

WALTER WALISCH und HENNER A. RUPPERSBERG

UV-Spektroskopische Untersuchungen über die Dissoziation von Acetylaceton und Acetessigester

Aus den Instituten für Organische und Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes
(Eingegangen am 22. Mai 1959)

Nach Definition einer „empirischen Dissoziationskonstante“ K'_b wurden die Bedingungen aufgezeigt, unter denen diese Größe UV-spektroskopisch bestimmt werden kann. Durch Auswertung der Extinktionsmessungen beim gleichen p_H -Wert und verschiedenen Wellenlängen wurde bewiesen, daß der Enolisierungsgrad von Acetylaceton im untersuchten Bereich unabhängig vom p_H -Wert der wäßrigen Lösung ist. Da K'_b im gleichen Bereich ebenfalls konstant war, müssen auch die Aktivitätskoeffizienten der Enol- und Ketoform p_H -unabhängig sein. Die Übereinstimmung zwischen den optisch und potentiometrisch bestimmten K'_b -Werten ist ausgezeichnet.

In einer früheren Arbeit¹⁾ haben wir das Problem der Dissoziationskonstanten enolisierbarer Verbindungen eingehend behandelt. Es wurde eine experimentell zugängliche „empirische Dissoziationskonstante“ K'_b definiert und durch Messung des p_H -wertes als Funktion des Neutralisationsgrades für Acetylaceton und Acetessigester bestimmt. Aus der guten Konstanz von K'_b in den jeweiligen Puffergebieten wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß sich das Konzentrationsverhältnis Enolform/Ketoform = X in diesem Bereich nicht merklich verändert, so daß die Errechnung der Dissoziationskonstanten von Enolform und Ketoform erlaubt ist. Andererseits zeigten die K'_b -Werte bei kleinen und großen Neutralisationsgraden erhebliche Abweichungen vom Mittelwert, so daß in den Bereichen großer p_H -Änderungen die Konstanz von X nicht bestätigt werden konnte. Da jedoch in diesen schlecht gepufferten Zonen die p_H -Messung durch Spuren von Verunreinigungen stark verfälscht werden kann, darf die von uns für diesen Bereich gefundene Inkonzanz von K'_b nicht überbewertet werden.

Um die naturbedingte Schwäche der potentiometrischen Methode — Anfälligkeit gegen Verunreinigungen bei kleinen und großen Neutralisationsgraden — zu vermeiden, haben wir die „empirischen Dissoziationskonstanten“ von Acetylaceton und Acetessigester durch Messung der Extinktion im UV-Bereich bei verschiedenen p_H -Werten bestimmt. Bei dem hohen Wert des molaren Extinktionskoeffizienten des Enolations können hierbei die Konzentrationen wesentlich kleiner gehalten werden als bei der potentiometrischen Bestimmung der Dissoziationskonstanten, so daß ein Vergleich der gefundenen Werte Aussagen über das Verhalten von K'_b gegenüber großen Konzentrationsänderungen ermöglicht. Zudem gestattet die optische Methode bei tautomeren Verbindungen, die in wäßriger Lösung hinreichend enolisiert sind, eine Untersuchung des Verhaltens von X , die nicht mit der Einschränkung

¹⁾ W. WALISCH und A. H. RUPPERSBERG, Annales Univ. Saraviensis VIII [1959] im Druck.

behaftet ist, die bei der potentiometrischen Methode gemacht werden mußte, weil im Ausdruck für K'_b neben X und verschiedenen Konstanten noch der Aktivitätskoeffizient der Enolform enthalten ist.

