

135. Über die Veränderlichkeit der Aciditätskonstanten mit der Temperatur

von G. Schwarzenbach, H. Suter und K. Lutz.

(2. IX. 40.)

In der vorhergehenden Abhandlung¹⁾ haben wir gezeigt, dass offenbar die Starrheit der mesomeren Partikel von grossem Einfluss auf die Acidität der Enole und die Basizität ihrer Aminoderivate ist. Da eine Bindung mit teilweise Doppelbindungscharakter nicht mehr frei drehbar ist, verliert ein Diketon bei der Enolisierung und erst recht bei der Dissoziation der Enolform an Beweglichkeit. Das bedingt eine ganz bestimmte Abhängigkeit dieser Gleichgewichte von der Temperatur; denn die thermische Bewegung versucht, die starren mesomeren Enolat-ionen in die beweglicheren Molekeln Enol und Diketon zurückzuverwandeln und wirkt somit der Enolisierung sowie der Dissoziation der Enolform entgegen. Wir haben diese Annahme gemacht, um die Aciditätskonstanten einer grossen Anzahl von Verbindungen zu verstehen. Sie diene uns z. B. zur Erklärung des Aciditätsunterschiedes von Dihydro-resorcin und Acetylaceton. Da schon die Diketonform des Dihydro-resorcins eine starre Partikel ist, verliert sie bei der Enolisierung und der Dissoziation nichts an Beweglichkeit. Deshalb ist Dihydro-resorcin, im Gegensatz zu Acetylaceton, praktisch vollkommen enolisiert und eine recht starke Säure. Wenn diese Erklärung richtig ist, so muss zwischen Dihydro-resorcin und Acetylaceton aber auch ein grundlegender Unterschied in der Abhängigkeit der Aciditätskonstanten von der Temperatur existieren. Dies zu zeigen ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Über den Temperaturgang der p_K -Werte von Säuren ist in jüngster Zeit eingehend gearbeitet worden. Um unsere experimentellen Ergebnisse zu verstehen, ist es notwendig, auf die dabei gewonnenen Erkenntnisse kurz einzugehen. Bei Kationsäuren, etwa Anilinium-ion, gilt folgende einfache Gleichung²⁾:

$$p_K = A/T - B \quad (1)$$

worin A und B Konstanten sind, und T die absolute Temperatur bedeutet. Diese Gesetzmässigkeit lässt erkennen, dass die Wärmetönung ΔH solcher Dissoziationsreaktionen nicht von der Temperatur abhängt:

$$\Delta H = - \left(\frac{RT^2}{\lg e} \right) \left(\frac{dp_K}{dT} \right) = A \cdot R \quad (2)$$

(R = Gaskonstante, e = Basis der nat. Logarithmen.)

¹⁾ Dieses Heft S. 1162.

²⁾ Pedersen, Kgl. Danske Vidensk. Selsk., Math. fys. Medd. **14**, No. 9, **15**, No. 3 (1937).
Everett and Wynne-Jones, Proc. Roy. Soc. (London) **169** [A], 190 (1938).

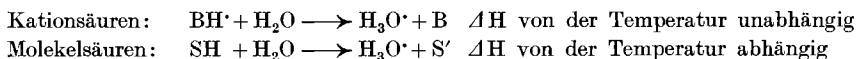
Anders ist es bei ungeladenen Sauren und Anionsauren. Wenn man deren p_K -Werte als Funktion der Temperatur aufträgt, so entsteht eine Parabel. Die anfanglich mit steigender Temperatur fallenden p_K -Werte durchlaufen bei einer bestimmten Temperatur Θ ein Minimum mit dem Wert p_{K_m} , um nachher wieder zu steigen. Dabei gibt die folgende Parabelgleichung die experimentellen Ergebnisse ausgezeichnet wieder¹⁾:

$$p_K = p_{K_m} + p(t - \Theta)^2 \quad (3)$$

(t = Temperatur in Grad Celsius.)

Interessanterweise hat der Parameter p für sämtliche bisher untersuchten Säuren nahezu denselben Wert, nämlich etwa $5,0 \times 10^{-5}$. Sicher festgestellte Abweichungen von diesem Wert sind praktisch zu vernachlässigen²⁾. Das bedeutet, dass die Parabelkurven der verschiedenen Säuren alle dieselbe Form besitzen, so dass man sie durch Verschiebung gegenseitig zur Deckung bringen kann. Die Wärmetönung der Dissoziationsreaktion ist also bei ungeladenen Sauren von der Temperatur abhängig, und zwar ist diese Abhängigkeit bei sämtlichen Säuren gleicher Art.

