

ZUR IONISATION VON *n*-BUTTER- UND *n*-VALERIANSÄURE
IN TERNÄREN LÖSUNGSSYSTEMEN
VON WASSER - METHANOL - DIOXAN

Von

D. JANNAKOUKAKIS, G. PAPANASTASIOU und I. MOUMTZIS

(Physikalisch - Chemisches Laboratorium, Universität Thessaloniki)

(Received, 5.2.74)

Zusammenfassung: Die Ionisation von *n*-Butter- und *n*-Valeriansäure wird in ternären Wasser - Methanol - Dioxan - Lösungssystemen verschiedener Zusammensetzung potentiometrisch bei 25° C untersucht. Aufgrund der Abhängigkeit des pK der untersuchten Säuren von den Molenbrüchen der organischen Lösungsmittel geht das physikochemische Verhalten dieser Lösungssysteme hervor bezüglich des Dissoziationsmechanismus ernannter Säuren. Unter diesem Gesichtspunkt wird der physikochemische Charakter der Lösungssysteme durch einen Parameter (*b*) ausgedrückt, welcher additive Eigenschaften besitzt und sich theoretisch — mittels einer vorschlagenden Beziehung — aus den Werten ergeben kann, die er in den entsprechenden binären Lösungssystemen bekommt.

Abstract: The ionization of *n*-butyric and *n*-valeric acids in ternary water - methanol - dioxane - systems of various composition is studied potentiometrically at 25° C. The physicochemical behavior of these solvent-systems — related to the dissociation - mechanism of mentioned acids — results from the dependence of the pK of the studied acids vs. the mole fractions of the organic solvents. From this point of view the physicochemical character of the solvent - systems is described by means of a parameter (*b*) which possesses additive properties. This parameter can also be calculated theoretically — by means of a proposed equation — from its values in the corresponding binary solvent - systems.

EINFÜHRUNG

Die vorliegende Arbeit ist ein Teil im Forschungsbereich über den Einfluß der Dielektrizitätskonstante, der Ionengröße und der Zusammensetzung des Lösungsmittels auf die Ionisationskonstante verschiedener Säuren^{1,2,3}, Nitrophenole⁴ und Pseudosäuren⁵ während ihrer Ionisation in gemischten Lösungssystemen mit Wasser von unterschiedlichem Gehalt in organischem Lösungsmittel.

In früheren Arbeiten bezüglich des Einflusses von Dielektrizitätskonstante (ϵ) auf die pK verschiedener Elektrolyten wurde die

vorausgesehene laut der Beziehung

$$\Delta(\text{pK}) = \frac{N_e^2}{2 \cdot 2,303RT} \left[\frac{1}{r_{H^+}} + \frac{1}{r_{A^-}} \right] \Delta(1/\epsilon) \quad (1)$$

lineare Abhängigkeit des $\Delta(\text{pK})$ von $\Delta(1/\epsilon)$ für nicht so große Gehalte in organischem Lösungsmittel festgestellt. Aufgrund dieser Beziehung sollte eine bestimmte Säure denselben pK - Wert in zwei Gemischen von verschiedenem Gehalt in organischem Lösungsmittel jedoch von der gleichen Dielektrizitätskonstante aufweisen, wenn die Radien, r_{H^+} , r_{A^-} , der solvatisierten Ionen in den verschiedenen Lösungssystemen konstant blieben, und wenn der Einfluß des chemischen Faktors wesentlich geringer wäre im Vergleich zu demjenigen der Dielektrizitätskonstante. Es wurde jedoch festgestellt, daß sich die Richtungsfaktoren der linearen $\Delta(\text{pK})$ - Abhängigkeit vom $\Delta(1/\epsilon)$ größer im Falle der Wasser - Methanol- als im Falle der Wasser - Dioxan - Lösungen bewiesen ^{2,3,4,5}.

Es wurde ebenfalls festgestellt, daß diese Differenzen in den Richtungsfaktoren nicht auf die unterschiedliche Basizität der Mittel zurückgeführt werden, weil die durch die HAMMETT'sche Funktion ausgedrückte Basizität — wider jeder Erwartung — größere Werte in Wasser - Methanol- als in Wasser - Dioxan - Systemen bekommt ⁴. Die erwähnten Differenzen können auch nicht der verschiedenen Wasseraktivität in beiden Systemen zugeschrieben werden, welche zu berücksichtigen ist, wenn man die gesamte protolytische Dissoziationsreaktion betrachtet ^{6,7}.

