdot 10^{-3}$	$9,11 \cdot 10^{-2}$
$10^{-2}$	$2,56 \cdot 10^{-3}$	$2,77 \cdot 10^{-8}$	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$2,53 \cdot 10^{-3}$	$7,45 \cdot 10^{-3}$
$10^{-3}$	$6,12 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	$5,73 \cdot 10^{-4}$	$4,02 \cdot 10^{-4}$
$10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$3,69 \cdot 10^{-7}$	$9,68 \cdot 10^{-6}$	$8,03 \cdot 10^{-5}$	$9,68 \cdot 10^{-6}$

Tabelle IX

Die Konzentrationen der Ionen in Lösungen von Pyrophosphorsäure

$$\kappa_1 = 1,4 \cdot 10^{-1}; \quad \kappa_2 = 1,1 \cdot 10^{-2}; \quad \kappa_3 = 2,1 \cdot 10^{-7}; \quad \kappa_4 = 4,06 \cdot 10^{-10}$$

$c$	$[H^+]$	$[P_2O_7^{4-}]$	$[HP_2O_7^{3-}]$	$[H_2P_2O_7^{2-}]$	$[H_3P_2O_7^-]$	$[H_4P_2O_7]$
$10^{-1}$	$7,55 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-16}$	$2,20 \cdot 10^{-8}$	$7,92 \cdot 10^{-3}$	$5,98 \cdot 10^{-2}$	$3,23 \cdot 10^{-2}$
$10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^{-15}$	$6,27 \cdot 10^{-8}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$	$5,44 \cdot 10^{-3}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$
$10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-14}$	$9,61 \cdot 10^{-8}$	$8,43 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$
$10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^{-13}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$9,80 \cdot 10^{-5}$	$1,94 \cdot 10^{-6}$	$2,75 \cdot 10^{-11}$
$10^{-5}$	$2,06 \cdot 10^{-5}$	$1,97 \cdot 10^{-12}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$9,88 \cdot 10^{-6}$	$2,04 \cdot 10^{-8}$	$3,01 \cdot 10^{-12}$

Die obigen Formeln sind auch zur Bestimmung von Dissoziationskonstanten von mehrwertigen Säuren geeignet, wenn zur Messung der  $H^+$ -Konzentration ein hinreichend genaues Meßverfahren zur Verfügung steht. Das folgt aus der Tatsache, daß Gl. (16) bei bekannten Werten von  $c$  und  $[H^+]$  als eine lineare Gleichung für die  $\kappa_j$  aufgefaßt werden kann, und so auf Grund mehrerer Messungen die Konstanten  $\kappa_j$  als Lösungen eines linearen Gleichungssystems ermittelt werden können.

\* \* \*

Herrn Professor Z. G. SZABÓ, dem Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften um sein herzliches Interesse und viele wertvollen Ratschläge, sowie Herrn Kollegen K. TÓTH um seine Hilfe in den numerischen Rechnungen sind die Autoren für Dank verpflichtet.

#### Literatur

- [1] Beck, M. T.: Magyar Kémiai Folyóirat 59, 326 (1953).
- [2] Babkó, A. K.: Zs. O. H. 16, 1549 (1946).
- [3] Kőrösi, F.: Magyar Kémiai Folyóirat 60, 101 (1954).
- [4] Beck, M. T.: Magyar Kémiai Folyóirat 60, 103 (1954).
- [5] Leden, I.: Z. Phys. Chem. 188, 160 (1941).
- [6] Lange, N. A.: Handbook of Chemistry (Sandusky, 1949): p. 1404.