

## 에탄올—물 混合溶媒에서 벤조산 및 오르토—치환 벤조산의 解離常數에 關한 研究

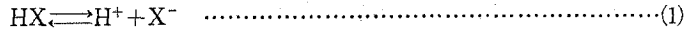
식품가공과 장 인 애  
조 표 수

### I. 서 론

분자 구조 결정, 전해질 용액의 성질 및 이에 대한 용매 영향의 규명수단으로써 수용매 및 비수용매 또는 혼합용매에서 산해리상수가 점차 중요성을 띠고 활발히 연구되고 있다.<sup>1~8)</sup> 뿐만 아니라 분석화학적인 목적에서도 물리적인 상수로써 해리상수를 정확하게 구할 필요성이 있다. 약산의 해리에 관해서는 여러가지 방법으로 조사되어 있고 온도, 압력 및 용해된 산 농도의 넓은 범위에 걸쳐 비교적 정확한 해리상수 값을 준다는 것이 알려져 있지만<sup>4)</sup> 물을 포함하는 유기 혼합용매에서 약산의 해리상수는 Harned, Grunwald, Bates 및 그 밖의 몇 사람에 의한 연구<sup>1~8)</sup> 외에는 별로 보고가 없었다. 이들의 방법에서는 실험이 어렵고 복잡할 뿐만 아니라 사용이 한정되어 있는 수소전극을 이용하였다. 최근에 와서는 물에서 뿐만 아니라 유기용매 및 혼합용매에서 pH측정 혹은 전위차 측정법<sup>9~15)</sup>과 전도도 측정법<sup>16~20)</sup>에 의한 연구가 많이 이루어지고 있다. pH 측정 혹은 전위차 측정법으로 혼합용매 및 비수용매에서 산의 해리 상수를 구하는데는 이러한 용액에서 H<sup>+</sup> 농도를 정확히 측정할 수 없기 때문에 어려움이 뒤따르며<sup>21~22)</sup> H<sup>+</sup>의 활동도를 정확히 구하기 위해서는 아직도 해명하기 어려운 용매효과에 관한 정확한 지식이 필요하고<sup>20,23)</sup> 또한 유리전극의 액간 접촉전위 및 감응도의 변화 때문에 부정확성이 따르기 마련이다.<sup>20,24)</sup> 이러한 부정확성을 피하기 위해서 주어진 용매에서 산의 농도 변화에 따른 전도도를 직접 측정하여 약산 및 상당히 센산들의 pK 값을 구하는 방법이 시도되고 있다. Darken<sup>25)</sup> 및 최근에는 Schwartz와 Howard<sup>17,18)</sup>는 몇가지 상당히 센 산들의 pK 값을 구하기 위해서 이 방법을 사용한 바 있다. 그러나 이 방법도 제한된 용해도에 따른 불순도 때문에 좋은 결과를 줄 수 없다는 것이 알려져 있으므로 Gelb<sup>19)</sup>는 주어진 용매에서 약산의 시료용액에 완전히 해리 한다고 생각되는 과염소산(HClO<sub>4</sub>)용액을 일정한 간격으로 첨가 하면서 전도도를 기록하여 약산의 pK 값을 구하는 방법을 사용하였다. 본 연구에서는 에탄올—물 혼합용매에서 벤조산 및 o-치환벤조산들의 산해리상수를 Gelb방법에 의해 구하고 이들에 미치는 용매효과와 치환기 효과를 고찰해 보고자 한다.

## II. 이 론

약산의 해리반응



의 해리상수 K는 해리도를  $\alpha$ , 농도를 C, 평균이온 활동도 계수를  $f_{\pm}$ 이라 하면

$$K = \frac{f_{\pm}^2 [\text{H}^+] [\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = \frac{f_{\pm}^2 \alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad \dots\dots\dots(2)$$

로 나타낼수 있으며 아주 묽은 용액에서는  $f_{\text{HX}}$ 는 1로 간주할 수 있다. 그러나 완전히 해리한다고 생각되는 과염소산과 부분적으로 해리하는 산 HX를 동시에 포함하고 있는 용액에서 HX의 산해리 상수는

$$K = \frac{f_{\pm}^2 \alpha (\alpha C_{\text{HX}} + C_{\text{HClO}_4})}{1 - \alpha} \quad \dots\dots\dots(3)$$

