

115. Säure - Basen - Gleichgewichte

Teil I: Programmgesteuerte Berechnung von Titrationskurven

von J. P. Escarfail und W. Simon

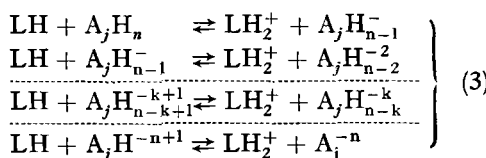
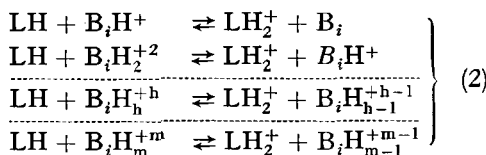
(29. III. 61)

1. Einleitung. - Die manuelle Berechnung von Titrationskurven ohne Einführung von Vernachlässigungen ist ausserordentlich zeitraubend. Dementsprechend sind verschiedentlich Verfahren vorgeschlagen worden, die eine angenäherte rechnerische Ermittlung von Titrationskurven zum Gegenstand haben¹⁾. Diese Verfahren haben jedoch den Nachteil, dass bei einem vorgegebenen Problem für verschiedene Aciditätsbereiche gesonderte Näherungen benötigt werden. Aus diesem Grunde drängt sich eine allgemeine mathematische Behandlung derartiger Gleichgewichtssysteme auf. In der vorliegenden Arbeit wird eine einfache Methode zur programmgesteuerten Berechnung des pH-Wertes einer Mischung beliebiger Säuren und Basen angegeben, die es vor allem erlauben soll, den exakten Verlauf von Titrationskurven zu erfassen.

2. Berechnung von Titrationskurven. - Die folgenden Betrachtungen sind für Gleichgewichte in Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstanten angestellt worden. In derartigen Systemen können einerseits bei grosser Verdünnung die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer gleich den entsprechenden Aktivitäten gesetzt werden und andererseits ist die Bildung von Ionenpaaren und höheren Ionenaggregaten höchst unwahrscheinlich. Dementsprechend ist eine Anwendung vor allem bei Titrationen in Wasser und Ionenstärken unter etwa 0,01 angezeigt. Eine Ausdehnung der Betrachtungen auf Lösungsmittel kleiner Dielektrizitätskonstanten und auf höhere ionale Konzentrationen erfolgt in einer späteren Arbeit.

¹⁾ A. A. NOYES, *Z. physikal. Chem.* **11**, 495 (1893); J. WALKER & E. ASTON, *J. chem. Soc.* **67**, 576 (1895); R. WEGSCHEIDER, *Mh. Chem.* **37**, 425 (1916); D. D. VAN SLYKE, *J. biol. Chemistry* **52**, 525 (1922); FR. AUERBACH & E. SMOLCZYK, *Z. physikal. Chem.* **110**, 65 (1924); C. J. VAN NIEUWENBURG, *Chem. Weekblad* **27**, 143 (1930); E. SÖDERBÄCK, *Ark. Kemi. Mineral. Geol. (A)* **11**, No. 8, 1 (1934); Y. S. LYALIKOV, *Zavodskaya Lab.* **6**, 1025 (1937); J. W. ARBATSKY, *Z. anal. Chem.* **115**, 117 (1938); H. FLOOD, *Z. Elektrochem.* **46**, 669 (1940); R. E. S. MARTIN, *School Sci. Rev.* **28**, 40 (1946); G. CHARLOT, *Analyt. chim. Acta* **1**, 59 (1947); R. NÄSÄNEN, *Suomen Kemistilehti* **21 B**, 5 (1948); D. D. DEFORD, *Analyt. chim. Acta* **5**, 345 (1951); J. EECKHOUT, *Analyt. chim. Acta* **7**, 203 (1952); **9**, 197 (1953); N. P. KOMAR, *Zhur. Anal. Khim.* **7**, 145 (1952); B. PARK, *J. chem. Educ.* **30**, 257 (1953); D. DAVIDSON, *J. chem. Educ.* **30**, 238 (1953); **32**, 550 (1955); F. L. HAHN, *Analyt. chim. Acta* **8**, 297 (1953); **10**, 491 (1954); J. W. DENAN, *J. chem. Educ.* **32**, 36 (1955); M. WERNER, *Werkstoffe u. Korrosion* **5**, 201 (1954); H. V. KEHIAIAN, *Acad. Rep. populare romine, Studii Cercetari chim.* **3**, 113 (1955); F. H. BARKHUYSEN, *Chem. Weekblad* **51**, 549 (1955); **53**, 590 (1957); E. R. NIGHTINGALE JR., *J. chem. Educ.* **34**, 277 (1957); J. B. SCHUTE, *Chem. Weekblad* **54**, 101 (1958); R. WYATT, *Chem. Weekblad* **54**, 631 (1958); I. ZSAKO, *Acad. Rep. pop. romine, Studii Cercetari chim.* **10**, 79 (1959); W. WYCZAL-KOWSKA, *Roczniki Chem.* **33**, 1389 (1959); E. BISHOP, *Analyt. chim. Acta* **21**, 493 (1959); **22**, 101, 205 (1960).