Demzufolge wurde die festgestellte Differenz der Richtungsfaktoren in beiden gemischten Systemen auf den unterschiedlichen Radienwert der in der betrachteten Mitteln aufgelösten Ionen zurückgeführt ^{2,3,4}. Es ergab sich also, daß der Grad des Ionensolvatationsvorgangs größer in Wasser - Dioxan- als in Wasser - Methanol - Lösungen ist. Demgegenüber bekommen die ermittelten totalen Solvatationszahlen der Ionen mit Wassermolekeln größere Werte in Wasser - Dioxan- als in Wasser - Methanol - Lösungen in allen bisher untersuchten Fällen.

Man könnte die Existenz eines charakteristischen Parameters für jedes Lösungssystem annehmen, welcher den gesamten Einfluß des Systems (Ionensolvatation, Basizität u.s.w.) auf die Ionisation eines Elektrolyten oder einer homologen Reihe von Elektrolyten ausdrückte, und dessen Wert relativ konstant blieb. In den Systemen Wasser - Dioxan und Wasser - Methanol müßte der angebliche Parameter unterschiedlichen Wert besitzen.

Zu vollständigerer Erklärung des Elektrolytenverhaltens in gemischten aus Wasser + organischem Lösungsmittel bestehenden Systemen wurde für zweckmässig gehalten, die Untersuchung in den ternären Wasser - Dioxan - Methanol - Systemen zu verbreiten. Aus vergleichenden Untersuchungen über die Elektrolytendissoziation in den genannten ternären Systemen und in den entsprechenden binären Wasser - Dioxan- und Wasser - Methanol- Gemischen ist es demgegenüber möglich, daß sich wertvolle Ergebnisse ergeben bezüglich des Charakters vom Lösungssystem bei der Ionisation einer homologen Elektrolytenreihe so wie des Einflußgrades jedes organischen Lösungsmittels auf den gesamten Systemcharakter in Gegenwart vom anderen organischen Mittel im ternären System.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur pK - Ermittlung der untersuchten Säuren wurde die in einer früheren Arbeit verwendete potentiometrische Methode benutzt³. Die benutzten n-Buttersäure (Bu-S) und n-Valeriansäure (Va-S) der Firmen Fluka A.G. «puriss p.a.» und Carlo Erba «RP» wurden vor jeder Benutzung mittels einer Säule destilliert. Durch gleichartiges Destillationsverfahren wurden ebenfalls die verwendeten Methanol (MeOH) und Dioxan (Diox) der Fa. Fluka «puriss p.a.» weitergereinigt. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von $25^{\circ} \text{C} \pm 0,01$ durchgeführt.

Es wurden folgende Reihen von ternären Lösungen benutzt:

- Reihe (a) : Lösungen von einem Dioxan - Methanol - Volumenverhältnis 7 : 3.
- Reihe (b) : Lösungen von einem Dioxan - Methanol - Volumenverhältnis 3 : 7.
- Reihe (c) : Lösungen von konstantem (10 Vol.%) Dioxan- und variablem Methanol - Gehalt.
- Reihe (d) : Lösungen von konstantem (10 Vol.%) Methanol- und variablem Dioxan - Gehalt.
- Reihe (e) : Lösungen von konstantem (30 Vol.%) gesamten (Dioxan + Methanol) - Gehalt.

Die experimental ermittelten in der vorliegenden Arbeit pK - Werte von Bu-S und Va-S in allen untersuchten ternären Lösungen werden in der Tabelle I angegeben.

Um die ermittelten in den ternären Systemen pK - Werte mit denjenigen in Wasser - Dioxan - Lösungen zu vergleichen, wurde die

TABELLE I. *pK* - Werte von *Butter* - bzw. *Valeriansäure* sowie *Molenbruch*-, *Dielektrizitätskonstante* - und $\log CH_2O$ - Werte in ternären *Wasser* - *Methanol* - *Dioxan* - Systemen.