로 주어진다. 이러한 용액의 전도도  $\frac{1}{R}$ (여기서 R은 전해질 용액의 저항)은 Cell Constant를  $\theta$ 라고 할 때

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{1000\theta} (C_{\text{HClO}_4} \Lambda_{\text{HClO}_4} + \alpha C_{\text{HX}} \Lambda_{\text{HX}}) \quad \dots\dots\dots(4)$$

이며  $\Lambda_{\text{HClO}_4}$  및  $\Lambda_{\text{HX}}$ 는 주어진 이온세기에서 각 산들의 당량전도도이다. (4)식을 사용해서 K 또는 pK를 구하는때는 이온세기의 함수로써  $\Lambda_{\text{HClO}_4}$ 와  $\Lambda_{\text{HX}}$ 를 알아야 한다. 제한된 이온세기에서 이들은 계산할 수 있는 이론식 및 반 실험식들이 개발되어 있지만 이들 식을 사용하는때는 복잡한 계산이 뒤따르며 더우기  $\Lambda^\circ_{\text{HX}}$ 값을 알아야 한다. 이러한 어려움을 피하기 위해서는 다음과 같은 방법을 사용해야 한다. 완전히 해리하는 과염소산과 일부만 해리하는 산의 두가지를 포함하는 원용액과 같은 용기를 사용해서 측정했을때 같은 전도도를 갖도록 주어진 용매에 과염소산만을 포함하는 제2의 용액을 제조한다. 이 과염소산만을 포함하는 용액을 \*로 표시하면 그 전도도는

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R^*} = \frac{1}{1000\theta} C^*_{\text{HClO}_4} \Lambda^*_{\text{HClO}_4} \quad \dots\dots\dots(5)$$

으로 주어지며 (4)식과 (5)식으로 부터

$$C_{\text{HClO}_4} \Lambda_{\text{HClO}_4} + \alpha C_{\text{HX}} \Lambda_{\text{HX}} = C^*_{\text{HClO}_4} \Lambda^*_{\text{HClO}_4} \quad \dots\dots\dots(6)$$

이 얻어진다. 산 HX가 1가 전해질이면 이들 두 용액에서 이온세기가 크게 다르지 않으므

로 각 주어진 용액에서  $\Lambda_{\text{HClO}_4} = \Lambda^*_{\text{HClO}_4}$ 로 근사화 할 수 있으며 또한  $\Lambda_{\text{HClO}_4}$ 와  $\Lambda_{\text{HX}}$ 가 일반적으로  $\text{H}_3\text{O}^+$ 의 당량 전도도에 주로 의존하고 음이온  $\text{ClO}_4^-$ 와  $\text{X}^-$ 의 이동도가 비슷하기 때문에  $\Lambda_{\text{HClO}_4} = \Lambda_{\text{HX}}$ 로 근사화 할 수 있다.<sup>19,20)</sup>

이 들 두 근사식을 (6)식에 대입하면

$$C_{\text{HClO}_4} + \alpha C_{\text{HX}} = C^*_{\text{HClO}_4} \quad \dots\dots\dots(7)$$

이 얻어지고 이 식으로 부터 산의 해리도  $\alpha$ 를 계산할 수 있다.

$\alpha$ 가 계산되었을때 (3)식으로 부터 K값, 또는 pK 값을 구하기 위해서는 이온세기의 함수로 주어지는 평균 이온 활동도계수  $f_{\pm}$ 를 알아야 한다. 많은 경우  $f_{\pm}$ 는 실험적으로 알기 어려우므로 Debye-Hückel의 반 경험적 확장식인 Davies<sup>26)</sup>식으로 부터 추정한다.

$$-\log f_{\pm} = 0.51 \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.3\mu \right) \quad \dots\dots\dots(8)$$

