

en solution une certaine quantité de cobalt. Ils proposent une série de méthodes pour éviter cet inconvénient, notamment l'adjonction de fluorure de potassium avant le développement de la coloration. Nous avons fait quelques essais, mais l'acide fluorhydrique formé attaque les cuves. Certains auteurs<sup>12)</sup> proposent l'adjonction de sels d'aluminium ou d'acétate de magnésium pour éviter cette attaque. Dans nos conditions de travail, nous remarquons qu'environ 1000 fois plus de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  et de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ne provoquent que de faibles erreurs. D'ailleurs avant la détermination de la densité optique, nous effectuons des séparations telles qu'il ne reste que des quantités très faibles d'éléments étrangers dans la solution, de sorte qu'un agent complexant ne s'impose pas dans notre méthode de travail.

Nous remercions le *Fonds National Suisse, Commission pour la Science Atomique*, grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail.

#### RÉSUMÉ

Une étude complète a été faite concernant le dosage de traces de cobalt (jusqu'au nanogramme) par spectrophotométrie au moyen du nitroso-sel R (nitroso-1-naphtol-2-disulfonate-3,6 de sodium) dans des macro- et des microcuvettes. Les erreurs ont été déterminées et deux nouvelles microcuvettes sont décrites. Le procédé proposé permet de doser  $3 \cdot 10^{-9}$  g de cobalt dans un volume de 0,3 ml.

Laboratoire de chimie Minérale,  
de chimie analytique et de Microchimie de  
l'Université de Genève

---

### 253. Die Acidität der schweren Halogenwasserstoffe und der Perchlorsäure in Essigsäure als Lösungsmittel

von G. Schwarzenbach und P. Stensby

(3. IX. 59)

#### A. Allgemeines

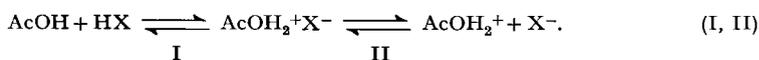
Dass sich die Zunahme des sauren Charakters, den man beim Vergleich von HCl mit HF feststellt, beim Übergang zu HBr und HI noch weiter fortsetzt, kann nicht anhand der wässrigen Lösungen der Halogenwasserstoffe gezeigt werden. Die Wassermolekel ist nämlich eine genügend starke Base, um sogar die gelöste HCl praktisch völlig in das Oxoniumsalz zu verwandeln. Alle drei schweren Halogenwasserstoffe sind deshalb starke Elektrolyte, und Lösungen derselben Molarität  $C_{\text{HX}}$  enthalten dieselbe Wasserstoffionkonzentration, die einfach mit  $C_{\text{HX}}$  identisch ist.

Anders muss es in einem weniger basischen Lösungsmittel als Wasser sein, z. B. in reinem 100-proz. Eisessig. Bei der Ionisation eines Protonendonators entsteht darin das Acetacidium-Ion  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$  ( $= \text{AcOH}_2^+$ ). Wegen der gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$  kleineren Tendenz der Essigsäuremolekel, ein Proton anzulagern, liegt das Gleichgewicht weniger weit auf Seite der Dissoziationsprodukte und die betreffende Säure

ist in Eisessig also ein schwächerer Elektrolyt als in Wasser<sup>1)</sup>. Trotzdem ist die Eisessiglösung stärker acid als die wässrige Lösung der Säure, weil das Acetacidium-Ion ein stärkerer Protonendonator ist als  $H_3O^+$ . Dieser superacide Charakter der Eisessiglösungen starker Säuren, z. B.  $HClO_4$ , ist zuerst von CONANT & HALL<sup>2)</sup> erkannt und dann auch analytisch zur Titration ganz schwacher Basen, die sich in Wasser nicht mehr neutralisieren lassen, ausgewertet worden<sup>3)</sup>. Es ist deshalb anzunehmen, dass auch die äusserst schwachen Basen  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$  im Gegensatz zur wässrigen Lösung in Eisessig protoniert vorkommen können, und die verschiedene Lage des Gleichgewichtes zwischen  $HX$  und  $X^-$  muss dann zu verschiedenen Aciditäten solcher Lösungen der drei schweren Halogenwasserstoffe führen.

Mit der BRÖNSTED'schen Aciditätslehre sind die Aciditäts- und Elektrolytverhältnisse nichtwässriger Lösungen qualitativ leicht verständlich geworden. Es ist aber sehr schwierig, die Acidität solcher Lösungen auch quantitativ zu untersuchen.

Da reine Essigsäure eine Dielektrizitätskonstante von nur etwa 6 besitzt, sind selbst Salze darin nur zum kleinen Teil in Form freier Ionen gelöst, sondern es sind überwiegend Ionenassoziate vorhanden, z. B. Ionenpaare. Die Abgabe des Protons einer Molekülsäure  $HX$  an die Lösungsmolekel braucht deshalb nicht zu freien Ionen zu führen. Wir müssen vielmehr zwischen der Ionisation I und der Dissoziation II unterscheiden<sup>4)</sup>:



Leitfähigkeitsmessungen können uns nur über das Ausmass der Dissoziation unterrichten<sup>5)</sup>, während für die Acidität solcher Lösungen die Ionisation I eigentlich wichtiger ist. Durch kryoskopische Messungen ist z. B. festgestellt worden, dass selbst die starke Perchlorsäure in Eisessig vorwiegend monomolekular und nicht in Form von Ionen vorliegt<sup>6)</sup>. Der Unterschied zwischen einer in Eisessig schwachen Säure wie  $HCl$  und einer starken Säure wie  $HClO_4$  liegt demnach vor allem darin, dass erstere fast ausschliesslich in Form eines gewöhnlichen Solvates  $HCl$ , die letztere aber vorwiegend in Form eines Ionenpaares  $AcOH_2^+ \cdot ClO_4^-$ , d. h. eines andersartigen Solvates, gelöst ist.

Die Verhältnisse in 100-proz. Essigsäure als Lösungsmittel sind vor allem von KOLTHOFF & BRUCKENSTEIN<sup>4)</sup> eingehend diskutiert worden. Diesen Autoren gelang es, eine Aciditätsskala für Eisessig aufzustellen und die Ionisations- und Dissoziationskonstanten verschiedener Säuren, Basen und Salze zu ermitteln. Ionenpaare (Salzmolekeln, ionisierte Formen von Säuren und Basen) haben darnach Dissoziationskonstanten zwischen  $10^{-7}$  und  $10^{-5}$ , während schwache Säuren und Basen noch weniger dissoziiert sind, weil das Ionisationsgleichgewicht I links liegt. Diese Angaben erlauben es, viele Erscheinungen quantitativ zu beschreiben, z. B. den Verlauf

<sup>1)</sup> G. JANDER & H. KLAUS, Z. Elektrochem. **58**, 237 (1954).

<sup>2)</sup> J. B. CONANT & N. F. HALL, J. Amer. chem. Soc. **49**, 3047, 3062 (1927).

<sup>3)</sup> N. F. HALL und Mitarbeiter, Chem. Reviews **8**, 191 (1931); J. Amer. chem. Soc. **50**, 2367 (1928); **52**, 4436, 5115 (1930); **55**, 239, 4729 (1933); **56**, 1462 (1934); **62**, 2487, 2493 (1940).