Als Ausgangspunkt für die Berechnungen dienen die chemischen Gleichgewichte:



denen die folgenden Konstanten zukommen:

$$K_{\text{LH}} = [\text{LH}_2^+] [\text{L}^-] \quad (4)$$

$$\left. \begin{array}{l} K_{\text{B}_i\text{H}^+} = \frac{[\text{LH}_2^+] [\text{B}_i]}{[\text{B}_i\text{H}^+]} \\ K_{\text{B}_i\text{H}_2^{+2}} = \frac{[\text{LH}_2^+] [\text{B}_i\text{H}^+]}{[\text{B}_i\text{H}_2^{+2}]} \\ \text{---} \\ K_{\text{B}_i\text{H}_h^{+h}} = \frac{[\text{LH}_2^+] [\text{B}_i\text{H}_{h-1}^{+h-1}]}{[\text{B}_i\text{H}_h^{+h}]} \\ \text{---} \\ K_{\text{B}_i\text{H}_m^{+m}} = \frac{[\text{LH}_2^+] [\text{B}_i\text{H}_{m-1}^{+m-1}]}{[\text{B}_i\text{H}_m^{+m}]} \end{array} \right\} (5)$$

$$\left. \begin{array}{l} K_{\text{A}_j\text{H}_n} = \frac{[\text{LH}_2^+] [\text{A}_j\text{H}_{n-1}^-]}{[\text{A}_j\text{H}_n]} \\ K_{\text{A}_j\text{H}_{n-1}^-} = \frac{[\text{LH}_2^+] [\text{A}_j\text{H}_{n-2}^{--2}]}{[\text{A}_j\text{H}_{n-1}^-]} \\ \text{---} \\ K_{\text{A}_j\text{H}_{n-k+1}^{-k+1}} = \frac{[\text{LH}_2^+] [\text{A}_j\text{H}_{n-k}^{-k}]}{[\text{A}_j\text{H}_{n-k+1}^{-k+1}]} \\ \text{---} \\ K_{\text{A}_j\text{H}^{-n+1}} = \frac{[\text{LH}_2^+] [\text{A}_j^{-n}]}{[\text{A}_j\text{H}^{-n+1}]} \end{array} \right\} (6)$$

Im weiteren haben die Massenbilanz:

$$c_{\text{B}_i} = [\text{B}_i] + [\text{B}_i\text{H}^+] + [\text{B}_i\text{H}_2^{+2}] + \cdots + [\text{B}_i\text{H}_h^{+h}] + \cdots + [\text{B}_i\text{H}_m^{+m}] \quad (7)$$

$$c_{\text{A}_j\text{H}_n} = [\text{A}_j\text{H}_n] + [\text{A}_j\text{H}_{n-1}^-] + [\text{A}_j\text{H}_{n-2}^{--2}] + \cdots + [\text{A}_j\text{H}_{n-k}^{-k}] + \cdots + [\text{A}_j^{-n}] \quad (8)$$

sowie die Elektroneutralitätsbedingung:

$$\left. \begin{array}{l} [\text{LH}_2^+] + \sum_i ([\text{B}_i\text{H}^+] + 2 [\text{B}_i\text{H}_2^{+2}] + \cdots + h [\text{B}_i\text{H}_h^{+h}] + \cdots + m [\text{B}_i\text{H}_m^{+m}]) \\ = [\text{L}^-] + \sum_j ([\text{A}_j\text{H}_{n-1}^-] + 2 [\text{A}_j\text{H}_{n-2}^{--2}] + \cdots + k [\text{A}_j\text{H}_{n-k}^{-k}] + \cdots + n [\text{A}_j^{-n}]) \end{array} \right\} (9)$$

Gültigkeit.

