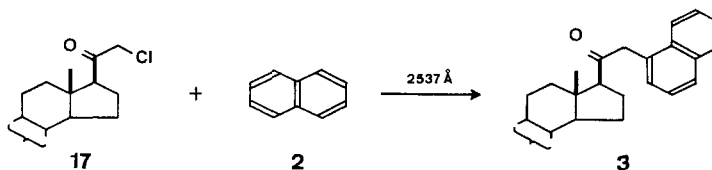


terungen des Anwendungsbereichs des Reaktionsprinzips (u. a. auf intramolekulare Cyclisationen von  $\gamma'$ -Aryl- $\alpha$ -sulfonyloxyketonen) berichten.



Die UV-, IR-, NMR- und MS.-Daten aller Verbindungen stehen im Einklang mit den entsprechenden Strukturen. Die neuen Produkte sind in der Tabelle zusammengestellt.

Für die Ausführung dieser Arbeit standen uns Mittel des SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekte Nr. 3816 und 4700) sowie ein Stipendium der SYNTAX S.A., Mexiko, (an S.I.) zur Verfügung.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 47. Mitt.: J. A. SABOZ, T. IIZUKA, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv. 51*, 1362 (1968).
- [2] S. IWASAKI, Dissertation ETH, Zürich 1968.
- [3] F. L. M. PATTISON & J. E. MILLINGTON, *Canad. J. Chemistry 34*, 757 (1956).
- [4] T. KAMETANI, O. UMEZAWA, K. SEKINE, T. ODA, M. ISHIGURO & D. MIZUNO, *J. pharmaceut. Soc. (Japan) 84*, 237 (1964).
- [5] N. CAMPBELL, W. ANDERSON & J. GILMORE, *J. chem. Soc. 1940*, 819.
- [6] A. L. WILDS, W. J. CLOSE & J. A. JOHNSON, JR., *J. Amer. chem. Soc. 68*, 89 (1946).
- [7] H. PACHECO & R. GAIGE, *Bull. Soc. chim. France 1965*, 861.
- [8] M. DAUFRESNE, *Bull. Soc. chim. France 1908*, 327.
- [9] Deutsches Bundespatent 752 328 (1950).
- [10] S. IWASAKI & K. SCHAFFNER, *Helv. 51*, 557 (1968).
- [11] O. YONEMITSU, Y. OKUNO, Y. KANAOKA, I. L. KARLE & B. WITKOP, *J. Amer. chem. Soc. 90*, im Druck (1968).
- [12] O. YONEMITSU, P. CERUTTI & B. WITKOP, *J. Amer. chem. Soc. 88*, 3941 (1966); O. YONEMITSU, T. TOKUYAMA, M. CHAYKOVSKY & B. WITKOP, *ibid. 90*, 776 (1968).
- [13] F. GIRAL, *J. Amer. chem. Soc. 72*, 1913 (1950).

## 206. Die Acidität von Silanolgruppen

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

von P. Schindler und H. R. Kamber

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie  
der Universität Bern

(21. IX. 68)

*Summary.* The intrinsic acidity constant  $K_{int.}$  of surface silanol groups has been determined by coulometric titration of silicagel at 25° in solutions of the constant ionic strength 0,1M consisting primarily of sodium perchlorate. The experimental data are consistent with

$$\log K_{int.} = -6,8_1 \pm 0,2.$$

Die Bedeutung des Silicagels als Bestandteil von Crack-Katalysatoren sowie seine Verwendbarkeit als Ionenaustauscher [1] haben in letzter Zeit zu einem vermehrten

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

Interesse für die Oberflächenstruktur getrockneter Kieselgele und die Reaktivität oberflächenständiger OH-Gruppen geführt [2]. In der vorliegenden Arbeit werden die sauren Eigenschaften von Silanolgruppen entsprechend Gleichung (A) untersucht. Als Mass für die Acidität wurde die Säurekonstante nach Gleichung (1) verwendet



$$\log K = \log [\text{H}^+] + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} = \log [\text{H}^+] + \log \frac{G}{C-G}, \quad (1)$$

wo

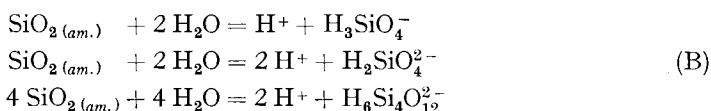
C = HG + G: Totalkonzentration der Silanolgruppen in Mol · kg<sup>-1</sup> («Austauschkapazität»),

HG: Konzentration der protonierten Silanolgruppen in Mol · kg<sup>-1</sup>,

G: Konzentration der deprotonierten Silanolgruppen in Mol · kg<sup>-1</sup>,

α: G/C («Neutralisationsgrad»).

