

## 18. Die thermodynamischen Aciditätskonstanten von Pikrinsäure und Trinitroresorcin bei 25°

von A. V. Willi und Peter Möri

(20. XI. 63)

In Zusammenhang mit einigen technischen und analytischen Problemen benötigten wir die Zahlenwerte für beide Aciditätskonstanten des Trinitroresorcins (2,4,6-Trinitro-1,3-dihydroxybenzol). Das Fehlen von Literaturangaben veranlasste uns zur Durchführung eigener Bestimmungen. Die Pikrinsäure (2,4,6-Trinitrophenol) wurde in die Untersuchung einbezogen, da die Ergebnisse dann auch als kleiner Beitrag zum Thema der Substituenteneffekte auf Gleichgewichte und Geschwindigkeiten organischer Reaktionen [1][2]<sup>1)</sup> interessant sein können.

Wie bei allen aromatischen OH- und NH-Säuren, bestehen auch bei diesen beiden Verbindungen beträchtliche Unterschiede in den UV.-Absorptionsspektren der verschiedenen Ionisationsstufen, die eine spektrophotometrische Bestimmung des Neutralisationsgrades  $g$  ermöglichen. Im Fall der Pikrinsäure erweisen sich Messungen im Bereich von 340–400  $m\mu$  als geeignet. Zur Festlegung der  $H^+$ -Konzentration wird den stark verdünnten wässrigen Pikrinsäurelösungen ( $c_s = 7,6 \cdot 10^{-5} M$ ) 0,2–1,0 N Perchlorsäure zugesetzt. Man ermittelt den Neutralisationsgrad  $g$  aus den Messdaten mit Hilfe der Formel:

$$g = (E - E_a) / (E_b - E_a). \quad (1)$$

Darin bedeuten  $E$  die gemessene Extinktion der betreffenden Lösung,  $E_a$  die Extinktion einer Lösung, in der die Säure vollkommen in der undissoziierten Form HA vorliegt, und  $E_b$  die Extinktion einer Lösung, in der die Säure vollständig dissoziiert ist (Form  $A^-$ ).  $E_b$  wird in Gegenwart von 0,1 M Acetatpuffer vom pH = 4,62 gemessen.  $E_a$  erhält man aus Messungen in 4,8 N wässriger Perchlorsäure. Da dort die Pikrinsäure immer noch zu ca. 0,4% dissoziiert ist (Schätzung durch Anwendung der  $H_0$ -Funktion), muss von den direkt abgelesenen Extinktionen jeweils zur Korrektur 0,004  $E_b$  abgezogen werden. Wie in den vorhergehenden Arbeiten [2] werden auch hier nur solche  $g$ -Werte in der weiteren Auswertung verwendet, die keinen Gang mit der Messwellenlänge zeigen.

In Tabelle 1 sind die Resultate von Messungen an einer Reihe von Lösungen zusammengestellt. Zur weiteren Auswertung der Daten bildet man:

$$[H^+] \cdot g / (1 - g) = K^c. \quad (2)$$

Aus den  $pK^c$ -Werten (=  $-\log K^c$ ) berechnet man  $pK'$ -Werte, die noch von  $I$  abhängen und deren Extrapolation auf die Ionenstärke  $I = 0$  mit Hilfe von Gleichung (3) [3] den thermodynamischen  $pK^0$ -Wert ergibt:

$$pK' = pK^c + 2A \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) = pK^0 + bI. \quad (3)$$

Dabei werden zweckmässigerweise die besten Werte für  $pK^0$  und  $b$  mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate (lineare Regression) berechnet.

<sup>1)</sup> Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 158.