Dabei bedeuten die Ausdrücke in eckigen Klammern die Gleichgewichtskonzentrationen der betreffenden Spezies und die Grössen c symbolisieren die jeweiligen analytischen Konzentrationen im Lösungsmittel LH der zugegebenen m -säurigen Base B_i bzw. n -basischen Säure A_jH_n .

Durch die Einführung der Grösse y für die Konzentration der solvatisierten Protonen $[\text{LH}_2^+]$ und Einsetzen der Brutto-Dissoziationskonstanten:

$$\beta_{ih} = \prod_{f=1}^{f-h} K_{B_i H_f^{+f}} = \frac{y^h [B_i]}{[B_i H_h^{+h}]} \quad (10)$$

bezw.

$$\alpha_{jk} = \prod_{g=1}^{g-k} K_{A_j H_n^{-g+1}} = \frac{y^k [A_j H_n^{-k}]}{[A_j H_n]} \quad (11)$$

der h^{ten} Stufe der Base B_i bzw. k^{ten} Stufe der Säure $A_j H_n$ erhält man aus den Gleichungen (7) und (8) unter Berücksichtigung, dass β_{i0} und α_{j0} gleich 1 sind:

$$[B_i] = \frac{c_{B_i}}{\sum_{h=0}^{h-m} \frac{y^h}{\beta_{ih}}} \quad (12)$$

$$[A_j H_n] = \frac{c_{A_j H_n}}{\sum_{k=0}^{k-n} \frac{\alpha_{jk}}{y^k}} \quad (13)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (10) bis (13) in (9) lässt sich in einfacher Weise die folgende Beziehung ableiten:

$$U(y) = \left(y + \sum_i c_{B_i} \frac{\sum_h \frac{y^h}{\beta_{ih}}}{\sum_h \frac{y^h}{\beta_{ih}}} \right) - \left(\frac{K_{LH}}{y} + \sum_j c_{A_j H_n} \frac{\sum_k \frac{\alpha_{jk}}{y^k}}{\sum_k \frac{\alpha_{jk}}{y^k}} \right) = 0 \quad (14)$$

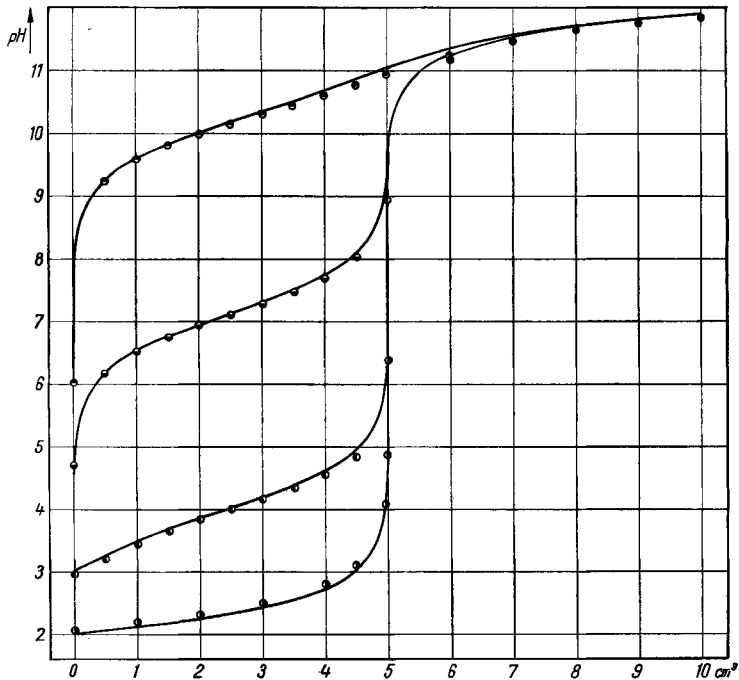


Fig. 1. Titration von Säuren mit einer starken Base

Titration von je 50 ml 0,01 N Lösung mit 0,1 N Natronlauge

- Salzsäure; • β -Brompropionsäure; • p-Nitrophenol; • p-Methoxyphenol

Die Gleichung (14) stellt eine Verallgemeinerung einer verschiedentlich abgeleiteten Beziehung dar¹⁾. Die explizite Lösung der Gleichung (14) führt bereits für den einfachsten Fall auf ein Polynom vierten Grades in y . Demzufolge wurde die Nullstelle der Funktion $U(y)$ mit Hilfe einer programmgesteuerten Rechenmaschine IBM 650²⁾ nach einem iterativen Verfahren ermittelt.

