

Protonierungskonstanten der 8-Hydroxychinolinat-Ionen bei 25 °C und in 1M-NaClO₄

Von

E. Bottari

Istituto di chimica analitica, Università di Roma, Italia

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. November 1973)

*Protonation Constants of 8-Hydroxyquinolinate Ions at 25 °C
and in 1M-NaClO₄*

The protonation of the 8-hydroxyquinolinate ion (Ox^-) has been studied at 25 °C in 1M-NaClO₄ by the potentiometric method and the distribution between CHCl₃ and H₂O.

The experimental data are explained by the following equilibria:



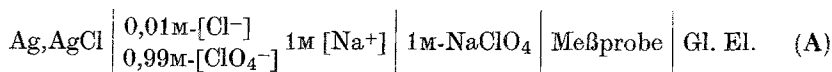
Die Protonierung des Ox^- wurde von mehreren Autoren bei verschiedenen Temperaturen und Ionenstärken studiert. Es ist kein Wert¹ bei 25 °C und in 1M-NaClO₄ bekannt, jedoch bei 25 °C und 0,1M-NaClO₄.

In der vorliegenden Arbeit wird mit potentiometrischen Methoden und Flüssig-Flüssig-Verteilung die Protonierung des Ox^- untersucht; die Protonierungskonstanten und der Verteilungskoeffizient zwischen Chloroform und 1M-NaClO₄ werden bestimmt.

Potentiometrische Untersuchung

Die Protonierung des Ox^- wurde bei 25 °C und 1M-NaClO₄ potentiometrisch untersucht; mit einer Glaselektrode wurde die H⁺-Konzentration (= h) von Lösungen gemessen, die immer $[Ox^-]_{total} = 3,0 \times 10^{-3}M$ und verschiedene $[H^+]_t$ (= H) enthielten.

Um h in den untersuchten Lösungen zu bestimmen, wird die folgende Meßkette benützt:



Aus H und $[Ox]_t (= A)$ und den gemessenen h -Werten kann man den Protonierungsgrad errechnen:

$$\bar{n} = \frac{H - h}{A} \quad (1)$$

Es wird angenommen, daß keine polynuclearen Produkte während der Untersuchung auftreten, daß also nur HOx , H_2Ox^+ und Ox^- anwesend sind. In diesem Fall geht Gl. (1) in die folgende über:

$$\bar{n} = \frac{k_1 h + 2 k_1 k_2 h^2}{1 + k_1 h + k_1 k_2 h^2} \quad (2)$$

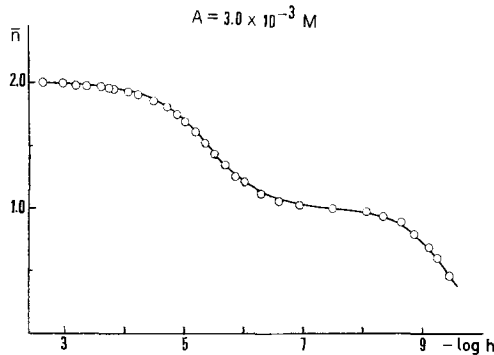


Abb. 1. Protonierungsgrad von Ox^-

Um diese Annahme zu bestätigen, werden die experimentellen Punkte mit einer theoretischen Kurve nach *Sillén*² verglichen:

$$y = \frac{Ru + 2u^2}{1 + Ru + u^2},$$

wobei $u^2 = k_1 k_2 h^2$ und $R = k_1 (k_1 k_2)^{-1/2}$ ist.

Folgende Werte für die Konstanten wurden erhalten:

$$\log k_1 = 9,42 \pm 0,08; \quad \log k_2 = 5,42 \pm 0,12.$$

Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und der Kurve ist sehr gut (s. Abb. 1).

Flüssig-Flüssig-Verteilung

Die Verteilung von 8-Hydroxychinolin zwischen $CHCl_3$ und 1M- $NaClO_4$ (wäßrige Lösung) wurde durch die Analyse der zwei Phasen im Gleichgewichtszustand studiert.

