

BESTIMMUNG DER ACIDITÄTSFUNKTION H_0 IN KONZENTRIERTEN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN DER PENTAFLUORBENZOLSULFONSAURE

W. HABEL und P. SARTORI

Universität - Gesamthochschule Duisburg, Fachbereich 6 -
Anorganische Chemie, Bismarckstraße 90, D 4100 Duisburg 1
(B.R.D.)

SUMMARY

The acidity function H_0 for pentafluorobenzolsulphonic acid in aqueous medium has been determined with the help of the Hammet bases 4-nitro, 2-nitro, 4-chloro-2-nitro- and 2,6-dichloro-4-nitroanilin. The experimental determination of the H_0 value was obtained using an 85 % concentration of benzolsulphonic acid. Thereafter it was possible by extrapolation to ascertain an H_0 value for 100 % benzolsulphonic acid.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Aciditätsfunktion H_0 wurde für die Pentafluorbenzolsulfonsäure im wässrigen Medium mit Hilfe der Hammett-Basen 4-Nitro-, 2-Nitro-, 4-Chlor-2-Nitro- und 2,6-Dichlor-4-Nitroanilin bestimmt. Die experimentelle Ermittlung der H_0 -Werte gelang bis zu einer Säurekonzentration von 85 % Pentafluorbenzolsulfonsäure. Darüber hinaus war es möglich, durch Extrapolation einen H_0 -Wert auch für 100%ige Pentafluorbenzolsulfonsäure zu bestimmen.

EINLEITUNG

Durch die von Hammett [1] entwickelte Methode war es möglich, mit Hilfe eines Indikatorsatzes schwacher, organischer Basen ähnlicher Struktur und gleichen Verhaltens die Acidität starker und superstarker Säuren sowohl in wässrigen als auch in nicht wässrigen Systemen in Form der Aciditätsfunktion zu bestimmen und zu vergleichen.

Die die Säurestärke beschreibenden und seit Hammett weiter und zusätzlich entwickelten Funktionen H_0 , H'' , H_I , H_A und H_R sowie H_R' , die auf den gleichstrukturierten Basensätzen der primären Aniline [1] [2], N,N-Dialkylaniline [3], alkylierten Indole [4], Amide [5] und Arylcarbinole [6] beruhen, bilden ein ausgezeichnetes Maß für die Acidität starker Säuren. Die Vorrangigkeit der Hammett'schen Funktion H_0 beruht ausschließlich auf der Masse der durch sie experimentell bestimmten Daten.

Die bisher durchgeführten Aciditätsuntersuchungen betreffen in der Hauptsache die Säuren H_2SO_4 [1] [2] [3] [7], $HClO_4$ [4] [8] [11], HCl [9] [10], HNO_3 [11] [7] [12], HF [13] [14] [15], H_3PO_4 [10] [16] [17] [18] sowie eine Reihe supersaurer Systeme [19] [20] [21] [22].

In viel geringerem Maße wurden auf diese Weise Alkyl- und Arylsulfonsäuren untersucht. Bekannt sind hier vor allem die Aciditätsfunktionen von CH_3SO_3H [23] [24] und 4-Toluolsulfonsäure [10]. Von den analogen perfluorierten Alkyl- und Arylsulfonsäuren liegen noch weniger experimentelle Daten vor. Hier sind nur die H_0 -Werte für CF_3SO_3H [22] bestimmt worden.

Nach der präparativen Darstellung von Perfluorbenzolsulfonsäuren [25] wurde zunächst die Protonen-Donor-Stärke der Pentafluorbenzolsulfonsäure mit Hilfe des Hammett'schen Basensatzes der primären Aniline im wässrigen Medium untersucht und mit H_0 -Werten anderer Säuren verglichen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Aciditätsfunktion H_0 wird durch die Gleichung

$$(1) \quad H_0 = pK_{BH^+} - \log[BH^+]/[B]$$

beschrieben. Diese Gleichung liefert für zwei Indikatoren eines Indikatorsatzes, in unserem Fall der primären Aniline, die Beziehung

$$(2) \quad pK_{CH^+} - pK_{BH^+} = \log[CH^+]/[C] - \log[BH^+]/[B] - \log f_C^{f_{BH^+}}/f_{CH^+}^{f_B},$$

C = Indikator C

B = Indikator B

die zu der einfacheren Form

$$(3) \text{pK}_{\text{CH}^+} - \text{pK}_{\text{BH}^+} = \log[\text{CH}^+]/[\text{C}] - \log[\text{BH}^+]/[\text{B}]$$

reduziert werden kann. Hierbei ist Voraussetzung, daß der Ausdrück $f_{\text{C}}f_{\text{BH}^+}/f_{\text{CH}^+}f_{\text{B}} = 1$ und damit $\log f_{\text{C}}f_{\text{BH}^+}/f_{\text{CH}^+}f_{\text{B}} = 0$ wird.