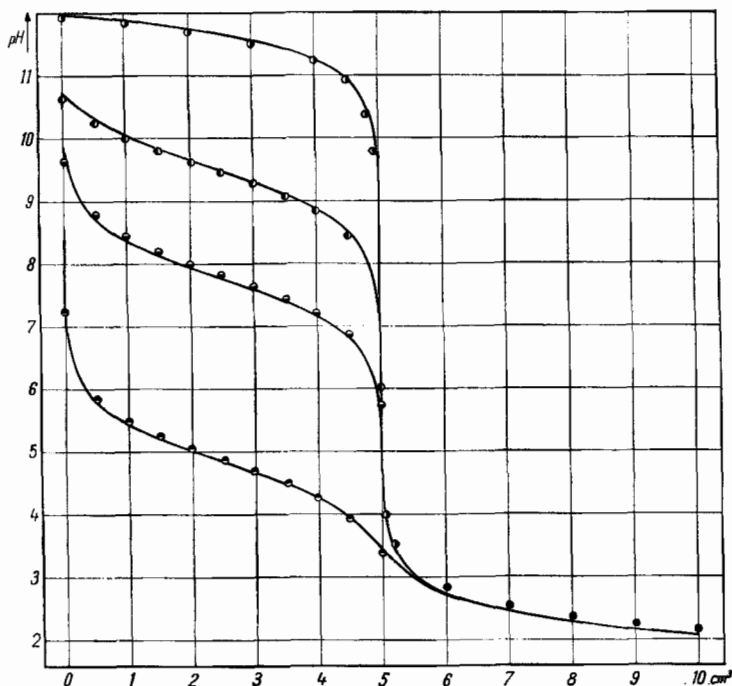


Fig. 2. Titration von Basen mit einer starken Säure

Titration von je 50 ml 0,01 N Lösung mit 0,1 N Salzsäure

○ Natronlauge; ● Äthanolamin; ● Triäthanolamin; ● Chinolin

Eingegeben wurden die Autoprotolysenkonstante K_{LH} des Lösungsmittels, sämtliche Dissoziationskonstanten $K_{B_iH_i^{+h}}$ und $K_{A_jH_n^{-k+1}}$ sowie die Volumina v_{B_i} bzw. $v_{A_jH_n}$ und Molaritäten M_{B_i} bzw. $M_{A_jH_n}$ der zum Aufbau des zu berechnenden Systems verwendeten Lösungen. Die Grössen c der Gleichungen (7) und (8) berechnen sich:

$$c_{B_i} = \frac{M_{B_i} v_{B_i}}{\sum_{ij} (v_{B_i} + v_{A_jH_n})} \quad (15)$$

$$c_{A_jH_n} = \frac{M_{A_jH_n} v_{A_jH_n}}{\sum_{ij} (v_{B_i} + v_{A_jH_n})} \quad (16)$$

Schliesslich wurden jene extremen Werte $pH_o = -\log y_o$ und $pH_u = -\log y_u$ eingegeben, innerhalb welcher der pH-Wert der zu untersuchenden Lösung erwartet werden kann.

²⁾ Das im BELL-System³⁾ geschriebene Programm für die Rechenmaschine IBM 650 steht Interessenten zur Verfügung.

³⁾ M. H. WRUBEL, A Primer of Programming for Digital Computers, New York 1959.

Für positive Werte von y weist die Funktion $U(y)$ lediglich *eine* Nullstelle auf. Zur Ermittlung dieser Nullstelle wird das Vorzeichen von $U(y)$ für pH_o , pH_u und $\text{pH}_m = (\text{pH}_u + \text{pH}_o)/2$ bestimmt. Im nächsten Iterationsschritt dient pH_m als neue untere Grenze pH_u bzw. neue obere Grenze pH_o , je nachdem die Vorzeichen von $U(y)$ für pH_m und pH_o bzw. pH_m und pH_u übereinstimmen. Die Iteration wird bis zum

