

POTENTIOMETRISCHE BESTIMMUNG
DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN VON PHENOLEN
IM ÄTHANOL-WASSERMEDIUM

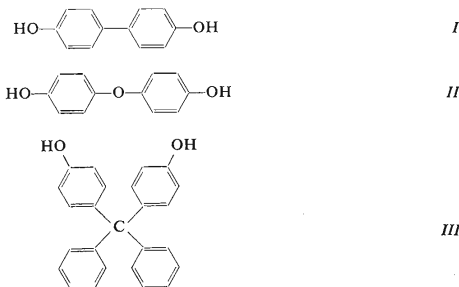
V. Novák

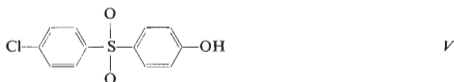
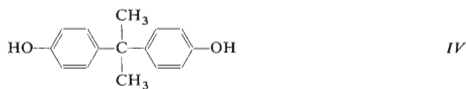
Forschungsinstitut für synthetische Harze und Lacke, 532 07 Pardubice

Eingegangen am 12. Juli 1972

Es wurden die Gleichungen der Titrationskurven von Säuren für wäßrig-alkoholische Medien abgeleitet und die Dissoziationskonstanten von vier zweibasischen (*I–IV*) und einem einbasischen Phenol (*V*) im Äthanol-Wassermedium potentiometrisch bestimmt. Es wird die Frage der Autoprotolysenkonstanten im Äthanol-Wassermedium, deren Kenntnis für die Berechnung der potentiometrisch zu bestimmenden Dissoziationskonstanten unumgänglich erforderlich ist, erörtert.

Es wurden von uns potentiometrische Methoden zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten folgender Phenole, und zwar des 4,4-Dihydroxydiphenyls (*I*), des 4,4'-Dihydroxydiphenyläthers (*II*), des 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)-fluorens (*III*), des 2,2-Bis(4-Hydroxyphenyl)-propans (*IV*) und des 4-Chlor-4'-hydroxydiphenylsulfons (*V*) herangezogen. Diese Phenole sind mit Ausnahme des Phenols (*IV*) in Wasser nur geringfügig löslich, weshalb deren Dissoziationskonstanten im Äthanol-Wassermedium bestimmt werden mußten. Während zur spektrophotometrischen Bestimmung der Dissoziationskonstanten schwacher einbasischer Säuren (Phenole) im Äthanol-Wassermedium die Kenntnis der Autoprotolysenkonstanten der Mischung nicht erforderlich ist, ist ihre Kenntnis bei der potentiometrischen Bestim-





mung unumgänglich notwendig. Eine noch kompliziertere Situation zeigt sich bei schwachen zweibasischen Säuren mit nahen Dissoziationskonstanten, da der Absorptionskoeffizient des HA^- -Anions bei der spektrophotometrischen Methode experimentell nicht ermittelt werden kann. Früher wurde dieses Problem mittels der zeitraubenden Methode der Folgeapproximationen¹, in der letzten Zeil mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate unter Verwendung eines Rechners² gelöst. Bei der im weiteren angeführten potentiometrischen Lösung dieses Problems ist die Kenntnis der Autoprotolysenkonstanten für das gegebene Medium unerlässlich. Im wäßrig-äthanolischen Medium machen sich die Autoprotolysenkonstanten beider Lösungsmittel geltend. Desweiteren wurden die unter Benützung zweier Autoprotolysenkonstanten abgeleiteten Gleichungen der Titrationskurven angeführt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagentien und Apparate. Sämtliche Messungen wurden bei 25°C in der Atmosphäre reinen Stickstoffs im Becherglas mit Temperiermantel, an den ein Ultrathermostat geschaltet war, durchgeführt. Zur pH-Messung dienten das Kompensationselektronen-pH-meter PHK-1 (Mikrotechna), die Glaselektrode G 202 B (Radiometer, Kopenhagen) und die gesättigte Kalomelektrode KALC-4 (Laboratorní přístroje, Prag). Das Äthanol-Wassergemisch wurde so hergestellt, daß 400 ml 96%iges redestilliertes Äthanol mit redestilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt wurden, so daß der Äthanolgehalt 31,63% (m/m) betrug. 0,01M-NaOH wurde aus carbonatfreiem Natriumhydroxid hergestellt. Sämtliche Messungen wurden bei konstanter Ionenstärke 1 0,1 (NaCl) durchgeführt.

