Spektralphotometrische Analyse von mehrstufigen Protolyse-Gleichgewichten über einheitliche Teilbereiche

Spectrophotometric Analysis of Multistep Protolyte-Equilibria by Means
of Uniform Segments

RÜDIGER BLUME und JÜRGEN POLSTER

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **29b**, 734–741 [1974]; eingegangen am 13. September 1974)

Spectrophotometric Titrations, Polyprotolytes, pK-Values, Uniformity, Absorbance diagrams

A method to analyze spectrophotometric titrations of one-step dissociation-equilibria is applied to titrations of polyelectrolytes with small pK-differences. As criteria for the spectrophotometric uniformity, absorbance and absorbance-difference-quotient diagrams are referred to. By means of these methods otherwise not determinable absorbance coefficients and pK-values of the uniform parts of the titration can be determined. The methods are demonstrated using the titration of *o*-phthalic acid and (1,2,4)-benzenetri-carboxylic acid.

1. Einführung

Bei der spektralphotometrischen Analyse einstufiger Dissoziations-Gleichgewichte von Protolyten, deren pK-Werte sehr klein oder sehr groß sind, oder von Stoffen, die in der Nähe ihrer pK-Werte instabil sind, tritt das Problem auf, die Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{\lambda i}$ der Säure bzw. des Anions zu bestimmen. Die analogen Schwierigkeiten liegen auch bei überlappenden mehrstufigen Protolyse-Gleichgewichten vor, bei denen die $\varepsilon_{\lambda i}$ der Säure, der Ampholyten und des vollständig dissoziierten Endstoffes zur pK-Wertbestimmung bekannt sein müssen.

Neben den numerischen Verfahren (z. B. Lit.^{1–5}) zur Ermittlung der gesuchten Größen ist in Lit.^{6,7} ein besonders einfaches und genaues Linearisierungsverfahren angegeben, das erlaubt, aus einem Teil der spektralphotometrischen Titrationskurve $E_{\lambda} = f(\text{pH})$ einstufiger Dissoziations-Gleichgewichte die Extinktions-Koeffizienten der Säure AH und des Anions A[–] sowie den pK-Wert zu berechnen. Dort wurde diese Methode bereits bei der Untersuchung zweiwertiger Protolyte unter der Voraussetzung größerer pK-Differenzen eingesetzt.

In Lit.⁸ wird gezeigt, wie die Extinktionskoeffizienten des Ampholyten sowie pK₁ und pK₂ bei zweistufigen Dissoziations-Gleichgewichten auch bei kleinen pK-Differenzen graphisch mit Hilfe des Extinktionsdiagramms (s. Abschn. 2) einfach und genau bestimmt werden können. Bei drei Dissoziations-Gleichgewichten ist diese Methode nicht mehr unmittelbar anwendbar, da die $\varepsilon_{\lambda i}$ zweier Ampholyte zu ermitteln sind. Wenn man jedoch diese Werte kennt, sind alle drei pK-Werte mit Hilfe der Extinktions-Diagramme leicht zu erhalten⁹.

In dieser Arbeit wird untersucht, unter welchen Voraussetzungen das genannte Linearisierungsverfahren^{6,7} auch bei mehrstufigen Dissoziations-Gleichgewichten mit kleinen pK-Differenzen angewendet werden kann.

2. E-, ED- und EDQ-Diagramme^{10,11}

Trägt man die zu gleichen pH-Werten gehörenden Extinktionen $E_{\lambda}(\text{pH})$ bei zwei Meßwellenlängen gegeneinander auf, so erhält man das *Extinktions (E)-Diagramm*. Verwendet man stattdessen die Extinktionsdifferenz

$$\Delta E_{\lambda}(\text{pH}) = E_{\lambda}(\text{pH}) - E_{0\lambda i} \quad (1)$$

($E_{0\lambda i}$ = Extinktion des reinen Ausgangs- oder Endstoffes), so resultiert das Extinktionsdifferenzen (ED)-Diagramm. Für einstufige Dissoziations-Gleichgewichte sind die E- bzw. die ED-Diagramme linear (*spektroskopisch einheitliches System*¹⁰), für

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. POLSTER, Physikal.-chem. Institut der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Morgenstelle 8.

mehrstufige Dissoziations-Gleichgewichte sind diese unter der Voraussetzung, daß sich bei den ausgewerteten Meßwellenlängen alle Gleichgewichte spektroskopisch unterschiedlich bemerkbar machen^{8,9}, gebogen.