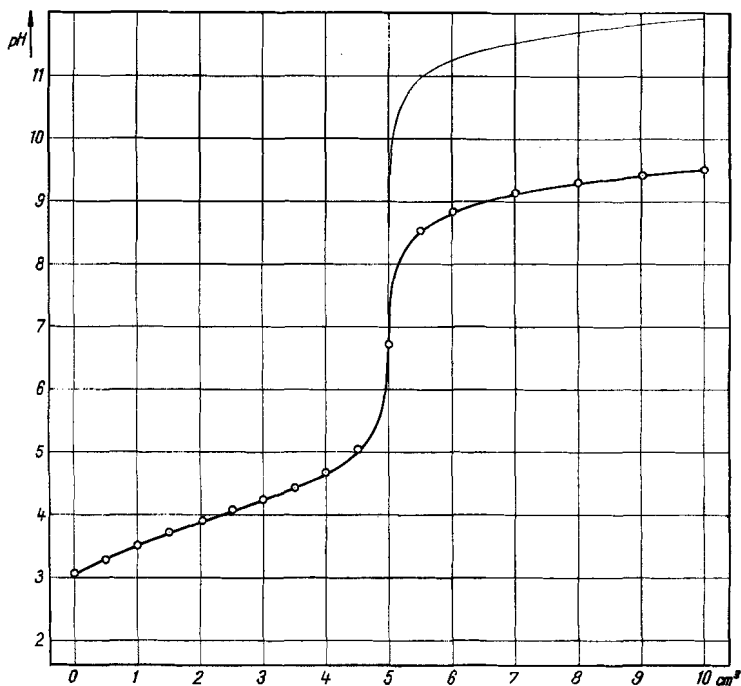


Fig. 3. Titration einer schwachen Säure mit einer schwachen Base
Titration von 50 ml 0,01 N β -Brompropionsäure mit 0,1 N Äthanolamin
Titration mit 0,1 N Natronlauge: dünn ausgezogene Kurve

Erreichen der gewünschten Präzision fortgesetzt. Schliesslich erfolgt durch die Rechenanlage die Ausgabe des iterierten Wertes pH_m , zusammen mit der Gleichgewichtskonzentration sämtlicher Spezies des untersuchten Systems²⁾.

3. Ergebnisse. - Die berechneten Kurven der Titration von vier Säuren mit einer starken Base (Natriumhydroxyd) sind in Fig. 1, jene der Titration von vier Basen mit einer starken Säure (Salzsäure) in Fig. 2 wiedergegeben. In Tab. 1 findet sich eine Zusammenstellung der untersuchten Verbindungen zusammen mit den zur Berechnung verwendeten Dissoziationskonstanten. Schliesslich sind in den Fig. 3 und 4 Titrations schwacher Säuren mit schwachen Basen und in den Fig. 5 und 6 Titrations von Gemischen von Säuren und Basen dargestellt.

Der berechnete Kurvenverlauf ist in der in 4. angegebenen Weise experimentell überprüft worden. In den Fig. 1 bis 6 sind die so ermittelten Messergebnisse jeweils durch Punkte festgehalten⁴⁾.

⁴⁾ Vgl. auch H. ESER, Diplomarbeit ETH, Zürich 1960.

Die im stark sauren und stark alkalischen Gebiet beobachtbaren Abweichungen vom theoretischen Kurvenverlauf (vgl. Fig. 1 bis 6) sind hauptsächlich auf die Flüssigkeitspotentiale der verwendeten Referenzelektroden zurückzuführen, die bis zu 0,05 pH-Einheiten betragen (vgl. z. B. ⁵⁾). Zudem ergeben sich im stark alkalischen Gebiet gleichsinnige Abweichungen von etwa 0,03 pH-Einheiten infolge des Alkalifehlers der eingesetzten Glaselektroden (vgl. ⁶⁾).

