

ERMITTLUNG DER STÄRKE
UND DES LADUNGSVERTEILUNGSRADIUS DER ANIONEN
DER EINFACHEN ALIPHATISCHEN SÄUREN
IN METHANOL-WASSER LÖSUNGEN DURCH
DIE POTENTIOMETRISCHE METHODE

von

D. JANNAKOUDAKIS und G. PAPANASTASIOU

ERMITTLUNG DER STÄRKE
UND DES LADUNGSVERTEILUNGSRADIUS DER ANIONEN
DER EINFACHEN ALIPHATISCHEN SÄUREN
IN METHANOL-WASSER LÖSUNGEN DURCH
DIE POTENTIOMETRISCHE METHODE *

von

D. JANNAKOUDAKIS und G. PAPANASTASIOU

(Physikalisch-Chemisches Laboratorium, Universität Thessaloniki)

Zusammenfassung: Die Ionisation von Essig-, Propion-, *n*-Butter-, *n*-Valerian- und *n*-Capron-Säure in Methanol-Wasser-Lösungen verschiedener Dielektrizitätskonstante wurde durch die potentiometrische Methode untersucht. Die pK_{total} -Werte so wie auch die Abhängigkeit des pK_{total} und des pK von dem reziproken Wert der Dielektrizitätskonstante des Mittels werden für diese Säuren angegeben. Die Ladungsverteilungsradien der Anionen werden aus den erhaltenen Diagrammen auf Grund der Born-Theorie berechnet. Die gefundenen Werte der Radien sind 1,8, 1,4, 1,1, 1,1 und 1,1 Å für die Anionen der Essig-, Propion-, Butter-, Valerian- und Capron-Säure. Die Werte der totalen Solvatationszahl der Ionen dieser Säuren in Methanol-Wasser-Lösungen werden aus den Diagrammen der Abhängigkeit des pK vom $\log H_2O$ ermittelt und sind entsprechend 3,1, 3,4, 3,6, 3,6 und 3,6.

Abstract: The ionisation of acetic, propionic, *n*-butyric, *n*-valeric and *n*-caproic acids at 25° C in aqueous-methanol solutions of varying dielectric constant is investigated potentiometrically. The values of pK_{total} and the dependence of pK_{total} and pK on the reciprocal of the dielectric constant of the medium for these acids are given. The radii of the electrical charge distribution of the resulting anions are estimated on the basis of the Born theory from the received diagrams. These radii are found

* Auszugsweise vorgetragen auf der 4. Griechischen Chemie - Tagung, Mai 1970. Athen, Griechenland.

to be 1,8, 1,4, 1,1, 1,1 and 1,1 Å for acetate, propionate, n-butyrate, n-valerate and n-caproate anions. The total solvation number of the ions of the acids in aqueous-methanol solutions, as determined from a pK vs. $\log H_2O$ plot, are 3,1, 3,4, 3,6, 3,6 and 3,6 respectively.

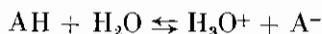
Im Rahmen der Untersuchungen über den Einfluss der Dielektrizitätskonstante und der Ionengröße auf die Ionisationskonstante verschiedener Säuren^{1,2}, Nitrophenolen³ und Pseudosäuren⁴ wurde der Versuch unternommen, auch die fünf einfachen aliphatischen Säuren in Methanol - Wasser - Lösungen von verschiedenem Gehalt zu untersuchen.

In einer früheren Arbeit² über den Einfluss der Dielektrizitätskonstante auf die Dissoziationskonstante der einfachen alicyclischen Säuren wurde gezeigt, daß, wenn als Bezugslösung diejenige genommen wird, welche 10 % v/v organisches Lösungsmittel enthält, dann entsprechen die aus der von der Born-Theorie errechneten Gleichung

$$\Delta(pK_{\text{total}}) = \frac{N e^2}{2 \cdot 2,303 RT} \left[\frac{1}{r_{\text{H}^+}} + \frac{1}{r_{\text{A}^-}} \right] \Delta \left(\frac{1}{\epsilon} \right) \quad (1)$$

erhaltenen Werte der Radien der bei der Dissoziation entstehenden Anionen (r_{A^-}) dem Ladungsverteilungsradius im entsprechenden Anion. Zur weiteren Bestätigung dieser Annahme, wurde der Ladungsverteilungsradius der Anionen der fünf einfachen aliphatischen Säuren, d.h. der Essig-, Propion-, n-Butter-, n-Valerian- und der n-Capron-Säure, in verschiedenen Methanol-Wasser-Lösungen (10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 % v/v CH_3OH) berechnet.