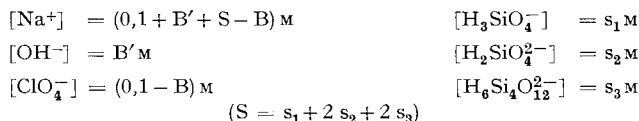
Zu diesem Zweck wurde Silicagel (mit vorgängig ermittelter Austauschkapazität C) mit coulometrisch erzeugter starker Base bei 25° in einer Natriumperchloratlösung der Ionenstärke 0,1 titriert. Bei der Auswertung der Ergebnisse wurde der Silicatbildung nach [3] (Gleichungen (B)) Rechnung getragen.



**Experimentelles.** – *Chemikalien, Reagenzien.* Silicagel H (MERCK) wurde nach AHLAND *et al.* [4] gereinigt. Spezifische Oberfläche nach B.E.T.: 372 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>. Wassergehalt (Glühverlust 1200°): 4,6%. pH-Wert der wässrigen Suspension: ca. 6,5. Nach Behandeln mit NaOH konnte ein geringer Chloridgehalt (<10 μ Mol · g<sup>-1</sup>) festgestellt werden. NaClO<sub>4</sub>-Lösungen wurden wie früher [5] hergestellt und analysiert; ein geringer Gehalt an NaHCO<sub>3</sub>, der sich aus dem Herstellungsverfahren ergibt, wurde coulometrisch titriert. HClO<sub>4</sub>-Lösungen wurden gegen Borax mit gravimetrisch überprüfem Wassergehalt eingestellt.

*Apparate.* Zur coulometrischen Titration diente ein LEEDS & NORTHRUP Coulometer, das mit einem geeichten Präzisionswiderstand unter Verwendung eines Präzisionsdigitalvoltmeters (DYNAMCO DM 2022 S) kalibriert war. E.M.K.-Messungen wurden mit einem RADIOMETER Röhrenvoltmeter PHM 4 (Ablesegenauigkeit 0,2 mV) durchgeführt.

*Bestimmung der Austauschkapazität C.* Es wurden *a* Gramm Silicagel mit *v* ml einer Lösung der Zusammensetzung [Na<sup>+</sup>] = 0,1M; [OH<sup>-</sup>] = B M; [ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = (0,1 – B) M umgesetzt. Unter den Versuchsbedingungen (*a/v* = 10 g · l<sup>-1</sup>) konnte das Porenvolumen des Silicagels vernachlässigt werden. Die nach Abzentrifugieren der festen Phase anfallende Lösung der Zusammensetzung



wurde mit HClO<sub>4</sub> unter Verwendung von TASHIRO-Indikator (0,1% Methylrot + 0,05% Methylenblau in Äthanol) titriert. Der Verbrauch an Säure entspricht unter diesen Bedingungen der Summe (B' + S). In Vorversuchen wurde festgestellt, dass

die Deprotonierung der Silanolgruppen nach (A) und die Silicatbildung nach (B) bei Verwendung stark alkalischer Lösungen ( $[H^+] \sim 10^{-12} M$ ) verhältnismässig rasch zu einem stationären Zustand führt; ( $B' + S$ ) ist nach wenigen Std. konstant. In den Hauptversuchen wurden die Silicagel-Proben 16–24 Std. im Luftthermostaten bei  $25,0 \pm 0,2^\circ$  umgesetzt. Zur Berechnung der Austauschkapazität C nach Gleichung (2)

$$C = \frac{v(B - B' - S)}{1000 a_{\text{korr.}}} \text{ Mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (2)$$

benötigt man  $a_{\text{korr.}} = a - \Delta a$ , die um den (kleinen) Betrag des in Lösung gegangenen Silicagels korrigierte Einwaage.  $\Delta a$  wurde mittels der Beziehung (3) berechnet. Da

$$\Delta a = \frac{vS'(\text{Formelgewicht SiO}_2) 100}{\% \text{ SiO}_2 \text{ im Silicagel}} \text{ g} \cdot \quad (3)$$