Die Erklärung dieser erstaunlichen Gesetzmässigkeit verdanken wir *Gurney*³⁾ und dann vor allem *Baughan*⁴⁾. Bei der Dissoziation der ungeladenen Säuremolekel entstehen durch die Übertragung des Protons auf die Wassermolekel zwei Ionen, so dass ein Teil der freien Energie der Reaktion in der elektrostatischen Arbeit zur Erzeugung der Ionenladungen besteht. Dieser Teil der freien Energie ist aber von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängig, und da diese mit steigender Temperatur rasch abnimmt, muss sich die Wärmetönung der Dissoziationsreaktion ebenfalls mit der Temperatur ändern. Bei den Kationsauren hingegen bleibt bei der Protonenübertragung die Anzahl der Ionen dieselbe, so dass keine wesentliche elektrostatische Arbeit zur Erzeugung der Ionen zu leisten ist. So werden die experimentellen Befunde verständlich:



Die Fig. 1 gibt unsere Messresultate wieder, nämlich die p_K -Werte von Acetylaceton und diejenigen von Dihydro-resorcin zwischen 20 und 60°. Die Genauigkeit unserer Werte ist dabei eine viel geringere als bei den klassischen Messungen von *Harned* und Mitarbeitern⁵⁾, da mit der Glaselektrode gemessen werden musste (s. experimenteller Teil). Es ist aber unverkennbar, dass sowohl die

¹⁾ *Harned* and *Embree*, Am. Soc. **56**, 1050 (1934).

²⁾ *Walde*, J. Phys. Chem. **39**, 478 (1935).

³⁾ *Gurney*, J. chem. Physics **6**, 499 (1938).

⁴⁾ *Baughan*, J. chem. Physics **7**, 951 (1939).

⁵⁾ *Harned* and *Embree*, Am. Soc. **56**, 1050 (1934).

p_K -Werte des Dihydro-resorcins sowie diejenigen des Acetylaceton durch eine Parabelgleichung wiedergegeben werden können. Die Form dieser Parabel ist bei Dihydro-resorcin die übliche, welche *Harned* für alle bisher untersuchten Säuren fand, indem der Parameter für die Gleichung (3) den Wert $p = 5 \times 10^{-5}$ annimmt. Beim Acetylaceton ist hingegen die Parabel viel steiler, was sich mathematisch in einem viel grosseren Wert für p ausdrückt, nämlich $1,4 \times 10^{-4}$.

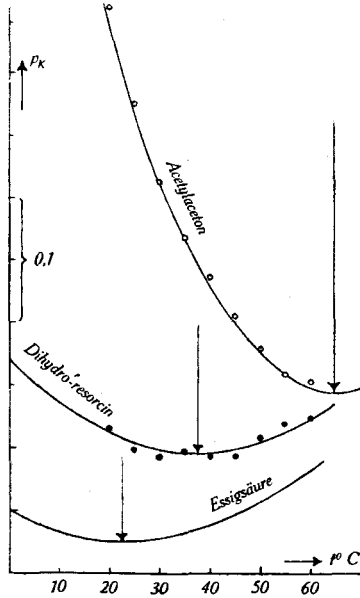


Fig. 1.

Abhängigkeit der p_K -Werte von der Temperatur. Die ausgezogenen Kurven sind Parabeln nach Gleichung (3) mit den in Tabelle 1 angegebenen Werten für p_{Km} , Θ und p . Essigsäure nach *Harned* und *Ehlers*.

Tabelle 1.

| | | | | |
|-------------------|------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|
| Essigsäure: | $p_{Km} = 4,756$ | $\Theta = 22,6^{\circ}$ | $p = 5,0 \times 10^{-5}$ | $c = 3,90 \times 10^5$ |
| Dihydro-resorcin: | $p_{Km} = 5,247$ | $\Theta = 37,7^{\circ}$ | $p = 5,0 \times 10^{-5}$ | $c = 3,58 \times 10^5$ |
| Acetylaceton: | $p_{Km} = 8,713$ | $\Theta = 64,8^{\circ}$ | $p = 1,4 \times 10^{-4}$ | $c = 1,14 \times 10^6$ |

Acetylaceton steht also unter den bisher auf Temperaturabhängigkeit ihrer p_K -Werte untersuchten Säuren einzig da, indem die diese Abhängigkeit wiedergebende Parabel einen etwa 3mal so grossen p -Wert besitzt. Dieser Befund besagt, dass die Wärmetönung der Dissoziationsreaktion beim Acetylaceton ganz aussergewöhnlich stark mit steigender Temperatur sinkt. Dies wird besonders aus Fig. 2 deutlich, in welcher die Dissoziationswärmen für verschiedene Säuren, berechnet nach Gleichung (2), erste Hälfte, aufgetragen sind.