여기서  $\mu$ 는 주어진 용매에서 이온의 세기이다. 먼저 주어진 혼합용매에서 일정량의 산 HX용액의 전도도를 같은 용매 조성의 과염소산 용액을 첨가하면서 측정한다. 이것은  $C_{\text{HClO}_4}$ 에 대한 일련의 전도도 값을 준다. 다음은 앞에서의 HX용액과 같은 양의 순수한 용매에 앞에서와 같은 과염소산용액을 첨가하면서 전도도를 기록한다. 혼합용매에 대해서 기록했던 것과 같은 전도도를 갖는 순수한 과염소산의 농도( $C^*_{\text{HClO}_4}$ )는 그래프상에서 내삽함으로써 얻어진다. 이러한 절차는 각  $C_{\text{HClO}_4}$  값에 대한 일련의  $C^*_{\text{HClO}_4}$  값을 주며 (7)식으로 부터  $\alpha$ 를 계산할 수 있다. 혼합산 용액의 이온세기는  $C_{\text{HClO}_4} + \alpha C_{\text{HX}}$ 가 되고 (8)식에 의해서  $f_{\pm}$ 가 계산된다.  $\alpha$ 와  $f_{\pm}$ 가 구해지면 (3)식에 의해서 K 및 pK 값을 구한다.

### III. 실험

#### 1. 기기 및 시약

전도도는 Digital Conductivity Meter(Denki Ka Gaku keiki Model AO-6)를 사용하여 측정했고 전도도 측정시 사용한 항온조는 정밀도가  $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 정도인 HAAKE Type F4391 No.78424 Thermostat를 사용하여 온도조절을 하였으며 conductivity Cell은 Cell constant가  $1.03\text{cm}^{-1}$ 인 것으로써 이는 0.01D KCl용액으로 확인했다. 용매로 사용한 에탄올은 Merck제 시약에 산화칼슘을 첨가하여 하루동안 방치한 후 분별증류하여 중간부분을 취해서 사용했다. 해리상수를 구하는데 사용한 벤조산, o-플로로 벤조산, o-클로로벤조산, o-브로모 벤조산은 Merck사 G.R규격품을 그대로 사용했으며 수산화나트륨과 이를 표정하는데 사용한 프탈산 수소칼륨 역시 Merck사 G.R규격제품을 그대로 사용했다. 과염소산과 알코올의 수분제거에 사용한 산화칼슘은 Waco제 특급시약을 그대로 사용했다. 전도도 수는 일차증류

수를 Pyrex유리로 제조한 분별증류장치에서 알카리성  $\text{KMnO}_4$ 를 첨가하고 재 증류하여 전도도가  $1=10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이하인 것을 사용했다.

## 2. 실험 방법

혼합용매는 물과 에탄올을 계산량에 따라 무게를 칭량함으로써 에탄올의 무게 %가 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 및 80%의 에탄올-물 혼합용매를 제조하였다. 해리상수를 구하기 위한 각 산의 용액은 각 혼합용매를  $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 로 항온시킨후 각 혼합용매 조성에서  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 의 stock solution을 제조하였다. 제조한 각 산의 stock solution 100ml를 전도도 측정용기에 취하고 프탈산 수소 칼륨을 일차표준물질로 사용하여 표정한 수산화 나트륨 용액으로 농도를 정한  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  과염소산용액을 2.5ml 간격으로 첨가하면서 전도도를 측정하여  $\text{HClO}_4$ 에 대해서 전도도를 도시하고 다음은 앞서와 같은 조성의 용매 100ml를 같은 전도도 측정용기에 취해 위의 과염소산 용액을 같은 방법으로 첨가하면서  $\text{C}_{\text{HClO}_4}$ 에 대해서 이를 도시하였다. 이 두 도시에서 혼합산의 전도도와 같은 과염소산의 농도를 내삽법으로 구하고 (7)식에 의해서  $\alpha$ 를 계산하였다. 내삽한  $C^*_{\text{HClO}_4}$ 가 이온세기이므로 이 값을 (8)식에 대입하면  $f_{\pm}$  값이 계산되며 따라서 (3)식에 의해서 K 및 pK값을 구하였다.