Trägt man im *Extinktionsdifferenzen-Quotienten (EDQ)-Diagramm* die Quotienten der Extinktionsdifferenzen (Gl. (1)) der Wellenlängen 1, 2 und 3

$$\frac{\Delta E_1(\text{pH})}{\Delta E_2(\text{pH})} \text{ und } \frac{\Delta E_3(\text{pH})}{\Delta E_2(\text{pH})}$$

gegeneinander auf, so entartet das EDQ-Diagramm im Fall einstufiger Dissoziations-Gleichgewichte zu einem Punkt. Bei zweistufigen Dissoziations-Systemen findet man eine Gerade, bei drei- und mehrstufigen eine gebogene Kurve.

3. Einstufige Dissoziations-Gleichgewichte

Für das einstufige Protolyse-Gleichgewicht einer Säure AH gilt¹⁰:

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{E_\lambda(\text{pH}) - E_{O\lambda AH}}{E_{O\lambda A^-} - E_\lambda(\text{pH})}$$

Durch Delogarithmieren und Umformen folgt:

$$(E_\lambda(\text{pH}) - E_{O\lambda A^-}) \cdot 10^{-\text{pH}} \equiv \Delta E_\lambda(\text{pH}) \cdot 10^{-\text{pH}} = -K \cdot E_\lambda(\text{pH}) + K \cdot E_{O\lambda AH} \quad (2a)^{-6,7}$$

K = Dissoziationskonstante.

Eine andere Umformung ergibt:

$$(E_\lambda(\text{pH}) - E_{O\lambda A^-}) \cdot 10^{+\text{pH}} \equiv \Delta E'_\lambda(\text{pH}) \cdot 10^{+\text{pH}} = -\frac{1}{K} \cdot E_\lambda(\text{pH}) + \frac{1}{K} \cdot E_{O\lambda AH} \quad (2b).$$

Trägt man in einem Diagramm den linken Ausdruck der Gl. (2a) bzw. (2b) gegen $E_\lambda(\text{pH})$ auf, so erhält man für verschiedene Wellenlängen parallele Geraden mit der Steigung $|K|$ bzw. $|1/K|$. Der Abszissenabschnitt ist bei Gl. (2a) $E_{O\lambda A^-}$ und bei (2b) $E_{O\lambda AH}$, der Ordinatenabschnitt $10^{-\text{pK}} \cdot E_{O\lambda A^-}$ bzw. $10^{+\text{pK}} \cdot E_{O\lambda AH}$. Auf dem Halbierungspunkt H der Strecke zwischen $E_{O\lambda AH}$ und $E_{O\lambda A^-}$ liegt $E_\lambda(\text{pK})$ ¹⁰.

Die Voraussetzung zur Anwendung dieser Methode ist, daß im ausgewerteten Spektralbereich ausschließlich ein einstufiges Dissoziations-Gleichgewicht (einheitliches System) vorliegt.

Mit Hilfe der E- bzw. der ED-Diagramme kann die spektroskopische Einheitlichkeit des Systems geprüft werden¹⁰. Um spektroskopische Entartungsfälle^{8,10} auszuschließen, ist es notwendig, E-Diagramme der verschiedensten Wellenlängenkombinationen zu konstruieren. Die Linearität der E-Diagramme ist also ein notwendiges, aber nicht hinreichendes Kriterium der Einheitlichkeit des Sy-

stems. Erst der lineare Verlauf des Diagramms der Gl. (2a, b) ist ein hinreichendes Kriterium.

Wertet man z.B. die spektrophotometrische Titration von Phenolphthalein ausschließlich im sichtbaren Spektralbereich aus, so sind die E-Diagramme linear. Die E-Diagramme der Wellenlängenkombinationen aus dem VIS/UV- und UV/UV-Bereich sind dagegen gebogen.