Vol. % Diox.	Vol. % MeOH	X_1	X_2	$\log CH_2O$	ϵ	<i>pK</i>	
						Bu-S	Va-S
<i>Lösungsreihe (a)</i>							
7	3	0,0158	0,0142	1,701	71,58	5,04	5,03
14	6	0,0339	0,0306	1,653	64,56	5,28	5,36
21	9	0,0551	0,0497	1,600	57,42	5,59	5,65
28	12	0,0802	0,0724	1,538	50,08	5,94	6,07
35	15	0,1107	0,0999	1,464	42,81	6,33	6,43
<i>Lösungsreihe (b)</i>							
3	7	0,0067	0,0329	1,701	73,64	4,95	5,01
6	14	0,0142	0,0698	1,654	68,65	5,18	5,23
9	21	0,0227	0,1118	1,601	63,55	5,42	5,48
12	28	0,0325	0,1599	1,540	57,86	5,73	5,69
15	35	0,0440	0,2163	1,468	52,26	6,01	6,08
<i>Lösungsreihe (c)</i>							
10	10	0,0240	0,0504	1,654	66,63	5,24	5,27
10	20	0,0253	0,1068	1,600	62,82	5,44	5,46
10	30	0,0269	0,1702	1,541	58,94	5,68	5,69
10	40	0,0288	0,2429	1,469	54,69	5,95	5,98
<i>Lösungsreihe (d)</i>							
10	10	0,0240	0,0504	1,654	66,63	5,24	5,27
20	10	0,0523	0,0551	1,600	57,96	5,58	5,61
30	10	0,0865	0,0608	1,537	49,18	5,98	6,04
40	10	0,1290	0,0679	1,463	40,43	6,44	6,53
<i>Lösungsreihe (e)</i>							
5	25	0,0125	0,1314	1,600	65,40	5,35	5,43
10	20	0,0253	0,1068	»	62,82	5,44	5,46
15	15	0,0386	0,0813	»	60,32	5,51	5,55
20	10	0,0523	0,0551	»	57,96	5,58	5,61
25	5	0,0665	0,0280	»	55,60	5,64	5,71

Ionisation von Bu-S und Va-S im erwähnten binären System durch dieselbe Methode untersucht. Die gefundenen *pK* - Werte werden in der Tabelle II angegeben.

Die von Harned und Fallon gefundene lineare Abhängigkeit des *pK* vom Dioxan - Molenbruch in Wasser - Dioxan - Lösungen⁹ wurde späterhin bei der Ionisation von unterschiedlichen Kategorien organischer Säuren und Basen in Gemischen auch anderer organischer Lö-

TABELLE II. *pK* - Werte von Butter- und Valeriansäure in Wasser - Diozan - Lösungen von verschiedenen Dielektrizitätskonstante-, Dichte-, und Diozan - Molenbruch - Werten des Lösungsmittels.

Vol. % Diox.	d (gr.ml ⁻¹)	X	ε	pK	
				Bu-S	Va-S
10	1,0060	0,0227	70,25	5,04	5,12
20	1,0145	0,0493	61,73	5,39	5,44
30	1,0217	0,0811	53,18	5,73	5,77
40	1,0286	0,1197	44,71	6,18	6,18
50	1,0335	0,1680	36,22	6,63	6,68

sungsmittel mit Wasser festgestellt^{10,11}. Es wurde weiterhin festgestellt, daß der Richtungsfaktor der entsprechenden Geraden in den Diagrammen der *pK* - Abhängigkeit vom Molenbruch des organischen Lösungsmittels von der Natur des untersuchten Elektrolyten abhängt. So wurde in Wasser - Methanol - Lösungen gefunden, daß die Richtungsfaktoren der entsprechenden Geraden in den Diagrammen *pK* vs. X (Molenbruch des organischen Lösungsmittels) für die Carbonsäuren annähernde Werte bekommen, welche jedoch von denjenigen einer anderen Elektrolytenkategorie, wie z.B. die Nitrophenole, unterschiedlich sind. So wurde von Juillard — aufgrund der experimentalen *pK* - Werte von Essig-, Benzoe- und Salicylsäure in Wasser - Methanol - Lösungen — als Mittelwert des Richtungsfaktors der linearen *pK* - Abhängigkeit vom Methanol - Molenbruch 2,84 gefunden¹⁰.

Aus den in einer früheren Arbeit ermittelten *pK* - Werten der ersten fünf aliphatischen Säuren in Wasser - Methanol - Lösungen³ wurden die Richtungsfaktoren in den Diagrammen *pK* vs. X 2,88, 3,22, 3,48, 3,47 und 3,47 für die Essig- Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure entsprechend gefunden. Aus diesen Werten wird ersichtlich, daß die Steigung für die Essigsäure mit dem Mittelwert von Juillard übereinstimmt, für die Propionsäure jedoch größer wird, während sie ab Buttersäure einen konstanten Wert von 3,47 bekommt. Wenn angenommen wird, daß diese Steigungswerte den Einfluß des Lösungsmittels auf den Dissoziationsmechanismus der entsprechenden Elektrolyten ausdrücken, muß ein ähnliches Verhalten bei der Ionisation der aliphatischen Säuren ab Buttersäure in 10 - 60 Vol.-%igen Wasser - Methanol - Lösungen angesehen werden. Laut dieser Annahme muß der Richtungsfaktor der entsprechenden Geraden einen unterschiedlichen — jedoch aber konstanten — Wert in gemischten Lösungssystemen mit

Wasser bekommen, wenn das organische Lösungsmittel ausgetauscht wird.