Für das Eich-pH-meter im wäßrigen Medium dienten Puffer mit pH-Werten von 4,01, 6,98 und 8,95 (Institut für Sera und Impfstoffe, Prag), für die Eichung im Medium von 31,63% igem Äthanol wurden von Bates³ beschriebene, auf ein Wasserstoffelektrodenpotential bezogene Puffer mit pH-Werten von 2,84, 5,00 und 7,25 herangezogen. Die Glaselektrode wurde während der im Äthanol-Wassermedium durchgeführten Arbeit stets in diesem Medium aufbewahrt. Sämtliche verwendeten Phenole wurden mittels Kristallisation gereinigt.

Jede Titration der 0,001M Phenollösung mit 0,01M NaOH-Lösung wurde fünfmal wiederholt, die Ergebnisse wurden auf Diagramme aufgetragen, wobei der wahrscheinlichste pH-Wert aus ihnen abgelesen wurde.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ableitung der Titrationskurvengleichungen

Bei der Ableitung der Titrationskurvengleichungen für das Äthanol-Wassermedium wurde von uns vom System der Gleichungen ausgegangen, durch welche die Bedingungen der Elektroneutralität, die Stoffbilanz und außer dem Ausdruck der Dissoziationskonstanten noch die Konstante der Autoprotolyse des Wassers K_w und Äthanol $K_{\text{ÄthOH}}$ ausgedrückt wird. Die Aktivität des Wassers und Äthanol ist beim Titrationsverlauf konstant und kann in die Autoprotolysenkonstante einbezogen werden. Unter Bestimmungsbedingungen können die Ionenaktivitäten durch die Konzentrationen ersetzt und zur Berechnung die Ionenprodukte des Wassers K'_w und Äthanol $K'_{\text{ÄthOH}}$, definiert durch die Gleichungen (1) und (2), herangezogen werden

$$K_w \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \approx [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K'_w \quad (1)$$

$$K_{\text{ÄthOH}} \cdot a_{\text{ÄthOH}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{ÄthO}^-} \approx [\text{H}^+] / [\text{ÄthO}^-] = K'_{\text{ÄthOH}} \quad (2)$$

Bei Elektroneutralitätsbedingungen wurde auch die Konzentration des ÄthO^- in Betracht gezogen.

Für die einbasische Säure gilt

$$K_1 \cdot (c - \alpha) = \alpha \cdot [\text{H}^+], \quad (3)$$

für die zweibasische Säure

$$K_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot (c - \alpha) + K_1 \cdot K_2 \cdot (2c - \alpha) = \alpha \cdot [\text{H}^+]^2, \quad (4)$$

wo $\alpha = [\text{H}^+] + \gamma \cdot c - (K'_w + K'_{\text{ÄthOH}}) / [\text{H}^+]$, c die Säurekonzentration, γ das Verhältnis der Molmengen der zugegebenen Base und Säure und K_1 und K_2 die Dissoziationskonstanten bedeuten.

Für die Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Phenols *IV* im wäßrigen Medium wurde von uns die Gleichung (4) herangezogen, wo α anstelle des Ausdrucks $[\text{H}^+] + \gamma \cdot c - K'_w / [\text{H}^+]$ steht.