Die Praxis hat gezeigt, daß sich Fehler in der pH- und Extinktionsmessung im Diagramm der Gl. (2a, b) stark bemerkbar machen. Bei kleinen Extinktionsdifferenzen $\Delta E_\lambda(\text{pH}) \lesssim \text{pK} - 1$ bzw. $\Delta E'_\lambda(\text{pH}) \gtrsim \text{pK} + 1$ ist die Streuung der nach Gl. (2a, b) berechneten Werte sehr groß. Diese Werte dürfen bei der Berechnung einer Ausgleichsgeraden nicht berücksichtigt werden.

Einen Aufschluß darüber, welche Meßwerte für die Ausgleichsrechnung geeignet sind, gibt das EDQ-Diagramm. Theoretisch müssen alle Extinktionsdifferenzen-Quotienten einer einheitlichen Titration im EDQ-Diagramm in einem Punkt zusammenfallen. Praktisch ergibt sich jedoch wegen der Meßfehler ein Punkthaufen (Abb. 1b, 2b). Bei sehr kleinen $\Delta E_\lambda(\text{pH})$ bzw. $\Delta E'_\lambda(\text{pH})$ liegen die Meßwerte im allgemeinen nicht im Punkthaufen (s. Abb. 1b). Deswegen sind diese Werte mit einem großen Fehler behaftet und zur Konstruktion des Diagramms der Gl. (2a, b) nicht geeignet. Um für das Diagramm trotzdem möglichst viele Meßpunkte zur erhalten, ist es empfehlenswert, die Titration in der Nähe des pK-Wertes in kleinen pH-Schritten durchzuführen. Dies gilt ganz besonders für mehrstufige Dissoziations-Gleichgewichte (s. Abschn. 4

Abb. 1a. E-Diagramm der Titration von o-Phthalsäure ($5,8 \cdot 10^{-4}$ M; 20 °C). Die eingezeichneten Extinktionen $E_{O\lambda AH^-}$ und $E_{O\lambda AH_2}$ wurden den Abb. 1c und 1d entnommen.

Abb. 1b. EDQ-Diagramm der Titration von *o*-Phthalsäure. $\Delta E_\lambda(\text{pH})$ wurde auf $\text{EO}_{\lambda\text{A}^{2-}}$ bezogen. Die in dem kleinen Kreis liegenden 42 Meßpunkt (aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet) wurden zur Konstruktion der Abb. 1c herangezogen.

und 5). Optimale Ergebnisse liegen bei Meßwellenlängen mit besonders großer Extinktionsänderung (s. Tab. I und II) vor. Aus diesem Grund ist die Kenntnis der pH-abhängigen Spektren (Titrationspektren¹⁰) notwendig.

Eine kontinuierlich gekrümmte Kurve des Diagramms der Gl. (2a, b) kann entstehen, wenn entweder die Bezugswerte $\text{EO}_{\lambda\text{AH}}$ bzw. $\text{EO}_{\lambda\text{A}^{2-}}$ fehlerhaft sind oder sich im ausgewerteten pH-Bereich bei mehrstufigen Titrationssystemen mehrere Dissoziations-Gleichgewichte bemerkbar machen.

Außerdem müssen die $E_\lambda(\text{pH})$ -Werte und gegebenenfalls auch die Bezugswerte wegen der durch die Zugabe an Titrierlösung bedingte Volumen-

Tab. I. *o*-Phthalsäure.

a. Berechnung von $\text{EO}_{\lambda\text{AH}^-}$ und pK_2^* nach Gl. (3b).

λ [nm]	$\text{EO}_{\lambda\text{A}^{2-}}$	$\text{EO}_{\lambda\text{AH}^-}$	pK_2^*	$\Delta E_\lambda(\text{ges.})^{**}$
295	0,012	0,369	5,35	0,303
290	0,047	0,628	5,35	0,494
286	0,160	0,758	5,35	0,507
272	0,447	0,631	5,35	0,157
268	0,432	0,533	5,36	0,087

b. Berechnung von $\text{EO}_{\lambda\text{AH}_2}$ und pK_1^* nach Gl. (4b).