Bedeutet die Symbole in eckigen Klammern die Konzentrationen, die in runden Klammern die Aktivitäten und die entsprechenden kleinen Buchstaben die jeweiligen Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions H, des Anions A, der Enolform EH und der Ketoform KH, so lassen sich folgende Beziehungen aufstellen:

$$[A] + [EH] + [KH] = C \quad (1)$$

$$\frac{(H)(A)}{(EH)} = \frac{(H)[A]a}{[EH]eh} = K_e \quad (2)$$

$$\frac{(EH)}{(KH)} = \frac{eh[Eh]}{kh[KH]} = \frac{eh}{kh} \cdot X = K_t \quad (3)$$

Wie wir an anderer Stelle¹⁾ ausführlicher gezeigt haben, lassen sich durch Kombination dieser Gleichungen die nachstehenden Beziehungen gewinnen; zur Vereinfachung ist der Enolisierungsgrad $\alpha = \frac{[EH]}{[EH] + [KH]} = \frac{1}{1 + 1/X}$ eingeführt.

$$\frac{(H)(A)}{(KH)} = K_t \cdot K_e = K_x \quad (4)$$

$$\frac{(H)(A)}{(EH) + (KH)} = \frac{1}{1/K_e + 1/K_x} = \frac{K_e}{1 + 1/K_t} = K_b \quad (5)$$

$$\frac{(H)(A)}{[EH] + [KH]} = eh \cdot K_e \cdot \alpha = K'_e \cdot \alpha = K_b(1 + 1/K_t)eh \cdot \alpha = K'_b \quad (6)$$

$$[A] = \frac{C}{1 + a(H)/K'_b} \quad [EH] = \frac{a(H)C}{K'_e(1 + a(H)/K'_b)} \quad (7)$$

Nimmt man an, daß das Beersche Gesetz Gültigkeit besitzt, so gilt, wenn ϵ_s und ϵ_b die unter sonst gleichen Bedingungen gemessenen Extinktionen der angesäuerten bzw. stark basischen Lösung bedeuten, für die Extinktion ϵ bei einem beliebigen p_H -Wert und beliebiger Wellenlänge, wenn $\alpha_s = \frac{[EH]}{C}$ den Enolisierungsgrad der angesäuerten Lösung bedeutet:

$$\epsilon = \epsilon_b[A]/C + \epsilon_s[EH]/C \cdot \alpha_s \quad (8)$$

Mit $\alpha/\alpha_s = x =$ relativer Enolisierungsgrad erhält man aus (6), (7) und (8):

$$\frac{a(H)}{K'_b} = \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon - x\epsilon_s} \quad (9) \quad p_{K'_b} = p_H + \log \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon - x\epsilon_s} - \log a \quad (9a)$$

Die „empirische Dissoziationskonstante“ K'_b kann also durch Messung der Extinktion bei verschiedenen, bekannten Wasserstoffionenaktivitäten sehr einfach dann bestimmt werden, wenn $\epsilon_s \ll \epsilon$ oder wenn $x = 1$. Bei Acetessigester, der in wäßriger Lösung nur sehr wenig enolisiert ist, ist die erste Bedingung erfüllt. Bei Acetylaceton ist dies hingegen nicht der Fall, und das Verhalten des relativen Enolisierungsgrades

muß vor Berechnung von K'_b untersucht werden. Dies kann dadurch geschehen, daß man die Extinktionswerte ϵ und ϵ' von gleichem p_H -Wert und verschiedener Wellenlänge λ und λ' miteinander in Beziehung setzt.

$$\frac{a(H)}{K'_b} = \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon - x\epsilon_s} = \frac{\epsilon'_b - \epsilon'}{\epsilon' - x\epsilon'_s} \quad x = \frac{\alpha}{\alpha_s} = \frac{\epsilon'_b\epsilon - \epsilon'\epsilon_b}{\epsilon_s(\epsilon'_b - \epsilon') - \epsilon'_s(\epsilon_b - \epsilon)} \quad (10)$$