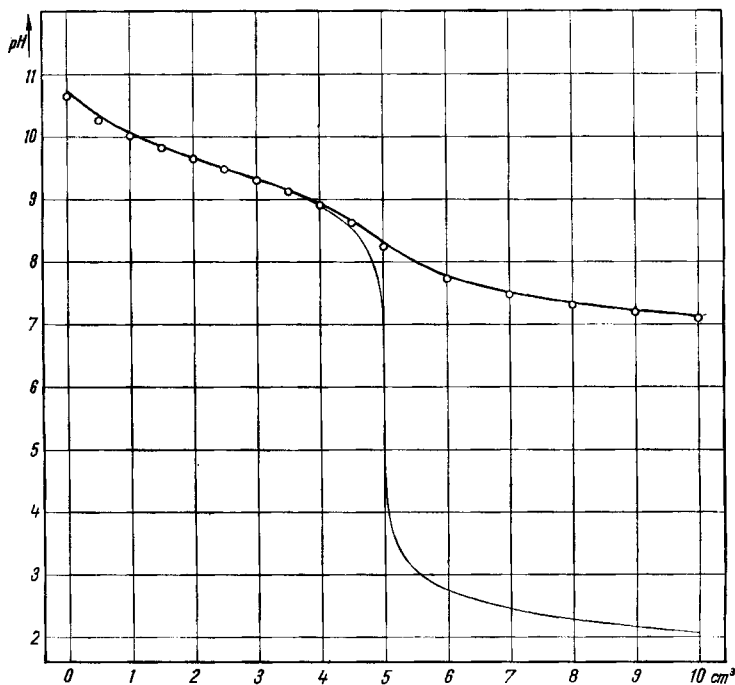


Fig. 4. Titration einer schwachen Base mit einer schwachen Säure

Titration von 50 ml 0,01 N Äthanolamin mit 0,1 N p-Nitrophenol

Titration mit 0,1 N Natronlauge: dünn ausgezogene Kurve

Abweichungen von den berechneten Werten können ausserdem durch Fehler im Titer der verwendeten Lösungen, durch Fehler in den pK-Werten der untersuchten Verbindungen, durch Verwendung von Konzentrationen anstelle der Aktivitäten sowie durch die Begrenztheit der Präzision der pH-Messeinrichtung⁵⁾ verursacht werden. In Anbetracht dieser Tatsachen kann aus den Fig. 1 bis 6 entnommen werden, dass die berechneten und gemessenen Werte in bester Übereinstimmung stehen.

Als weiteres Kriterium für die Leistungsfähigkeit der Rechenmethodik sind in Tab. 2 die berechneten und gemessenen pH-Werte von zwei Multikomponenten-Säure-Basen-Systemen gegenübergestellt.

⁵⁾ W. SIMON & D. WEGMANN, *Helv.* 41, 2308 (1958).

⁶⁾ W. SIMON, G. H. LYSSY, P. F. SOMMER & D. WEGMANN, *Helv.* 42, 1581 (1959).

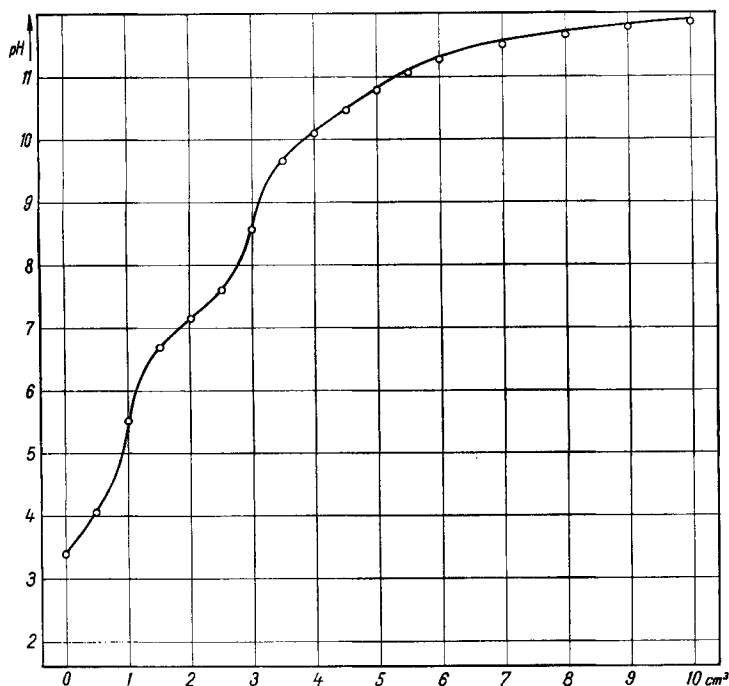


Fig. 5. Titration eines Gemisches von Säuren mit einer starken Base

Titration eines Gemisches von 10 ml 0,01 N β -Brompropionsäure, 20 ml 0,01 N p-Nitrophenol und 20 ml 0,01 N p-Methoxyphenol mit 0,1 N Natronlauge