In Wasser - Dioxan - Lösungen wurden die Steigungswerte für die Bu-S und Va-S 10,94 und 10,71 entsprechend gefunden. Der— aufgrund dieser nicht voneinander entfernten Steigungen — ermittelte Mittelwert von 10,82 kann also als repräsentativ für den gesamten Einfluß des genannten Lösungsmittels auf den Dissoziationsmechanismus beider Säuren angesehen werden.

Aufgrund der Werte der Tab. I wurde zunächst die Abhängigkeit der pK beider untersuchten Säuren von den Dioxan- (X_1) bzw. Methanol - Molenbrüchen (X_2) in den benutzten ternären Systemen aufgetragen und hat sich in allen Fällen linear erwiesen. In Abbildung 1 wird als Beispiel die pK - Abhängigkeit der Bu-S vom Dioxan - Molenbruch für die Reihe (a) der untersuchten ternären Lösungen dargestellt.

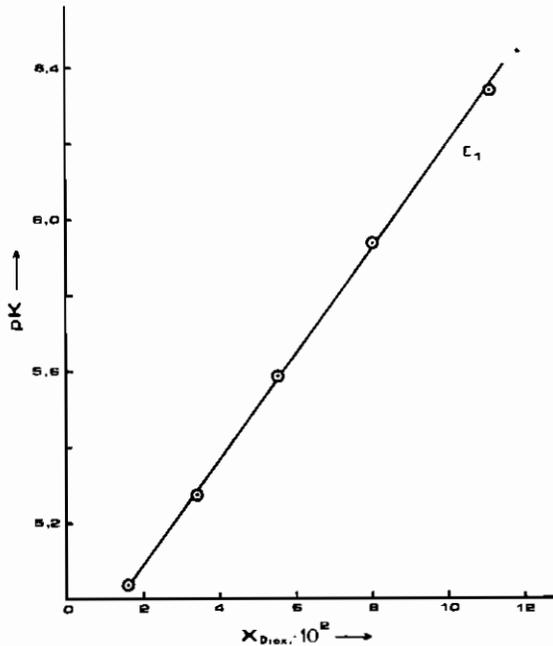


Abb. 1. Abhängigkeit von pK der Buttersäure vom Dioxan - Molenbruch in ternären Wasser - Dioxan - Methanol - Lösungen der Reihe (a).

Weiter unten werden die gefundenen einfachen Beziehungen angegeben, welche in allen untersuchten Fällen die lineare Abhängigkeit

der pK von Bu-S und Va-S vom Dioxan- bzw. Methanol - Molenbrüchen darstellen.

1. Für die Buttersäure

$$\begin{aligned}
 \text{Lösungsreihe (a)} &: \text{pK} = 4,82 + 13,72 X_1, \text{pK} = 4,82 + 15,19 X_2 \\
 \text{» (b)} &: \text{pK} = 4,77 + 28,54 X_1, \text{pK} = 4,77 + 5,81 X_2 \\
 \text{» (c)} &: \text{pK} = 1,73 + 146,46 X_1, \text{pK} = 5,05 + 3,71 X_2 \quad (2) \\
 \text{» (d)} &: \text{pK} = 4,98 + 11,41 X_1, \text{pK} = 1,80 + 68,49 X_2 \\
 \text{» (e)} &: \text{pK} = 5,29 + 5,42 X_1, \text{pK} = 5,73 - 2,83 X_2
 \end{aligned}$$

2. Für die Valeriansäure

$$\begin{aligned}
 \text{Lösungsreihe (a)} &: \text{pK} = 4,83 + 14,75 X_1, \text{pK} = 4,83 + 16,34 X_2 \\
 \text{» (b)} &: \text{pK} = 4,83 + 27,91 X_1, \text{pK} = 4,83 + 5,68 X_2 \\
 \text{» (c)} &: \text{pK} = 1,79 + 145,11 X_1, \text{pK} = 5,08 + 3,67 X_2 \quad (3) \\
 \text{» (d)} &: \text{pK} = 4,98 + 12,04 X_1, \text{pK} = 1,63 + 72,30 X_2 \\
 \text{» (e)} &: \text{pK} = 5,34 + 5,35 X_1, \text{pK} = 5,78 - 2,79 X_2
 \end{aligned}$$

Es wurden auch die linearen Abhängigkeiten des Dioxan - Molenbruchs (X_1) vom Methanol - Molenbruch (X_2) der benutzten ternären Systeme berechnet, welche ebenfalls weiter unten angegeben werden.

