

## METHODE ZUR BESTIMMUNG VON HOMOKONJUGATIONS-KONSTANTEN AUS TITRATIONS-KURVEN

Z. STRÁNSKÝ und Z. CHMELA

*Institut für organische und analytische Chemie,  
Palacký-Universität, 770 00 Olomouc*

Eingegangen am 28. Mai 1973

Es wurden neue Beziehungen zur Berechnung von Homokonjugationskonstanten aus potentiometrischen Kurven abgeleitet. Es gelangte das Halbneutralisationspotential, das den Symmetriepunkt der Titrationskurve als Beginn des Koordinationssystems angibt, zur Anwendung. Es wird die Lage der wichtigen Punkte auf der Titrationskurve in Abhängigkeit von der Größe der Homokonjugationskonstanten erörtert. Das Verfahren macht die Berechnung direkt aus den gemessenen Potentialwerten möglich, ist von der Dissoziationskonstanten der zu titrierenden Säure unabhängig und kann auch in Lösungen mit bisher nichtdefinierter Aziditätsskala herangezogen werden.

Homokonjugierte Komplexe entstehen besonders in Gemischen elektroneutraler oder negativ geladener Säuren mit ihren konjugierten Basen in aprotischen Lösungsmitteln. Als charakteristisches Medium, in dem die Homokonjugation untersucht werden kann, erweisen sich polare aprotische Lösungsmittel mit geringer Tendenz zur Anionensolvatisierung<sup>1</sup>. Als Lösungsmittel, bei dem vorläufig die theoretischen Ergebnisse am besten mit den Versuchsergebnissen verglichen werden können, ist das Acetonitril anzusehen<sup>2-5</sup>. Die Homokonjugationskonstanten können spektrophotometrisch<sup>2,6</sup>, aus den Leitfähigkeits- und Löslichkeitsmessungen<sup>3,4</sup> sowie aus den potentiometrischen Daten<sup>3,4</sup> ermittelt werden. Bei der Messung muß die Gegenwart selbst sehr schwacher H-Säuren (Wasser, Methanol u.ä.), die sich an den Gleichgewichten unter Entstehen heterokonjugierter Komplexe beteiligen und damit die gemessenen Werte ungünstig beeinflussen<sup>5</sup>, eingeschränkt werden.

In der Praxis ist es am bequemsten, zur Messung der Homokonjugationskonstanten die Potentiometrie heranzuziehen. Die für die Berechnung dieser Konstanten aus den Titrationskurven erforderlichen Beziehungen werden von Kolthoff und Chantooni<sup>3,4</sup> angeführt. Für den Allgemeinfall kann die Homokonjugationskonstante aus der vereinfachten Beziehung

$$K_h = [c_s r^2 - (c_a + c_s) r + c_a] / [r(c_s - c_a)^2] \quad (1)$$

berechnet werden, wo  $c_a$ , bzw.  $c_s$ , die Konzentration der Säure, bzw. der zu ihr konjugierten Base und  $r$  das Verhältnis der Aktivität des solvatisierten Protons in einem beliebigen Punkt der Titrationskurve und im Punkt der Halbneutralisation<sup>3</sup> bedeuten.

In dieser Arbeit werden neue Beziehungen abgeleitet, durch die die einfachere und allgemeinere Berechnung der Homokonjugationskonstanten ermöglicht werden.

## THEORETISCHER TEIL

Der gesamte nachfolgende Berechnungsvorgang der Homokonjugationskonstanten aus den potentiometrischen Titrationskurven geht von nachstehenden Voraussetzungen aus: Es werden keine wie immer gearteten Heterokonjugationsgleichgewichte bei der Arbeit mit vollkommen reinem Lösungsmittel in Betracht gezogen. Bei der Aufzeichnung der Titrationskurve erfolgt keine Änderung der analytischen Gesamtkonzentration, (d.h. keine Volumänderungen). Die Berechnungen werden in der Konzentrationsstufe, die für die Titration einer einbasischen elektroneutralen Säure mit einer einsäurigen, elektroneutralen Base unter Entstehen eines vollständig dissoziierten Salzes erforderlich ist, durchgeführt.