## IV. 결과 및 고찰

각 혼합용매에 대하여 용매 자체와  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  약산시료를  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$   $\text{HClO}_4$  용액으로 적정하면서 전도도를 측정하여 수용매의 경우와 에탄올의 함량이 10wt. %인 혼합용매에 대해서 표1과 표2에 나타냈으며 20wt. % 이상의 혼합용매에 대해서는 생략했다. 이로 부터  $\text{C}_{\text{HClO}_4}(\text{mole}/\ell)$ 에 대해서  $\frac{1}{R}(\text{ohms}^{-1})$ 을 도시하고 그림1, 그림2에 나타내었다. 앞의 이론에서 설명한 절차에 따라 (3)식으로 부터 구한 산들의 K 및 pK값은 표3에 수록했다. 이 표에는 편의상 문헌<sup>28)</sup>치를 인용한 혼합용매의 유전상수를 함께 수록했다. 표3에 나타나 있는 바와 같이 각 산들의 pK값은 혼합용매중의 에탄올의 함량이 증가 할수록 증가하는 경향성을 보여주고 있다. 이것은 알코올의 함량이 증가함에 따라 혼합용매의 유전상수가 감소되고 따라서 산들의 이온화가 억제되거나 이온쌍이 생성되기 때문이라 생각된다. 혼합용매에서 에탄올의 함량이 80무게 퍼센트인 경우에는 산시료를 과염소산 용액으로 적정할때의 값들과 거의 같거나 오히려 감소하는 경향을 갖게 되어 내삽에 의한 pK 값의 결정이 사실상 불가능 했다. 이 용매 조성을 넘으면 급격한 유전상수의 감소를 가져오게 되어 산보다 는 약산을 포함하는 경우에 이온회합이 현저하게 되고 따라서 산 용액의 전도도가 감소되기 때문이라 생각할 수 있다. 실험에서의 경험에 따르면 혼합용매에서 에탄올의 함량이 증가할수록 벤조산들의 용해도는 증가하나 전도도는 감소하는데 이는 대부분의 산이 해리되지 않고 분자상태로 녹거나 용매의 유전상수 감소로 이온회합이 중요해짐을 암시해 준다.

치환기 효과에 따른 산해리상수의 증가순서는 benzoic acid < o-fluorobenzoic acid < o-chlorobenzoic acid < o-bromobenzoic acid로서 벤조산의 수소가 보다 센 전자받게 치환기로 바뀌에 따라 산의 해리가 용이해짐을 보여주고 있다. 혼합용매 중의 에탄올의 무게 퍼센트에 따른 각 산들의 pK값의 변화를 그림 3에 나타냈다. 에탄올의 무게 퍼센트가 낮을 때는 대체적으로 직선적으로 변하나 알코올의 무게 퍼센트가 보다 큰 영역에서는 직선상에서 꽤 벗어남을 볼 수 있다. 따라서 알코올의 함량이 적은 영역에서는 각 산들의 이온화가 용매의 bulk property에 의존하는 것처럼 보이나 알코올의 함량이 보다 큰 부분에서는 용매의 bulk

Table 1. Conductance measurement in the titration of 100ml acid sample and water with  $5 \times 10^{-3}$  M  $\text{HClO}_4$  ( $f=1.0120$ ) at  $25^\circ\text{C}$

