

Spektrophotometrische Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Chloranilsäure

2,5-Dihydroxy-3,6-dichlor-p-chinon*

Von

N. Konopik und W. Luf

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. Juli 1970)

Die erste und zweite Dissoziationskonstante von Chloranilsäure wurden bei 25° C spektrophotometrisch bestimmt. Folgende Werte wurden erhalten:

pk_1	pk_2	Ionenstärke [m]
0,76	2,58	0,50
0,97	2,55	2,00

Spectrophotometric Determination of the Dissociation Constants of Chloranilic Acid

The ionization constants of chloranilic acid are determined at 25° C by the spectrophotometric method. The following values are obtained:

pk_1	pk_2	ionic strength [m]
0.76	2.58	0.50
0.97	2.55	2.00

Im Zuge unserer Untersuchungen über das Komplexbildungsverhalten von Germaniumsäure wurde als Komplexbildner auch Chloranilsäure herangezogen, da die Komplexbildung im pH-Bereich 0 bis 4 sowohl optisch als auch polarographisch verfolgt werden kann. Chloranilsäure ist eine starke zweibasige Säure, die im folgenden mit H_2A abgekürzt sei. Die Kenntnis ihrer Dissoziationskonstanten gibt Auskunft darüber, welche Species in den einzelnen pH-Bereichen vorliegen und somit an der Komplexbildung beteiligt sein können; die Zahlenwerte sind für die Ermittlung der Stabilitätskonstanten der gebildeten Komplexe (über die an anderer Stelle berichtet werden wird) erforderlich.

* Herrn Prof. Dr. E. Broda zum 60. Geburtstag gewidmet.

Tab. 1 zeigt die in der Literatur vorhandenen Daten.

Tabelle 1

pK_1	pK_2	$t, ^\circ\text{C}$	Ionenstärke [m]	Methode	Lit.
0,65	2,37	25	0,5	optisch	1
1,22	3,01	25	1,0	polarogr.	2
1,08	2,42	28	2,0	optisch	3
0,85	3,18	25	—	Red. pot. u. opt.	4
0,73	3,08	25	—	optisch	5

Die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werte streuen stark; ein Einfluß der Ionenstärke ist nicht klar erkennbar.

Aus diesem Grunde wurden die Dissoziationskonstanten der Chloranilsäure spektrophotometrisch neu bestimmt, und zwar bei den Ionenstärken $I = 0,5m$ und $2,0m$.

Einleitung

Das Verfahren von *Thamer* und *Voigt*³ kann zur Berechnung der Dissoziationskonstanten von Chloranilsäure nicht herangezogen werden. Diese Methode erfordert nämlich sowohl die Kenntnis der Grenzwerte der Extinktionskoeffizienten der undissoziierten Form (H_2A) und des zweifach negativ geladenen Anions (A^{2-}) als auch die genaue Festlegung des pH-Wertes des Maximums der Extinktions—pH-Kurve. Während der Grenzwert des Extinktionskoeffizienten des Anions A^{2-} mit genügender Genauigkeit experimentell ermittelt werden kann, ist eine Bestimmung des Grenzwertes der undissoziierten Form H_2A aus folgenden Gründen nicht möglich.

Nach Literaturangaben (siehe Tab. 1) ist die erste Dissoziationskonstante der Chloranilsäure größer als $1 \cdot 10^{-1}$. Daher liegt die Form H_2A quantitativ nur bei Wasserstoffionenkonzentrationen größer als $10m$ vor. Bei Einstellung solcher Wasserstoffionenkonzentrationen wird aber die festgesetzte Ionenstärke weit überschritten.

Da aber im sauren Bereich der Extinktionskoeffizient der Chloranilsäure mit der Ionenstärke abnimmt, kann der Grenzwert des Extinktionskoeffizienten der undissoziierten Form auf experimentellem Wege

¹ *A. Beauchamp* und *R. L. Benoit*, *Canad. J. Chem.* **42**, 2161 (1964).

² *J. Weissbart* und *P. Van Rysselberghe*, *J. Physic. Chem.* **61**, 765 (1957).

³ *B. J. Thamer* und *A. F. Voigt*, *J. Physic. Chem.* **56**, 225 (1952).

⁴ *G. Schwarzenbach* und *H. Suter*, *Helv. Chim. Acta* **24**, 617 (1941).

⁵ *K. Wallenfels* und *K. Friedrich*, *Chem. Ber.* **93**, 3070 (1960).

nicht bestimmt werden. Ferner bereitet die exakte Festlegung des Extinktionsmaximums Schwierigkeiten.

Es war also notwendig, die Gesamtextinktion der Lösung als Funktion der unbekanntenen Extinktionskoeffizienten ε_{H_2A} , ε_{HA^-} , ε_{A^-} sowie der Dissoziationskonstanten k_1 und k_2 darzustellen und aus den experimentellen Werten (Gesamtextinktion E in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung) rechnerisch zu ermitteln*.

Experimenteller Teil

1. *Verwendete Präparate*: Chloranilsäure (puriss.) Fluka AG; umkristallisiert aus Wasser nach Thamer und Voigt³, Schmp. 282—284° C.