Tabelle 1. *Pikrinsäure in wässrigen Perchlorsäure-Lösungen*

$C_{\text{HClO}_4} = I$	$g$	$\text{pK}^0$	$\text{pK}'$
1,139 M	0,283	0,347	0,875
0,950 M	0,354	0,284	0,789
0,760 M	0,426	0,249	0,725
0,570 M	0,530	0,192	0,632
0,475 M	0,584	0,176	0,594
0,380 M	0,654	0,144	0,534
0,190 M	0,794	0,136	0,446

An mehreren derartigen Messreihen, deren Einzelergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, zeigt sich, dass der lineare Zusammenhang zwischen  $\text{pK}'$  und  $I$  recht gut erfüllt ist: Die Korrelationskoeffizienten liegen zwischen 0,9976 und 0,9980. Man gelangt zum folgenden Endresultat für die Pikrinsäure:

$$\text{pK}^0 = 0,37_3 (\pm 0,010) \quad b = 0,44_6.$$

Der thermodynamische  $\text{pK}$ -Wert für die erste Ionisationsstufe des Trinitroresorcins lässt sich nach der gleichen Methode bestimmen (Messungen bei 370–410  $m\mu$ ). Hierbei tritt die zusätzliche Komplikation auf, dass kein  $\text{pH}$ -Bereich existiert, in welchem Trinitroresorcin ( $\text{H}_2\text{A}$ ) praktisch vollständig als Mono-Anion  $\text{HA}^-$  vorliegt. Es muss also prinzipiell in der gleichen Weise verfahren werden, wie in einer früheren Arbeit über die Phenylendiamine beschrieben[2<sup>b</sup>]. Dabei bestimmt man zunächst bei der konstanten Ionenstärke 0,1N ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ -Zusatz)  $K_2^0$  und die Extinktionen von  $\text{HA}^-$ , und zwar durch Messungen in  $10^{-2}\text{N}$  und in  $10^{-3}\text{N}$  Perchlorsäure. Bei Einsatz von  $K_1^0 = 1$  ergibt die schrittweise Näherung schliesslich  $K_2^0 = 1,9 \cdot 10^{-4}$ . Daraus berechnet man für  $[\text{H}^+] = 0,965 \cdot 10^{-2}\text{N}$  und  $I = 0,1\text{N}$  die folgenden Anteile der verschiedenen Ionisationsstufen:

$$\alpha(\text{H}_2\text{A}) = 0,0097, \quad \alpha(\text{HA}^-) = 0,972 \quad \text{und} \quad \alpha(\text{A}^{--}) = 0,018.$$

Diese Daten ermöglichen für jede Versuchsreihe die Berechnung der Werte für  $E(\text{HA}^-)$  aus unter den genannten Bedingungen gemessenen Extinktionen.  $E(\text{H}_2\text{A})$  bestimmt man durch Messungen in 4,8N Perchlorsäure, wobei von den gemessenen Werten 0,009  $E_b$  zu subtrahieren ist.  $E(\text{A}^{--})$  wird durch Messungen in Gegenwart von 0,1N Tris-Puffer ( $\text{pH} = 8,2$ ) erhalten.

Eine typische Versuchsreihe zur Bestimmung von  $\text{pK}_1^0$  zeigt Tabelle 2. In diesem Fall entfernt man sich bei der Extrapolation auf  $I = 0$  noch stärker vom Bereich der Messwerte als bei der Auswertung der Messungen an der Pikrinsäure. Dennoch darf man das Resultat als zuverlässig betrachten, denn die Linearität ist auch hier gut erfüllt: Die Korrelations-Koeffizienten betragen  $r = 0,995 - 0,999$ . Man erhält schliesslich folgendes Ergebnis für das Trinitroresorcin:

$$\text{pK}_1^0 = 0,06 (\pm 0,015) \quad b = 0,37_0.$$

Zur Bestimmung der Neutralisationsgrade  $g$  der zweiten Ionisationsstufe des Trinitroresorcins dienen Extinktionsmessungen im Bereich von 415–435  $m\mu$  an Lösungen in Acetapuffern. (Siehe hierzu auch die Beispiele in früheren Arbeiten [2][4].) Man er-

Tabelle 2. *Trinitroresorcin* ( $c_S = 5,20 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) in wässriger Perchlorsäure