Baughan hat gezeigt, dass im allgemeinen das Absinken von ΔH bei steigender Temperatur auf das Wachsen der bei der Dissoziation aufzuwendenden elektrostatischen Arbeit zurückzuführen ist. Diese

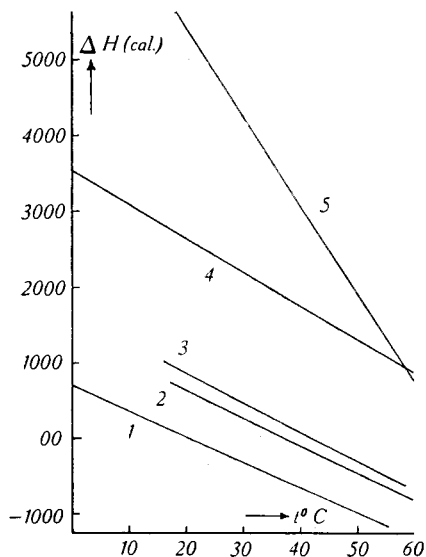


Fig. 2.

Die Wärmetönung der Dissoziationsreaktion als Funktion der Temperatur. 1. Essigsäure, 2. Dihydro-resorcin, 3. Bisulfition, 4. Wasser (hier wurde $\Delta H - 11,000$ aufgetragen), 5. Acetylaceton.

Arbeit W hängt neben der Dielektrizitätskonstante D des wässrigen Mediums von den Radien der erzeugten Ionen r_+ und r_- ab, wie es die Gleichung von *Born* zeigt:

$$W = \frac{\varepsilon^2}{2D} \left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right) = c/D \quad (4)$$

in welcher ε die Ionenladung bedeutet. Aus der experimentell gefundenen Abhängigkeit von ΔH mit der Temperatur in Verbindung mit der Abhängigkeit von D mit der Temperatur, kann man besonders leicht die Grösse $W \cdot D$, nämlich c gewinnen. Wie man aus Tabelle 1 sieht, bekommen wir für das c des Acetylacetons einen aussergewöhnlich grossen Wert, so dass man also nach Gleichung (4) dem Enolat-ion des Acetylacetons einen besonders kleinen Radius zuschreiben müsste. Da die negative Ladung des Enolat-ions auf beide Sauerstoffatome verteilt ist, sollte sein nach *Born* ermittelter Radius aber eher grösser sein als derjenige der Carbonsäuren, was der kleinere c -Wert des Dihydro-resorcins gegenüber Essigsäure andeutet. Das Anwachsen der *Born*'schen Arbeit W kann also das besonders rasche Absinken der Wärmetönung der Dissoziation des Acetylacetons nicht erklären.

Das Ergebnis kommt aber für uns nicht unerwartet und repräsentiert den von uns erwarteten, eingangs erwähnten Effekt. Die

Warmetönung der Dissoziation des Acetylacetons sinkt deshalb so stark mit der Temperatur, weil ein grosser Teil davon eine Resonanzenergie ist, welche, wie in der vorangehenden Abhandlung vorausgesagt, bei gewissen Substanzen von der Temperatur abhängig sein muss. Das starre mesomere Enolat-ion kann sich beim Acetylaceton bei höherer Temperatur weniger leicht bilden und besitzt deshalb auch eine kleinere Resonanzenergie als bei tieferer Temperatur.