NaClO₄ · H₂O (p. a.) Loba-Chemie, Wien

Glykokoll (p. a.) Merck, Darmstadt

HClO₄ (p. a.) Merck, Darmstadt.

2. *Lösungen*: Pufferlösungen zum Eichen der pH-Meter (Radiometer pHM 4; Metrohm-Kompensator E 388): Acetatpuffer (pH = 4,64 ± 0,01) 0,1*n*-Schwefelsäure (pH = 1,00); beide Metrohm AG, Herisau (Schweiz).

3. *Ausführung der Messungen*: Bei konstanter Ionenstärke ($I = 0,50m$ und $2,00m$; eingestellt mit HClO₄/NaClO₄ und $0,1m$ Glykokoll/HClO₄, NaClO₄-Puffer) wurde die Extinktion einer $0,25mmol$ -Chloranilsäure-Lösung als Funktion von $-\log [H^+]$ bei 520 nm und 25° C bestimmt. Die Konzentration an Chloranilsäure war zunächst deshalb so gering gewählt worden, da sich gezeigt hat, daß die sehr oberflächenaktive Substanz die pH-Messung mit der Glaselektrode nicht nur verfälscht, sondern auch die Potentialeinstellung verzögert. Aus diesem Grunde wurden die Wasserstoffionenkonzentrationen der in dieser Arbeit beschriebenen Messungen in Vergleichsproben ohne Chloranilsäure bestimmt.

Zwischen dem gemessenen pH-Wert und $-\log [H^+]$ besteht folgender Zusammenhang:

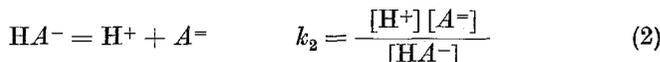
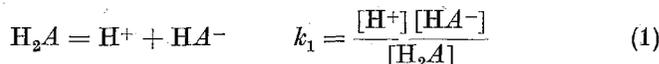
$$-\log [H^+] = \text{pH} + 0,05 \quad \text{Ionenstärke } I = 0,50m$$

$$-\log [H^+] = \text{pH} + 0,40 \quad \text{Ionenstärke } I = 2,00m.$$

Die optischen Messungen wurden mit einem UNICAM-Spektrophotometer SP 500 ausgeführt ($d = 1$ cm).

Die für $I = 0,50m$ erhaltenen Werte sind in Abb. 1 dargestellt (siehe auch Tab. 2).

Der exakte Zusammenhang zwischen den Dissoziationskonstanten von Chloranilsäure und der Gesamtextinktion der Lösung ist durch folgende Gleichungen gegeben:



$$E = \varepsilon' \cdot c \cdot d = \varepsilon_{H_2A} \cdot d [H_2A] + \varepsilon_{HA^-} \cdot d [HA^-] + \varepsilon_{A^-} \cdot d [A^-] \quad (3)$$

* Eine genaue Festlegung des Extinktionsmaximums ist für diese Art der Auswertung nicht erforderlich.

Verwendete Symbole

- E Gesamtextinktion der Lösung
 c Gesamtkonzentration der Lösung an Chloranilsäure
 d Schichtdicke
 ϵ' scheinbarer Extinktionskoeffizient
 ϵ_{H_2A} , ϵ_{HA^-} , ϵ_{A^-} Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Formen der Chloranilsäure
 k_1 , k_2 Dissoziationskonstanten der Chloranilsäure.

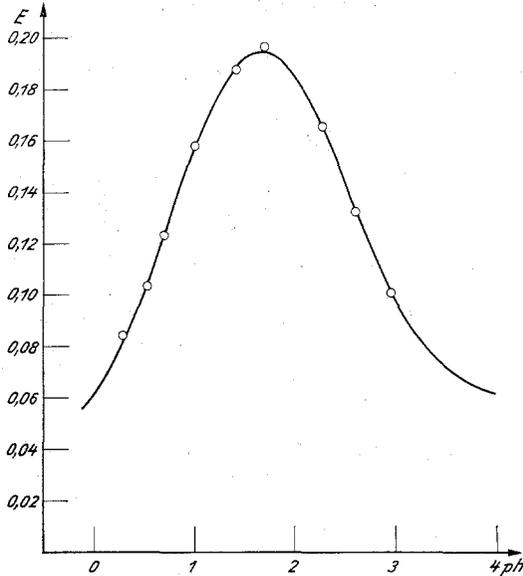


Abb. 1. Extinktion E in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung. Ionenstärke 0,5 molar, Konzentration der Chloranilsäure: $0,25 \cdot 10^{-3}$ molar; $\lambda = 520$ nm; — Berechnete Kurve; \circ experimentell bestimmte Punkte

Mit

$$c = [H_2A] + [HA^-] + [A^-] \quad (4)$$

und den Gln. (1) und (2) erhält man:

$$c = [H_2A] \left\{ 1 + \frac{k_1}{[H^+]} + \frac{k_1 k_2}{[H^+]^2} \right\} \quad (4a)$$

und

$$\epsilon' = \frac{\epsilon_{H_2A} + \epsilon_{HA^-} \frac{k_1}{[H^+]} + \epsilon_{A^-} \frac{k_1 k_2}{[H^+]^2}}{1 + \frac{k_1}{[H^+]} + \frac{k_1 k_2}{[H^+]^2}} \quad (5)$$