$$(S' = s_1 + s_2 + 4 s_3)$$

man experimentell nur die Summe ( $B' + S$ ) bestimmen kann, nicht aber die Einzelwerte für  $B'$ ,  $S$  oder gar  $S'$ , wurden folgende Grenzfälle berücksichtigt:

$$\begin{aligned} & \text{i) } S' = 0 \quad (\text{keine Silicatbildung}) \\ \text{ii) } S' &= [OH^-] K_s * K_1 Kw^{-1} + [OH^-]^2 (K_s * K_1 * K_2 Kw^{-2} + 4 K_s^4 * \beta_{4,6} Kw^{-2}) \quad (4) \\ & (\text{Gleichgewicht zwischen SiO}_2(\text{am.}) \text{ und Silicat-Ionen}) \end{aligned}$$

wo

$$K_s = [H_4SiO_4] = 10^{-2,7} (25^\circ) (\text{SiO}_2(\text{am.}) + 2 H_2O = H_4SiO_4) \quad [6]$$

$$*K_1 = \frac{[H^+][H_3SiO_4^-]}{[H_4SiO_4]} = 10^{-9,46} (25^\circ, 0,5 m \text{ NaClO}_4) \quad [3]$$

$$*K_2 = \frac{[H^+][H_2SiO_4^{2-}]}{[H_3SiO_4^-]} = 10^{-12,56} (25^\circ, 0,5 m \text{ NaClO}_4) \quad [3]$$

$$*\beta_{4,6} = \frac{[H^+]^2 [H_6Si_4O_{12}^{2-}]}{[H_4SiO_4]^4} = 10^{-12,57} (25^\circ, 0,5 m \text{ NaClO}_4) \quad [3]$$

$$Kw = [H^+][OH^-] = 10^{-13,80} \quad (25^\circ, I = 0,1)$$

Die Verwendung von Gleichgewichtskonstanten, die für 0,5 m NaClO<sub>4</sub> gelten, scheint unter den gewählten Bedingungen ( $\Delta a \leq 0,1 a$ ) gerechtfertigt.  $[OH^-]$  in Gleichung (4) wurde für die einzelnen Ansätze nach

$$[OH^-]^2 (2 K_s * K_1 * K_2 Kw^{-2} + 2 K_s^4 * \beta_{4,6} Kw^{-2}) + [OH^-] (K_s * K_1 Kw^{-1} + 1) - (B' + S) = 0$$

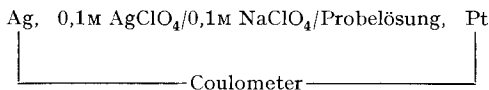
berechnet. Die Ergebnisse (Fig. 1) führen zu einem Grenzwert von

$$C = 1,5 \pm 0,1 \text{ Mol} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

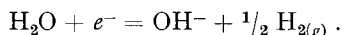
Das entspricht einer Besetzungsdichte von 2,43 OH-Gruppen pro 100 Å<sup>2</sup>. AHRLAND *et al.* [4] fanden für ähnlich hergestelltes Silicagel in 0,1M NaCl (ohne Korrektur für Silicatbildung) eine Austauschkapazität von 1,3 Mol · kg<sup>-1</sup>. Die Austauschkapazität scheint allerdings wesentlich von der Ionenstärke des Mediums bzw. von der Konzentration der austauschbaren Kationen abhängig zu sein. Orientierende Versuche ergaben  $C \simeq 2,1 \text{ Mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  (1M NaClO<sub>4</sub>) und  $C \simeq 3,6 \text{ Mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  (3M NaClO<sub>4</sub>).

<sup>2)</sup> Mit  $\log[H^+] \gamma_{H^+} [\text{OH}^-] \gamma_{\text{OH}^-} = -13,996 (25^\circ)$  [7] und  $\log \gamma_{H^+} = \log \gamma_{\text{OH}^-} = -0,10$ .