λ [nm]	$\text{EO}_{\lambda\text{AH}^-}$	$\text{EO}_{\lambda\text{AH}_2}$	pK_1^*	$\Delta E_\lambda(\text{ges.})^{**}$
295	0,369	0,062	2,91	0,263
290	0,628	0,238	2,91	0,332
286	0,758	0,515	2,91	0,201
272	0,631	0,698	2,92	0,062
268	0,533	0,606	2,92	0,066

* Die hier angegebenen pK-Werte stellen keine Präzisionswerte dar, da im Rahmen dieser methodischen Arbeit auf Ionenstärke-Korrekturen verzichtet wurde.

** $\Delta E_\lambda(\text{ges.})$ gibt den auswertbaren linearen Bereich im E-Diagramm bei der betreffenden Wellenlänge an.

Tab. II. Benzoltricarbonsäure-(1,2,4).

a. Berechnung von $\text{EO}_{\lambda\text{AH}_2^-}$ und pK_1^* nach Gl. (5a).

λ [nm]	$\text{EO}_{\lambda\text{AH}_3}$	$\text{EO}_{\lambda\text{AH}_2^-}$	pK_1^*	$\Delta E_\lambda(\text{ges.})^{**}$
305	0,133	0,280	2,54	0,107
300	0,313	0,420	2,56	0,077
290	0,711	0,680	2,40	0,024
270	0,537	0,765	2,57	0,167

b. Berechnung von $\text{EO}_{\lambda\text{AH}^{2-}}$ und pK_3^* nach Gl. (5b).

λ [nm]	$\text{EO}_{\lambda\text{A}^{3-}}$	$\text{EO}_{\lambda\text{AH}^{2-}}$	pK_3^*	$\Delta E_\lambda(\text{ges.})^{**}$
305	0,030	0,253	5,38	0,197
300	0,096	0,413	5,39	0,273
290	0,407	0,694	5,40	0,246
270	0,841	(nicht ausgew.)		0,015

änderung korrigiert werden. Sprünge in der Kurve weisen auf mangelhafte pH-Eichung hin.

Bei sehr niedrigen oder sehr hohen pK-Werten ist es notwendig, die Spektren der Titriermittel zu kennen, um auszuschließen, daß das Titriermittel bei den ausgewählten Meßwellenlängen absorbiert¹⁰. Dann sind die E-Diagramme sowie die der Gl. (2a, b) gebogen, obwohl das zu untersuchende System einheitlich ist. Im Fall der Absorption des Titriermittels muß von der Extinktion $E_\lambda(\text{pH})$ der Lösung die Extinktion des Titriermittels bei dem jeweiligen pH abgezogen werden.

3.1. Berücksichtigung der Ionenstärke

Im allgemeinen wird die spektrophotometrische Titration durchgeführt, indem die Stammlösung des zu titrierenden Systems in verschiedene Puffer gleicher Ionenstärke gegeben wird (z. B. Lit.⁷). Da bei dem Linearisierungsverfahren der Gl. (2a, b) nur ein pH-Intervall von ungefähr 2 ausgewertet wird, kann bei nicht zu extremen pH-Werten die Ionenstärke als konstant angesehen werden, so daß die Titration auch durch Zugaben an Titrierlösung zu einem Ansatz in kleinen pH-Schritten vorgenommen werden kann¹⁰. Diese Annahme wird durch die Linearität der Diagramme der Gl. (2a, b) bestätigt.

Zur Extrapolation der pK-Werte auf die Ionenstärke $J = 0$ wird die Titration mehrmals bei verschiedenen Konzentrationen eines inerten Salzes durchgeführt.

Die Extinktionskoeffizienten der Komponenten sind unter den Bedingungen der spektrophotometrischen Titration von der Ionenstärke-Korrektur nicht betroffen¹². Weiter sind auch bei pH-Eichfehlern (verschobene pH-Skala) die nach Gl. (2a, b) bestimmten $\text{EO}_{\lambda\text{I}^-}$ -Werte richtig, die pK-Werte je-

doch mit der pH-Abweichung zu korrigieren. Dies liegt an der freien Verschiebbarkeit der Titrationskurve längs der pH-Skala⁸.