$$\begin{aligned}
 \text{Lösungsreihe (a)} &: X_1 = 1,1075 X_2 \\
 \text{» (b)} &: X_1 = 0,2034 X_2 \\
 \text{» (c)} &: X_1 = 0,0227 + 0,0253 X_2 \quad (4) \\
 \text{» (d)} &: X_1 = -0,2781 + 5,9942 X_2 \\
 \text{» (e)} &: X_1 = 0,0811 - 0,5219 X_2
 \end{aligned}$$

In einem kartesischen Koordinatensystem $OX_1X_2\text{pK}$ stellen die obig erwähnten Beziehungen die orthogonalen Projektionen der Kurven dar, welche der Funktionen $\text{pK} = f(X_1, X_2)$ auf den Ebenen $OX_1\text{pK}$, $OX_2\text{pK}$ und OX_1X_2 entsprechen. Weil alle Projektionen geradlinig sind, ist die der Funktion $\text{pK} = f(X_1, X_2)$ entsprechende graphische Darstellung ebenfalls eine Gerade, welche im Falle der Ionisation von Bu-S und Va-S in den ternären Systemen der Reihen (a) und (b) die Form der Abbildung 2 (Gerade ε) bekommt.

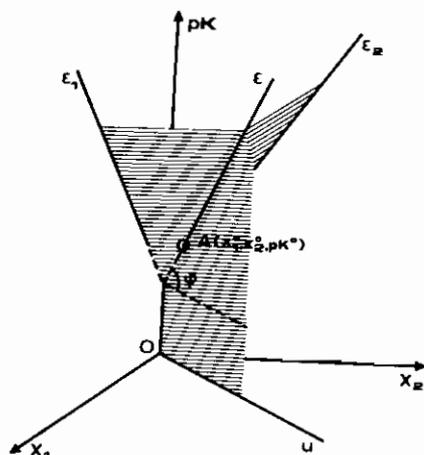


Abb. 2. Form der Abhängigkeit von pK der Butter- bzw. Valeriansäure vom Dioxan und vom Methanol-Molenbruch in ternären Wasser-Dioxan-Methanol-Systemen der Reihen (a) und (b).

Im allgemeinen wird eine durch den Punkt A (X_1^0 , X_2^0 , pK^0) gehende Gerade aufgrund der Gleichungen

$$\frac{X_1 - X_1^0}{\alpha} = \frac{X_2 - X_2^0}{\beta} = \frac{pK - pK^0}{\gamma} \quad (5)$$

bestimmt, wobei α , β , γ die Richtungskosinuse der betrachteten Geraden sind, und für welche die Beziehung

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1 \quad (6)$$

gilt.

Durch Kombination der Beziehungen (2) bis (6) ergeben sich die Werte der Parameter α , β und γ in allen untersuchten Lösungsreihen, welche in der Tabelle III angegeben werden.

TABELLE III. Werte der Parameter α , β und γ und Mittelwert von γ und $\text{tg } \varphi$ für die Butter- und Valeriansäure in ternären Wasser-Dioxan-Methanol-Lösungen aller Reihen.

Lösungsreihe	Bu-S			Va-S			Mittelwerte	
	α	β	γ	α	β	γ	γ	$\text{tg } \varphi$
(a)	0,0725	0,0655	0,9952	0,0675	0,0610	0,9958	0,9955	10,50
(b)	0,0345	0,1696	0,9849	0,0353	0,1734	0,9842	0,9845	5,61
(c)	0,0066	0,2606	0,9654	0,0066	0,2629	0,9648	0,9651	3,69
(d)	0,0873	0,0145	0,9960	0,0828	0,0139	0,9965	0,9962	11,44
(e)	0,1712	-0,3281	0,9290	0,1734	-0,3322	0,9272	0,9281	2,49

Wird die Ionisation einer Säure in den binären Wasser - Methanol- oder Wasser - Dioxan - Lösungen als Teilfall der Ionisation derselben Säure in den ternären Wasser - Dioxan - Methanol - Systemen betrachtet, so entsprechen die Geradensteigungen in den Diagrammen pK vs. X der $\operatorname{tg} \varphi$, d.h. dem Richtungsfaktor der jeweiligen Geraden ε bezüglich der Ebene OX_1X_2 ; $\operatorname{tg} \varphi$ ist allerdings aufgrund der Beziehung

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\gamma}{\sqrt{1 - \gamma^2}} \quad (7)$$

zu ermitteln.

Aus der Tab. III wird ersichtlich, daß die γ - Werte für die Bu-S und die Va-S in derselben Lösungsreihe fast identisch sind. Infolgedessen wurde der Mittelwert von γ und — aufgrund dessen und Gl. (7) — $\operatorname{tg} \varphi$ für jede Lösungsreihe ermittelt.