Die Bestimmung von x kann durch Extinktionsmessung nie sehr genau erfolgen, da zur Berechnung nach Gleichung (10) sechs verschiedene Meßgrößen herangezogen werden müssen, die zudem hinsichtlich der Fehlerfortpflanzung sehr ungünstig miteinander gekoppelt sind. Um ein ungefähres Maß für die hierdurch bedingte Unsicherheit zu besitzen, haben wir den Größtfehler unter der Annahme berechnet, daß der absolute Fehler bei allen Extinktionsmessungen gleich groß und daß $x = 1$ ist. Mit $\delta\epsilon = \pm 0.003$ ergibt sich dann der relative Größtfehler $\delta x/x$ zu:

$$\delta x/x = \pm 0.006 \cdot \frac{(\epsilon_b + \epsilon'_b) - (\epsilon'_s + \epsilon_s)}{\epsilon'_b\epsilon - \epsilon'\epsilon_b} \quad (11)$$

Die Auswertung unserer Extinktionsmessungen bei Acetylaceton nach Gleichung (10) bringt Tab. 1. Der ungefähre relative Größtfehler und der ungefähre Neutralisationsgrad sind ebenfalls angeführt.

Tab. 1. Relativer Enolisierungsgrad x von Acetylaceton bei verschiedenen p_H -Werten, errechnet aus vier verschiedenen Wellenlängenpaaren. Wellenlänge λ in μ

p_H	Neutralisationsgrad in %	x				$\pm \delta x/x$
		$\lambda = 275$ $\lambda' = 300$	$\lambda = 270$ $\lambda' = 305$	$\lambda = 280$ $\lambda' = 305$	$\lambda = 270$ $\lambda' = 295$	
7.74	5	1.01	0.90	0.95	0.88	0.13
8.00	10	0.96	0.97	0.97	0.97	0.15
8.40	20	0.92	0.90	0.89	0.90	0.18
8.85	40	0.93	0.95	0.86	1.00	0.22
9.20	60	0.9	0.8	0.7	1.0	0.4
9.56	80	0.7	0.7	1.2	0.6	0.8

Aus Tab. 1 geht hervor, daß, bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen, der relative Enolisierungsgrad eine Konstante ist. Da $x = 1$, gilt ferner $\alpha = \alpha_s$, d. h., der Enolisierungsgrad und damit auch das Konzentrationsverhältnis Enolform/Ketoform = X sind im untersuchten Bereich unabhängig vom p_H -Wert der Lösung. Unsere Vermutung, daß die in l. c.¹⁾ beim Neutralisationsgrad Null festgestellte große Veränderung von K'_b auf eine Verunreinigung zurückzuführen war, wurde hierdurch bestätigt.

Die „empirische Dissoziationskonstante“ K'_b kann also auch bei Acetylaceton durch Extinktionsmessungen bestimmt werden. Die Ergebnisse derartiger Messungen an Acetylaceton und Acetessigester sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Bei Acetylaceton wurden die Extinktionen verschiedener Wellenlängen zur Berechnung nach Gleichung (9a) herangezogen. Bei Acetessigester wurde wegen der hohen Verseifungs-

geschwindigkeit, die eine Extrapolation der Extinktionswerte erforderlich machte, nur im Maximum gemessen. Der durch die Extinktionsmessung bedingte Größtfehler $\delta K'_b$, der für eine sinnvolle Mittelwertbildung benötigt wird, ist ebenfalls in Tab. 2 angegeben. Die Werte mit zu großer Fehlergrenze wurden weggelassen.

Tab. 2. „Empirische Dissoziationskonstante“ K'_b von Acetylaceton und Acetessigester bei verschiedenen Neutralisationsgraden

Acetylaceton: 1. $\lambda = 270$, 2. $\lambda = 292$, 3. $\lambda = 305$ m μ					Acetessigester: $\lambda = 272.5$ m μ		
p_H	Neutralisationsgrad in %	pK'_b			p_H	Neutralisationsgrad in %	pK'_b
		1.	2.	3.			
7.74	5		9.03 \pm 0.06		10.0	15	10.77 \pm 0.03
8.00	10		9.00 \pm 0.04	9.00 \pm 0.05	10.2	20	10.75 \pm 0.02
8.40	20	9.04 \pm 0.06	9.00 \pm 0.02	9.00 \pm 0.03	10.4	30	10.79 \pm 0.02
8.85	40	9.00 \pm 0.04	9.00 \pm 0.01	9.00 \pm 0.02	10.6	40	10.82 \pm 0.02
9.20	60	9.01 \pm 0.04	9.02 \pm 0.01	9.01 \pm 0.03	10.8	50	10.79 \pm 0.02
9.56	80		9.03 \pm 0.02	9.03 \pm 0.03	11.0	60	10.79 \pm 0.02