Zur Untersuchung der Ionisation dieser Säuren wurde abermals die ganze protolytische Reaktion



in Angriff genommen, aus welcher sich

$$K_{\text{total}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (3)$$

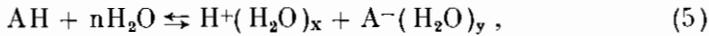
und

$$pK_{\text{total}} = pK + \log [\text{H}_2\text{O}] \quad (4)$$

ergibt.

Es wird also ersichtlich, daß zur Ermittlung des pK_{total} , der Logarithmus der Wasserkonzentration im System an das durch die potentiometrische Methode gefundene pK addiert werden muss⁵.

Ferner wurde die Protolyse der erwähnten Säuren auch hinsichtlich der Solvatation der Ionen durch die Wassermoleküle untersucht ⁶.



wobei n die totale Solvatationszahl darstellt.

Für diese Reaktion haben wir:

$$K' = \frac{[\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_x] [\text{A}^-(\text{H}_2\text{O})_y]}{[\text{AH}] [\text{H}_2\text{O}]^n} \quad (6)$$

Da aber das Verhältnis

$$\frac{[\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_x] [\text{A}^-(\text{H}_2\text{O})_y]}{[\text{AH}]}$$

die durch die potentiometrische Methode ermittelte Dissociationskonstante, K , angibt, so haben wir:

$$\log K' = \log K - n \log [\text{H}_2\text{O}] \quad (7)$$

und

$$pK = pK' - n \log [\text{H}_2\text{O}] \quad (8)$$

Setzt man also in ein Diagramm die Werte von pK und von $\log[\text{H}_2\text{O}]$, so erhält man eine gerade Linie, deren Neigung die totale Solvatationszahl, n , angibt.

Experimentelles

Zur Ermittlung des pK der untersuchten Säuren wurde die bei den früheren Arbeiten ^{1,2} angewandte potentiometrische Methode verwendet.

Das benutzte pH-meter war das von der Firma Beckman «research pH-meter» mit einer Genauigkeit von 0,001 pH-Einheit. Dieses war mit aussen-angebrachten Kalomel- (39071) und Glas- (41260) Elektroden ausgestattet.

Die Säuren, Reinheitsgrad «puriss p.a.», wurden — mit Ausnahme die *n*-Valeriansäure — von der Firma Fluka A.G. bezogen. Die Valeriansäure, Reinheitsgrad RP, war von der Firma Carlo Erba.

Sämtliche Säuren wurden kurz vor deren Benutzung destilliert. Die Siedepunkte der benutzten Fraktionen bei 760 mm Hg waren die folgenden:

CH_3COOH : 118°C, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$: 140°C, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$: 162°C, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$: 186°C und $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$: 205°C.

Das benutzte Methanol «Absolut und Aceton frei, puriss p.a.» war

der Firma Fluka A.G. Vor jeder Verwendung wurde dieses destilliert und lediglich die Fraktion Sp. 64,7°C bei 760 mm Hg genommen.

Sämtliche Messungen wurden bei 25°C vorgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

Die gefundenen pK-Werte der 5 untersuchten Säuren in Methanol-Wasser-Lösungen von 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 % und 60 % v/v an Methanolgehalt, bei 25°C werden wie folgt angegeben:

1. CH₃COOH

Für 10 % v/v Methanolgehalt	($\epsilon = 75,13$),	pK = 4,858
20 % » »	($\epsilon = 71,72$),	pK = 4,990
30 % » »	($\epsilon = 67,79$),	pK = 5,146
40 % » »	($\epsilon = 63,40$),	pK = 5,351
50 % » »	($\epsilon = 60,05$),	pK = 5,564
60 % » »	($\epsilon = 55,66$),	pK = 5,817

2. CH₃CH₂COOH

Für 10 % v/v Methanolgehalt,	pK = 4,990
20 % » » ,	pK = 5,152
30 % » » ,	pK = 5,333
40 % » » ,	pK = 5,552
50 % » » ,	pK = 5,781
60 % » » ,	pK = 6,055

3. CH₃(CH₂)₂COOH

Für 10 % v/v Methanolgehalt,	pK = 4,955
20 % » » ,	pK = 5,144
30 % » » ,	pK = 5,316
40 % » » ,	pK = 5,553
50 % » » ,	pK = 5,820
60 % » » ,	pK = 6,102