Die Richtungsfaktoren, b , der Geraden in den Diagrammen pK vs. X sind, wie erwähnt, für die Bu-S und die Va-S in einem gemischten System aus Wasser und einem organischen Mittel fast gleich und drücken gewissermaßen den gesamten physikochemischen Einfluß des Lösungsmittels auf den Ionisationsmechanismus der Säuren aus; die Steigungsmittelwerte für beide Säuren betragen, wie erwähnt, $b_1 = 10,82$ in Wasser - Dioxan- und $b_2 = 3,47$ in Wasser - Methanol - Lösungen.

In den ternären Systemen kann $\operatorname{tg} \varphi$ — welche den obig vorgeschlagenen Parameter ausdrückt — als ein Maßstab des physikochemischen Charakters dieser Systeme bezüglich der Säurendissoziation betrachtet werden. Die Geradensteigung ($\operatorname{tg} \varphi$) bezüglich der Ebene OX_1X_2 (Abb. 2) wird jedoch aus der Beziehung

$$\operatorname{tg} \varphi \equiv b = \frac{dpK}{du} \quad (8)$$

angegeben, wobei u eine Variable ist, deren Werte - Bestimmungsort die Gerade Ou ist.

Angenommen, daß sich der physikochemische Charakter der Wasser - Dioxan - bzw. Wasser - Methanol - Lösungen bei der Koexistenz in einem ternären Wasser - Dioxan - Methanol - System nicht ändert, müßte der Parameter b solche Werte bekommen, welche durch die Beziehung

$$b = \frac{dpK}{du} = \frac{\partial pK}{\partial X_1} \cdot \frac{dX_1}{du} + \frac{\partial pK}{\partial X_2} \cdot \frac{dX_2}{du} \quad (9)$$

bestimmt würden. In dieser Beziehung stellen $\frac{\partial pK}{\partial X_1}$ und $\frac{\partial pK}{\partial X_2}$ die Wer-

te b_1 und b_2 des Parameters b für die untersuchten Säuren in Wasser - Dioxan - und in Wasser - Methanol - Lösungen entsprechend dar. Im allgemeinen bekommt also die Beziehung (9) folgende Form:

$$b = b_1 \frac{dX_1}{du} + b_2 \frac{dX_2}{du} \quad (10)$$

Wenn nun in einer Reihe von ternären Systemen zwischen den Molenbrüchen X_1 und X_2 der organischen Lösungsmittel eine Funktionsform

$$X_1 = \pm m X_2 \quad (11)$$

gilt, so ergeben sich durch Kombination der Beziehungen (10), (11) sowie der leicht aus dem Diagramm der Abb. 2 hervorgegangenen Beziehung $X_1^2 + X_2^2 = u^2$, folgende Gleichungen(*):

$$\frac{dX_1}{du} = \frac{m}{\sqrt{m^2 + 1}}, \quad \frac{dX_2}{du} = \pm \frac{1}{\sqrt{m^2 + 1}} \quad (12)$$

Aus den Beziehungen (10) und (12) ergibt sich schließlich:

$$b = \frac{b_1 m \pm b_2}{\sqrt{m^2 + 1}} \quad (13)$$

Aufgrund dieser Beziehung wurden zunächst die b - Werte in den untersuchten ternären Systemen berechnet, welche ebenfalls experimentell ermittelt wurden. Diese theoretisch berechneten und experimentell ermittelten b - Werte sowie die Werte des Parameters m werden in der Tabelle IV dargestellt.

TABELLE IV. *Experimental und theoretisch ermittelte b - sowie m - Werte für die Butter- und die Valeriansäure in ternären Wasser - Dioxan - Methanol - Systemen.*

Lösungsreihe	m	b	
		Exper.	Berech.
(a)	1,1075	10,50	10,36
(b)	0,2034	5,61	5,56
(c)	0,0253	3,69	3,75
(d)	5,9942	11,44	11,25
(e)	0,5219	2,49	1,95

(*) Für Funktionsformen $X_1 = X_1^0 \pm mX_2$ geht man durch Koordinatentransformation ebenfalls auf die Beziehungen (12) aus.

Die befriedigende Übereinstimmung der experimentalen mit den theoretischen laut der Beziehung (13) b - Werten festigt die Gültigkeit dieser Beziehung und damit auch die Annahme, daß sich der physikochemische Charakter jedes von den binären Wasser - Dioxan- und Wasser - Methanol - Systemen bei ihrer Koexistenz in den untersuchten ternären Systemen nicht ändert.