Eine Betrachtung der Meßergebnisse zeigt:

Mit einer Ausnahme liegen alle Werte innerhalb der errechneten Fehlergrenze, obwohl die Unsicherheit im p_H -Wert der jeweiligen Pufferlösung bei der Berechnung von $\delta K'_b$ nicht berücksichtigt wurde. Demnach ist K'_b bei Acetylaceton und Acetessigester eine Konstante, d. h., $eh \cdot \alpha$ muß ebenfalls konstant sein. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, ist aber auch α konstant, so daß durch unsere Messungen eindeutig nachgewiesen wurde, daß im p_H -Bereich 2 bis 11 die von anderen Autoren²⁻⁶⁾ stillschweigend gemachte Annahme, daß sich das Konzentrationsverhältnis Enolform/Ketoform sowie die Aktivitätskoeffizienten der Enolform und der Ketoform eh und kh bei p_H - und Konzentrationsänderungen nicht verändern, voll bestätigt werden konnte. Ferner folgt hieraus, daß die Berechnung von K'_c und K'_k aus K'_b und X möglich ist⁷⁾.

2) H. GOLDSCHMIDT und L. OSLAN, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 1140 [1900].

3) G. SCHWARZENBACH und L. LUTZ, Helv. chim. Acta 23, 1147 [1940].

4) E. H. FELDER, Dissertat., Eidgen. Techn. Hochschule Zürich 1944.

5) M. L. EIDINOFF, J. Amer. chem. Soc. 67, 2072 [1945].

6) B. EISTERT, E. MERKEL und W. REISS, Chem. Ber. 87, 1513 [1954].

7) Die von uns für den normalen p_H -Bereich nachgewiesene Konstanz von X oder α läßt sich nicht ohne weiteres auf den übersauren Bereich extrapolieren, da hierbei parallel zur p_H -Änderung eine große Änderung der Zusammensetzung des Lösungsmittels läuft. Die bekanntlich sehr starke Lösungsmittelabhängigkeit von α läßt es deshalb als wahrscheinlich erscheinen, daß die genaue Bestimmung der „Basizität“ von Acetylaceton und ähnlichen tautomeren Verbindungen sich sehr schwierig gestalten wird. Wendet man Gleichung (10) auf die von B. EISTERT und Mitarbb.^{6,8)} mitgeteilten Extinktionswerte an, so ergibt sich bei Acetylaceton und bei Benzoylaceton ein deutliches Absinken des Enolisierungsgrades mit größer werdender Schwefelsäurekonzentration, und zwar ist α in 60-proz. Schwefelsäure etwa halb so groß wie in Wasser. Die Schwefelsäure müßte demnach in der nach dem Grad der Enolisierung geordneten Lösungsmittelreihe noch unterhalb des Wassers eingeordnet werden. Dies steht auch im Einklang mit den Ergebnissen von G. SCHWARZENBACH und Mitarbb.⁹⁾, die den Enolgehalt von Acetylaceton in Schwefelsäure/Wasser-Gemischen durch Bromtitration zu bestimmen versuchten.

8) E. MERKEL, Dissertat. Univ. Heidelberg 1953.

9) G. SCHWARZENBACH und CH. WITTEW, Helv. chim. Acta 30, 659 [1947].