<sup>4)</sup> S. BRUCKENSTEIN & I. M. KOLTHOFF, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1, 10, 2974 (1956); **79**, 1, 5915 (1957); O. W. KOLLING, J. chem. Educ. **35**, 452 (1958).

<sup>5)</sup> I. M. KOLTHOFF & A. WILLMANN, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1007 (1934).

<sup>6)</sup> G. JANDER & H. KLAUS, J. inorg. nuclear Chemistry **1**, 228 (1955).

potentiometrischer und konduktometrischer Titrationskurven sowie das Verhalten von Farbenindikatoren bei Neutralisationen zwischen verschiedenen Säuren und Basen in Eisessig. Es muss aber gesagt sein, dass dabei Annahmen gemacht werden mussten, die nicht ohne Willkür sind (Annahme konstant bleibender Aktivitätskoeffizienten von Ionen und konstant bleibender Flüssigkeitspotentiale der verwendeten galvanischen Ketten).

Im Gegensatz zu KOLTHOFF & BRUCKENSTEIN hatten wir den Wunsch, die Acidität der Lösungen in Essigsäure mit der Acidität wässriger Lösungen zu vergleichen. Das ist von CONANT & HALL<sup>2)</sup> schon versucht worden, indem sie eine auf Wasserstoffionen ansprechende Elektrode (Chloranilelektrode) in Eisessiglösung gegen eine sich in wässriger Lösung befindende Calomelektrode schalteten, wobei viel positivere Potentiale festgestellt wurden, entsprechend niedrigen, ja sogar negativen pH-Werten (deshalb: «superacid solutions»). Der Nachteil dieser Anordnung ist der Kontakt zwischen den Lösungen in Eisessig und in Wasser, da sich an dieser Phasengrenze ein Potential einstellen wird, über dessen Grösse nichts ausgesagt werden kann. Thermodynamisch noch schlechter definierte Verhältnisse bekommt man bei der Verwendung von Glaselektroden<sup>7)</sup> in Eisessig, einer Antimonelektrode<sup>8)</sup> oder Goldelektrode<sup>9)</sup> zur Untersuchung der Acidität, da man dann nicht einmal über den Mechanismus der PotentialEinstellung an der Elektrode Bescheid weiss.

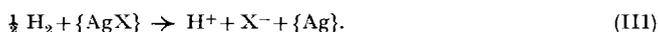
### B. Aktivität der Halogenwasserstoffe in Essigsäure

Den Aciditätsunterschied hat man natürlich als Unterschied im Protonendruck der beiden Lösungen zu definieren. Derartige Unterschiede in der Protonaktivität ( $\oplus$ ) kann man prinzipiell nicht messen, da es unmöglich ist, nur ein Ion, wie das Proton, von einer Lösung in die andere überzuführen und die dazu benötigte Arbeit zu ermitteln. Stets muss man noch ein Gegenion mitnehmen. Besonders leicht ist die Arbeit zu messen für die gleichzeitige Überführung eines Wasserstoff-Ions und eines Halogen-Ions.

Man benutzt dabei die folgende Kette a ohne flüssige Phasengrenze:



deren Potential uns die freie Enthalpie der Reaktion III liefert:



Bei dieser werden pro Faraday je ein Mol  $\text{H}^+$  und  $\text{X}^-$  in die Lösung eingebracht.

Der Unterschied der Potentialdifferenz zwischen Wasserstoff- und Silberhalogenidelektrode in zwei verschiedenen Lösungen I und II liefert uns deshalb die für die gleichzeitige Überführung von  $\text{H}^+$  und  $\text{X}^-$  von I nach II zu leistende Arbeit.

a) Als I wählten wir eine wässrige Lösung des Halogenwasserstoffes und als II seine Lösung in Essigsäure, deren Konzentration stufenweise bis auf 100% erhöht wurde. Die Konzentration von HX in allen Lösungen der Serie betrug  $10^{-2}$ . Die Resultate sind aus Fig. 1 zu ersehen. Dabei wurden die Potentiale  $E_a$  der Kette a mit

<sup>7)</sup> S. KILPI, Chem. Zbl. **1943**, I, 2484; P. C. MARKUNAS & J. A. RIDDICK, Anal. Chemistry **23**, 337 (1951); **24**, 312 (1952); T. HIGUCHI und Mitarbeiter, J. physikal. Chem. **58**, 1167 (1954); Anal. Chemistry **28**, 1120, 1506 (1956); J. S. FRITZ, *ibid.* **22**, 1028 (1950); **24**, 564 (1952).

<sup>8)</sup> O. TOMICEK & A. HEYROVSKY, Coll. Czec. **15**, 984 (1950).

<sup>9)</sup> G. JANDER & H. KLAUS, J. inorg. nuclear Chemistry **1**, 126 (1955).

negativem Vorzeichen versehen, wenn die Wasserstoffelektrode negativ war gegenüber der Silberhalogenidelektrode.

Die Messungen an Jodwasserstoff konnten leider nur bis zu einer Essigsäurekonzentration von 95% durchgeführt werden. Wie wir fanden, spaltet HJ in stärkerer Essigsäure freiwillig in H<sub>2</sub> und J<sub>2</sub> auf. Beim Einleiten von wasserfreiem HJ selbst in Eisessig unter sorgfältigem Ausschluss von Luft (s. exp. Teil, Fig. 5) löst sich das

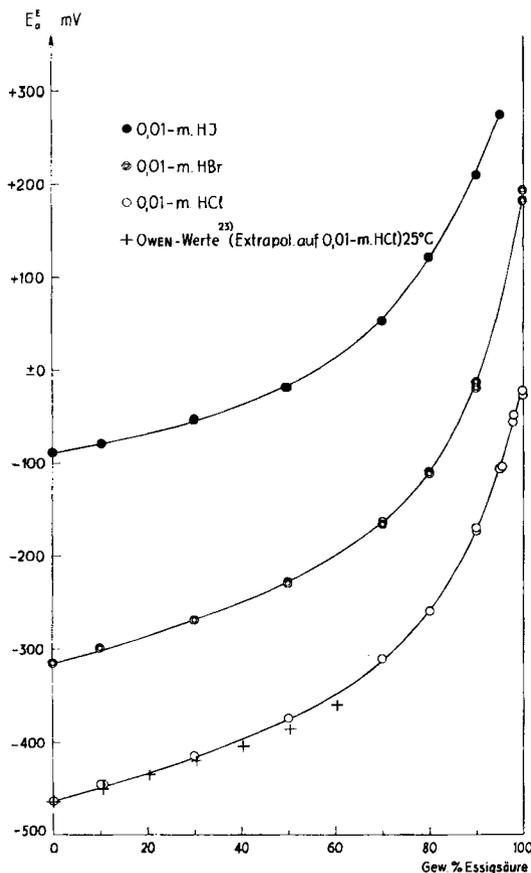
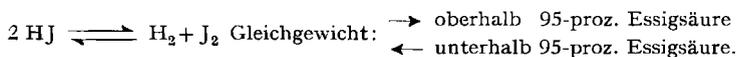


Fig. 1. Potentiale der Kette a als Funktion der Essigsäurekonzentration  
Die Kreuze entsprechen Messungen von B. B. OWEN<sup>23)</sup>

Gas zwar zunächst zu einer farblosen Jodwasserstofflösung auf. Sobald die Lösung aber mit dem aktiven Belag der Wasserstoffelektrode in Berührung kommt (es wurde Palladiumschwarz verwendet), wird sie braun, weil sich Jod bildet:



Offensichtlich wirkt der Palladiumbelag der Elektrode dabei als Katalysator.