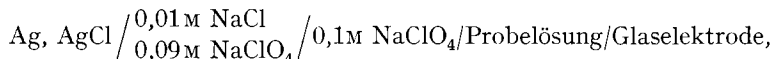
*Bestimmung der Säurekonstante.* Die bei der coulometrischen Titration verwendete Generatorkette bestand aus der Anordnung



Beim Alkalisieren wird die frisch platierte Pt-Elektrode als Kathode geschaltet; die Kathodenreaktion entspricht der Gleichung



Durch Umpolen kann die Probelösung acidifiziert werden.  $[\text{H}^+]$  wurde mittels folgender Kette bestimmt:



deren E.M.K. bei  $25^\circ$  und innerhalb der Grenzen  $10^{-3}\text{M} \geq [\text{H}^+] \geq 10^{-9}\text{M}$  durch die Gleichung

$$E = E^0 + 59,16 \log [\text{H}^+]$$

wiedergegeben wird. Es wurden METROHM Typ UX Elektroden mit kleinem Alkalifehler verwendet. Zu Beginn der Titration wurden 100 ml  $0,1\text{M NaClO}_4$  zunächst in kleinen Schritten acidifiziert (bis  $[\text{H}^+] \leq 10^{-3}\text{M}$ ), wobei der  $E^0$ -Wert der Messkette bestimmt wurde. Nach Zugabe von 1 g Silicagel wurde die Suspension alternierend

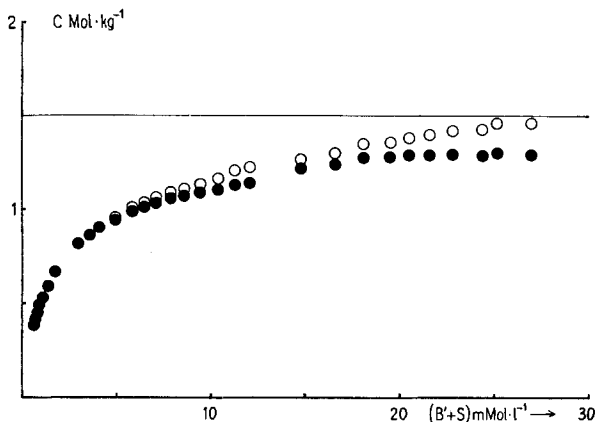


Fig. 1. Bestimmung der Austauschkapazität

Ausgefüllte Kreise:  $S' = 0$ ; leere Kreise:  $S'$  nach Gl. (4). Die eingezeichnete Gerade entspricht dem akzeptierten Grenzwert von  $1,5 \text{ Mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

alkalisiert und acidifiziert, so dass jeder Punkt der Titrationskurve sowohl von der sauren als auch von der alkalischen Seite her erreicht wurde. Stabile und innerhalb von 1 mV reproduzierbare  $E$ -Werte wurden meist 30 Min. nach Abschalten des Coulometers erreicht. Daraus folgt, dass Reaktion (A) rasch abläuft. Bei langem Stehen beobachtete man besonders bei alkalischen Lösungen ( $[\text{H}^+] \leq 10^{-8,5}\text{M}$ ) ein langsames

Ansteigen von  $\log[H^+]$ , was auf das Fortschreiten der Reaktionen (B) zurückgeführt wurde. Zur Ermittlung von  $\log K$  wurde die Beziehung

$$\alpha = \frac{F - v ([OH^-] + S)}{C (a - \Delta a)}$$

(F: Mole coulometrisch erzeugter Base)

benutzt. Dabei wurde  $\Delta a$  nach den Gleichungen (3) und (4) berechnet; S ergibt sich aus der Beziehung (5).

$$S = K_s * K_1 [H^+]^{-1} + 2 [H^+]^{-2} (K_s * K_1 * K_2 + K_s^4 * \beta_{4,6}) . \quad (5)$$

Wiederum wurden die Grenzfälle i) keine Silicatbildung, und ii) Gleichgewicht zwischen  $SiO_{2(am)}$  und den Silicat-Ionen berücksichtigt. Die Ergebnisse (Fig. 2) zeigen die für Polyelektrolyte typische Abhängigkeit des  $\log K$  vom Neutralisationsgrad  $\alpha$ . Dieser Verlauf ist eine Folge der elektrostatischen Einwirkung der bereits deprotonierten Silanolgruppen und entspricht allgemein der Gleichung [8]:

$$\log K = \log K_{int.} - f(\alpha, I) ,$$

wo

$$\log K = \log K_{int.} \text{ für } \alpha = 0 .$$

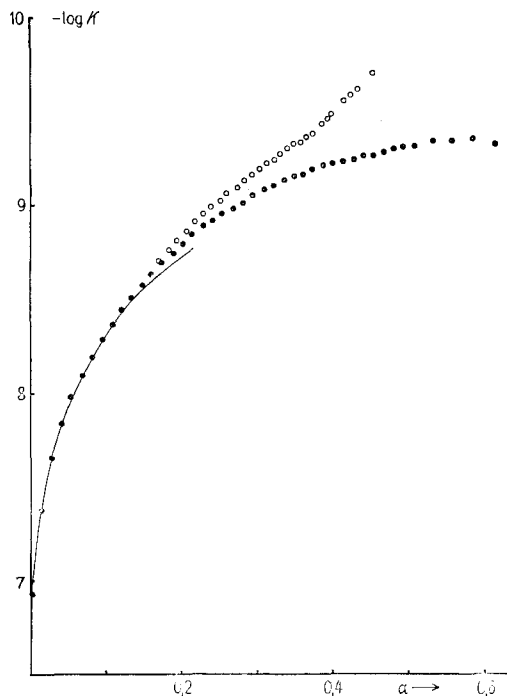


Fig. 2. Säurekonstante von Silanolgruppen in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad  
 Ausgefüllte Kreise:  $S = S' = 0$ ; leere Kreise:  $S'$  nach Gl. (4);  $S$  nach Gl. (5). Die eingezeichnete Kurve entspricht Gl. (6).

Da sich die vorliegenden Daten auf die Ionenstärke 0,1 beschränken, kann über die Art des elektrostatischen Anteils nicht ausgesagt werden. Dagegen erlaubt die Extrapolation  $\alpha \rightarrow 0$  die Bestimmung der wahren (intrinsic) Säurekonstante  $K_{int.}$ . Zu diesem Zweck wurde versucht, die experimentell gefundene Abhängigkeit des  $\log K$ -Wertes von  $\alpha$  durch eine empirische 3-Parameter-Gleichung wiederzugeben. Die ersten 12 Punkte der Kurve (Fig. 2) gehorchen der Beziehung (6).

$$\log K = -6,81 - \frac{1,9(\alpha + \alpha^2)}{0,039 + \alpha} \quad (6)$$

Damit ergibt sich unter Berücksichtigung der durch das Extrapolationsverfahren bedingten Unsicherheit

$$\log K_{int.} = -6,81 \pm 0,2$$

Die Säurestärke von Silanolgruppen ist demnach erheblich grösser als die der Orthokieselsäure  $H_4SiO_4$  ( $\log *K_1 = -9,46$ ). Dies erklärt unter anderem die Beobachtung, dass basische Molekeln wie  $NH_3$  und Diäthyläther von Kieselgel und Glaspulver leicht adsorbiert werden [9].

Herrn Dr. H. GAMSJÄGER danken wir für wertvolle Diskussionen und Herrn dipl. chem. H. HESS für Mithilfe bei den praktischen Arbeiten. Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG wird für finanzielle Unterstützung gedankt (Projekt 4951.2).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. W. KOHLSCHÜTTER, H. GETROST, G. HOFMANN & H. H. STAMM, *Z. analyt. Chem.* **166**, 262 (1959); H. W. KOHLSCHÜTTER & H. GETROST, *ibid.* **167**, 264 (1959); H. W. KOHLSCHÜTTER, S. MÜDTANK & H. GETROST, *ibid.* **192**, 381 (1963).
- [2] L. R. SNYDER & J. W. WARD, *J. physic. Chemistry* **70**, 3941 (1966); M. SCHNEIDER & H. P. BOEHM, *Kolloid-Z.* **187**, 128 (1963).
- [3] N. INGRI, *Acta chem. scand.* **13**, 758 (1959).
- [4] S. AHRLAND, I. GRENTHE & B. NORÉN, *Acta chem. scand.* **14**, 1059 (1960).
- [5] G. BIEDERMANN & P. SCHINDLER, *Acta chem. scand.* **11**, 731 (1957).
- [6] G. B. ALEXANDER, W. M. HESTON & R. K. ILLER, *J. physic. Chemistry* **58**, 453 (1954).
- [7] H. S. HARNED & W. J. HAMER, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 2194, 4496 (1933).
- [8] E. J. KING, «Acid-Base-Equilibria», p. 232 u. f., Pergamon Press, Oxford 1965.
- [9] L. H. LITTLE, «Infrared Spectra of Adsorbed Species», p. 228 u. f., Academic Press, London 1966.