Der Übergang vom Acetylaceton zu seinem Enolat-ion ist also, im Gegensatz zum Dihydro-resorcin, mit einem Entropieverlust verbunden, denn die mesomere Partikel hat eine kleinere Zustandswahrscheinlichkeit als die beweglichere Diketonmolekel. Wenn dem so ist, muss die bei der Dissoziation der Säure eintretende Entropieänderung beim Acetylaceton einen ausnehmenden Wert besitzen. Wie die folgende Tabelle zeigt, ist das in der Tat der Fall. Die Entropieveränderung wurde dabei für die Temperatur θ berechnet, bei welcher die Wärmetönung der betreffenden Reaktion null ist, so dass wir haben:

$$\Delta S = -R \cdot p_{K_m} \quad (5)$$

Tabelle 2.

| | | | |
|------------------------------|--------------------|--|---------------------|
| HSO ₄ ' | $\Delta S = -3,52$ | H ₂ PO ₄ ' | $\Delta S = -14,28$ |
| Chloressigsäure . . . | $\Delta S = -5,58$ | Alanin | $\Delta S = -6,60$ |
| Propionsäure | $\Delta S = -9,66$ | Wasser | $\Delta S = -16,7$ |
| Essigsäure | $\Delta S = -9,45$ | Dihydro-resorcin | $\Delta S = -10,4$ |
| Ameisensäure | $\Delta S = -7,44$ | Acetylaceton . . | $\Delta S = -17,3$ |

Experimenteller Teil.

In der Abhandlung Nr. 133 (S. 1152) haben wir ausgeführt, dass wir eine einwandfreie Messung der Aciditätskonstanten von Acetylaceton nur in der Strömungsapparatur ausführen konnten. Es war nun aber nicht möglich, die Temperatur des Raumthermostaten, in welchem sich diese Apparatur befand, in genügend weiten Grenzen zu variieren, so dass folgendermassen vorgegangen werden musste:

Eine Standardlösung von Acetylaceton genau bekannten Gehaltes wurde mit einer kleinen Menge Natronlauge versetzt, so dass ein Puffergemisch mit einem p_H -Wert von etwa 8,6 entstand. Die Pufferkapazität eines solchen Gemisches ist schon ziemlich gross, und doch ist der p_H -Wert noch so tief, dass die Hydrolyse des Acetylacetons auch bei 60° erst nach mehreren Minuten bemerkbar wird. Die Lösungen wurden vorerst in einem Ölthermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht, rasch gemischt und der Puffer in die Glaselektrode eingefüllt, welche sich zusammen mit den beiden Vergleichselektroden schon im Temperaturgleichgewicht mit der Thermo-

statenflussigkeit befand. Die galvanische Kette hatte dabei folgenden Aufbau:

| | | | | | | |
|---------|---|--------------|-------------------------|-----------------------|---|---------|
| Pt + | Chinhydron in Standard- Acetat-Puffer | KCl Heber | Acetylaceton- Puffer | Glas- Mem- bran | Chinhydron in Standard- Acetat-Puffer | Pt — |
|---------|---|--------------|-------------------------|-----------------------|---|---------|

Der Standard-Acetat-Puffer enthielt je 0,01-n. Natriumacetat und Essigsäure und auch der Acetylacetonpuffer hatte für jede Temperatur genau dieselbe Zusammensetzung. Die Potentiale der Kette wurden mit einem Röhrenpotentiometer gemessen, welches aber nur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ Millivolt arbeitete. Unterhalb 20° wurde nicht einmal diese Genauigkeit erreicht wegen dem wachsenden Widerstand der Elektrodenmembran, so dass dort keine weiteren Messungen ausgeführt wurden.

Aus dem abgelesenen Potential E berechnet sich zuerst der p_H -Unterschied Δp_H der beiden Puffer beidseitig der Glasmembran:

$$\Delta p_H = E \cdot \frac{F \cdot \lg e}{R \cdot T} \quad (6)$$

und nun gilt für jede Temperatur:

$$p_K = p_{Ks} + \Delta p_H + \lg \left\{ \left(\frac{HA}{A} \right) \cdot \left(\frac{A}{HA} \right)_s \right\} \quad (7)$$

wobei p_K der Aciditätsexponent für Acetylaceton, p_{Ks} derjenige für Essigsäure (eingesetzt wurden die Werte von *Harned*¹⁾, $\left(\frac{HA}{A} \right)$ das Aktivitätsverhältnis von Säure und Base im Acetylacetonatpuffer und $\left(\frac{HA}{A} \right)_s$ dasjenige im Acetatpuffer bedeuten. Der Log. des Verhältnisses der beiden letzten Werte bleibt für alle Temperaturen konstant und kann für 25° ermittelt werden durch Einsatz der bekannten Werte für p_H und p_{Ks} . Prinzipiell gleich wurde bei Dihydroresorcin vorgegangen. Über alle Zahlen unterrichten die beiden Tabellen 3 und 4.