Berechnet man, unter Berücksichtigung von $\delta K'_b$, aus den Einzelmessungen die Mittelwerte, so erhält man für Acetylaceton $p_{K'_b} = 9.01$ und für Acetessigester $p_{K'_b} = 10.79$. Vergleicht man diese Werte mit den Werten anderer Autoren und den Ergebnissen unserer potentiometrischen Messungen (Tab. 3), so fällt auf, daß unsere Werte höher liegen. Dies mag teilweise darauf zurückzuführen sein, daß von den anderen Autoren der Aktivitätskoeffizient des Enolations a nicht immer berücksichtigt wurde. Die ausgezeichnete Übereinstimmung der von uns auf ganz verschiedene Weise und in gänzlich anderen Konzentrationsbereichen gewonnenen Ergebnisse dürfte mit ein Beweis dafür sein, daß die von uns mitgeteilten Beträge für $p_{K'_b}$ den wahren Werten sehr nahe kommen.

Tab. 3. „Empirische Dissoziationskonstante“ K'_b von Acetylaceton und Acetessigester nach verschiedenen Autoren

Autor	$p_{K'_b}$	Acetylaceton Bestimmungsmethode	$p_{K'_b}$	Acetessigester Bestimmungsmethode
GOLDSCHMIDT ²⁾			10.7	potentiometr.
SCHWARZENBACH ³⁾	8.94	potentiometr.		
FELDER ⁴⁾			10.49	potentiometr.
EIDINOFF ⁵⁾	8.93	potentiometr.	10.68	potentiometr.
EISTERT ⁶⁾	8.8	UV-spektroskop.		
Eigene Messung ¹⁾	9.00 ₃	potentiometr.	10.81	potentiometr.
Eigene Messung	9.01	UV-spektroskop.	10.79	UV-spektroskop.

Wir danken Herrn Prof. Dr. B. EISTERT für Diskussionsbeiträge und die Überlassung von nicht veröffentlichtem Zahlenmaterial.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Meßapparatur: Unicam Quarz Spektrophotometer Sp. 500.

Reinigung von Acetylaceton und Acetessigester: Nach Darstellung der Kupfersalze wurden diese mehrmals umkristallisiert und mit 20-proz. Schwefelsäure zersetzt; anschließend wurde mit Äther extrahiert, über CaCl_2 getrocknet und zweimal destilliert.

Kontrolluntersuchungen: Um die erforderliche große Genauigkeit zu erreichen, wurden die Küvetten einem reproduzierbaren Reinigungsverfahren unterworfen. Vor und nach jeder Messung wurde die Meßküvette mit der gleichen Pufferlösung gefüllt, die sich in der Referenzküvette befand, und die Abweichung von der Identität der beiden Küvetten wurde über das interessierende Spektrum gemessen. Waren die Abweichungen vor und nach der Messung gleich groß, so wurden die eigentlichen Meßwerte um die gefundenen Abweichungen korrigiert. Im allgemeinen waren die Abweichungen sehr klein und über größere Zeiträume ziemlich konstant. Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes wurde beim Acetylaceton für Enolform und Enolat und beim Acetessigester für das Enolat — durch Messung in saurer bzw. basischer Lösung — innerhalb der Fehlergrenzen experimentell bestätigt.

Pufferlösungen

a) *Acetylaceton:* 0.01 molare Boraxlösung mit entsprechender Salzsäure- bzw. Natriumcarbonatkonzentration.

b) *Acetessigester:* nach SNELL und SNELL¹⁰⁾; Mischen von 0.05 molarer Borax- und 0.05 molarer Natriumcarbonatlösung.

¹⁰⁾ F. D. SNELL und C. T. SNELL, Colorimetric methods of analysis, D. van Nostrand Company, Inc., New York 1948, S. 175.