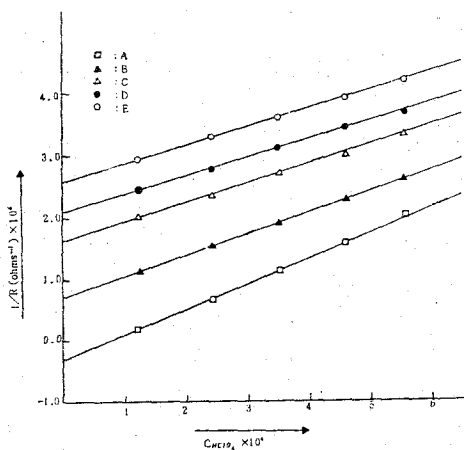
Sample	$\text{HClO}_4$	2.5ml	5.0ml	7.5ml	10.0ml	12.5ml
Water	$1/R \times 10^4 (\text{ohms}^{-1})$	0.186	0.673	1.14	1.60	2.01
	$C \times 10^4 (\text{M})$	1.2341	2.4095	3.5302	4.6000	5.6222
Benzoic acid	$1/R \times 10^4 (\text{ohms}^{-1})$	1.19	1.52	1.87	2.23	2.59
	$C \times 10^4 (\text{M})$	1.2341	2.4095	3.5302	4.6000	5.6222
o-F Benzoic acid	$1/R \times 10^4 (\text{ohms}^{-1})$	2.02	2.34	2.67	2.98	3.31
	$C \times 10^4 (\text{M})$	1.2341	2.4095	3.5302	4.6000	5.6222
o-Cl Benzoic acid	$1/R \times 10^4 (\text{ohms}^{-1})$	2.46	2.77	3.07	3.38	3.67
	$C \times 10^4 (\text{M})$	1.2341	2.4095	3.5302	4.6000	5.6222
o-Br Benzoic acid	$1/R \times 10^4 (\text{ohms}^{-1})$	2.95	3.27	3.59	3.90	4.20
	$C \times 10^4 (\text{M})$	1.2341	2.4095	3.5302	4.6000	5.6222

Table 2. Conductance measurement in the titration of 100ml acid sample and 10% EtOH-water with  $5 \times 10^{-3}$  M  $\text{HClO}_4$  ( $f=0.9524$ ) at  $25^\circ\text{C}$

Sample	$\text{HClO}_4$	2.5ml	5.0ml	7.5ml	10.0ml	12.5ml
10% EtOH-water	$1/R \times 10^4 (\text{ohms}^{-1})$	0.242	0.607	0.946	1.26	1.55
	$C \times 10^4 (\text{M})$	1.1615	2.2676	3.3223	4.3291	5.2911
Benzoic acid	$1/R \times 10^4 (\text{ohms}^{-1})$	0.717	0.964	1.24	1.51	1.79
	$C \times 10^4 (\text{M})$	1.1615	2.2676	3.3223	4.3291	5.2911
o-F Benzoic acid	$1/R \times 10^4 (\text{ohms}^{-1})$	1.32	1.58	1.84	2.10	2.35
	$C \times 10^4 (\text{M})$	1.1615	2.2676	3.3223	4.3291	5.2911
o-Cl Benzoic acid	$1/R \times 10^4 (\text{ohms}^{-1})$	1.86	2.12	2.37	2.62	2.86
	$C \times 10^4 (\text{M})$	1.1615	2.2676	3.3223	4.3291	5.2911
o-Br Benzoic acid	$1/R \times 10^4 (\text{ohms}^{-1})$	1.94	2.20	2.45	2.70	2.94
	$C \times 10^4 (\text{M})$	1.1615	2.2676	3.3223	4.3291	5.2911

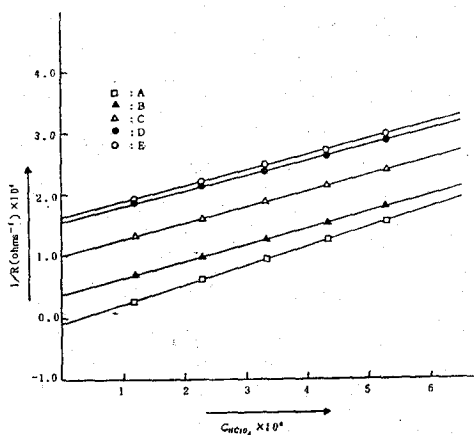
**Table 3. The K and pK values of benzoic acid, o-fluorobenzoic acid, o-chlorobenzoic acid and o-bromobenzoic acid obtained by conductometric method**