4. CH₃(CH₂)₃COOH

Für 10 % v/v Methanolgehalt,	pK = 4,973
20 % » » ,	pK = 5,151
30 % » » ,	pK = 5,345
40 % » » ,	pK = 5,580
50 % » » ,	pK = 5,829
60 % » » ,	pK = 6,115

5. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$

Für 10 % v/v Methanolgehalt,	pK = 5,023
20 % » » »	, pK = 5,163
30 % » » »	, pK = 5,368
40 % » » »	, pK = 5,596
50 % » » »	, pK = 5,871
60 % » » »	, pK = 6,145

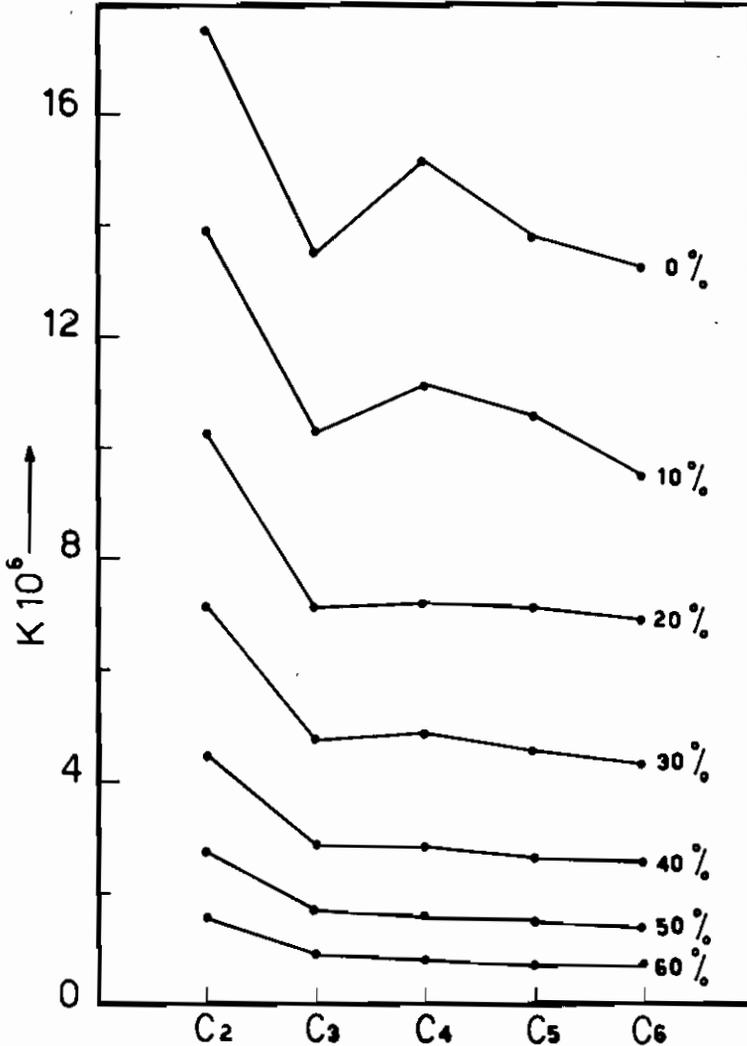


Abb. 1. Vergleichsdiagramm der Stärke der untersuchten Säuren in Methanol - Wasser - Lösungen. C₂, C₃, C₄, C₅ und C₆ bezeichnen die Stellen der Essig-, Prorion-, n-Butter-, n-Valerian und n-Capron-Säure.

Im Diagramm der Abb. 1 wird die gefundene Stärke der untersuchten Säuren in den verschiedenen benutzten Lösungssystemen angegeben. Die K-Werte für die wässrigen Lösungen (ohne Methanol) wurden aus der Literatur entnommen⁷.

Auf Grund der K-Werte sind anschliessend die Diagramme $\Delta(\text{p}K_{\text{total}}) - \Delta(1/\epsilon)$ von sämtlichen untersuchten Säuren erhalten. In Abb. 2 wird, als Beispiel, das Diagramm der n-Capronsäure angegeben.