Autoprotolysenkonstante im Wasser-Äthanolgemisch

Im Wasser-Äthanolgemisch konkurrieren um ein Proton zwei Anionen, OH^- und ÄthO^- , wobei die entsprechenden chemischen Gleichgewichte durch die zwei Autoprotolysenkonstanten K_w und $K_{\text{ÄthOH}}$, fallweise für das Konstantenverhältnis Äthanol-Wasser durch die Ionenprodukte K'_w und $K'_{\text{ÄthOH}}$ charakterisiert sind. Der direkten Messung ist jedoch lediglich die resultierende Autoprotolysenkonstante K_{SH}

zugänglich, die zufolge des Einflusses der Elektroneutralität durch die Summe

$$K_{SH} = K'_w + K'_{\text{ÄthOH}} = [\text{H}^+] \cdot ([\text{OH}^-] + [\text{ÄthO}^-]) \quad (5)$$

gegeben ist. Durch Messen der Autoprotolysenkonstanten im Wasser-Äthanol-system mit potentiometrischen unabhängigen Methoden beschäftigten sich B. Gut-bezahl und E. Grundwald⁴ sowie S. Kilpi und H. Warsila⁵. Von ihnen werden die gemessenen K_{SH} -Werte bei verschiedenen Gewichtsprozenten Äthanol angeführt. Die Gewichtsprocente des Äthanol wurden von uns auf Molkonzentrationen des Wassers und Äthanol umgerechnet. Die interessante Abhängigkeit des pK_{SH} von $\log c_{\text{H}_2\text{O}}$ und $\log c_{\text{ÄthOH}}$ ist in Abb. 1 angeführt. Interessanterweise steigt pK_{SH} mit sinkendem $\log c_{\text{H}_2\text{O}}$ linear bis $pK_{SH} = 17$ und sinkt zum gleichen Wert linear mit sinkendem $\log c_{\text{ÄthOH}}$ -Wert ab. Daraus geht hervor, daß beim pK_{SH} -Wert 14–16 (entsprechend 0–80% (m/m) Äthanol) das $pK'_{\text{ÄthOH}}$ gegenüber pK'_w vernachlässigbar klein, bei pK_{SH} 18–19,5 (entsprechend 95–100% (m/m) Äthanol) pK'_w gegen $pK'_{\text{ÄthOH}}$ gleichfalls vernachlässigbar ist und bei pK_{SH} 16–18 (entsprechend 80–95% (m/m) Äthanol) beide Konstanten vergleichbar sind.

Bestimmung der Phenoldissoziationskonstanten

Die Dissoziationskonstanten der Phenole wurden von uns im Medium von 31,63% (m/m) Äthanol bestimmt. Die Konzentration des Wassers in diesem Medium beträgt 36,56M-H₂O, die des Äthanol gleichzeitig 6,62M. In diesem Medium ist $K'_w \gg K'_{\text{ÄthOH}}$ und daher $K_{SH} = K'_w = 3,199 \cdot 10^{-15}$ (bei 25°C). Dieser Wert der Konstanten K_{SH} wurde von uns für die Berechnung der Dissoziationskonstanten der Phenole im wäßrig-alkoholischen Medium herangezogen. Die Dissoziationskonstante des einbasischen Phenols *V* wurde direkt für die einzelnen Punkte der Titrationskurve nach Gleichung (3) berechnet. Die Dissoziationskonstanten der zweibasischen Phenole wurden von uns ähnlich wie von Schwarzenbach⁶ und Tockstein⁷ durch graphische Lösung der Gleichung (4) bestimmt. Eine Probe der graphischen Lösung ist in Abb. 2 angeführt.

In Tabelle I sind die Konzentrationsdissoziationskonstanten der Phenole *I*–*V* bei 25°C, die Konzentration 10^{-3}M und die Ionenstärken *I* 0,1 (NaCl) angegeben. Bei den Phenolen *I*–*IV* ist die Maximalstreuung der Ergebnisse angeführt, und zwar im Bereich, in dem 95% aller Schnittpunkte der bei der graphischen Lösung gewonnenen Geraden liegen. Beim Phenol *V* ist die 95%ige Vertrauensgrenze ($n = 8$) angegeben.