4. Zweistufige Dissoziations-Gleichgewichte

Bei sequentiellen zweistufigen Dissoziations-Gleichgewichten können die Extinktionen des reinen Ampholyten $E_{O\lambda AH^-}$ sowie pK_1 und pK_2 über den Anfangspunkt der Titration $E_{O\lambda AH_2}$ bzw. Endpunkt $E_{O\lambda A^{2-}}$ als Bezugspunkt für ΔE_λ (pH) bzw. $\Delta E'_\lambda$ (pH) nach Gl. (3a, b) ermittelt werden:

1. Gleichgewicht $AH_2 \rightleftharpoons AH^- (H^+)$

$$(E_\lambda(pH) - E_{O\lambda AH_2}) \cdot 10^{-pH} \equiv \Delta E_\lambda(pH) \cdot 10^{-pH} = -K_1 \cdot E_\lambda(pH) + K_1 \cdot E_{O\lambda AH^-} \quad (3a)^{6,7}$$

2. Gleichgewicht $A^{2-} (H^+) \rightleftharpoons AH^-$

$$(E_\lambda(pH) - E_{O\lambda A^{2-}}) \cdot 10^{+pH} \equiv \Delta E'_\lambda(pH) \cdot 10^{+pH} = -\frac{1}{K_2} \cdot E_\lambda(pH) + \frac{1}{K_2} \cdot E_{O\lambda AH^-} \quad (3b).$$

Diese Gleichungen lassen sich nur in den pH-Bereichen auswerten, in denen sich ausschließlich die entsprechende Stufe meßtechnisch bemerkbar macht (einheitlicher Teilbereich). Dies ist bei zweistufigen Systemen solange der Fall, wie das E-Diagramm linear verläuft. Wenn sich das nächste Gleichgewicht bemerkbar macht, erhält man im E-Diagramm (Abb. 1a) und im Diagramm der Gl. (3a, b) (Abb. 1c) eine kontinuierliche Krüm-

mung. Dabei zeigt sich, daß das Diagramm der Gl. (3a, b) empfindlicher ist als das E-Diagramm.

Macht sich im gesamten pH-Bereich bei den gewählten Meßwellenlängen nur ein Dissoziations-Gleichgewicht spektroskopisch bemerkbar, so täuscht das lineare E-Diagramm ein einstufiges Dissoziations-System vor (Entartung⁸). In diesem Fall sind bei kleinen pK -Differenzen die Kurven der Gl. (3a, b) gebogen.

Ein Kriterium dafür, in welchem pH-Bereich die Diagramme der Gl. (3a, b) linear sind, bildet wieder das EDQ-Diagramm. In diesem Diagramm liegen bei zweistufigen Gleichgewichten alle Meßpunkte solange in einem Punkthaufen, wie sich nur eines der beiden Gleichgewichte spektroskopisch bemerkbar macht. Wird die Extinktionsdifferenz für die Gl. (3b) und für die Extinktionsdifferenzen-Quotienten auf $E_{O\lambda A^{2-}}$ bezogen, so liegen alle Meßpunkte des 2. Gleichgewichts im Punkthaufen des EDQ-Diagramms, die des ersten auf einer anschließenden Geraden (Abb. 1b).

Ist die pK -Differenz ausreichend groß, so können auch zweistufige Dissoziations-Gleichgewichte ausgewertet werden, bei denen der Anfangspunkt $E_{O\lambda AH_2}$ und/oder der Endpunkt $E_{O\lambda A^{2-}}$ experimentell nicht zugänglich sind. In diesen Fällen kann die Ampholyten-Extinktion $E_{O\lambda AH^-}$ über die linearen Bereiche der Kurve im E-Diagramm konstruiert werden⁸ (Abb. 1a). Die Extinktionsdifferenzen werden dann auf $E_{O\lambda AH^-}$ bezogen:

2. Gleichgewicht $AH^- \rightleftharpoons A^{2-} (H^+)$

$$(E_\lambda(pH) - E_{O\lambda AH^-}) \cdot 10^{-pH} = -K_2 \cdot E_\lambda(pH) + K_2 \cdot E_{O\lambda A^{2-}} \quad (4a)$$

1. Gleichgewicht $AH^- (H^+) \rightleftharpoons AH_2$

$$(E_\lambda(pH) - E_{O\lambda AH^-}) \cdot 10^{+pH} = -\frac{1}{K_1} \cdot E_\lambda(pH) + \frac{1}{K_1} \cdot E_{O\lambda AH_2} \quad (4b)$$

Aus den entsprechenden Darstellungen lassen sich $E_{O\lambda AH_2}$ (Abb. 1d) und $E_{O\lambda A^{2-}}$ sowie die zwei pK -Werte bestimmen.