wt. % of EtOH	B.A.		o-F B.A.		o-Cl B.A.		o-Br B.A.		$X_{B,10H}$	D
	K	pK	K	pK	K	pK	K	pK		
0%	$1.28 \times 10^{-4}$	3.89	$4.60 \times 10^{-4}$	3.34	$8.50 \times 10^{-4}$	3.07	$1.48 \times 10^{-3}$	2.83	0	78.36
10%	$5.01 \times 10^{-5}$	4.30	$2.69 \times 10^{-4}$	3.57	$7.34 \times 10^{-4}$	3.13	$8.21 \times 10^{-4}$	3.09	0.0417	72.80
20%	$2.16 \times 10^{-5}$	4.66	$1.08 \times 10^{-4}$	3.97	$2.54 \times 10^{-4}$	3.59	$3.01 \times 10^{-4}$	3.52	0.0891	67.00
30%	$8.28 \times 10^{-6}$	5.08	$3.67 \times 10^{-5}$	4.44	$1.01 \times 10^{-4}$	3.99	$1.18 \times 10^{-4}$	3.93	0.1413	61.10
40%	$7.23 \times 10^{-6}$	5.14	$2.11 \times 10^{-5}$	4.68	$5.43 \times 10^{-5}$	4.27	$6.30 \times 10^{-5}$	4.20	0.2068	55.00
50%	$6.86 \times 10^{-6}$	5.16	$2.34 \times 10^{-5}$	4.63	$3.43 \times 10^{-5}$	4.46	$4.37 \times 10^{-5}$	4.36	0.2811	49.00
60%	$1.60 \times 10^{-6}$	5.80	$5.37 \times 10^{-6}$	5.27	$1.34 \times 10^{-5}$	4.87	$1.23 \times 10^{-5}$	4.91	0.3888	43.13
80%	—	—	—	—	—	—	—	—	0.6100	32.84



**Fig. 1. Plot of  $1/R$  vs.  $C_{HClO_4}$  in the titration of acid samples ( $1 \times 10^{-3}$  M) and pure water with  $5 \times 10^{-3}$  M  $HClO_4$  at  $25^\circ C$ .**

- A: Titration of 100ml water with perchloric acid.
- B: Titration of 100ml benzoic acid with perchloric acid.
- C: Titration of 100ml o-F benzoic acid with perchloric acid.
- D: Titration of 100ml o-Cl benzoic acid with perchloric acid.
- E: Titration of 100ml o-Br benzoic acid with perchloric acid.



**Fig. 2. Plot of  $1/R$  vs.  $C_{HClO_4}$  in the titration of acid samples ( $1 \times 10^{-3}$  M) and 10% EtOH-water with  $5 \times 10^{-3}$  M  $HClO_4$  at  $25^\circ C$ .**

- A: Titration of 100ml 10% EtOH-water with perchloric acid.
- B: Titration of 100ml benzoic acid with perchloric acid.
- C: Titration of 100ml o-F benzoic acid with perchloric acid.
- D: Titration of 100ml o-Cl benzoic acid with perchloric acid.
- E: Titration of 100ml o-Br benzoic acid with perchloric acid.

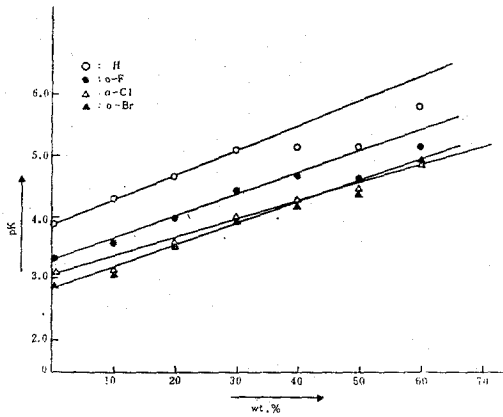


Fig. 3. Plot of pK's of benzoic acid vs. wt. % of EtOH.