Aus den Potentialen der Zelle a kann man eine Grösse erhalten, die mit dem pH-Wert vergleichbar ist, nämlich  $\text{pw}^{\oplus}$ <sup>10)</sup>, der negative Logarithmus des Produktes von Protonaktivität und Totalaktivitätskoeffizienten des Halogenions  $\text{X}^-$ :

$$\text{pw}^{\oplus} = -\lg(\oplus) \cdot f_{\text{X}}^t \quad (1)$$

Die Grösse  $\text{pw}^{\oplus}$  entspricht dem Begriff  $\text{pWH}$ , der von GUGGENHEIM<sup>11)</sup> & HITCHOCK<sup>12)</sup> eingeführt worden ist. Der Bezugspunkt für die Protonaktivität ist eine wässrige Lösung, für die nach der Definition von BRÖNSTED<sup>13)</sup> Proton- und Wasserstoffionenaktivität ( $\text{H}^+$ ) und damit auch  $\text{p}^{\oplus}$  und  $\text{paH}$  identisch sind:

$$\text{in Wasser: } (\oplus) = (\text{H}^+) = [\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}}^s \quad (2)$$

$[\text{H}^+]$  bedeutet wie üblich die Konzentration der Wasserstoffionen und  $f_{\text{H}}^s$  deren Aktivitätskoeffizient, der mit dem Zeichen s indiziert wurde, weil dessen Abweichung von 1 durch die interionischen Kräfte verursacht wird (Salzeffekt).

Für das Potential der Kette a in Wasser (=  $\text{E}_a^w$ ) gilt:

$$\text{E}_a^w = {}^0\text{E}_a^w + s \cdot \log(\text{H}^+) \cdot (\text{X}^-) = {}^0\text{E}_a^w + s \cdot \log[\text{H}^+] \cdot [\text{X}^-] + s \cdot \log f_{\text{H}}^s \cdot f_{\text{X}}^s \quad (3)$$

Hier bedeutet  ${}^0\text{E}_a^w$  das Normalpotential der Kette und  $s = \text{RT}/\text{F} \cdot 2,303 = 0,05816$  Volt ( $20^\circ$ ). Wir verwenden für das erstere folgende Werte:

$${}^0\text{E}_a^w \text{ (für Cl}^-) = -0,2256 \text{ Volt}^{14)},$$

$${}^0\text{E}_a^w \text{ (für Br}^-) = -0,0738 \text{ Volt}^{15)},$$

$${}^0\text{E}_a^w \text{ (für J}^-) = +0,1492 \text{ Volt}^{16)}.$$

Für das Potential der Kette a mit einer nichtwässrigen Lösung des Halogenwasserstoffs wie Essigsäure (Potential bezeichnet mit  $\text{E}_a^E$ ) gilt ebenfalls Gleichung (3), wobei aber die Wasserstoffionenaktivität durch die Protonaktivität zu ersetzen ist:

$$\text{E}_a^E = {}^0\text{E}_a^w + s \cdot \log(\oplus) \cdot (\text{X}^-) \quad (4)$$

Weil in (4) als Normalpotential dasjenige in wässriger Lösung genommen wird, so bedeuten  $\text{RT} \ln(\oplus)$  bzw.  $\text{RT} \ln(\text{X}^-)$  die Arbeiten zur Überführung des Protons bzw. des Halogenions von der wässrigen Standardlösung mit  $(\text{H}) = 1$  bzw.  $(\text{X}^-) = 1$  in die betreffende nichtwässrige Lösung, mit welcher die Kette das Potential  $\text{E}_a^E$  zeigt. Diese Aktivitäten weichen deshalb viel stärker von den betreffenden Konzentrationen ab als die Aktivitäten in einem konstant bleibenden Lösungsmittel, weil beim Übertritt in das organische Medium die Solvation eine andere wird. Deshalb verwenden wir zwei Aktivitätskoeffizienten, um Konzentration und Aktivität miteinander zu verbinden<sup>10)</sup>, von denen der eine  $f^m$  dem veränderten Medium und der

<sup>10)</sup> R. G. BATES & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **38**, 699 (1955).

<sup>11)</sup> E. A. GUGGENHEIM, *J. phys. Chemistry* **34**, 1758 (1930).

<sup>12)</sup> D. J. HITCHOCK, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 855 (1936).

<sup>13)</sup> J. N. BRÖNSTED, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **42**, 718 (1923); *Z. physik. Chem.* **169**, 52 (1934).

<sup>14)</sup> R. BATES, *Electrometric pH-Determinations*.

<sup>15)</sup> H. S. HARNED & B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*.

<sup>16)</sup> Das Normalpotential für die Wasserstoff-Silberjodidkette berechneten wir aus dem Mittelwert von  $\text{E}_a^w$  in 0,01-m. HJ der Tabelle III (= 0,0886) und den von KIELLAND (*J. Amer. chem. Soc.* **59**, 1675 (1937)) angegebenen Aktivitätskoeffizienten:  $f_{\text{H}}^s = 0,914$  und  $f_{\text{J}}^s = 0,899$  nach Gleichung (3).

andere  $f^s$  der Wirkung interionischer Kräfte Rechnung trägt; das Produkt von  $f^s$  und  $f^m$  ist der Totaleffekt  $f^t$ :

$$(\oplus) = f_{\text{H}}^m \cdot f_{\text{H}}^s \cdot [\text{H}^+] = f_{\text{H}}^t \cdot [\text{H}^+]; \quad (\text{X}^-) = f_{\text{X}}^m \cdot f_{\text{X}}^s [\text{X}^-] = f_{\text{X}}^t \cdot [\text{X}^-]. \quad (5)$$

Die eine der Gleichungen (5) verwenden wir nun zur Substitution in (4) und bekommen:

$$E_a^E = {}^0E_a^W + s \cdot \log(\oplus) + s \cdot \log f_{\text{X}}^t + s \cdot \log[\text{X}^-]. \quad (6)$$

Damit erhält man für den in Gleichung (1) definierten Exponenten  $\text{pw} \oplus$ :

$$\text{pw} \oplus = \lg(\oplus) + \lg f_{\text{X}}^t = \frac{E_a^E - {}^0E_a^W}{s} - \log[\text{X}^-]. \quad (7)$$