In diesen Fällen müssen auch die Extinktionsdifferenzen der EDQ-Diagramme auf die Ampholyten-Extinktion $E_{O\lambda AH^-}$ normiert werden. Jedes der zwei Gleichgewichte ergibt einen Punkthaufen.

Kennt man z. B. $E_{O\lambda A^{2-}}$, nicht aber $E_{O\lambda AH_2}$, so kann man zunächst $E_{O\lambda AH^-}$ nach der Gl. (3b) und anschließend mit Gl. (4b) $E_{O\lambda AH_2}$ bestimmen. Dies

Abb. 1c. Diagramm der Gl. (3b) (o-Phthalsäure).

Abb. 1d. Diagramm der Gl. (4b) (*o*-Phthalsäure).

ist der Fall bei Werten von $pK_1 \lesssim 3$. Ein Beispiel hierfür ist die Titration der *o*-Phthalsäure (Abb. 1c,d; Tab. I). Der umgekehrte Fall (zunächst Auswertung nach Gl. (3a) und dann nach Gl. (4a)) ist bei $pK_2 \gtrsim 10$ gegeben.

5. Dreistufige Dissoziations-Gleichgewichte

Bei sequentiellen dreistufigen Dissoziations-Gleichgewichten treten die zwei Ampholyte AH_2^-

und AH^{2-} auf. Mit Hilfe des Anfangspunktes $E_{0\lambda AH_3}$ bzw. des Endpunktes $E_{0\lambda A^{3-}}$ können die Extinktionen $E_{0\lambda AH_2^-}$ und pK_1 bzw. $E_{0\lambda AH^{2-}}$ und pK_3 bestimmt werden:

1. Gleichgewicht $AH_3 \rightleftharpoons AH_2^- (H^+)$

$$(E_\lambda(pH) - E_{0\lambda AH_3}) \cdot 10^{-pH} \equiv \Delta E_\lambda(pH) \cdot 10^{-pH} = -K_1 \cdot E_\lambda(pH) + K_1 \cdot E_{0\lambda AH_2^-} \quad (5a)$$

3. Gleichgewicht $A^{3-} (H^+) \rightleftharpoons AH^{2-}$

$$(E_\lambda(pH) - E_{0\lambda A^{3-}}) \cdot 10^{+pH} \equiv \Delta E'_\lambda(pH) \cdot 10^{+pH} = -\frac{1}{K_3} \cdot E_\lambda(pH) + \frac{1}{K_3} \cdot E_{0\lambda AH^{2-}} \quad (5b)$$

Wie bei den zweistufigen Dissoziations-Gleichgewichten dürfen nur solche pH-Bereiche ausgewertet werden, in denen das E-Diagramm am Anfang und Ende der Titration einheitlich verläuft (Abb. 2a; vgl. auch Abb. 2c,d). Da die E-Diagramme bei kleinen pK -Differenzen im Anfangs- und Endteil der Titration oft nur kürzere lineare Bereiche zeigen, ist es hier unbedingt notwendig, die Titration von Anfang an in besonders kleinen pH-Intervallen ($\Delta pH \approx 0,05$) durchzuführen. Ist der lineare Bereich zu klein und können im gesamten Spektralbereich keine günstigeren Wellenlängen gefunden werden, so ist die Methode nicht anwendbar. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn man Wellenlängen auswählt, bei denen die Extinktionsänderung der untersuchten Stufe während der Titration maximal, die der anschließenden jedoch sehr gering ist (vgl. Abb. 2a, 2e).

Abb. 1e. Vergleich der simulierten einstufigen Titrationskurven (durchgezogene Linien) mit der gemessenen zweistufigen (Kreise) (*o*-Phthalsäure).