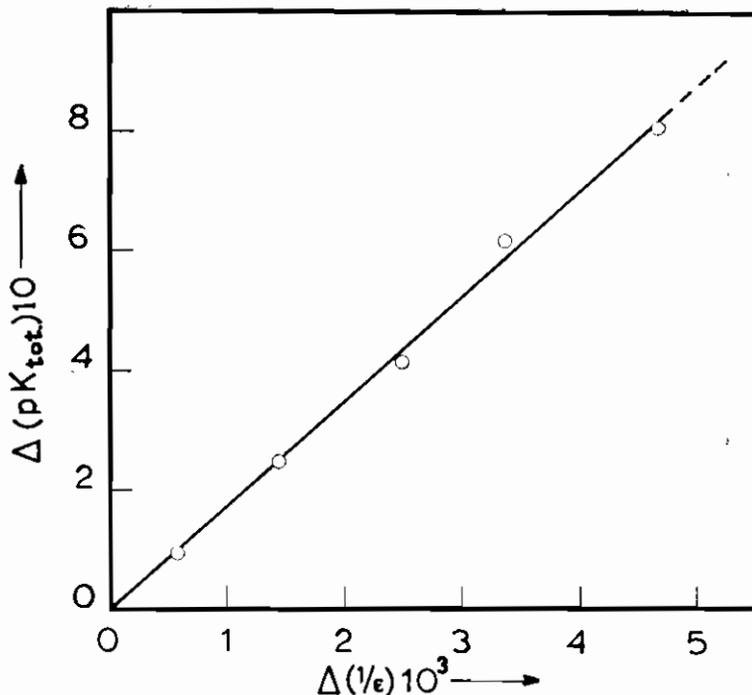
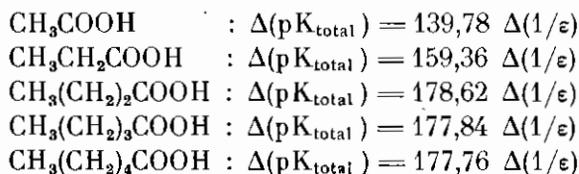


Abb. 2. Abhängigkeit des $\Delta(\text{p}K_{\text{total}})$ von $\Delta(1/\epsilon)$ bei n-Capron-Säure.

Aus den erhaltenen Diagrammen sind folgende einfache Beziehungen entstanden :



Die lineare Abhängigkeit des $\Delta(\text{p}K_{\text{total}})$ vom $\Delta(1/\epsilon)$ gilt in sehr befriedigendem Masse für sämtliche Fälle bis einschließlich 60 % v/v

an Methanolgehalt. Man kann also annehmen, daß bis zu diesem Gehalt die Radiengröße der entstehenden Ionen bei der Dissoziation dieser Säuren fast stabil bleibt.

Anschließend wurde die Abhängigkeit des pK vom $\log[H_2O]$ untersucht, um die totalen Solvatationszahlen der Ionen der untersuchten Säuren zu erhalten.

Im Diagramm der Abb. 3 wird, als Beispiel, die Abhängigkeit des pK vom $\log[H_2O]$ bei *n*-Capron-Säure angegeben.

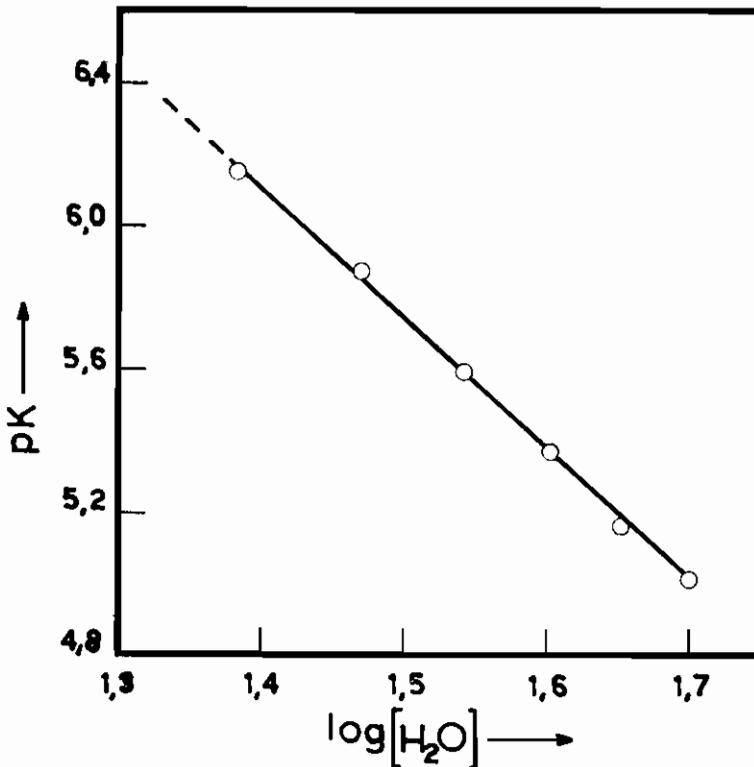
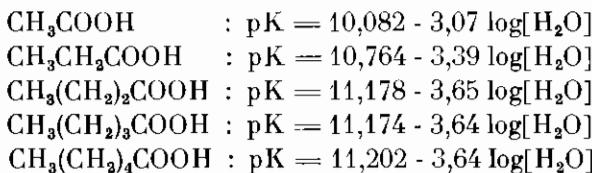