Die Grössen  $\text{pw} \oplus$  sind in Fig. 2 als Funktion der Essigsäurekonzentration aufgetragen. Die drei Kurven gehen natürlich von demselben Punkt aus, da die drei Halogenwasserstoffe in 0,01-m. wässriger Lösung alle denselben pH-Wert von etwa 2 aufweisen. Wenn wir nun Essigsäure zum Lösungsmittel beimischen, nimmt  $\text{pw} \oplus$  ab, weil  $(\oplus)$  und  $(\text{Cl}^-)$  zunehmen. Bis zu einem Gehalt von 80% Essigsäure gibt es nur kleine Abweichungen zwischen HCl, HBr und HJ, und zwar ist hier  $\text{pw} \oplus$  von HJ stets etwas weniger negativ als von HBr und dieses als HCl. Das ist verständlich, weil in diesem Konzentrationsgebiet der Essigsäure das Proton noch vollständig als Oxonium-Ion vorhanden ist, und die Differenz  $\Delta \text{pw} \oplus$  gegenüber Wasser bedeutet deshalb die aufzuwendende Arbeit zur Überführung von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{X}^-$  in ein Lösungsmittel mit kleinerer Dielektrizitätskonstante. Wegen des grösseren Ionenradius von  $\text{J}^-$  gegenüber  $\text{Br}^-$  und von  $\text{Br}^-$  gegenüber  $\text{Cl}^-$  ist die Überführungsarbeit bei HJ deshalb am kleinsten und bei HCl am grössten. Oberhalb 90-proz. Essigsäure kehren sich aber die Verhältnisse um, und in reinem Eisessig ist  $\text{pw} \oplus$  für HBr viel negativer, deren Lösung ist also wesentlich acider als für HCl. Das kann nur davon herrühren, dass nun keine Wassermolekeln mehr für die Anlagerung des Protons zur Verfügung stehen. Es müsste Acetacidium-Ion entstehen, eine Partikel, die ein so starker Protonendonator ist, dass die undissoziierte Halogenwasserstoffmolekel HX entsteht, und zwar in vermehrter Masse bei  $\text{Cl}^-$  als bei  $\text{Br}^-$ , weil  $\text{Cl}^-$  eine stärkere Base ist. Damit ist die viel stärker saure Natur von HBr gegenüber HCl eindeutig nachgewiesen. Durch Extrapolation auf 100-proz. Essigsäure erhalten wir für  $\text{pw} \oplus$  bei HCl = -5,6 und bei HBr = -6,8. Leider können die Messungen für HJ nur bis zu einer Essigsäurekonzentration von 90% ausgeführt werden, wo aber ihr  $\text{pw} \oplus$  den Wert für HCl bereits eingeholt hat. Zweifellos wird die Kurve für HJ bei hohen Essigsäurekonzentrationen unterhalb derjenigen von HCl liegen. Es kann aber nicht gesagt werden, ob auch der  $\text{pw} \oplus$ -Wert von HBr schliesslich von HJ überholt wird.

b) Noch stärkere Aciditäten muss man voraussichtlich mit  $\text{HClO}_4$  erreichen können. Leider gibt es keine auf  $\text{ClO}_4^-$  reversibel ansprechende Elektroden, so dass  $\log(\oplus) \cdot f_{\text{ClO}_4}^t$  nicht bestimmbar ist. Wenn man neben  $\text{HClO}_4$  auch HCl in die Lösung gibt, so kann natürlich wieder eine Silberchloridelektrode verwendet werden. Das Potential der Kette a mit einem solchen Gemisch kann uns aber keine Auskunft über dessen Acidität geben. Davon überzeugen die Daten der Fig. 3 mit den  $\text{pw} \oplus$ -Werten einer Lösung von  $10^{-2}$ -m.  $\text{HClO}_4$  +  $10^{-2}$ -m. HCl. In Fig. 3 ist zum Vergleich nochmals der Wert von  $\text{pw} \oplus$  von  $10^{-2}$ -m. HCl eingetragen. Die Kurve für das Säuregemisch beginnt wegen der doppelten Wasserstoffkonzentration der wässrigen Lö-

sung bei einem um etwa  $\log 2$  tieferen pH-Wert, gleicht sich aber dann dem  $\text{pw}^{\oplus}$  der lediglich HCl enthaltenden Lösungen immer mehr an. In Eisessig selbst unterscheidet sich das Gemisch von  $\text{HClO}_4$  und HCl nicht mehr von der nur HCl enthaltenden Lösung. Das ist ein erneuter Beweis dafür, dass HCl fast ausschliesslich in

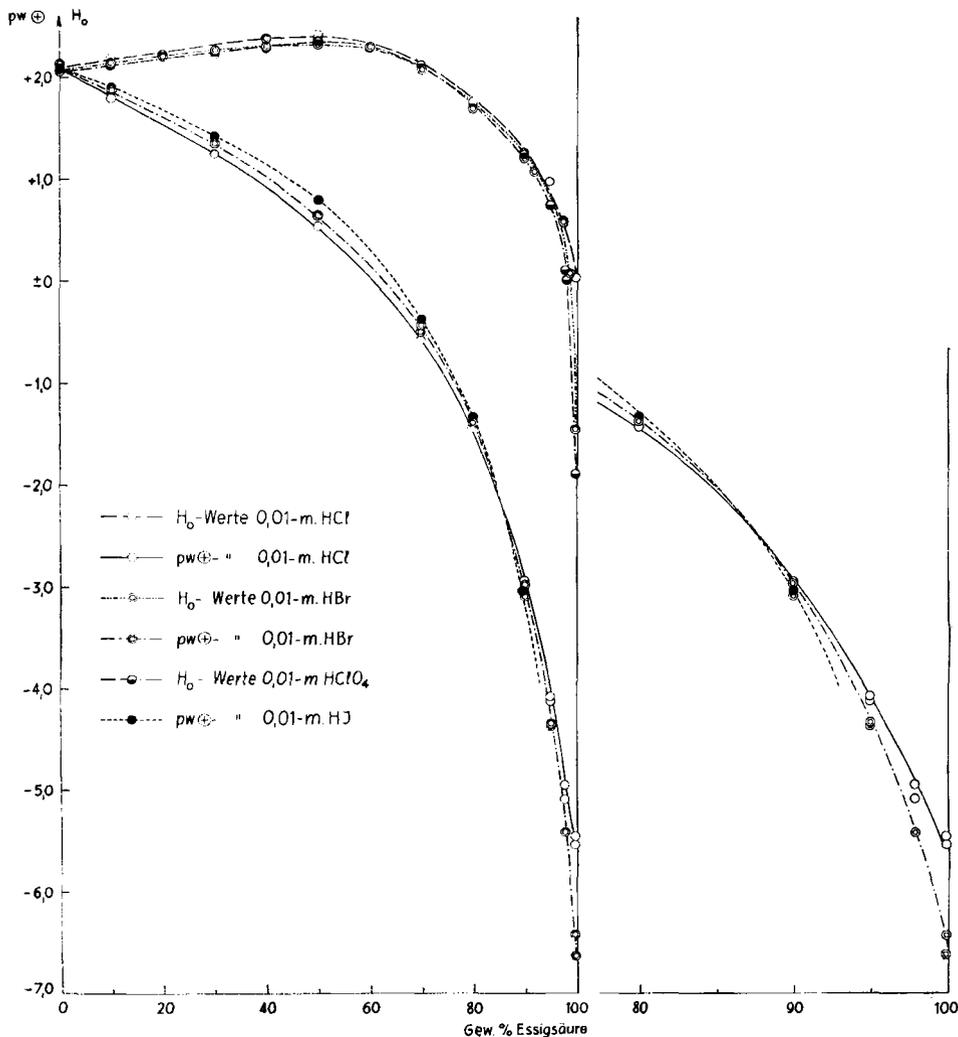


Fig. 2. Die Funktionen  $\text{pw}^{\oplus}$  und  $H_0$  als Aciditätsmass der Lösungen von HCl, HBr, HI und  $\text{HClO}_4$  in Essigsäure-Wassermischungen

nichtionisierter Form im Eisessig vorliegt. Beide Lösungen enthalten dann dieselbe Konzentration undissoziierter HCl, und offenbar ist auch die Aktivität (HCl) der beiden Lösungen praktisch identisch und damit das Produkt  $(\oplus) \cdot (\text{Cl})$ , wegen des sich einstellenden Dissoziationsgleichgewichtes:



Sicherlich ist die Acidität, also ( $\oplus$ ), eines Gemisches von  $\text{HClO}_4$  und  $\text{HCl}$  viel grösser als dasjenige der nur  $\text{HCl}$  enthaltenden Lösung. Dieses kann aber die galvanische Kette a nicht anzeigen, weil sie auf das Produkt ( $\oplus$ ) ( $\text{Cl}$ ) anspricht, welches nach (8) konstant zu bleiben hat. Weil die Dissoziation von  $\text{HCl}$  zurückgedrängt wird, findet eben durch eine Erhöhung von ( $\oplus$ ) eine entsprechende Reduktion von ( $\text{Cl}^-$ ) statt.

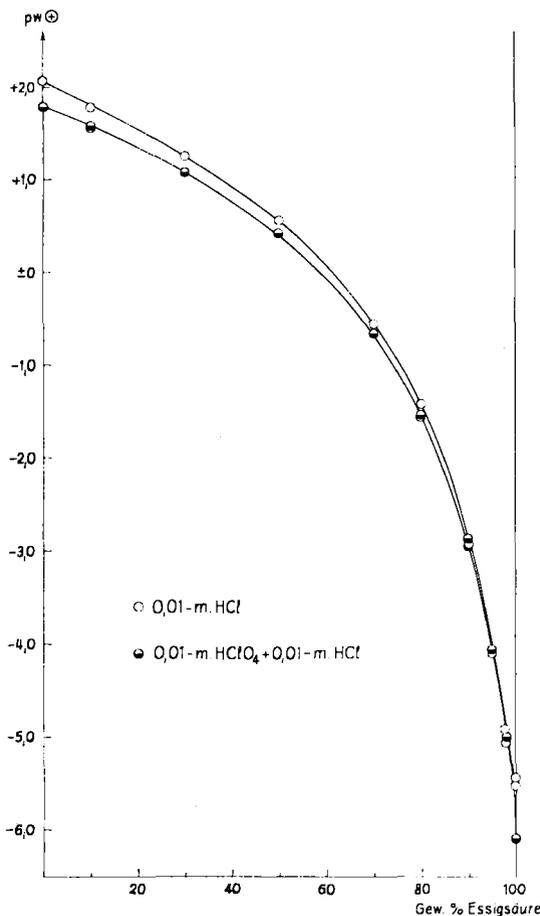


Fig. 3. Die Funktion  $\text{pw}^{\oplus}$  des Gemisches 0,01-m.  $\text{HClO}_4$  + 0,01-m.  $\text{HCl}$  im Vergleich mit der Chlorwasserstofflösung

c) In wässrigen Lösungen ist es eine grosse Erleichterung für die Aufklärung von Ionengleichgewichten, wenn man einen Inertelektrolyten in genügender Konzentration verwendet. Die Aktivitäten der Ionen sind dann über weite Konzentrationsgebiete proportional zu den Konzentrationen. Wir haben versucht, dasselbe Prinzip auch auf Essigsäurelösungen anzuwenden.

Als Inertelektrolyten verwendeten wir wegen der guten Löslichkeit in organischen Solventien Tetramethylammoniumchlorid, welches in einer konstant bleibenden Konzentration von 0,1 in allen Lösungen dieser Serie untergebracht war. Gefragt

wurde nach der Acidität von 0,01-m.  $\text{HClO}_4$  einerseits und 0,01-m.  $\text{NaOH}$  andererseits in einer Serie von Lösungen von Wasser bis hinauf zu reinem Eisessig bei Gegenwart des Salzes  $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}\}$ . Als Mass der Acidität diente wieder  $\text{pw}^\oplus$ , welches aus dem Potential der Zelle a nach Gleichung (7) thermodynamisch einwandfrei zu erhalten ist.

Im ersten Lösungsmittel der Serie, dem Wasser, ist in 0,01-m.  $\text{HClO}_4$ :  $[\text{H}] = 10^{-2}$  und in 0,01-m.  $\text{NaOH}$ :  $[\text{H}] = 10^{-11,96}$  ( $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-13,96}$  bei  $20^\circ$ ). Der Wert

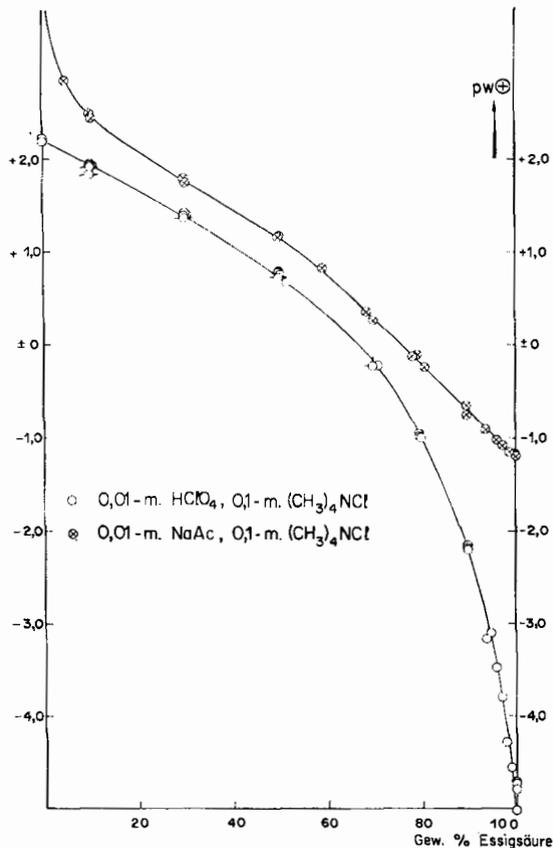


Fig. 4. Die Funktion  $\text{pw}^\oplus$  von 0,01-m.  $\text{HClO}_4$  einerseits und 0,01-m.  $\text{NaOH}$  andererseits in der Salzlösung von 0,1-m.  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$

$\text{pw}^\oplus$  ist in der sauren dieser Lösungen etwas grösser als 2, nämlich etwa 2,2, weil  $\text{pwH}$  ja die Bedeutung von  $-(\lg[\text{H}] + \lg f_{\text{H}}^s \cdot f_{\text{Cl}}^s)$  hat und die Aktivitätskoeffizienten  $f^s$  kleiner sind als 1. In der alkalischen Lösung beträgt  $\text{pw}^\oplus = 12,16$ , so dass der Unterschied gegenüber der sauren Lösung genau dem Unterschied in der Wasserstoffionenkonzentration entspricht und etwa 10 Einheiten beträgt, weil  $f_{\text{H}}^s \cdot f_{\text{Cl}}^s$  ja konstant bleibt. Wie sich  $\text{pw}^\oplus$  beim Übergang zu Essigsäure-Wassermischungen und Eisessig nun ändert, ist in Fig. 4 illustriert.