Abb. 2a. E-Diagramm der Titration von Benzoltricarbonsäure-(1.2.4) ($3,5 \cdot 10^{-4}$ M; 20°C). Die eingezeichneten Extinktionen $E_{0\lambda AH_2^-}$ und $E_{0\lambda AH_2^-}$ wurden den Abb. 2c und 2d entnommen.

Abb. 2b. EDQ-Diagramm der Titration von Benzoltricarbonsäure-(1.2.4). $\Delta E_{\lambda}(pH)$ wurde auf $E_{0\lambda A^{3-}}$ bezogen. Die in dem Kreis liegenden 24 Meßpunkte (aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet) wurden für die Konstruktion der Abb. 2d herangezogen. Die Werte für AH_2^{2-} wurden der Auswertung nach Gl. (5a) entnommen.

Abb. 2c. Diagramm der Gl. (5a) (Benzoltricarbonsäure-(1.2.4)).

Abb. 2d. Diagramm der Gl. (5b) (Benzoltricarbonsäure-(1.2.4)).

Für das gebogene EDQ-Diagramm (Abb. 2b) als Prüfkriterium dafür, ob nur ein Dissoziations-Gleichgewicht im ausgewerteten Bereich für die Gl. (5a,b) vorliegt, gilt das in Abschnitt 4 Gesagte analog.

Die anschließende Bestimmung von pK_2 ist komplizierter, jedoch mit Hilfe der E-Diagramme möglich⁹.

In Abb. 2a-e und Tab. II ist die Auswertung der Titration eines dreistufigen Dissoziations-Gleichgewichts am Beispiel der Benzoltricarbonsäure-(1.2.4) dargestellt.

6. Überprüfung der Ergebnisse

6.1. E-Diagramme

Die über das Linearisierungsverfahren bei verschiedenen Wellenlängen bestimmten Extinktionen $E_{O\lambda i}$ der reinen Komponenten des Titrations-systems werden in das entsprechende E-Diagramm eingetragen. Die folgenden Kriterien müssen bei den einzelnen Dissoziations-Gleichgewichten erfüllt sein:

- Einstufige Gleichgewichte: $E_{O\lambda AH}$ bzw. $E_{O\lambda A^-}$ liegen auf der Geraden im E-Diagramm.
- Zweistufige Gleichgewichte: $E_{O\lambda AH^-}$ liegt im Schnittpunkt der Tangenten in $E_{O\lambda AH_2}$ bzw. $E_{O\lambda A^{2-}}$ (Gl. (3a,b)). Im Fall der Gl. (4a) bzw. (4b) liegen $E_{O\lambda AH_2}$ bzw. $E_{O\lambda A^{2-}}$ auf den Geraden, die sich in $E_{O\lambda AH^-}$ schneiden (Abb. 1a).

- Dreistufige Gleichgewichte: $E_{O\lambda AH_2^-}$ liegt auf der Tangente in $E_{O\lambda AH_3}$ und $E_{O\lambda AH^{2-}}$ auf der in $E_{O\lambda A^{3-}}$ (Abb. 2a).

6.2. EDQ-Diagramme

Aus den $E_{O\lambda i}$ der beiden an dem jeweilig untersuchten einheitlichen Teil-Gleichgewicht beteiligten Komponenten bildet man bei mindestens 3 Wellenlängen die Extinktionsdifferenzen und daraus die Extinktionsdifferenzen-Quotienten. Letztere werden in das entsprechende EDQ-Diagramm der Meßreihe eingetragen.

- Einstufige Gleichgewichte: Die EDQ-Werte müssen im Punkthaufen liegen.
- Zweistufige Gleichgewichte: Die EDQ-Werte, in denen die Extinktion des Ampholyten enthalten sind, befinden sich unabhängig von der pK-Differenz im Punkthaufen.
- Dreistufige Gleichgewichte: Bei Normierung der Extinktionsdifferenzen auf $E_{O\lambda A^{3-}}$ liegen die EDQ-Werte der Extinktionsdifferenzen $\Delta E_\lambda = E_{O\lambda AH^{2-}} - E_{O\lambda A^{3-}}$ ($\lambda = 1,2,3$) im Punkthaufen des 3. Gleichgewichts. Der berechnete EDQ-Punkt für $\Delta E_\lambda = E_{O\lambda AH_2^-} - E_{O\lambda A^{3-}}$ ist der Schnittpunkt der zwei Tangenten in AH_3 bzw. A^{3-} (Abb. 2b).