$C_{\text{HClO}_4} = I$ (molar)	$g$	$\text{pK}_1^c$	$\text{pK}_1'$
1,155	0,493	-0,050	+0,479
0,963	0,554	-0,080	+0,427
0,770	0,634	-0,125	+0,354
0,578	0,720	-0,172	+0,270
0,481	0,757	-0,176	+0,243
0,193	(0,887)	(-0,179)	(+0,133)

Tabelle 3. *Trinitroresorcin* ( $c_S = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) in Acetatpuffern

$[\text{HOAc}]$ (molar)	$[\text{NaOAc}] = I$ (molar)	$g$	$\log \bar{K}^c$	$\log \bar{K}'$
0,208	0,0499	0,541	0,688	0,502
0,0833	0,0199	0,513	0,644	0,518
0,0417	0,0099	0,493	0,612	0,520
0,0209	0,0049	0,482	0,599	0,532

mittelt zunächst die gemischte Konstante  $\bar{K}$  (Gleichung 4) und extrapoliert deren Logarithmus auf die Ionenstärke  $I = 0$  mit Hilfe von Gleichung (5):

$$[\text{HOAc}] \cdot [\text{A}^{--}]/[\text{OAc}^-] \cdot [\text{HA}^-] = [\text{HOAc}] \cdot g/[\text{OAc}^-] \cdot (1 - g) = \bar{K}^c \quad (4)$$

$$\log \bar{K}' = \log \bar{K}^c - 2A\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I}) = \log \bar{K}^0 + b' \cdot I. \quad (5)$$

Aus den experimentellen Daten ergibt sich (mit Korrelationskoeffizienten um  $r = 0,95$ ):

$$\log \bar{K}^0 = 0,53_0 \quad (\pm 0,007) \quad b' \approx -0,7.$$

Man erhält  $K_2^0$  für Trinitroresorcin durch Multiplikation von  $\bar{K}^0$  mit der thermodynamischen Ionisationskonstante der Essigsäure[5]:

$$K_2^0 = \bar{K}^0 \cdot K_{\text{HOAc}}^0 = 3,39 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5} = 5,93 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pK}_2^0 = 4,22_7 \quad (\pm 0,010).$$

Zwei Literaturangaben über den thermodynamischen pK-Wert der Pikrinsäure aus Leitfähigkeitsmessungen, 0,708[6] und 0,22[7], weichen stark voneinander ab. Etwas näher bei der kleineren Zahl liegen die Ergebnisse spektrophotometrischer Bestimmungen: 0,38[8] und 0,33[9], von denen das erstgenannte innerhalb der Fehlergrenzen mit unserem Resultat identisch ist. Der von DAVIS & PAABO[9] erhaltene etwas tiefere pK-Wert (0,33) beruht auf Messungen in Salzsäurelösungen. Diese Autoren berichten, dass die Absorptionskurven bei Salzsäurekonzentrationen wesentlich grösser als 0,7N nicht mehr durch den isobestischen Punkt gehen. Das steht in Einklang mit den Ergebnissen eigener vorläufiger Messungen an Salzsäurelösungen, bei denen es uns nicht gelungen war, bei verschiedenen Wellenlängen übereinstimmende  $g$ -Werte zu erhalten. Es drängt sich die Vermutung auf, dass hier neben der Ionisation der Pikrinsäure noch ein weiterer Vorgang im Spiele ist. Wir haben die Sache zwar bisher nicht weiter verfolgt, doch mag hierin die Erklärung für das etwas abweichende Resultat von DAVIS & PAABO liegen.

Über die  $pK$ -Werte des Trinitroresorcins wird in der Literatur unseres Wissens bisher nichts berichtet. Die von uns bestimmte Zahl,  $pK_1^0 = 0,06$ , gehört vermutlich zu den tiefsten thermodynamischen  $pK$ -Werten, die auf diese Weise durch Extrapolation auf  $I = 0$  ohne Zuhilfenahme spezieller Aciditätsfunktionen wie  $H_0$  oder  $H$  ermittelt worden sind.