Um die Konzentration an freiem H^+ in den wäßrigen Lösungen zu bestimmen, wird die Meßkette A benützt und die Konzentration von Ox in denselben Lösungen durch bromometrische Titrations bestimmt.

Durch die Kenntnis von h und $[Ox]_w$ kann man das Verhältnis der Verteilung:

$$q = \frac{[Ox]_{org}}{[Ox]_w} \tag{3}$$

berechnen.

Die Daten $\log q$ ($-\log h$) sind in Abb. 2 aufgezeichnet. Man kann daraus entnehmen, daß mehrere Messungen mit verschiedenen Werten

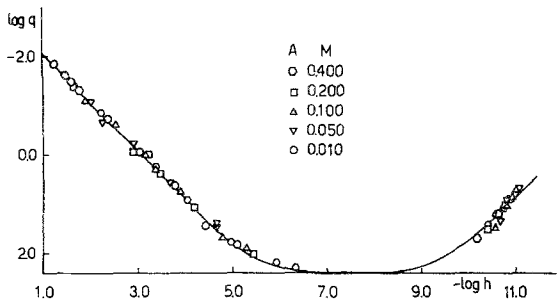


Abb. 2. Flüssig-Flüssig-Verteilungsdaten bei verschiedenen Konzentrationen von 8-Hydroxychinolin

von A auf einer einzigen Kurve liegen. Die direkte Konsequenz ist, daß $\log q$ unabhängig von A ist und nur Verbindungen von der Type H_pOx anwesend sind.

Um die $\log q$ -($-\log h$)-Daten zu erklären und die Werte der Konstanten zu ermitteln, wird wieder angenommen, daß die Produkte H_2Ox^+ , HOx und Ox^- anwesend sind. In diesem Fall geht das Verhältnis der Verteilung (3) in:

$$q = \frac{[HOx]_{org}}{[HOx]_w (1 + k_2h + k_1^{-1}h^{-1})} \tag{4}$$

über. In logarithmischer Form ist:

$$\log q = \log \lambda - \log (1 + k_2h + k_1^{-1}h^{-1}), \tag{5}$$

wobei λ der Verteilungskoeffizient ist.

Um die Werte von λ , k_1 und k_2 zu erhalten, vergleicht man nun die Punkte von Abb. 2 mit einer theoretischen Kurve nach *Sillén*²:

$$y = \log(1 + u + l u^{-1}), \quad (6)$$

mit $\log q = \log \lambda + y$; $u = k_2 h$; $l = k_2 k_1^{-1}$.

Man erhält die Werte:

$$\log \lambda = 2,40 \pm 0,10; \quad \log k_2 = 5,46 \pm 0,10; \quad \log k_1 = 9,46 \pm 0,15.$$

In Abb. 2 ist die theoretische Kurve von Gl. (6) mit den experimentellen Punkten zu sehen; die Punkte stimmen sehr gut mit der Kurve überein. Die vorher formulierte Hypothese und die Werte von den Konstanten sind demnach korrekt.

Die erhaltenen Werte aus der potentiometrischen Untersuchung und aus der Flüssig-Flüssig-Verteilung stimmen sehr gut miteinander überein und man kann die folgenden Werte für die Konstanten vorschlagen:

$$\log k_1 = 9,42 \pm 0,08; \quad \log k_2 = 5,46 \pm 0,10; \quad \log \lambda = 2,40 \pm 0,10$$

bei 25 °C und in 1M-NaClO₄.

Literatur

¹ A. Martell und L. G. Sillén, Stability Constants, Special publication N. 17 London (1964) und Special publication N. 25 London (1971), The Chemical Society.

² L. G. Sillén, Acta chem. scand. **10**, 186 (1956).

Dr. E. Bottari
Istituto di Chimica Analitica I
Città Universitaria
Università di Roma
Roma
Italia