Auf Grund dieser Voraussetzungen kann für die analytische Gesamtsäurekonzentration

$$c = [\text{HA}] + 2[\text{AHA}^-] + [\text{A}^-] \quad (2)$$

und für die augenblickliche Konzentration der zugegebenen Base

$$x = [\text{AHA}^-] + [\text{A}^-] \quad (3)$$

geschrieben werden. In der durch die Gleichung  $\text{HA} + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{AHA}^-$  beschriebenen Bildung des homokonjugierten Komplexes ist die Homokonjugationskonstante

$$K_h = [\text{AHA}^-]/[\text{HA}][\text{A}^-] \quad (4)$$

charakterisiert. Der Verlauf der Titrationskurve für größere  $K_h$ -Werte erinnert an die Titration einer zweibasischen Säure. In der ersten Hälfte der Titrationskurve entsteht fast quantitativ der  $\text{AHA}^-$ -Komplex, der in der zweiten Hälfte der Titration als schwächere Säure vor sich geht. Dabei sind „ $p_{\text{H}}^*$ “ oder das Potential im Punkt der Halbneutralisation von der Größe  $K_h$  unabhängig und die Titrationskurve ist mit Bezug auf diesen Punkt symmetrisch. Bei den Neutralisationstitrationen in nichtwäßrigen Medien werden in der Mehrzahl die Potentiale, nicht aber die  $p_{\text{H}}^*$ -Werte gemessen. Für die Berechnung ist es also angemessener, direkt die Potentialwerte heranzuziehen. Es muß dann der Potentialausdruck der Henderson-Hasselbachschen Gleichung, die Analogie für das Aziditätspotential

$$E = E_0 + (RT/F) \ln ([\text{HA}]/[\text{A}^-]) \quad (5)$$

verwendet werden, wo  $E_0$  das formelle Potential der Indikations Elektrode bedeutet, in der der Wert des Logarithmus der konventionellen Dissoziationskonstanten einbezogen ist. Diese Aufzeichnung erinnert formell an die Petersonsche Gleichung und die Bildung des homokonjugierten Komplexes ist als Analogie der Bildung eines

Merichinons oder eines vollständig dimerisierten Semichinons anzusehen<sup>7,8</sup>. Für diese analogen Fälle wurde von Michaelis<sup>7</sup> aufgezeigt, daß die mathematische Verarbeitung sehr vereinfacht werden kann, wenn der Beginn des Koordinatensystems in den Punkt der Kurvensymmetrie, d.i. in den Punkt der halben Äquivalenz, angeordnet wird. Die Veränderliche  $x$  muß dann durch eine neue Veränderliche  $u$  ersetzt werden, die im Punkt  $x = c/2$  den Nullwert aufweisen muß. Diese Veränderliche ist durch die Beziehung

$$u = (x/c) - 1/2 \quad (6)$$

gegeben und im Intervall  $\langle -1/2; +1/2 \rangle$  definiert. Der Beginn liegt demnach im Punkt ( $u = 0; E = E_0 = 0$ ), wobei in diesem Punkt  $[HA] = [A^-]$ .

Durch gemeinsames Lösen der Gleichungen (2), (3), (4) und (6) können die Ausdrücke für die Konzentrationen der einzelnen Teilchen als Funktionen  $u$ ,  $c$  und  $K_h$  gewonnen werden, und zwar mit Rücksicht auf den physikalischen Sinn der Vorzeichen vor der Wurzel bei der Lösung der Wurzeln der quadratischen Gleichungen. Durch algebraische Umformung erhält man in Verbindung mit der Gleichung (5) den Ausdruck für das Potential als Funktion der unabhängigen Veränderlichen  $u$  und der Parameter  $K_h$  und  $c$ .

$$E = RT/F \ln \left\{ \frac{-2K_h c u - 1 + \sqrt{4K_h^2 c^2 u^2 + 2K_h c + 1}}{[2K_h c u - 1 + \sqrt{4K_h^2 c^2 u^2 + 2K_h c + 1}]} \right\}, \quad (7)$$

bzw.

$$E = RT/F \ln \left\{ \frac{[(1/2) - u]/[(1/2) + u]}{[-2K_h c u + 1 + \sqrt{4K_h^2 c^2 u^2 + 2K_h c + 1}]} \right\} + RT/F \ln \left\{ \frac{[-2K_h c u + 1 + \sqrt{4K_h^2 c^2 u^2 + 2K_h c + 1}]}{[2K_h c u + 1 + \sqrt{4K_h^2 c^2 u^2 + 2K_h c + 1}]} \right\}. \quad (8)$$

