

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Bolesław BRANDEL

**Potencjometryczne wyznaczenie stałych dysocjacji
kwasu 2-hydroksyfenoksyoctowego**

Потенциометрическое определение констант диссоциации
2-гидрокси феноксиуксусной кислоты

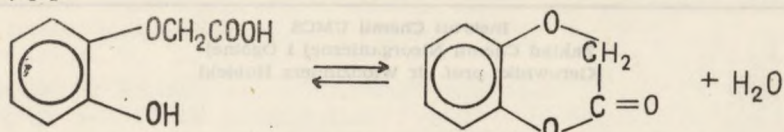
The Potentiometric Determination of Dissociation Constants of
2-Hydroxyphenoxyacetic Acid

Kwas 2-hydroksyfenoksyoctowy o-HPA tworzy z wielowartościowymi jonami metali grup głównych, pierwiastków przejściowych i wewnątrzprzejściowych trwale związki koordynacyjne. Podstawowe dane dotyczące syntezy o-HPA oraz prostych reakcji tego kwasu z jonami Ca^{++} , Ba^{++} , Pb^{++} i Fe^{+++} podali Moureu [1, 2], Bischoff i Frölich [3] oraz Ludwig [4]. Nie są natomiast zbadane podstawowe fizykochemiczne własności o-HPA, niezbędne do ilościowego określania stanów równowagi w roztworach zawierających o-HPA i jony metali. W tej pracy oznaczono stałe dysocjacji kwasowej grupy karboksylowej i fenolowej o-HPA w roztworze o sile jonowej 0,5 M/l KCl oraz przybliżone termodynamiczne stałe dysocjacji tych grup w roztworze o naturalnej sile jonowej, obliczone za pomocą równania Debye'a—Hückela.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Kwas 2-hydroksyfenoksyoctowy otrzymano przez ogrzewanie ekwimolowych ilości roztworów pirokatechinianu sodu i chlorooctanu sodu, a następnie konwersję powstałej soli sodowej o-HPA do wolnego kwasu za pomocą stęż. HCl. Otrzymano surowy, krystaliczny o-HPA z wydajnością

ok. 60%. Kwas 2-hydroksyfenoksyoctowy wysokiej czystości otrzymano przez próżniową rektyfikację δ -laktanu w temp. $80^{\circ}\text{C}/2\text{ mm Hg}$ ($115^{\circ}\text{C}/15\text{ mm}$) [5]:



Odwadnianie o-HPA przeprowadzono za pomocą azeotropowej destylacji układu $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Otrzymamy δ -laktan o t.t. 56°C hydrolizowano gorącą wodą i dwukrotnie krystalizowano z wody redestylowanej, a następnie suszono w strumieniu argonu. Otrzymano krystaliczny, bezbarwny o-HPA o t.t. $130\text{--}131^{\circ}\text{C}$. Podstawowy ciężar równoważnikowy oznaczono metodą miareczkowania potencjometrycznego, stosując jako wzorec kwaśny ftalan cz.d.a. FOCh, krystalizowany dwukrotnie z wody redestylowanej w temp. 35°C i suszony w temp. 115°C .

Ciężar cząsteczkowy oznaczony: $168,0 \pm 0,1$.

Ciężar cząsteczkowy obliczony wg c. at. SI: 168,068.

Stopień czystości otrzymanego kwasu, wg wyników miareczkowania potencjometrycznego, jest nie mniejszy niż 99,9%.

Inne odczynniki chemiczne: NaOH cz.d.a. FOCh Gliwice, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a. FOCh Gliwice, krystalizowany 2-krotnie z wody redestylowanej, przemywany $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ i eterem etylowym, suszony na powietrzu. HCl cz.d.a. FOCh Gliwice. KCl cz.d.a. FOCh Gliwice, krystalizowany 2-krotnie z wody redestylowanej.