Abb. 3. Abhängigkeit des pK vom $\log[H_2O]$ bei *n*-Capron-Säure.

Aus den erhaltenen Diagrammen sind folgende einfachen Beziehungen entstanden:



Es ist abermals festgestellt worden, daß die lineare Abhängigkeit des pK vom $\log[H_2O]$ bis 60 % v/v an Methanolgehalt für sämtliche untersuchten Säuren gilt. Die Neigungen dieser linearen Teile geben, wie bereits erwähnt, die Werte der totalen Solvatationszahl der Ionen der untersuchten Säuren an.

Folglich haben wir:

$n = 3,1$	für die	CH_3COOH
$n = 3,4$	» »	CH_3CH_2COOH
$n = 3,6$	» »	$CH_3(CH_2)_2COOH$
$n = 3,6$	» »	$CH_3(CH_2)_3COOH$
$n = 3,6$	» »	$CH_3(CH_2)_4COOH$

Auf Grund der Gleichung (1) wurde dann auch die Grösse des Ladungsverteilungsradius (r_A^-) der Anionen der fünf untersuchten Säuren ermittelt. Als Wert für den Ladungsverteilungsradius des H^+ -Ions in den Methanol-Wasser-Lösungen wurde, wie auch in unserer früheren Arbeit, 1,7 Å genommen.

Die gefundenen Werte der Ladungsverteilungsradien der Anionen der fünf untersuchten im Lösungszustand befindlichen Säuren in Methanol-Wasser-Lösungen sind: 1,8, 1,4, 1,1, 1,1 und 1,1 Å für die Essig-, Propion-, n-Butter-, n-Valerian und n-Capron-Säure.

Diese Werte — besonders die der Anionen der drei letzten Säuren — kommen den von uns früher, bei den alicyclischen Säuren, gefundenen Werten nahe². Diese letzteren Werte waren 1,2, 1,0, 1,0 und 0,9 Å für die Anionen der Cyclopropan-, Cyclobutan-, Cyclopentan- und Cyclohexan-Carbonsäure. Diese Werte wurden als zu klein für die Grösse der solvatisierten Anionen der alicyclischen Säuren gefunden, und auf die Grösse des Ladungsverteilungsradius der entsprechenden anionischen Gruppe ($-COO^-$) zurückgeführt.

Aber auch die auf Grund der Gleichung (1) erhaltenen Radienwerte der Anionen, der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Säuren (und besonders derjenigen von längerer Kette), sind ebenfalls als zu klein zu betrachten; d.h. sie können nicht dem ganzen solvatisierten Anion zugeschrieben werden. Dies bestärkt unsere Annahme, daß die auf Grund der Gleichung (1) erhaltenen Radienwerte der Anionen (r_A^-) tatsächlich dem Ladungsverteilungsradius der anionischen Gruppe ($-COO^-$) entsprechen. Man sieht auch, daß der Ladungsverteilungsradius bei anwachsender Grösse des entsprechenden Anions kleiner wird, um schliesslich bei den drei höheren untersuchten Säuren fast gleich zu werden.

Die von uns gefundenen Werte der Ladungsverteilungsradien der

Anionen der Essig-, Propion- und n-Butter-Säure sind etwas kleiner als die von Reynaud ⁸ auf Grund der experimentellen Daten von Bacarella, Grundwald, Marshall und Purlee ⁹ gefundenen (2,5, 1,6 und 1,3 Å).

Die beobachteten Unterschiede können auf die Tatsache zurückgeführt werden, daß der genannte Forscher nicht — wie es richtig gewesen wäre — die 10% v/v Methanol enthaltende, sondern die wässrige (ohne Methanol) Lösung als Bezugslösung genommen hat.