Weiterhin wurden die totalen Solvatationszahlen, n , der Ionen der untersuchten Säuren mit Wassermolekülen in den ternären Systemen berechnet, welche zusammen mit den Solvatationszahlen derselben Säuren in binären Wasser - Dioxan- und Wasser - Methanol - Lösungen in der Tabelle V dargestellt werden.

TABELLE V. *Totale Solvatationszahlen mit Wassermolekülen von Butter- und Valeriansäure in binären Wasser - Dioxan - bzw. Wasser - Methanol- und in ternären Wasser - Dioxan - Methanol - Systemen.*

Lösungssystem	n			
	Bu-S	Va-S	Mittelwert	Berech.
Wasser - Dioxan	6,7	6,6	6,6	—
Reihe (a)	5,6	5,9	5,7	6,5
» (b)	4,6	4,5	4,5	4,5
» (c)	3,9	3,8	3,8	3,8
» (d)	6,3	6,6	6,4	6,8
Wasser - Methanol	3,6	3,6	3,6	—

Aus den Tabellenwerten geht hervor, daß die Ionen beider Säuren in derselben Reihe der ternären Systeme fast gleich solvatisiert sind, so daß der Mittelwert — welcher auch in der Tabelle V angegeben wird — den gesamten Solvatationsvorgang der entsprechenden Ionen in jeder Lösungsreihe darstellen würde.

Wenn nun angenommen wird, daß die Änderung der Solvatationszahlen von einem Lösungsmittel zu dem anderen der Änderung des Parameters b proportional ist, so müßten sich die — aufgrund dieses Parameters durch die Interpolationsmethode — theoretisch berechneten Quersolvatationszahlen den experimentalen Mittelwerten gleich erweisen. Tatsächlich sind die auf diese Weise theoretisch berechneten mit den experimentalen Solvatationszahlen für beide Säuren in den ternären Systemen der Reihen (b) und (c) identisch, wie aus der Tab. V hervorgeht. Kleine Abweichungen treten in den Systemen der Reihen (a) und (d) auf.

Es wurde zuletzt festgestellt, daß eine ebenfalls lineare Abhängigkeit der — aufgrund der im protolytischen Ionisationsvorgang auftretenden Wasserkonzentration — berechneten $\Delta(\text{pK}_{\text{tot.}})$ von $\Delta(1/\epsilon)$ in allen untersuchten Fällen besteht. Zum Berechnen von $\Delta(\text{pK}_{\text{tot.}})$ wurde in jeder Lösungsreihe als Bezugslösung diejenige mit dem kleineren Gehalt von beiden organischen Lösungsmitteln erhalten. Folgende lineare Funktionen haben sich schließlich ergeben:

<i>Lösungsreihe</i>	<i>Buttersäure</i>	<i>Valeriansäure</i>
(a)	$\Delta(\text{pK}_{\text{tot.}}) = 123,65 \cdot \Delta(1/\epsilon)$	$\Delta(\text{pK}_{\text{tot.}}) = 143,40 \cdot \Delta(1/\epsilon)$
(b)	$\Delta(\text{pK}_{\text{tot.}}) = 164,54 \cdot \Delta(1/\epsilon)$	$\Delta(\text{pK}_{\text{tot.}}) = 141,30 \cdot \Delta(1/\epsilon)$
(c)	$\Delta(\text{pK}_{\text{tot.}}) = 161,29 \cdot \Delta(1/\epsilon)$	$\Delta(\text{pK}_{\text{tot.}}) = 159,40 \cdot \Delta(1/\epsilon)$
(d)	$\Delta(\text{pK}_{\text{tot.}}) = 116,07 \cdot \Delta(1/\epsilon)$	$\Delta(\text{pK}_{\text{tot.}}) = 122,91 \cdot \Delta(1/\epsilon)$
(e)	$\Delta(\text{pK}_{\text{tot.}}) = 107,77 \cdot \Delta(1/\epsilon)$	$\Delta(\text{pK}_{\text{tot.}}) = 106,48 \cdot \Delta(1/\epsilon)$

Die ermittelten Richtungsfaktoren der linearen Funktionen für die Bu-S und Va-S in binären Systemen wurden in Wasser - Dioxan gleich 119,09 und 109,80 und in Wasser - Methanol - Lösungen 178,62 und 177,84 entsprechend gefunden.