Standaryzacja roztworów

1. Standardowy roztwór o-HPA 0,023675 M/l otrzymano z naważki wysuszonego kwasu rozpuszczonego w wodzie redestylowanej.

2. Standardowy roztwór NaOH $0,1906 \pm 0,0002$ M/l otrzymano przez rozcieńczenie 50% bezwęglanowego roztworu. Stężenie NaOH określono potencjometrycznie za pomocą naważek kwaśnego ftalanu potasu cz.d.a. $2\times$ rekrytalizowanego w 35°C .

3. Standardowy roztwór HCl w 0,5000 M/l KCl ($C_{\text{HCl}}=h_0=8,1685 \cdot 10^{-4}$ M/l H^+) otrzymano przez rozcieńczenie 6n HCl cz.d.a. i potencjometryczne miareczkowanie roztworem NaOH.

4. Standardowy roztwór KCl 2,5000 M/l otrzymano przez rozpuszczenie naważki KCl cz.d.a. $2\times$ krystalizowanego z wody redestylowanej i suszonego w 105°C .

Wszystkie roztwory przygotowano w kalibrowanych kolbach miarowych Jena—Glass, termostatowanych w temp. 20°C . Stężenia roztworów są tak dobrane, aby równe objętości tych roztworów, odmierzone za po-

mocą dokładnie kalibrowanej pipety o $V_p = 9,966 \pm 0,003$ ml w 20°C , uzupełnione wodą do obj. $5 \times V_p$ dawały roztwór o ogólnej objętości 49,833 ml i stężeniach: $A_0 = 0,004735$ M/l o-HPA oraz 0,500 M/l KCl.

Standaryzacja skal ph i pa_{H^+}

1. Standaryzacja skali ph . Skalę stężenia jonów wodorowych określano przez wyznaczenie nachylenia charakterystyki elektrody szklanej w roztworach o sile jonowej 0,5 M/l KCl i różnych stężeniach HCl, mierząc SEM ogniwa:

Ag/AgCl KCl: 0,09 M HCl: 0,01 M	el. szkl.	KCl 0,500 M h stand.	KCl nasyć.	Ag/AgCl KCl 0,09 M HCl 0,01 M
---------------------------------------	--------------	---------------------------	---------------	-------------------------------------

o zmiennym, standaryzowanym stężeniu HCl (h) i stałym stężeniu KCl: 0,500 M/L.

Z zależności:

$$E = f(h)_{0,5 \text{ M KCl}}$$

metodą graficzną i numeryczną określono nachylenie charakterystyki elektrody szklanej:

$$S = \Delta E / \Delta ph = 59,91 \text{ mV/ph w } 0,500 \text{ M/l KCl}$$

Stężenie jonów wodorowych określano z równania:

$$E - E_0 = S \cdot \lg \frac{h_0}{h}$$

gdzie E_0 — SEM ogniwa pomiarowego z elektrodą szklaną umieszczoną w standardowym roztworze 0,5000 M/l KCl i $h_0 = 8,1685 \cdot 10^{-4}$ M/l HCl. Lit. [6—9].

2. Standaryzacja skali pa_{H^+} . Standaryzacji skali aktywności jonów wodorowych dokonano przy pomocy dwóch roztworów buforowych, przyjętych jako standardy przez NBS USA [8]; 0,050 M/l kwaśny ftalan potasu $pa_{H^+} = 4,010$ w 25°C ; 0,010 M/l $\text{N}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ $pa_{H^+} = 9,172$ w 25°C .

Aparatura pomiarowa

1. Pehametr „Radiometer” PHM-31 o kompensacyjnym pomiarze SEM z kompensatorem kalibrowanym za pomocą ogniwa Westona, zasilany bateriami akumulatorów o dużej pojemności w celu uzyskania stabilnej, wielogodzinnej, pracy pehametru.

2. Naczynko pomiarowe o poj. 100 ml, termostatowane płaszczem wodnym i mieszczącym elektrody pomiarowe, termometr, wylot mikrobiurety oraz bełkotkę służącą do mieszania i odtleniania roztworu. Całość umieszczono w szafie ekranującej, spiętej galwanicznie z obudową pehametru i uziemionej.