Die Beziehung (8) hat den Vorteil, daß durch ihr erstes Glied das Potential für  $K_h = 0$  repräsentiert wird und ihr zweites eigentlich die Umformung auf die Homokonjugation vorstellt. Die Gleichung (8) kann aus der Gleichung (7) beispielsweise durch Erweiterung des Bruches durch den stets positiven Ausdruck  $\sqrt{(4K_h^2 c^2 u^2 + 2K_h c + 1) + K_h c + 1}$  gewonnen werden.

Aus den letzteren Gleichungen können wichtige Charakteristiken der Titrationskurve, wie der Richtungskoeffizient zur Kurve und die Lage der Wendepunkte gewonnen werden. Wenn man zwecks Vereinfachung  $\sqrt{4K_h^2 c^2 u^2 + 2K_h c + 1} = D$  bezeichnet, gewinnt man für die erste Derivation den Ausdruck

$$dE/du = (2RTK_h c/F) \cdot (2K_h c + 1 - D)/[D^2 - D(K_h c + 1)]. \quad (9)$$

Für den Halbneutralisationspunkt ( $u = 0$ ) wird die Beziehung zu

$$(dE/du)_{u=0} = (-2RT/F) \{ \sqrt{(2K_h c + 1)} + 1 \} \quad (10)$$

vereinfacht. Aus dieser Gleichung ist beispielsweise ersichtlich, daß im Fall  $K_h c = 4$  der Richtungskoeffizient zahlenmäßig doppelt so groß ist als im Fall, wenn keine Homokonjugation ( $K_h = 0$ ) erfolgt. Aus der Gleichung (10) kann also die Homokonjugationskonstante auf Grund des ermittelten Richtungskoeffizienten im Zentralpunkt

$$K_h = (dE/du)_{u=0} F/2RTc [(dE/du)_{u=0} F/RT + 1] \quad (11)$$

berechnet werden.

Die zweite Derivation der Gleichung (7) nach  $u$  hat die Form

$$d^2E/du^2 = (8RTK_h^3 c^3 u/FD) \cdot [D^2 - 2D(2K_h c + 1) + (2K_h c + 1) \cdot (K_h c + 1)] / [D^2 - D(K_h c + 1)]^2. \quad (12)$$

Der Ausdruck im Nenner des Bruchs muß vom Nullwert verschieden sein. Daraus ergibt sich die Bedingung, daß  $u \neq \pm 1/2$ , wobei die Lage der Wendepunkte nur innerhalb dieses Intervalls interessiert. Dann kann geschrieben werden:

$$u[D^2 - 2D(2K_h c + 1) + (2K_h c + 1)(K_h c + 1)] = 0. \quad (13)$$

Als erste Wurzel erweist sich offensichtlich  $u_1 = 0$ . Als Punkt der Halbneutralisation ist demnach der erste Wendepunkt der Titrationskurve anzusehen. Durch Annullierung des zweiten Koeffizienten in der Gleichung (13) wird nach Umformung die biquadratische Gleichung für  $u$  gewonnen. Durch deren Lösen mit Hilfe einfacher Umformungen und durch Ausschneiden der Wurzeln, die keinen physikalischen Sinn haben, werden zwei weitere Wurzeln gewonnen, wobei lediglich  $K_h c < 0$  in Betracht gezogen wird.

$$u_{2,3} = \pm \{ \sqrt{(2K_h c + 1)} [3K_h c - 2 \sqrt{K_h c(2K_h c + 1)}] \} / 2K_h c. \quad (14)$$