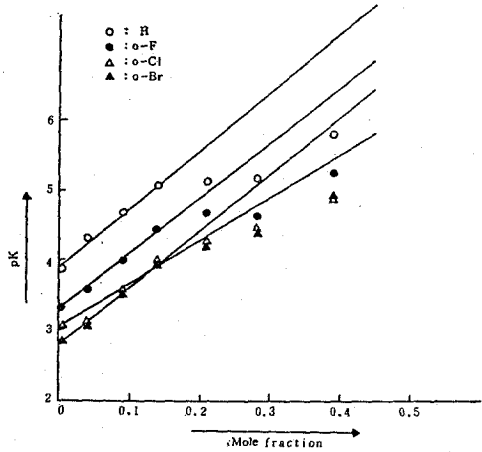


Fig. 4. Plot of pK's of benzoic acid vs.  $X_{EtOH}$ .

property보다는 Specific anion-solvent interaction이 중요해짐을 나타내 주고 있다. 이러한 경향성은 에탄올의 몰분율에 대한 각 산들의 pK 값을 도식한 그림4에서도 볼 수 있으며 유전상수의 역수에 대해서 각 산들의 pK 값을 도식한 그림5에서도 볼 수가 있다. 에탄올의 함량이 증가함에 따라서 곧, 용매의 유전상수가 감소함에 따라 specific anion-solvent interaction이 중요함을 보여주고 있다. 여러 용매 조성에서 치환된 벤조산의 해리상수를 K, 벤조산의 해리상수를 K<sub>0</sub>라 할때

$$\sigma_x = \log K - \log K_0 = -pK + pK_0$$

로 정의되는 각 산들의 치환기 상수를 표4에 나타냈다.

각 혼합용매에서 이들은 모두 양의 값을 가지므로 전자흡인기로 바뀔때 따라 벤조산 음이온이 안정화되어 치환된 산들의 pK 값이 벤조산에 대한 것보다 수치적으로 작음을 볼 수

Table 4. Summary of substituent constants  $\sigma_s$  for various solvent composition at 25°C

wt. % of EtOH	B.A.	o-FB.A.	o-Cl.A.	o-Br B.A.
0	0	0.56	0.82	1.06
10	0	0.73	1.17	1.21
20	0	0.70	1.07	1.14
30	0	0.65	1.09	1.15
40	0	0.47	0.88	0.04
50	0	0.53	0.70	0.00
60	0	0.53	0.92	0.09

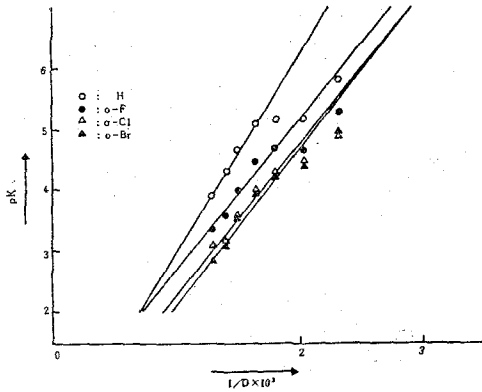


Fig. 5. Plot of pK's of benzoic acid vs.  $D^{-1}$ .

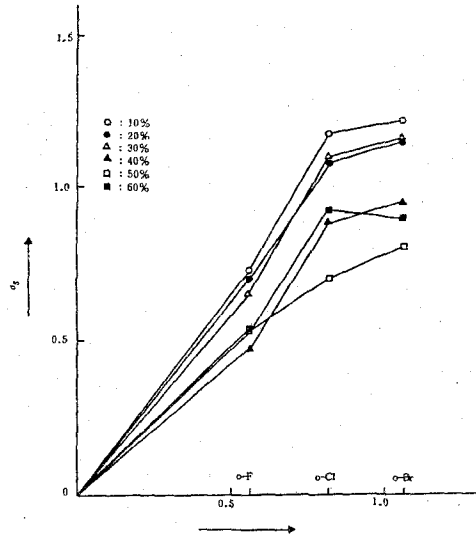


Fig. 6. Plot of  $(\log \frac{K_x}{K_H})_s (= \sigma_s)$  vs.  $(\log \frac{K_x}{K_H})_{H_2O} (= \sigma_w)$

있다. 그림6에서는 물 중에서 치환기 상수  $\sigma_w$ 에 대한 혼합용매 중에서의 치환기 상수  $\sigma_s$ 를 도시했다. 그림에서 보는 바와 같이 자유에너지의 직선관계가 성립하지 않음을 볼수 있는데 이것은 예측된 결과다. 즉 메타 및 파라 치환벤조산에서는 치환기가 반응자리에서 훨씬 멀리 떨어져 있어서 입체효과와 근접효과가 줄어들고 따라서 치환기의 전기적 효과만이 중요시 되기때문에 메타 및 파라-치환벤조산에서는 직선관계가 성립될 수 있지만 o-치환화합물에서는 입체효과 및 기타의 근접효과 때문에 직선관계가 성립되지 않음을 알수 있다.