3. Termostat Höpplera.

4. Płuczka z CrCl_2 i wapnem sodowanym.

W czasie pomiaru przez naczynko pomiarowe przepuszczano powolny strumień argonu.

WYNIKI I DYSKUSJA

1. Oznaczanie stężeniowych stałych dysocjacji grupy karboksylowej i fenolowej o-HPA w roztworze o sile jonowej 0,5 M/l KCl w t. 25°C

Bardzo duża różnica kwasowości obydwu grup funkcyjnych pozwala na niezależne obliczanie stałych dysocjacji w obszarach buforowania tych grup. Z definicji:

$$k_1 = \frac{h \cdot [\text{HY}^-]}{[\text{H}_2\text{Y}]} \quad (1)$$

gdzie: $\text{HY}^- : \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{COO}^-$

$\text{H}_2\text{Y} : \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{COOH}$.

Z równań bilansów ładunków (2) i stężeń (3):

$$\text{Na}^+ + h = \text{HY}^- + 2\text{Y}^{-2} + \text{OH}^- \quad (2)$$

$$A = \text{H}_2\text{Y} + \text{HY}^- + \text{Y}^{-2} \quad (3)$$

otrzymujemy:

$$A - \text{Na}^+ - h + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{Y} - \text{Y}^{-2} \quad (2a)$$

$$\text{Na}^+ + h - \text{OH}^- = \text{HY}^- + 2\text{Y}^{-2}, \quad (3a)$$

gdzie: $\text{Y}^{-2} : ^-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{COO}^-$

$$A = A_0 \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_{\text{NaOH}}}$$

gdzie: A_0 — stechiometryczne początkowe stężenie o-HPA;

V_{NaOH} — objętość dodanej zasady;

V_0 — początkowa objętość miareczkowanego roztworu.

Oznaczając $\text{Na}^+ = b^*$

$b^* = C_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_0 + V_{\text{NaOH}}}$ — stężenie jonów Na^+ wprowadzonych z zasadą.

W obszarze buforowania grupy karboksylowej ($pH=3-3,5$) stężenia Y^{-2} i OH^{-} są rzędu $10^{-10}-10^{-11}$ M/l i mogą być w równaniach (2a) i (3a) całkowicie pominięte. Pozwala to na obliczenie stężeń H_2Y i HY^{-} z równań (2a) i (3a):

$$H_2Y = A - b^* + h \quad (4)$$

$$HY^{-} = b^* + h \quad (5)$$

Z (4) i (5) oraz definicji (1) otrzymujemy:

$$k_1 = \frac{h \cdot (b^* + h)}{A - (b^* + h)}$$

$$\lg k_1 = \lg h + \lg \frac{B}{A - B} \quad (6)$$

gdzie: $B = b^* + h$

$$pk_1 = ph - \lg \frac{B}{A - B} \quad (7)$$

w obszarze buforowania grupy fenolowej ($ph=10$), stężenia H_2Y i h są rzędu 10^{-10} M/l i mogą być zaniedbane: Równania (2a) i (3a) ulegają uproszczeniu:

$$b^* = Na^+ = HY^{-} + 2Y^{-2} + OH^{-} \quad (8a)$$

$$A = HY^{-} + Y^{-2} \quad (9a)$$

i pozwalają na obliczenie stężenia HY^{-} i Y^{-2} :

$$Y^{-2} = b^* - A - OH^{-} \quad (9)$$

$$HY^{-} = 2A - b^* + OH^{-} \quad (10)$$

Z definicji:

$$k_2 = \frac{h \cdot [Y^{-2}]}{[HY^{-}]} \quad (11)$$

oznaczając $B = b^* - OH^{-}$

$$k_2 = \frac{h \cdot (B - A)}{2A - B} \quad (12)$$

$$pk_2 = ph - \lg \frac{B - A}{2A - B}$$

Otrzymane eksperymentalne wartości E_0 , E , V_{NaOH} , C_{NaOH} , S , h_0 i A_0 wprowadzono do programu obliczeń stałych dysocjacji maszyny cyfrowej „Odra 1013”. pk_1 obliczano z 25 wartości b^* w zakresie krzywej miareczkowania