Für  $0 < K_h c < 4$  erhält man imaginäre Wurzeln, für  $K_h c = 0$  eine einzige Kubikwurzel  $u_1 = u_2 = u_3 = 0$  und für  $K_h c > 4$  zwei Realwurzeln. Für diesen letzteren Fall weist also die potentiometrische Kurve drei Wendepunkte auf, u.zw. einen im Halbneutralisationspunkt und zwei weitere, die um den ersten symmetrisch angeordnet sind. Mit wachsendem  $K_h$  (bzw.  $K_h c$ ) wächst ihre Entfernung vom Punkt, der zu Beginn gewählt wurde, bis er, wie man sich leicht aus dem Grenzwert des Ausdrucks (14) überzeugen kann, für  $K_h \rightarrow \infty$  den Wert

$$\lim |u_{2,3}| = 1 - (\sqrt{2}/2) \approx 0,2929 \quad (15)$$

annimmt. Im Falle des hohen Wertes der Homokonjugationskonstanten erfolgt also keine Identität der Wendepunkte mit den Punkten  $u = \pm 1/4$ , wie dies beim Semichinon der Fall ist. Der Wert  $u_{2,3} = \pm 1/4$  wird dann erreicht, wenn das Produkt  $K_h c$  ungefähr den Wert 14 erreicht. Von der Korrektheit der Gleichung (15) kann man sich auf folgende Weise überzeugen. Der Wendepunkt wird für sehr hohe  $K_h$ -Werte dort liegen, wo beide Teilsysteme die höchste Pufferkapazität aufweisen. In der ersten Kurvenhälfte entspricht die Dissoziation dann der Gleichgewichtsreaktion  $2 \text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AHA}^-$ , in der zweiten Hälfte der Reaktion  $\text{AHA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + 2 \text{A}^-$ . Aus den Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen und aus den vereinfachten Gleichungen (2) und (3) wird unter Vernachlässigung von  $[\text{A}^-]$  in der ersten Hälfte und von  $[\text{HA}]$  in der zweiten Hälfte leicht durch Berechnung der Wurzeln der zweiten Derivation pH nach  $x$ , bzw.  $u$ , die Beziehung (15) gewonnen.

Wie aus der Gleichung (5) hervorgeht, kann die Homokonjugationskonstante auf Grund der gemessenen Potentialwerte berechnet werden. Es soll das Verhältnis mit

$$[\text{HA}]/[\text{A}^-] = 10^{EF/2,3RT} = P \quad (16)$$

bezeichnet werden. Aus dieser Gleichung und den Beziehungen (2), (3) und (6) kann die Konzentration der einzelnen Komponenten und die Homokonjugationskonstante als Funktion  $P$ ,  $u$  und  $c$  ausgedrückt werden.

$$[\text{HA}] = 2cuP/(1 - P), \quad (17)$$

$$[\text{A}^-] = 2cu/(1 - P), \quad (18)$$

$$[\text{AHA}^-] = [c(2u + 1)(1 - P) - 4cu]/2(1 - P), \quad (19)$$

$$K_h = [(P - 1)^2 + 2u(P^2 - 1)]/8Pu^2c. \quad (20)$$

Auf Grund der letzten Gleichung kann die Homokonjugationskonstante aus beliebigen Punkten der Titrationskurve berechnet werden.

#### DISKUSSION

Wie aus der angeführten Analyse hervorgeht, kann die Homokonjugationskonstante aus der potentiometrischen Titrationskurve gewonnen werden. Es können die Werte des Richtungskoeffizienten zur Kurve im Punkt der Halbneutralisation herangezogen werden. Dieses Verfahren ist für kleine und mittlere Werte des Produktes  $K_h c$  geeignet. Aus der Lage der Wendepunkte  $u_{2,3}$  (am besten aus dem Derivationsverzeichniss der Titrationskurve) kann der  $K_h c$ -Wert ziemlich präzise geschätzt werden,

wenn der Wert des Produktes zwischen 5 und 10 liegt. Der zumeist verwendete Vorgang beruht allerdings auf der Nutzung der Gleichung (20). Die Vorzüge einer solchen Berechnung auf Grund dieser Gleichung sind folgende: Es wird direkt von den gemessenen (registrierten) Potentialwerten ausgegangen, wodurch eine wesentliche Vereinfachung des Berechnungsvorgangs ermöglicht wird. Weder muß der Wert der Dissoziationskonstanten der zu titrierenden Säure bekannt sein, noch muß eine geeichte Elektrode im entsprechenden Lösungsmittel zur Verfügung stehen, falls die Elektrode im zu messenden Bereich hinsichtlich der Aktivitätsänderung des solvatisierten Protons eine lineare Reaktion aufweist. Die Messung kann auch im Lösungsmittel durchgeführt werden, in dem die  $pa_H^*$ -Skala bisher nicht bekannt ist, es genügt die Gewißheit, daß die Kurvenform lediglich von einer einfachen Homokonjugation beeinflusst wird.