Die betrachteten Unterschiede — welche gleichfalls den Änderungen des Parameters b folgen — für die untersuchten Säuren in den verschiedenen ternären aber aus denselben Komponenten bestehenden Systemen sind auf ihren unterschiedlichen physikochemischen Charakter und auf den unterschiedlichen Grad des Solvatationsvorgangs zurückzuführen, welche die Säurenionisation begleiten und welche zur Änderung der Ionenradien beitragen.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die entsprechenden den binären Systemen Wasser - Dioxan und Wasser - Methanol Werte des in dieser Arbeit einführenden Parameters b im allgemeinen den Einfluß jedes Lösungssystems auf den Dissoziationsmechanismus der untersuchten Säuren ausdrücken. Diese Werte sind also ein Maßstab des physikochemischen Charakters, durch welchen die erwähnten Lösungssysteme auf die Säuredissoziation einwirken.

Der physikochemische Charakter von beiden binären Lösungssystemen bleibt — bezüglich der Säuredissoziation — in ternären Wasser - Dioxan - Methanol - Systemen unveränderlich. Ausserdem kann der entsprechende Charakter des ternären Systems — d.h. der Wert des Parameters b — als additive Größe betrachtet und aus den b -Werten in den entsprechenden binären Systemen aufgrund der vorgeschlagenen Beziehung (13) theoretisch berechnet werden.

L I T E R A T U R

1. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS: *Chimika Chronika*, **30A**, 179 (1965).
2. D. JANNAKOUDAKIS, G. PAPANASTASIOU: *Chimika Chronika*, **35A**, 1 (1970).
3. D. JANNAKOUDAKIS, G. PAPANASTASIOU: *Sci. Annals, Fac. Phys. & Mathem. Univ. Thessaloniki*, **11**, 497 (1971).
4. D. JANNAKOUDAKIS, I. MOUMTZIS: *Chimika Chronika*, **33A**, 7 (1968).
5. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS, P. G. MAVRIDIS: *Chimika Chronika*, **31A**, 11 (1966).
6. M. YASUDA: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 429 (1959).
7. M. L. DONDON, M. T. PARIS: *J. Chim. Phys.*, **58**, 222 (1961).
8. D. J. GLOVER: *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5279 (1965).
9. H. S. HARNED, L. D. FALLON: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2377 (1939).
10. J. JUILLARD: *Bull. Soc. Chim.*, **12**, 3069 (1964).
11. P. S. GENTILE, M. GEFOLA, A. V. CELIANO: *J. Phys. Chem.*, **67**, 1083 (1963).

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

ΙΟΝΙΣΜΟΣ α -ΒΟΥΤΥΡΙΚΟΥ ΚΑΙ α -ΒΑΛΕΡΙΑΝΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΕΙΣ
ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΥΔΑΤΟΣ - ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ - ΔΙΟΞΑΝΙΟΥ

Ἰπὸ

Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ, Γ. ΠΑΠΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ καὶ Ι. ΜΟΥΜΤΖΗ

(*Εργαστήριο Φυσικῆς Χημείας Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης*)

Μελετᾶται διὰ τῆς ποτενσιομετρικῆς μεθόδου ὁ ἰονισμὸς τοῦ α -βουτυρικοῦ καὶ α -βαλεριανικοῦ ὀξέος ἐντὸς τριαδικῶν συστημάτων ὕδατος-μεθανόλης-διοξανίου διαφόρων συστάσεων εἰς τοὺς 25° C. Βάσει τῆς ἐξαρτήσεως τοῦ pK τῶν μελετηθέντων ὀξέων ἐκ τοῦ μοριακοῦ κλάσματος τῶν ὀργανικῶν διαλυτικῶν μέσων ἐξάγονται συμπεράσματα περὶ τῆς φυσικοχημικῆς συμπεριφορᾶς τῶν χρησιμοποιηθέντων διαλυτικῶν συστημάτων, ἀναφερόμενα εἰς τὸν μηχανισμόν τῆς διαστάσεως τῶν ὡς ἄνω ὀξέων.

Ἀπὸ τῆς ἀπόψεως αὐτῆς ὁ φυσικοχημικὸς χαρακτήρ τῶν τριαδικῶν συστημάτων ἐκφράζεται διὰ μιᾶς παραμέτρου h , ἡ ὁποία ἔχει προσθετικὰς ιδιότητες. Ἡ παράμετρος αὕτη δύναται νὰ προκύψῃ καὶ θεωρητικῶς, βάσει προτεινομένης σχέσεως, ἐκ τῶν τιμῶν, τὰς ὁποίας αὕτη λαμβάνει εἰς τὰ ἀντίστοιχα δυαδικὰ συστήματα ὕδατος-μεθανόλης καὶ ὕδατος-διοξανίου κατὰ τὴν διάστασιν τῶν ὡς ἄνω ὀξέων ἐντὸς αὐτῶν.