$$\frac{NaOH}{A} = b^*/A = 0,282 - 0,767$$

$$pk_1 = 2,725 \pm 0,01$$

$$k_1 = (1,88 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ mol/dcm}^3$$

pk_2 również obliczano z 25 wartości b^* w zakresie

$$\frac{\text{NaOH}}{A} = \frac{A}{b^*} = 1,193 - 1,543:$$

$$pk_2 = 9,669 \pm 0,06$$

$$k_2 = (2,14 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \text{ mol/dcm}^3.$$

2. Oznaczanie przybliżonych termodynamicznych stałych dysocjacji grupy karboksylowej i fenolowej o-HPA w t. 20°C

Oznaczenia przeprowadzono w roztworze o stechiometrycznym stężeniu o-HPA $A_0 = 0,004735$ M/l i sile jonowej w zakresie pomiarów dysocjacji grupy karboksylowej $\mu = 0,0028 - 0,0034$ i w zakresie pomiarów dysocjacji grupy fenolowej $\mu = 0,0078 - 0,0094$. Przy takich wartościach siły jonowej do obliczeń przybliżonych stałych dysocjacji $^T k_1$ i $^T k_2$ można stosować uproszczone równanie Debye'a—Hückela.

Z definicji:

$$^T k_1 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HY^-}}{a_{H_2Y}} = a_{H^+} \cdot \frac{[HY^-]}{[H_2Y]} \cdot \frac{f_{HY^-}}{f_{H_2Y}} \quad (13)$$

$$\lg ^T k_1 = \lg a_{H^+} + \lg \frac{[HY^-]}{[H_2Y]} + \lg f_{HY^-} - \lg f_{H_2Y}$$

gdzie: $\lg f_{HY^-} = -A^* \cdot \sqrt{\mu}$

$$\lg f_{H_2Y} = 0$$

stąd:

$$p^T k_1 = p a_{H^+} - \lg \frac{[HY^-]}{[H_2Y]} + A^* \cdot \sqrt{\mu} \quad (14)$$

Zgodnie z równaniem 4 i 5 $\lg HY^-/H_2Y = \lg \frac{B}{A-B}$

i stąd

$$p^T k_1 = p a_{H^+} - \lg \frac{B}{A-B} + A^* \cdot \sqrt{\mu} \quad (15)$$

gdzie $B = b^* + h$.

Siłę jonową w zakresie miareczkowania grupy karboksylowej określają stężenia jonów Na^+ , H^+ i HY^- :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2 = \text{Na}^+ + h = b^* + h \approx b^* + a_{\text{H}^+} \quad (16)$$

Wartości $p^T k_1$ i $T k_1$ są następujące:

$$T k_1 = (1,05 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} \text{ mol/dcm}^3$$

$$p^T k_1 = 2,983 \pm 0,03$$

Z definicji $T k_2$:

$$T k_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Y}^{2-}}}{a_{\text{HY}^-}} = a_{\text{H}^+} \cdot \frac{[\text{Y}^{2-}]}{[\text{HY}^-]} \cdot \frac{f_{\text{Y}^{2-}}}{f_{\text{HY}^-}} \quad (17)$$

i równań (9) i (10) otrzymamy, oznaczając $B = b^* - \text{OH}^-$:

$$\lg T k_2 = \lg a_{\text{H}^+} + \lg \frac{[\text{Y}^{2-}]}{[\text{HY}^-]} + \lg f_{\text{Y}^{2-}} - \lg f_{\text{HY}^-} \quad (18)$$

$$p^T k_2 = p a_{\text{H}^+} - \lg \frac{[\text{Y}^{2-}]}{[\text{HY}^-]} - \lg f_{\text{Y}^{2-}} + \lg f_{\text{HY}^-}$$

$$p^T k_2 = p a_{\text{H}^+} - \lg \frac{B-A}{2A-B} - \lg f_{\text{Y}^{2-}} + \lg f_{\text{HY}^-} \quad (19)$$

ponieważ $\lg f_{\text{Y}^{2-}} = -4A^* \sqrt{\mu}$

$\lg f_{\text{HY}^-} = -A^* \sqrt{\mu}$

to ostatecznie:

$$p^T k_2 = p a_{\text{H}^+} - \lg \frac{B-A}{2A-B} + 3A^* \cdot \sqrt{\mu} \quad (20)$$