Das vorgeschlagene Verfahren bewährt sich gut, falls die Titration mit Hilfe der „Methode der Gemische“ durchgeführt wird, wenn nämlich das äquimolare Gemisch der Säure und ihres Salzes, beispielsweise des Tetraäthylammoniumsalzes, gemischt wird. In diesem Fall ist der Parameter  $c$  konstant. Die Veränderliche  $u$  steht in einfacher Beziehung zum Prozent der Neutralisation und es können mit Vorteil die Tabellen herangezogen werden, die den  $K_H$ -Wert als Funktion des Potentials (oder  $P$ ) für den einzelnen, vorher gewählten  $u$ -Wert ausdrücken.

Mit schlechterer Näherung können direkte Titrations mit stellenmäßig konzentrierteren Maßlösungen verwendet werden, wo noch Volumänderungen vernachlässigt oder einfach korrigiert werden können, wobei sich dann der Parameter  $c$  in der Gleichung (20) durchgehend ändert. Dieser Fall ist jedoch weniger günstig, und zwar hauptsächlich deshalb, weil das Maßreagens selten im gleichen und reinen Lösungsmittel, in dem die zu titrierende Säure gelöst ist, hergestellt werden kann. Der Einfluß des zugeführten Methanols aus dem laufend verwendeten Titrieremittel (quartäre Ammoniumbase im Benzol-Methanolgemisch) und der Einfluß des durch die Reaktion entstandenen Wassers und Methanols ist im allgemeinen weit größer als der Einfluß der Volumänderungen<sup>9</sup>. Dies ergibt sich auch aus den von Kolthoff<sup>5</sup> durchgeführten Messungen, auf Grund derer der Einfluß der Heterokonjugationsgleichgewichte zur stufenweisen Verminderung des  $pa_H$ -Wertes (des Potentialanstiegs) führen muß, und zwar mit Rücksicht auf die theoretischen Werte zusammen mit dem Umstand, auf welche Weise die Menge der heterokonjugationsfähigen Komponenten im Titrationsverlauf steigt. Aus diesen Gründen kommt eine Titrationsmethode mit dem Reagens der vergleichbaren Konzentrationen mit der zu titrierenden Lösung nicht in Betracht.

Die Bedeutung der Messung der Homokonjugationskonstanten als solchen beruht darauf, daß vom Gesichtspunkt der analytischen Praxis aus eine Schätzung ermöglicht wird, welche Substanzen und unter welchen Bedingungen sie differentiell titriert werden; dadurch wird eine Schlußfolgerung hinsichtlich der Struktur (Stellungsisomerie u.ä.) der titrierten Substanz möglich gemacht<sup>10</sup>. Der Wert der Homokonju-

gationskonstanten hat desweiteren Bedeutung beim Suchen und der Wahl der Puffer für das gegebene Lösungsmittel, da nur Systeme mit kleiner Konstanten als geeignete Puffer in Betracht kommen.

#### LITERATUR

1. Ritchie C. D. im Buch: *Solute-Solvent Interactions*, (J. F. Coetzee, Red.), S. 219. Dekker, New York und London 1969.
2. Coetzee J. F., Padmanabhan G. R.: *J. Phys. Chem.* 69, 3193 (1965).
3. Kolthoff I. M., Chatooni M. K.: *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4428 (1965).
4. Kolthoff I. M., Chatooni M. K.: *J. Phys. Chem.* 70, 856 (1966).
5. Kolthoff I. M., Chantooni M. K.: *Anal. Chem.* 39, 1081 (1967).
6. Heyrovský M., Vavříčka S., Exner O.: diese Zeitschrift 37, 2858 (1972).
7. Michaelis L., Schubert M. P.: *Chem. Rev.* 22, 437 (1938).
8. Brdička R.: *Z. Elektrochem.* 47, 314 (1941).
9. Chmela Z., Stránský Z.: Bisher nicht veröffentlicht.
10. Stránský Z., Čáp L., Slouka J.: diese Zeitschrift 38, 2712 (1973).

Übersetzt von K. Grundfest.