Tabelle 2

pH	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}}$	Bemerkung
0,3	0,085	0,084	Ionenstärke 0,50m
0,52	0,105	0,106	
0,7	0,124	0,126	
1,0	0,155	0,156	
1,4	0,184	0,185	
1,52	0,185	0,188	
1,6	0,190	0,191	
1,7	0,191	0,191	
2,28	0,163	0,164	
2,6	0,134	0,134	
2,93	0,100	0,101	
0,3	0,065	0,066	
0,52	0,082	0,082	
0,7	0,100	0,098	
1,0	0,133	0,133	
1,4	0,171	0,174	
1,52	0,178	0,180	
1,64	0,183	0,182	
2,0	0,181	0,182	
2,46	0,149	0,150	
2,77	0,117	0,116	
3,1	0,090	0,091	
3,5	0,068	0,068	

Zur Bestimmung der Konstanten $\varepsilon_{\text{H}_2\text{A}}$, $\varepsilon_{\text{HA}^-}$, ε_{A^-} , k_1 und k_2 wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate herangezogen:

$$\Phi(\varepsilon_{\text{H}_2\text{A}}, \varepsilon_{\text{HA}^-}, \varepsilon_{\text{A}^-}, k_1, k_2) = \sum_{i=1}^n F_i^2 \equiv \text{Min.} \quad (6)$$

$$\left(F_i = \frac{\varepsilon_{\text{H}_2\text{A}} + \varepsilon_{\text{HA}^-} \frac{k_1}{[\text{H}^+]_i} + \varepsilon_{\text{A}^-} \frac{k_1 k_2}{[\text{H}^+]_i^2}}{1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]_i} + \frac{k_1 k_2}{[\text{H}^+]_i^2}} - \varepsilon_i' \right).$$

Differentiation von (6) nach $\varepsilon_{\text{H}_2\text{A}}$, $\varepsilon_{\text{HA}^-}$ bzw. ε_{A^-} führt auf drei lineare Gleichungen für die Unbekannten $\varepsilon_{\text{H}_2\text{A}}$, $\varepsilon_{\text{HA}^-}$ und ε_{A^-} . Durch Lösen dieses Gleichungssystems, dessen Koeffizienten k_1 und k_2 enthalten, lassen sich $\varepsilon_{\text{H}_2\text{A}}$, $\varepsilon_{\text{HA}^-}$ und ε_{A^-} als Funktion von k_1 und k_2 darstellen. Man setzt nun die so ermittelten Ausdrücke für $\varepsilon_{\text{H}_2\text{A}}(k_1, k_2)$, $\varepsilon_{\text{HA}^-}(k_1, k_2)$ und $\varepsilon_{\text{A}^-}(k_1, k_2)$ in die Normalgleichungen für k_1 und k_2

$$\sum_{i=1}^n F_i \frac{\partial F_i}{\partial k_1} = 0$$

$$\sum_{i=1}^n F_i \frac{\partial F_i}{\partial k_2} = 0 \quad (7)$$

ein und erhält damit zwei nichtlineare Gleichungen in k_1 und k_2 .

Die Lösung von (7) wurde mit einem Verfahren zur Auflösung nichtlinearer Gleichungssysteme durchgeführt. Diese Methode beruht auf einer mehrdimensionalen Verallgemeinerung der „Regula Falsi“⁶. Die Berechnung der Konstanten erfolgte nach einem für das vorliegende Problem erstellten Programm* an der Rechenmaschine IBM 7040 des Institutes für Numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien.

Für die Extinktionskoeffizienten und Dissoziationskonstanten wurden für 25° C folgende Werte erhalten:

	$I = 0,50m$	$I = 2,00m$
$\varepsilon_{H_2A} \cdot 10^{-2}$	1,410	1,152
$\varepsilon_{HA^-} \cdot 10^{-2}$	9,141	9,300
$\varepsilon_{A^{2-}} \cdot 10^{-2}$	1,739	1,988
k_1	0,1725	0,1074
$k_2 \cdot 10^3$	2,632	2,817
pk_1	$0,76 \pm 0,03$	$0,97 \pm 0,03$
pk_2	$2,58 \pm 0,05$	$2,55 \pm 0,07$

Für die Ionenstärke 0,5m wurden auch Messungen bei den Wellenlängen 496 und 540 nm durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse für die Dissoziationskonstanten liegen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen.

Dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie, Herrn Prof. Dr. H. Nowotny, danken wir für wohlwollende Förderung und anregende Diskussionen.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die Zuerkennung eines Preises aus dem Dr. Adolf Schärf-Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

* Herrn Dr. W. Riha sind wir für die Erstellung des Programms sowie für die Möglichkeit zur Durchführung der Rechnungen zu Dank verpflichtet.

⁶ Jochen W. Schmidt, Z. Ang. Math. Mech. **43**, Heft 1/2 und 3 (1963).