Siłę jonową roztworu przy $p a_{\text{H}^+} \approx 10$ określają jony Na^+ , OH^- , HY^- i Y^{2-} . Z równań (2) i (3) oraz definicji siły jonowej otrzymamy:

$$\mu = 2b^* - A + \text{OH}^- \approx 2b^* - A - \frac{K_{\text{W}}}{a_{\text{H}^+}}$$

Wartości $p^T k_2$ i $T k_2$ są następujące:

$$T k_2 = (3,25 \pm 0,06) \cdot 10^{-11} \text{ mol/dcm}^3$$

$$p^T k_2 = 10,488 \pm 0,01$$

Wyznaczona stała dysocjacji kwasowej grupy karboksylowej o-HPA jest ok. 3-krotnie większa od stałej dysocjacji kwasowej kwasu metoksyoctowego ($k = 4,91 \cdot 10^{-4}$ dla $\mu = 0,1$, $t = 20^\circ\text{C}$) [10]. Przybliżona wartość $T k$ kwasu metoksyoctowego, obliczona z równania Debeya—Hückela: $3,4 \cdot 10^{-4}$, $\mu = 0$, $t = 20^\circ\text{C}$. Wzrost mocy kwasu 2-hydroksyfenoksyoctowe-

go w stosunku do kwasu metoksyoctowego może być wytłumaczony obecnością wiązania wodorowego między grupą fenolową i karboksylową w o-HPA, stabilizującego rezonansową strukturę jonu karboksylanowego. Wiązanie wodorowe obniża kwasowość grupy fenolowej o-HPA w porównaniu z fenolem ok. 30 razy (T_k fenolu: $1,2 \cdot 10^{-10}$). Za obecnością mostka wodorowego wewnątrzcząsteczkowego przemawia również względnie niska temperatura topnienia o-HPA: 131°C .

PIŚMIENNICTWO

1. Moureu Ch.: Bull. soc. chim. Paris 3 ser. **21**, 104 (1899).
2. Moureu Ch.: Ann. Chim. Paris, 7 ser. **18**, 109, 116 (1899).
3. Bischoff C. A., Fröhlich E.: Ber. **40**, 2780 (1907).
4. Ludewig H.: J. prakt. Chem. 2 ser. **61**, 348 (1900).
5. Tobias G.: Pat. DRP 89573 (1896).
6. Pajdowski L.: Wiad. Chem. **15**, 369 (1961).
7. Pajdowski L.: Wiad. Chem. **21**, 131 (1967).
8. Bates R. G.: Electrometric pH Determinations. J. Wiley and Sons Inc. — New York, Chapman and Holl Ltd. — London 1954.
9. Ives P. J. G., Janz G. J.: Reference Electrodes. Acad. Press. Publishers New York, London 1961.
10. Powell J. E., Kolat R. S., Paul G. S.: J. Inorg. Chem. **3**, 518 (1964).

РЕЗЮМЕ

Авторы определили константы кислотной диссоциации карбоксильной и фенольной групп 2-гидроксифеноксипропановой кислоты в растворе с ионной силой 0,5 М/л КСl и приблизительные термодинамические константы диссоциации этих групп в растворе с естественной ионной силой, рассчитанной при помощи уравнения Дебая—Хюкеля.

SUMMARY

The authors have determined the constants of acid dissociation of carboxyl and phenol groups of 2-hydroxyphenoxyacetic acid (o-HPA) in a solution of 0.5 M/l KCl ion force and approximate thermodynamic dissociation constants of these groups in the solution of natural ion force, calculated by means of Debye—Hückel equation.