Die untere dieser Kurven ist mit derjenigen in Fig. 3 weitgehend identisch, denn wiederum liegt ja 0,01-m.  $\text{HClO}_4$  vor, anfänglich quantitativ  $\text{H}_3\text{O}^+$  liefernd, in Eisessig dann aber eine äquivalente Menge undissoziierter  $\text{HCl}$  erzeugend. Es werden nicht ganz so negative  $\text{p}w^\oplus$  erreicht wie in Fig. 3, weil viel Chlorid anwesend ist, einem grösseren Wert der Aktivität ( $\text{Cl}^-$ ) entsprechend, so dass nach Gleichung (8) auch ( $\oplus$ ) kleiner sein muss.

Auch die obere Kurve von Fig. 4 ist leicht verständlich. Die Zugabe von Essigsäure zum Lösungsmittel verwandelt natürlich  $\text{OH}^-$  quantitativ in die äquivalente Menge Acetat, so dass ein Puffer zustande kommt, mit einem allerdings immer extremer werdenden Verhältnis von Essigsäure zu Acetat. Erstaunlich ist der nur etwa 0,4 pH-Einheiten betragende  $\text{p}w^\oplus$ -Unterschied zwischen saurer und «alkalischer» Lösung bei etwa 50% Essigsäuregehalt.

Der Aciditätsunterschied zwischen der  $\text{HClO}_4$ - und der  $\text{NaOH}$ -Lösung wird dann mit zunehmender Essigsäurekonzentration wieder grösser, erreicht aber selbst in Eisessig nur 3,8 Einheiten, gegenüber deren 12 in Wasser. Das kommt davon her, dass das scheinbare Ionenprodukt  $[\text{H}^+] \cdot [\text{AcO}^-]$  in dem Lösungsmittel {0,1-m.  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  in Eisessig} nur  $10^{-7,8}$  beträgt. Wegen der hohen Neutralsalzkonzentration ist nicht nur das Aktivitätsprodukt, sondern auch das Konzentrationsprodukt eine Konstante. Dabei bedeutet  $[\text{AcO}^-]$  die Gesamtacetatkonzentration; freies Acetat-Ion und alle Ionenassoziate mit Acetat-Ion zusammengenommen. Analogerweise bedeutet  $[\text{H}^+]$  die Gesamtkonzentration von sehr starker Säure, welche sich praktisch völlig mit dem zum Lösungsmittel gehörenden Chlorid umsetzt und  $\text{HCl}$  bildet. Das Chlorid ist in Eisessig eben eine recht starke Base, und seine Anwesenheit reduziert die mit  $\text{HClO}_4$  zu erreichende Acidität gewaltig und wirkt sich deshalb für die Titration schwacher Basen in Eisessig sehr ungünstig aus. Zum Vergleich sei vermerkt, dass für das Ionenprodukt in salzfreiem Eisessig in der Literatur verschiedene Werte, die zwischen  $3 \cdot 10^{-10}$  <sup>3)</sup> und  $3 \cdot 10^{-14}$  <sup>4)</sup> liegen, angegeben werden.

### C. Die «Acidity Function»

Wenn die Acidität mit einem Farbenindikator gemessen werden soll, so bringt man die Indikatorbase  $\text{B}$  in die Lösung, und je nach dem herrschenden Protonendruck wird sich dann das Gleichgewicht  $\text{B} \rightleftharpoons \text{HB}$  verschieden einstellen, wobei  $\text{HB}$  die protonierte Form des Indikators ist, die ein anderes Absorptionsspektrum als  $\text{B}$  haben soll. Dabei gilt, wobei  $10^{-\text{p}K^w}$  die thermodynamische Aciditätskonstante in Wasser bedeutet:

$$\text{p}^\ominus = \text{p}K^w + \log \left( \frac{[\text{B}]}{[\text{HB}]} \right) + \log \left( \frac{f_{\text{B}}^t}{f_{\text{HB}}^t} \right). \quad (9)$$

Wegen der Unkenntnis der totalen Aktivitätskoeffizienten von  $\text{B}$  und  $\text{HB}$  kann man auch mit dieser Methode  $\text{p}^\oplus$  einer nichtwässrigen Lösung nicht erhalten. Bei der Definition der Acidity Function  $\text{H}_0$  vernachlässigt man nun einfach dieses letzte unbekanntes Glied in Gleichung (9):

$$\text{H}_0 = \text{p}K^w + \log [\text{B}]/[\text{B}], \quad (10)$$

und für die Bedeutung von  $\text{H}_0$  ergibt sich:

$$\text{H}_0 = \text{p}^\oplus + \log f_{\text{HB}}^t - \log f_{\text{B}}^t. \quad (11)$$

Wir haben  $\text{H}_0$  mit Hilfe von p-Nitranilin und o-Nitranilin für Lösungen von  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{HClO}_4$  in Wasser-Essigsäure-Mischungen bis hinauf zu Eisessig ermittelt

und das Resultat ebenfalls in die Fig. 2 aufgenommen. Die Kurve zeigt, dass  $H_0$  für alle drei Säuren bis hinauf zu 70-proz. Essigsäure fast konstant gleich 2 bleibt. Das bedeutet, dass sich die Glieder mit  $f_H^+$  und  $f_{HB}^+$  gegenseitig aufheben und  $f_B = 1$  gesetzt werden kann [Substitution von  $p \ominus = -\log [H] - \log f_H^+$  in Gleichung (11)], was begreiflich ist, da das Proton bis zu hohen Essigsäurekonzentrationen als  $H_3O^+$  vorliegt und dessen Überföhrungsarbeit etwa gleich gross sein wird wie für  $HB^+$ . Oberhalb 70% Essigsäure beginnt  $H_0$  dann ähnlich wie  $p \oplus$  stark zu fallen und die Kurven der drei Säuren beginnen sich voneinander zu trennen. In reinem Eisessig beträgt  $H_0$  für  $HCl$  etwa + 0,13, für  $HBr$  etwa - 1,43 und für  $HClO_4$  etwa - 1,87. Perchlorsäure ist also noch wesentlich stärker acid als  $HBr$ , so dass anzunehmen ist, dass auch der Bromwasserstoff nur teilweise ionisiert ist.

Die stark unterschiedliche Stärke von in Wasser völlig dissoziierten Säuren in Eisessig ist auch von SMITH & ELLIOTT anhand der  $H_0$ -Werte festgestellt worden<sup>17)</sup>. Der von ihnen gefundene Unterschied in  $H_0$  von  $HClO_4$  und  $HCl$  stimmt recht gut mit dem von uns gefundenen überein. Die Absolutwerte sind schwer vergleichbar, da  $H_0$  enorm stark vom geringen Wassergehalt des Eisessigs abhängig ist, wie es aus Fig. 2 ohne weiteres ersichtlich ist. Kleinste Wassermengen reduzieren die Acidität sehr stark, insbesondere diejenige starker Säuren, die in Eisessig als Acetacidiumsalz vorliegen.