Tabelle 1. Titrierte Verbindungen

Substanz	pK	Herkunft, Reinigung
Natronlauge	15,75 ⁷⁾	Titrisol® (MERCK A.G., Darmstadt)
Äthanolamin	9,50 ⁸⁾	Handelsprodukt <i>puriss.</i> ¹⁵⁾ (FLUKA A.G., Buchs)
Triäthanolamin	7,77 ⁹⁾	Handelsprodukt <i>puriss.</i> ¹⁵⁾ (FLUKA A.G., Buchs)
Chinolin	4,85 ¹⁰⁾ *)	Handelsprodukt <i>purum</i> (FLUKA A.G., Buchs), bei 10 Torr fraktioniert.
Salzsäure	- 3 ¹¹⁾	Titrisol® (MERCK A.G., Darmstadt).
β -Brompropionsäure	4,02 ¹²⁾	Handelsprodukt <i>purum</i> (FLUKA A.G., Buchs), aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert und bei 10 ⁻³ Torr sublimiert.
p-Nitrophenol	7,14 ¹³⁾	Handelsprodukt <i>puriss.</i> (FLUKA A.G., Buchs).
p-Methoxyphenol	10,20 ¹⁴⁾	Handelsprodukt <i>purum</i> (FLUKA A.G., Buchs), aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert und bei 10 ⁻³ Torr sublimiert.

⁷⁾ Diese Grösse entspricht dem pK-Wert der konjugaten Säure des Hydroxyl-Ions. Selbst grosse Änderungen in diesem Wert sind im vorliegenden Fall ohne Einfluss auf die Rechenergebnisse.

⁸⁾ R. G. BATES & G. D. PINCHING, J. Res. Nat. Bur. Standards 46, 349 (1951).

⁹⁾ N. F. HALL & M. R. SPRINKLE, J. Amer. chem. Soc. 54, 3472 (1932).

¹⁰⁾ A. ALBERT, R. GOLDACRE & J. PHILLIPS, J. chem. Soc. 1948, 2240.

*) Weitere Fussnoten siehe S. 984.

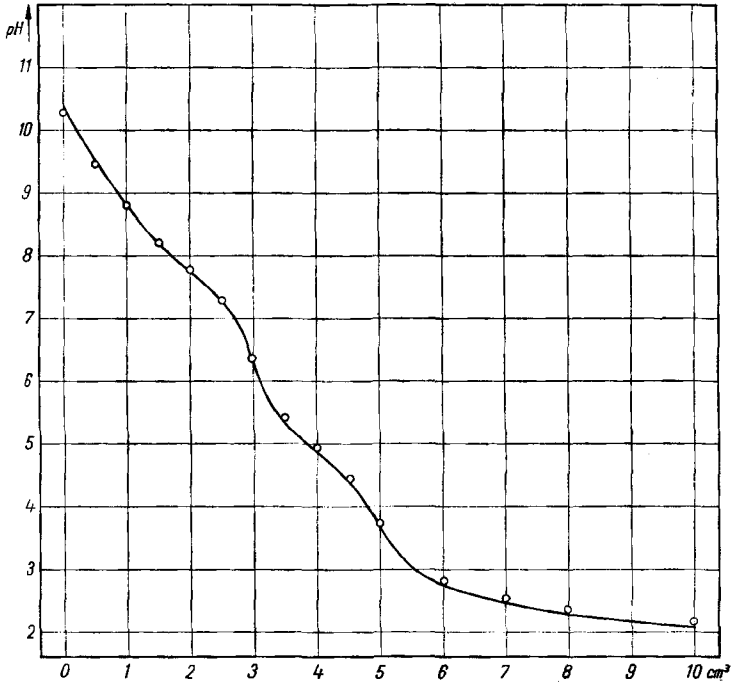


Fig. 6. Titration eines Gemisches von Basen mit einer starken Säure

Titration eines Gemisches von 10 ml 0,01 N Äthanolamin, 20 ml 0,01 N Triäthanolamin und 20 ml 0,01 N Chinolin mit 0,1 N Salzsäure

Tabelle 2. Multikomponenten-Säure-Basen-Systeme

Systeme	pH _{ber.}	pH _{gef.}
5 ml 0,01 N β -Brompropionsäure 5 ml 0,01 N p-Nitrophenol 10 ml 0,01 N p-Methoxyphenol 10 ml 0,01 N Äthanolamin 5 ml 0,01 N Triäthanolamin 15 ml 0,01 N Chinolin	8,47	8,49
3 ml 0,01 N Salzsäure 3 ml 0,01 N β -Brompropionsäure 5 ml 0,01 N p-Nitrophenol 9 ml 0,01 N p-Methoxyphenol 5 ml 0,01 N Natronlauge 8 ml 0,01 N Äthanolamin 5 ml 0,01 N Triäthanolamin 17 ml 0,01 N Chinolin	8,97	8,97

- 11) G. SCHWARZENBACH, Allg. u. anorg. Chemie, Leipzig 1941, S. 143. Selbst grosse Änderungen in diesem pK-Wert sind im vorliegenden Fall ohne Einfluss auf die Rechenergebnisse.
- 12) P. WALDEN, Z. physikal. Chem. 10, 638 (1892).
- 13) C. M. JUDSON & M. KILPATRICK, J. Amer. chem. Soc. 71, 3110 (1949).
- 14) F. G. BORDWELL & G. D. COOPER, J. Amer. chem. Soc. 74, 1058 (1952).
- 15) Das Produkt erwies sich im Gas-Chromatogramm als einheitlich.