#### 參 考 文 獻

1. H.S. Harned and N.D. Embree, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 1669(1935)
2. A.L. Bacarella, E. Grunwald and H.P. Marshall., *J. Org. Chem.*, **20**, 747(1955)
3. L.J. Minniek and M. Kilpatrick, *J. Phys. Chem.*, **43**, 259(1939)
4. H.S. Harned and B.B. Owen, "The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions" 3rd., Reinhold publishing Corp. New York, N.Y.(1958) Chapt. 15
5. E. Grunwald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4934(1951)
6. E. Grunwald and B.J. Berkowitz, *ibid.*, **73**, 4939(1951)
7. H.O. Spivey and T. Shedlovsky, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2171(1967)
8. J.O. Frohlinger, R.A. Gartska, H.W. Irmin and O.W. Steward, *Anal. Chem.*, **40**, 1408 (1968)
9. E.M. Wooley, D.G. Hurkot and L.G. Hepler, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3908(1970)
10. K.P. Anderson, E.A. Bulter and E.M. Wooley, *ibid.*, **75**, 93(1971)



11. E.M. Wooley and L.G. Hepler, *Anal. Chem.*, **44**, 1520(1972)
12. K.P. Anderson, E.A. Butler and E.M. Wooley, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2564(1973)
13. E.M. Wooley and G.R. George, *J. Solution Chem.*, **3**, 119(1974)
14. K.P. Anderson, E.A. Butler and E.M. Wooley, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2244(1974)
15. C.C. Panichajakul and E.M. Wooley, *ibid.*, **47**, 1860(1975)
16. T. Shedlovsky and R.L. Kay., *ibid.*, **60**, 15(1956)
17. L.M. Schwartz and L.O., Howard, *ibid.*, **74**, 4374(1970)
18. L.M. Schwartz and L.O Howard, *ibid.*, **75**, 1978(1971)
19. R.I. Gelb, *Anal. Chem.*, **43**, 1110(1971)
20. A.K. Mandal and S.C. Lahiri, *Journal f. prat. Chemie, Band 319*, hept 3, 1977.  
s. 377~382
21. O. Popovych, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **46**, 2009 (1974)
23. R.C. Bates, "Determination of PH", 2nd Ed., Chapter 8, Wiley Interscience, New York, 1973
24. S.C Lahiri and S. Aditya, *J. Ind. Chem. Soc.*, **51**, 319(1974)
25. L.S. Darken, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1007(1959)
26. C.W Davies, "Ion Association", Buterworths, London(1962)
27. M.S. Cho, S.K. Rhee and K.S. Rhee, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 67(1981)
28. R.G. Bates, "H-Bonded Solvent Systems", ed. by A.K. Convington and p. Jones, Tayler and Francis Ltd, London, p.49(1968)

## Studies on the Dissociation Constants of Benzoic Acid and o-Substitued Benzoic Acid in Ethanol-Water Mixtures

In-Yae Chang

*Dept of Food Technology*

*Gwangju Health Junior Colleger*

### > *Abstract* <

The dissociation constants of benzoic acid, o-fluorobenzoic acid, o-chlorobenzoic acid and o-bromobenzoic acid have been determined at 25°C, in ethanol-water mixtures containing 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 and 80 weight percent of ethanol by the Gelb's method involving titration of the acid sample and pure solvent with perchloric acid reagent.

From the results, the effects of solvent and substituent on the dissociation have been discussed. The pK values of acid samples increased with increasing ethanol content in the mixtures. And hence, the ease of the dissociation was guessed to be the following order; o-bromobenzoic acid > o-chlorobenzoic acid > o-fluorobenzoic acid > benzoic acid.