Meßvorgang

a) *Acetylaceton*: 2 ml $5.8 \cdot 10^{-4}$ molare, wäßrige Lösung wurden mit Pufferlösung auf 25 ml aufgefüllt. Die Meßküvette (1 cm) wurde mehrmals mit der Lösung gespült und dann gefüllt; die Vergleichsküvette (1 cm) wurde mit der entsprechenden Pufferlösung gespült und gefüllt. Dann wurde die Extinktion im Maximum gemessen, das gesamte Spektrum aufgenommen und wieder im Maximum gemessen, um eventuelle Veränderungen festzustellen. Solche waren jedoch bei Acetylaceton nie eingetreten.

b) *Acetessigester*: 2 ml $4.35 \cdot 10^{-4}$ molare, wäßrige Lösung wurden mit Puffer auf 25 ml aufgefüllt, gleichzeitig wurde eine Stoppuhr betätigt. Spülen und Füllen wie bei a). Dann erfolgte die Extinktionsmessung als Funktion der Zeit, und zwar bei verschiedenen, dem Maximum benachbarten Wellenlängen. Bei allen Wellenlängen wurde ein zeitlich linearer Abfall der Extinktionswerte beobachtet, der mit steigendem p_H -Wert steiler wurde. Die auf die Zeit Null extrapolierten Extinktionswerte wurden zur Auswertung herangezogen.

Meßergebnisse: Das interessierende Spektrum wurde punktweise im Abstand von $2 m\mu$ vermessen. Zur Erzielung einer möglichst kleinen Fehlergrenze wurden die erhaltenen Werte graphisch dargestellt und die zur Berechnung benötigten Größen aus dieser Zeichnung entnommen. Die zur Auswertung herangezogenen Extinktionswerte sind in Tab. 4 angegeben. Für die Maxima wurden die folgenden molaren Extinktionskoeffizienten errechnet:

Acetylaceton; sauer: 1700 bei $273 m\mu$, basisch: 21 600 bei $292 m\mu$.

Acetessigester; basisch: 21 200 bei $272 m\mu$.

Tab. 4. Zur Auswertung benutzte Extinktionswerte von Acetylaceton und Acetessigester bei verschiedenen p_H -Werten und Wellenlängen

p_H	Acetylaceton $\epsilon \cdot 10^3$ bei λ in $m\mu$						Acetessigester $\epsilon \cdot 10^3$ $\lambda = 272.5 m\mu$		
	270	275	280	292	295	300	305	p_H	
sauer	77	80	73	43	32	18	5	sauer	0
7.74	85	98	105	96	86	63	38	10.0	134
8.00	104	123	138	143	132	102	67	10.2	200
8.40	136	177	215	258	248	206	143	10.4	255
8.85	202	277	360	470	457	388	277	10.6	323
9.20	253	362	482	650	634	544	395	10.8	425
9.56	293	434	583	805	789	682	478	11.0	500
basisch	357	530	718	1000	987	850	606	basisch	736

Fehlerbetrachtung: Die von uns in der Größtfehlerberechnung verwendete Unsicherheit in der Extinktionsmessung von $\delta\epsilon = \pm 0.003$ stellt die experimentell bestimmte Fehlergrenze dar, innerhalb derer die Extinktion einer stabilen Lösung über größere Zeiträume reproduzierbar war. Das angegebene Fehlerintervall enthält demnach alle Fehlerquellen, die bei unseren Messungen eine Rolle spielten. Die tatsächliche Schichtdicke der untersuchten Lösung ist nicht von Belang, es mußte nur immer mit derselben Küvette gemessen werden. Auch der Wert der Konzentration interessierte nicht, da, ausgehend von einer Stammlösung, immer mit den gleichen Geräten verdünnt wurde. Über die Unsicherheit im p_H -Wert der Pufferlösungen läßt sich nur schwer eine präzise Aussage machen, da auf diesem Gebiet die in der Literatur ausgesprochenen Meinungen etwas auseinandergehen. Ein δp_H von ± 0.02 dürfte unserer Meinung nach gewährleistet gewesen sein. Nimmt man für $\delta(\log a)$ eine Unsicherheit von ± 0.01 an (als Aktivitätskoeffizient des Enolations wurde in beiden Fällen der entsprechende Aktivitätskoeffizient des Acetations verwendet, der wohl eine ausreichende Annäherung darstellen dürfte), so ergibt sich für den Betrag der $p_{K'b}$ -Werte eine maximale Unsicherheit von ± 0.04 .