Die untersuchten Phenole sind sehr schwache Säuren. Der überwiegende Teil der Titrationskurve liegt bei $\text{pH} > 10$. In diesem Bereich macht sich im Ausdruck α in Gleichung (4) der Anteil $(K'_w + K'_{\text{ÄthOH}})/[\text{H}^+]$ markant geltend. Wie die geringfügige Streuung der Ergebnisse beweist, ist der erzielte Wert korrekt. Beim einbasis-

TABELLE I

Dissoziationskonstanten der Phenole im Medium von 31,63%igem (m/m) Äthanol

Substanz	pK_1	pK_2	Substanz	pK_1	pK_2
<i>I</i>	$10,39 \pm 0,02$	$11,11 \pm 0,02$	<i>IV</i>	$10,69 \pm 0,09$	$11,56 \pm 0,05$
<i>II</i>	$10,32 \pm 0,09$	$10,73 \pm 0,05$	<i>IV^a</i>	$9,97 \pm 0,04$	$10,89 \pm 0,04$
<i>III</i>	$10,54 \pm 0,02$	$11,18 \pm 0,02$	<i>V</i>	$8,48 \pm 0,01$	—

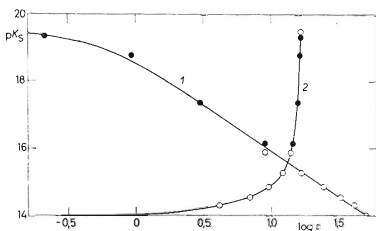
^a Im wäßrigen Medium.

Abb. 1

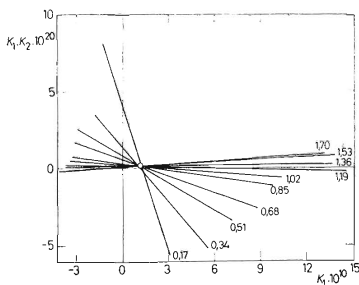
Abhängigkeit des pK_{SH} von $\log c_{H_2O}$ (Kurve 1) und $\log \lambda_{1thOH}$ (Kurve 2)Die pK_{SH} -Werte wurden dem Zitat⁴ und dem Zitat⁵ entnommen.

Abb. 2

Graphische Lösung der Gleichung (4) für Phenol *IV* im wäßrigen Medium

schen Phenol V liegt der wesentliche Teil der Titrationskurve im Bereich von $\text{pH} < 9$, weshalb der Anteil $(K'_w + K'_{\text{ÄthOH}})/[\text{H}^+]$ den Wert des Ausdrucks α nicht beeinflusst.

Wiewohl die Reproduzierbarkeit der mittels der Glaselektrode gemessenen pH-Werte im wäßrig-äthanolischen Medium beim $\text{pH} > 10$ kleiner ist als im wäßrigen Medium, ist die Streuung der Ergebnisse beim Phenol I und III sehr geringfügig ($\pm 0,02 \text{ pK}$) und bei den Phenolen II und IV ist sie noch annehmbar ($\pm 0,05$ bis $0,09 \text{ pK}$). Die geringste Streuung der Ergebnisse weist das Phenol V auf ($\pm 0,01 \text{ pK}$).

Die Wasserstoffelektrode, mit der der pH-Wert im wäßrig-äthanolischen Medium präziser gemessen werden kann als mit der Glaselektrode, konnte von uns wegen Vergiftung des Platinschwarz durch die Phenole nicht herangezogen werden.

LITERATUR

1. Albert A., Serjeant E. P.: *Ionisation Constants of Acids and Bases*, Kap. 4. Methuen, London 1962.
2. Heys G., Kinns H., Perrin D. D.: *Analyst* 97, 52 (1972).
3. Bates R. G.: *Determination of pH*. S. 212. Wiley, New York 1964.
4. Gutbezahl B., Grunwald E.: *J. Am. Chem. Soc.* 75, 565 (1953).
5. Kilpi S., Warsila H.: *Z. Physik. Chem. (Leipzig) A* 177, 427 (1963).
6. Schwarzenbach G., Willi A., Bach R. O.: *Helv. Chim. Acta* 30, 1303 (1947).
7. Tockstein A.: *Sbornik vědeckých prací, Vysoká škola chemicko-technologická, Pardubice* 1963/I, S. 133.

Übersetzt von K. Grundfest.