### Experimenteller Teil

*Eisessig.* Das von der CIBA bezogene Produkt wurde nach Zugabe von Essigsäureanhydrid 3 Std. über  $CrO_3$  unter Rückfluss gekocht und dann über wasserfreiem Natriumacetat abdestilliert. Von der Mittelfraktion wurden etwa 80% ausgefören, der flüssig gebliebene Anteil abgegossen und diese Operation mit dem wieder geschmolzenen Rückstand nochmals wiederholt. Der Smp. des derart gereinigten Produktes, durch Aufnahme einer Auftaukurve ermittelt, betrug  $16,417^\circ$ , wobei als Referenzpunkt für die Eichung des verwendeten BECKMANN-Thermometers schmelzender Darapskit diente, dessen Umwandlungspunkt zu  $13,154^\circ$  angenommen wurde<sup>18)</sup>. Nimmt man als Schmelzpunkt der absolut reinen Essigsäure den von HESS & HABER<sup>19)</sup> angegebenen Wert von  $16,635^\circ$ , so ergibt sich für unser Produkt eine Depression von  $0,218^\circ$ , was einem Wassergehalt von 0,10% entspricht (kryoskopische Konstante =  $3,9^\circ$ ), wenn die Verunreinigung als Wasser angenommen wird.

Die verwendeten Salze  $N(CH_3)_4Cl$  und Natriumacetat wurden aus Eisessig umkristallisiert und die Kristallisate bei 0,1 Torr und  $90^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die  $HClO_4$ -Lösungen bis hinauf zu 90% Essigsäuregehalt wurden aus käuflicher 70-proz.  $HClO_4$  hergestellt. Für die an Essigsäure konzentrierteren Lösungen wurde reine 100-proz.  $HClO_4$  durch Destillieren eines Gemisches von 70-proz.  $HClO_4$  und Oleum nach der Methode von SMITH<sup>20)</sup> gewonnen und davon eine Stammlösung in Eisessig hergestellt.

Für die Lösungen von  $HCl$  wurde eine Stammlösung in Eisessig durch Einleiten von reinem Chlorwasserstoffgas gewonnen, potentiometrisch deren Gehalt bestimmt und dann mit Wasser oder Essigsäure verdünnt, um die Messlösungen zu erhalten. Die Lösungen von  $HBr$  wurden entsprechend gewonnen.

Für die Jodwasserstoff-Lösungen bis zu 70% Essigsäuregehalt wurde von käuflicher konzentrierter Säure ausgegangen. Für die an Essigsäure stärkeren Lösungen wurde in das Lösungsmittel mit dem richtigen Essigsäuregehalt, mit trockenem Jodwasserstoffgas beladener Wasser-

<sup>17)</sup> TH. L. SMITH & J. H. ELLIOTT, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3568 (1953). Siehe ferner: K. B. WIBERG & R. J. EVANS, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3019 (1958); D. P. N. SATCHELL, J. chem. Soc. **1958**, 1916.

<sup>18)</sup> O. REDLICH & G. LÖFLER, Z. Elektrochem. **36**, 719 (1930).

<sup>19)</sup> K. HESS & H. HABER, Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 2205 (1937).

<sup>20)</sup> G. F. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **75**, 184 (1953).

stoff eingeleitet. Dieses Gas ist durch Überleiten von gereinigtem Wasserstoff über festes Jod, welches beim leichten Erwärmen des Rohres in den Gasstrom sublimierte, gewonnen worden. Der mit  $J_2$  beladene Wasserstoff passierte dann eine auf  $400^\circ$  gehaltene Rohrzone mit Platinasbest, und das in dieser nicht mit  $H_2$  kombinierte Jod wurde schliesslich durch eine Adsorptionsschicht von festem Kaliumjodid und zwei auf  $-35^\circ$  gehaltene Kühlfallen aus dem Gasstrom wieder entfernt.

Es war wichtig für die Jodwasserstofflösungen, in starker Essigsäure jegliche Berührung mit Luft auszuschliessen, da dabei sofort Jod ausgeschieden wird. Das Einleiten des mit HJ beladenen Wasserstoffs geschah deshalb in der kleinen Waschflasche A der Apparatur der Fig. 5, welche direkt mit den Elektrodengefässen zur Erzeugung der galvanischen Kette a verbunden ist. Die Elektroden wurden, wie unten beschrieben, hergestellt und wasserfeucht in den sonst trok-

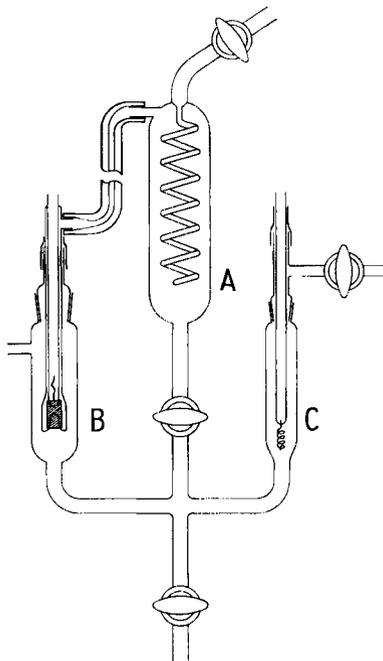


Fig. 5. Apparatur für die Aciditätsmessungen von Jodwasserstoff in starker Essigsäure

kenen Apparat eingesetzt. Nun wurde die Luft mit  $H_2$  verdrängt und dann so lange warmer Wasserstoff hindurchgeleitet, bis die Elektroden völlig trocken waren. Erst jetzt wurde A mit dem Lösungsmittel des gewünschten Essigsäuregehaltes beschickt und im durchströmenden Wasserstoffstrom dann auf die beschriebene Art eine kleine Menge HJ erzeugt, die vom Lösungsmittel restlos absorbiert wurde. Derart konnten wir, selbst in reinem Eisessig, völlig farblose Lösungen von HJ bekommen. Durch Öffnen des Hahnes unterhalb A konnte die Lösung mit der Wasserstoffelektrode in B und der Silberjodidelektrode in C in Berührung gebracht werden. Der in A verbleibende Rest der Lösung diente nachher zur Sättigung des Wasserstoffs zum Betrieb der Wasserstoffelektrode sowie zur nach der Potentialmessung vorgenommenen Gehaltsbestimmung der Lösung an HJ durch Titration. Natürlich war es nicht möglich, bei dieser Arbeitsweise genau die gewünschte Konzentration von  $10^{-2}$ -m. HJ zu erzeugen. Es wurden vielmehr bei jeder Essigsäurekonzentration Messungen bei mehreren Jodwasserstoffkonzentrationen ausgeführt und die Potentiale der Kette nachher gegen  $\log CHJ$  aufgetragen. Aus der sich dabei ergebenden Geraden ergab sich leicht das Potential für die HJ-Konzentration von  $10^{-2}$ .

Wie schon vorne erwähnt, ist HJ in Essigsäure von mehr als 95% Gehalt thermodynamisch instabil. Solche Lösungen begannen sich beim Kontakt mit der Wasserstoffelektrode in B sofort

gelb oder braun zu färben, und die abgelesenen Potentiale waren dann schwankend und unzuverlässig.

Der benötigte *Wasserstoff* wurde einer Flasche entnommen und passierte dann Platinasbest bei 200°, konz. NaOH, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> und stets vor dem Eintritt in das Elektrodengefäß eine Waschflasche mit der zu untersuchenden Lösung.