Tabelle 3.

Acetylaceton-Puffer.

Zusammensetzung: Acetylaceton = $16,8 \times 10^{-3}$, Natronlauge = $7,01 \times 10^{-3}$.

| t° | E | Δp_H | p_K | p_K aus Parabel | ΔH (kcal) |
|-----------------|--------|--------------|-------|-------------------------|----------------------|
| 20 ^o | 0,2351 | 4,048 | 9,004 | 8,997 | 5,611 |
| 25 ^o | 0,2357 | 3,988 | 8,944 | 8,938 | 4,833 |
| 30 ^o | 0,2359 | 3,925 | 8,882 | 8,882 | 4,085 |
| 35 ^o | 0,2367 | 3,874 | 8,837 | 8,837 | 3,825 |
| 40 ^o | 0,2383 | 3,837 | 8,805 | 8,797 | 3,055 |
| 45 ^o | 0,2396 | 3,797 | 8,774 | 8,766 | 2,411 |
| 50 ^o | 0,2409 | 3,763 | 8,749 | 8,745 | 1,865 |
| 55 ^o | 0,2423 | 3,728 | 8,727 | 8,728 | 1,325 |
| 60 ^o | 0,2449 | 3,711 | 8,723 | 8,718 | 0,771 |

¹⁾ *Harned and Ehlers, Am. Soc. 55, 652 (1933).*

Tabelle 4.

Dihydro-resorcin-Puffer.

Zusammensetzung: Dihydro-resorcin = $5,11 \times 10^{-3}$, Natronlauge = $2,39 \times 10^{-3}$.

| t° | E | P_H | P_K | P_K aus Parabel | H (cal) |
|-----------------|--------|-------|-------|-------------------------|---------|
| 20 ^o | 0,0242 | 0,416 | 5,265 | 5,262 | 660 |
| 25 ^o | 0,0235 | 0,398 | 5,247 | 5,255 | 470 |
| 30 ^o | 0,0235 | 0,392 | 5,240 | 5,249 | 285 |
| 35 ^o | 0,0241 | 0,393 | 5,249 | 5,248 | 100 |
| 40 ^o | 0,0236 | 0,381 | 5,242 | 5,247 | - 102 |
| 45 ^o | 0,0234 | 0,372 | 5,242 | 5,250 | - 275 |
| 50 ^o | 0,0243 | 0,379 | 5,258 | 5,254 | - 455 |
| 55 ^o | 0,0246 | 0,377 | 5,269 | 5,262 | - 635 |
| 60 ^o | 0,0245 | 0,371 | 5,273 | 5,272 | - 820 |

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

136. Quantitative mikrochemische Bestimmung von Silber für toxikologische Analysen

von S. Wehrli.

(2. IX. 40.)

Für den Nachweis von Silber eignet sich das Chlorid wegen der Eindeutigkeit der Reaktion ganz besonders, so dass man in toxikologischen Untersuchungen immer wieder auf diese Verbindung greifen wird. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist an sich recht gross; 1 γ Silberion in einem oder zwei Tropfen Flüssigkeit erzeugt noch eine gut sichtbare Trübung. Das gilt aber nur für reine Lösungen. Sobald fremde Stoffe zugegen sind, versagt die Reaktion für kleine Mengen. Schon das blosse Eindampfen einer Lösung von Silbernitrat (5 γ) in käuflichem destilliertem Wasser (10 cm³) führt zu Fehlresultaten, indem das destillierte Wasser bereits so viel Trockenrückstand hinterlässt (wahrscheinlich Silikate), dass das Silberion darin eingeschlossen wird und sich durch blosses Benetzen mit salpetersäurehaltigem Wasser nicht mehr in Lösung bringen lässt. Wasser, das man sich kurz vorher durch Destillation in einer Apparatur aus Geräteglas gereinigt hat, zeigt diese Erscheinung nur noch in geringem Masse. Aus diesem Grunde muss das Silberion vor der Fällung als Chlorid so isoliert sein, dass es in einer geringen Flüssigkeitsmenge aufgenommen werden kann, ohne dass man nachher genötigt ist, einen Überschuss von Wasser abzdampfen. Wenn