6.3. Simulationen

Mit den erhaltenen Daten werden die ein- bzw. zweistufigen Titrationskurven $E_\lambda = f(pH)^8$ für ver-

Abb. 2e. Vergleich der simulierten einstufigen Titrationskurven (durchgezogene Linien) mit der gemessenen dreistufigen (Kreise). Die Übereinstimmung der Kurven über einen großen pH-Bereich liegt darin, daß sich die Extinktionskoeffizienten der beiden Ampholyte wenig unterscheiden (Benzoltricarbonsäure-(1.2.4)).

schiedene Wellenlängen simuliert und mit den experimentellen verglichen. Die so berechneten Extinktionen $E_{\lambda}(\text{pH})$ lassen sich anschließend zur Simulation der E-Diagramme heranziehen.

Im Fall mehrstufiger Systeme werden die ausgewerteten Anfangs- bzw. Endbereiche der Titrationskurven mit der Funktion *einstufiger* Titrationskurven simuliert und mit der experimentellen mehrstufigen verglichen. Die Kurven sollten bei nicht zu kleinen pK-Differenzen bis zu $\text{pH} \approx \text{pK}$ deckungsgleich verlaufen (Abb. 1e, 2e). Diese Simulation dient zur Überprüfung der linearen Teilbereiche.

7. Anhang

Geräte

Die spektrophotometrischen Titrationsen wurden wie in Lit. 10 beschrieben unter Stickstoff durchgeführt. Mit dem registrierenden Spektralphoto-

meter DMR 21 WL (Zeiss) wurden die Titrationspektren (nicht abgebildet) aufgenommen und die Extinktionen bei vorgegebenen Wellenlängen automatisch über einen externen TK-Rechner (Zeiss) digitalisiert und auf einen Drucker (D44; Kienzle) sowie auf einen Lochstreifenstanzer (D244; Kienzle) übergeben. Das Prinzip dieser neuen Anlage nach G. GAUGLITZ (Physikal.-chem. Institut der Universität Tübingen) und A. REULE (Fa. Zeiss) wird demnächst veröffentlicht.

Substanzen

Kaliumhydrogen-o-phthalat, zur Herstellung von pH-Standard-Pufferlösungen nach DIN 19266 (Merck).

Benzoltricarbonsäure-(1.2.4), z. Syn. (Merck-Schuchardt); mit Aktivkohle gereinigt und 5mal aus bidestilliertem Wasser umkristallisiert.

Als Titrierlösungen wurden NaOH- und HCl-Fixanal-Ampullen verschiedener Normalität eingesetzt.

¹ G. HEYS, K. KINNS und D. D. PERRIN, *Analyst* **97**, 52–54 [1972].

² D. H. ROSENBLATT, *J. Phys. Chem.* **58**, 40–43 [1954].

³ T. ANFÄLT und D. JAGNER, *Anal. Chim. Acta* **47**, 57–69 [1969].

⁴ J. J. KANKARE, *Anal. Chem.* **42**, 1322–26 [1970].

⁵ K. NAGANO und D. E. METZLER, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 2891–2900 [1967].

⁶ J. H. BAXENDALE und H. R. HARDY, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1140–44 [1953].

⁷ V. BÖHMER, R. WAMSSER und H. KAEMMERER, *Monatsh. Chem.* **104**, 1315–24 [1973].

⁸ R. BLUME, H. LACHMANN und J. POLSTER, ds. *Ztschr.*, z. Veröffentl. eingereicht.

⁹ R. BLUME und J. POLSTER, ds. *Ztschr.*, in Vorbereitung.

¹⁰ R. BLUME, H. LACHMANN, H. MAUSER und F. SCHNEIDER, *Z. Naturforsch.* **29b**, 500–13 [1974].

¹¹ H. MAUSER, *Formale Kinetik*, Universitätsverlag Bertelsmann, Düsseldorf 1974.

¹² G. KORTÜM, *Lehrbuch der Elektrochemie* (4. Auflage), S. 148ff., Verlag Chemie, Weinheim 1966.