Die *Silberhalogenidelektroden* wurden nach den Angaben von BATES<sup>14)</sup> hergestellt. Auf eine Drahtspirale aus Platin wurde eine Paste von Silberoxyd aufgetragen und dieses bei etwa 500° zu Metall und Sauerstoff zersetzt. Die so gewonnenen Silberelektroden wurden dann in etwa molaren Lösungen der betreffenden Halogenwasserstoffe anodisch mit Silberhalogenid überzogen (Stromstärke: 10 mA, Zeit: 45 Min.). Dann wurden die Elektroden längere Zeit gewässert

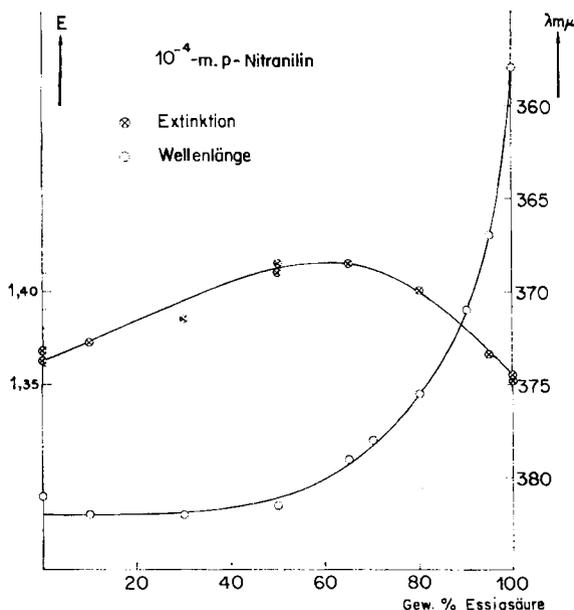


Fig. 6. Die Lage des Maximums der langwelligsten Absorptionsbande von *p*-Nitranilin und deren Extinktion in Essigsäure-Wassermischungen

und schliesslich mit der zu untersuchenden Lösung gewaschen. Die Silberjodidelektroden wurden teilweise getrocknet (s. oben).

Als *Wasserstoffelektroden* dienten Platinbleche, die vorerst in Cyanoauratlösung vergoldet und dann in einer Palladiumchloridlösung kathodisch mit einer dünnen Schicht von schwarzem Pd-Schwamm überzogen wurden. Nach gründlichem Wässern wurden sie längere Zeit in einer solchen Essigsäurelösung aufbewahrt, deren Gehalt etwa der zu untersuchenden Lösung entsprach. Im allgemeinen wurde vor jeder Bestimmung neu vergoldet und palladiert.

Als *Messzelle* wurde gewöhnlich die in Fig. 1 der Arbeit mit BATES<sup>10)</sup> abgebildete Apparatur verwendet. Sie wurde in einem auf 20° thermostatisierten Raum aufgestellt, in welchem auch die Messungen ausgeführt wurden. Die Zahlenwerte der direkt abgelesenen Potentiale sind in umfangreichen Tabellen in der Dissertation P. STENSBY<sup>21)</sup> enthalten.

Die Indikatoren zur Bestimmung der Acidity Function wurden vor der Verwendung mehrmals aus Methanol umkristallisiert und waren nachher analysenrein.

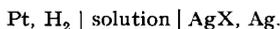
<sup>21)</sup> PER STEN STENSBY, Dissertation ETH, Zürich 1957.

p-Nitranilin zeigt bei  $\text{pH} \approx 2$  in wässriger Lösung ein Verhältnis  $[\text{B}]/[\text{HB}]$  von etwa 9, das zunächst beim Zufügen von Essigsäure zum Lösungsmittel noch bis auf etwa 20 ansteigt, um dann oberhalb 80% Essigsäure bis auf 0,09 abzusinken. Zu seiner Ermittlung wurde die Extinktion beim Maximum der Absorptionskurve der Form B des Indikators in der Gegend von  $370 \text{ m}\mu$  verwendet, wo die Form  $\text{HB}^+$  praktisch nicht absorbiert. Wir fanden, dass sich dieses Maximum und sein Extinktionskoeffizient beim Übergang von Wasser zu Eisessig in der Art verschieben, wie es in Fig. 6 illustriert ist. Auf diese Veränderungen ist von früheren Autoren nicht hingewiesen worden. Aus Fig. 6 konnte für jedes Lösungsmittel die zur Bestimmung von  $[\text{B}]/[\text{HB}]$  günstigste Wellenlänge und der zu verwendende molare Extinktionskoeffizient von B abgelesen werden. Die verwendete molare Konzentration des Indikators betrug stets  $10^{-4}$ , und für  $\text{pK}^w$  der Gleichung (10) wurde nach HAMMETT<sup>22)</sup> der Wert 1,11 verwendet.

Das o-Nitranilin liegt mit seinem kleineren  $\text{pK}$ -Wert in den viel Wasser enthaltenden 0,01-m. Lösungen der hier untersuchten starken Säuren so weitgehend in der basischen Form B vor, dass es sich zur Ermittlung von  $\text{H}_0$  nicht eignet. Oberhalb des Essigsäuregehaltes von 95% ist  $[\text{B}]/[\text{HB}]$  aber unter den Wert 10 gefallen und ist dann mit grösserer Genauigkeit zu bestimmen als beim p-Nitranilin. Das o-Nitranilin ist also für die an Essigsäure konzentrierten Lösungen der bessere Indikator zur Bestimmung von  $\text{H}_0$ . Sein  $\text{pK}^w$ -Wert wird von HAMMETT zu  $-0,17$  angegeben. Wir fanden aber, dass die  $\text{pK}$ -Differenz der beiden Indikatoren in starker Essigsäure grösser ist als 1,27 Einheiten. In 0,01-m.  $\text{HClO}_4$  in 90-proz. Essigsäure kann man das Konzentrationsverhältnis  $[\text{B}]/[\text{HB}]$  bei beiden Indikatoren exakt bestimmen, und deren  $\Delta \text{pK}$  erwies sich dabei zu  $1,61 - 1,61 = -0,50$ . Die Messungen wurden mit der Wellenlänge  $400 \text{ m}\mu$  durchgeführt, wo der Extinktionskoeffizient der Form B  $0,6 \cdot 10^4$  beträgt. Alle Einzelheiten sind in den Tabellen der Dissertation STENSBY<sup>21)</sup> registriert.

#### SUMMARY

The activities of  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  and  $\text{HJ}$  were determined in  $10^{-2}\text{-M}$  solutions of the hydrogen halides in water-acetic acid mixtures ranging from 0 to 99,9%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  using the galvanic cell:



From the potentials the quantity  $\text{pw}\oplus$  was derived as a measure of acidity and compared with HAMMETT's acidity function determined with the aid of p-nitraniline and o-nitraniline. Acidity measurements were also carried out in  $10^{-2}\text{-M HClO}_4$ ;  $10^{-2}\text{-M HCl} + 10^{-2}\text{-M HClO}_4$ ;  $10^{-2}\text{-M HClO}_4 + 10^{-1}\text{-M N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ ;  $10^{-2}\text{-M NaOH} + 10^{-1}\text{-M N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ , using the same series of solvents.

Laboratorium für anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

<sup>22)</sup> L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill Comp., New York 1940.

<sup>23)</sup> B. B. OWEN, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 1758 (1932).