Die Differenz zwischen  $pK_1^0$  für Trinitroresorcin und  $pK^0$  für Pikrinsäure beträgt  $-0,31$ . Sie weicht somit nur unwesentlich vom negativen Logarithmus des statistischen Faktors 2 ab. Die Einführung der *meta*-ständigen OH-Gruppe erzeugt also praktisch keinen polaren Effekt auf die Acidität des Trinitrophenols.

Die Substitution der O<sup>-</sup>-Gruppe an der *meta*-Stellung der Pikrinsäure erhöht dagegen den  $pK$ -Wert um 3,85 Einheiten. Nach Korrektur für den statistischen Faktor durch Subtraktion von 0,30 ergibt sich eine basifizierende Wirkung der negativ geladenen Gruppe von 3,55 Einheiten. Diese ist viel grösser als die acidifizierenden Wirkungen der Gruppen  $-\text{NH}_3^+$  und  $-\text{N}(\text{NH}_3)_3^+$  auf das Anilinium-Ion [2] (2,06 bzw. 2,62 Einheiten). Das entspricht den theoretischen Erwartungen, denn die Nitrogruppen verdrängen die Wassermolekeln aus der Nachbarschaft der aromatischen Partikel, so dass die Ionenladungen nur wenig durch das Lösungsmittel abgeschirmt sind. Weiterhin mag an der basifizierenden Wirkung von  $-\text{O}^-$  noch ein sekundärer, mesomerer Effekt beteiligt sein. Ein solcher geht ja auch von einer *meta*-ständigen  $\text{NH}_2$ -Gruppe aus und erniedrigt die Acidität mancher aromatischer Säuren.

Die Autoren danken der Kriegstechnischen Abteilung für die Bewilligung, diese Arbeit veröffentlichen zu dürfen, sowie Herrn Professor Dr. W. NEF für die Erlaubnis zur Benutzung der elektronischen Rechenanlage im Institut für Angewandte Mathematik der Universität Bern, bei der Durchführung der Berechnungen der linearen Regressionen.

#### SUMMARY

For picric acid and 2,4,6-trinitroresorcinol the following thermodynamic acidity constants at 25° are determined by spectrophotometric measurements in dilute aqueous perchloric acid or acetate buffer:  $pK^0 = 0,373 (\pm 0,010)$  (picric acid), and  $pK_1^0 = 0,06 (\pm 0,015)$ ,  $pK_2^0 = 4,227 (\pm 0,010)$  (2,4,6-trinitroresorcinol). The data are discussed from the point of view of substituent effects.

Kriegstechnische Abteilung, Sektion für Munition,  
Uttigenstrasse 25, Thun

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. V. WILLI, *Chimia* 13, 257, 285 (1959); dort weitere Referenzen.
- [2] A. V. WILLI, *Z. physikal. Chem.*, N. F. a) 26, 42 (1960); b) 27, 233 (1961).
- [3] R. A. ROBINSON & R. H. STOKES, *Electrolyte solutions*, Butterworths, London 1959, S. 231.
- [4] A. V. WILLI, *Helv.* 40, 2019 (1957).
- [5] H. S. HARNED & B. B. OWEN, *The physical chemistry of electrolytic solutions*, Reinhold, New York 1950.
- [6] J. F. J. DIPPY, S. R. C. HUGHES & J. W. LAXTON, *J. chem. Soc.* 1956, 2995.
- [7] G. KORTÜM & H. WILSKI, *Z. physikal. Chem.*, N. F. 2, 256 (1954).
- [8] T. RILEY & F. A. LONG, ref. bei A. C. McDougall & F. A. LONG, *J. phys. Chemistry* 66, 429 (1962).
- [9] M. M. DAVIS & M. PAABO, *J. Res. natl. Bur. Standards A* 67, 241 (1963).