4. Experimentelles. - Zur pH-Messung diente eine Glas-Kalomel-Elektroden-Messkette früher ausführlich beschriebener Anordnung⁵⁾, zusammen mit einer an derselben Stelle erwähnten Potentialmessvorrichtung⁵⁾. Das Membranglas der Glaselektrode entsprach dem Typ L & N 399 (mit Zusatz von 1 Mol-Proz. Germaniumdioxid⁶⁾¹⁶⁾) und die Brückenflüssigkeit der Kalomel-Elektrode war an Kaliumchlorid gesättigt. Die Eichung des Messsystems erfolgte mit Hilfe der NBS-Puffer 4,01¹⁷⁾, 6,86¹⁸⁾ und 9,18¹⁹⁾. Sämtliche Messungen wurden bei $25,0 \pm 0,1^\circ$ im früher ebenfalls beschriebenen Messgefäß⁵⁾ durchgeführt. Die Ermittlung des pH-Wertes der untersuchten Lösungen erfolgte unter der Annahme einer linearen Elektrodenfunktion.

Wir danken Herrn A. REBER, Leiter der Lochkarten-Sektion der Eidg. Post-, Telegraphen- und Telephon-Verwaltung, für die Erlaubnis zur Benützung der IBM-650-Rechenanlage und Herrn W. DÜRIG (Lochkartensektion der PTT, Zürich) für seine unermüdliche Hilfe bei der Durchführung der Berechnungen.

L'un de nous (J. P. E.) remercie l'Ecole Polytechnique Fédérale de l'octroi d'une bourse d'échange, ainsi que les services culturels français qui ont présenté sa candidature.

SUMMARY

An equation for the calculation of titration curves of arbitrary mixtures of acids and bases has been derived and applied numerically, using a digital computer.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

¹⁶⁾ G. A. PERLEY, *Anal. Chemistry* **27**, 394 (1949).

¹⁷⁾ W. J. HAMER, G. D. PINCHING & S. F. ACREE, *J. Res. Nat. Bur. Standards* **36**, 47 (1946).

¹⁸⁾ R. G. BATES & S. F. ACREE, *J. Res. Nat. Bur. Standards* **34**, 373 (1945); R. G. BATES, *ibid.* **39**, 411 (1947).

¹⁹⁾ G. G. MANOV, N. J. DELOLLIS, P. W. LINDVALL & S. F. ACREE, *J. Res. Nat. Bur. Standards* **36**, 543 (1946).

116. Synthesen in der Carotinoid-Reihe

17. Mitteilung¹⁾

γ -Carotin sowie *d,l*- α - und β -Carotin aus Dehydro- β -apo-12'-carotinal(C₂₅)

von R. Rüegg, U. Schwietzer, G. Ryser, P. Schudel und O. Isler

(7. IV. 61)

KUHN & BROCKMANN²⁾ isolierten 1933 γ -Carotin in kristalliner Form aus natürlichen β -Carotinpräparaten und wiesen dem Kohlenwasserstoff die Struktur I zu. In der Folge konnte γ -Carotin aus verschiedensten pflanzlichen Materialien gewonnen werden³⁾. Beim Vergleich der publizierten Daten der natürlichen Präparate fällt die Unterschiedlichkeit der im Bereich von 131–178° liegenden Schmelzpunkte auf⁴⁾.

¹⁾ 16. Mitteilung dieser Reihe: *Helv.* **42**, 864 (1959).

²⁾ R. KUHN & H. BROCKMANN, *Naturwiss.* **27**, 44 (1933) und *Ber. deutsch. chem. Ges.* **66**, 407 (1933).

³⁾ Vgl. P. KARRER & E. JUCKER, *Carotinoide*, Birkhäuser, Basel 1948, S. 167.

⁴⁾ L. ZECHMEISTER & W. A. SCHROEDER, *Arch. Biochem.* **7**, 231 (1943).