Die Berechnungen des genannten Forschers sind auf Grund der K-Werte nur bei drei Konzentrationen von 20 %, 40 % und 60 % v/v an Methanol gemacht worden. Der entsprechende Wert von $\Delta(pK_{\text{total}})$ für die Konzentration 60 % v/v Methanol folgt jedoch nicht der linearen Abhängigkeit vom $\Delta(1/\epsilon)$, wenn als Bezugslösung diejenige ohne Methanol genommen wird. So sind die vom genannten Forscher erhaltenen Neigungen kleiner als die normalen, mit dem Ergebnis, daß für den Ladungsverteilungsradius grössere Werte erhalten wurden.

Auf Grund all unserer Ergebnisse sowohl bei den aliphatischen, wie auch bei den alicyclischen Säuren, wird ersichtlich, daß die Solvationszahl tatsächlich um so grösser, je kleiner der Ladungsverteilungsradius der entsprechenden anionischen Gruppe ist.

ΕΥΡΕΣΙΣ ΤΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΟΥ
ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΤΩΝ ΑΠΛΩΝ ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ
ΕΝΤΟΣ ΥΔΑΤΟΜΕΘΑΝΟΛΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ
ΔΙΑ ΤΗΣ ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Υ π ò

Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ και Γ. ΠΑΠΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ

(*Εργαστήριο Φυσικής Χημείας Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης*)

Μελετάται διά τῆς ποτενσιομετρικῆς (πεχαμετρικῆς) μεθόδου ὁ ἰο-
νισμὸς τοῦ ὀξικοῦ, τοῦ προπιονικοῦ, τοῦ κ-βουτυρικοῦ, τοῦ κ-βαλεριανικοῦ
καὶ τοῦ κ-καπρονικοῦ ὀξέος ἐντὸς ὑδατομεθανολικῶν διαλυμάτων (διαφόρου
διηλεκτρικῆς σταθερᾶς) εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 25° C.

Προσδιορίζονται αἱ τιμαὶ τοῦ $pK_{\delta\lambda}$ τῶν ὀξέων αὐτῶν διὰ τὰς διαφό-
ρους τιμὰς τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς καὶ λαμβάνονται τὰ ἀντίστοιχα δια-
γράμματα. Βάσει δὲ τῶν διαγραμμάτων αὐτῶν εὐρίσκονται οἱ συντελεσταὶ
κατευθύνσεως (κλίσεις) τῶν γραμμικῶν τμημάτων τῶν καμπύλων $pK_{\delta\lambda}$
 $-1/\epsilon$. Ἐκ τῶν λαμβανομένων τιμῶν καὶ τῆς βάσει τῆς θεωρίας τοῦ Born
προκυπτούσης ἐξισώσεως ὑπολογίζονται αἱ ἀκτῖνες κατανομῆς τοῦ φορτίου
εἰς τὰ προκύπτοντα κατὰ τὴν διάστασιν τῶν ὀξέων αὐτῶν ἀνιόντα.

Εὐρίσκονται ἀκόμη, βάσει τῶν διαγραμμάτων $pK-\log C_{H_2O}$, οἱ ὀλι-
κοὶ ἀριθμοὶ ἐπιδιαλυτώσεως τῶν ἰόντων τῶν ὡς ἄνω ὀξέων εἰς τὰ ὑδατομε-
θανολικά συστήματα καὶ παρέχεται συζήτησις ἐπὶ τῶν ληφθέντων γενικῶς
πειραματικῶν δεδομένων.

L I T E R A T U R

1. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS: *Chimika Chronika*, 30A, 179 (1965).
2. D. JANNAKOUDAKIS, G. PAPANASTASIOU: *Chimika Chronika*, 35A, 1 (1970).
3. D. JANNAKOUDAKIS, I. MOUMTZIS: *Chimika Chronika*, 33A, 7 (1968).
4. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS, P. G. MAVRIDIS: *Chimika Chronika*, 31A, 11 (1966).
5. M. YASUDA: *Bull. Soc. Chim. Japan*, 32, 429 (1959).
6. D. J. CLOVER: *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 5279 (1965).
7. G. KORTUM, W. VOGEL, K. ANDRUSSOW: «Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solutions» Butterworths, London, 1961.
8. R. REYNAUD: *Bull. Soc. Chim.*, 4605 (1967).
9. A. L. BACARELLA, E. GRUNWALD, H. P. MARSCHALL, E. L. PURLEE: *J. Org. Chem.*, 20, 747 (1965).