Die Bestimmung der Größe $\log[\text{BH}^+]/[\text{B}] = \log I$ gelang durch UV-Spektroskopie im Bereich 360 - 430 m μ . Die Indikatoren wurden bei den in Tabelle 1 aufgeführten λ_{max} -Werten vermessen, wobei Mediumeffekte, die zur Verschiebung von λ_{max} im Verlauf der Messung geführt hätten, nicht auftraten.

TABELLE 1

UV-Absorptionen und pK_{BH^+} -Werte der Indikatoren bei 25 °C

Indikator	λ_{max} [m μ]	pK_{BH^+}		
		$\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{H}$	H_3PO_4 [10]	4- CH_3 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ [10]
4-Nitroanilin	380	0,99 a)	0,99	0,99
2-Nitroanilin	414	- 0,285	- 0,22 [2] [7] - 0,25	- 0,36
4-Chlor-2-Nitroanilin	427	- 0,80	- 1,01 [2] [7]	-
2,6-Dichlor-4-Nitroanilin	367	- 2,92	- 2,78 - 3,10 b) [2] [7]	-

a) Übernommen in Anlehnung an [2] [7]

b) Dieser Wert ergab sich für 2,4-Dichlor-6-Nitroanilin, dessen pK_{BH^+} -Wert dem des 2,6-Dichlor-4-Nitroanilin analog ist [28]

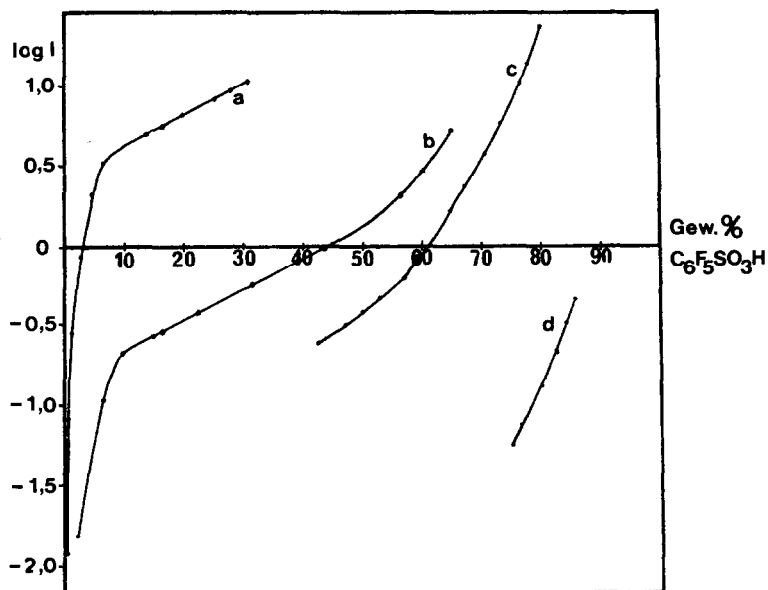
Die UV-spektroskopisch erhaltenen $\log I$ -Werte sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

TABELLE 2

log I-Werte als Funktion der Pentafluorsulfonsäurekonzentration

Gew. %	log I	Gew. %	log I
4-NITROANILIN			
0,09	- 1,93	6,52	+ 0,52
0,28	- 1,08	10,11	+ 0,63
0,83	- 0,56	14,01	+ 0,71
1,39	- 0,39	20,03	+ 0,80
2,82	- 0,07	25,52	+ 0,92
4,62	+ 0,32	28,13	+ 0,96
		31,32	+ 1,03
2-NITROANILIN			
1,98	- 1,80	31,32	- 0,25
5,93	- 0,96	38,80	- 0,11
9,16	- 0,67	44,84	- 0,01
14,83	- 0,57	50,02	+ 0,10
16,20	- 0,53	57,02	+ 0,30
21,93	- 0,43	65,35	+ 0,83
4-CHLOR-2-NITROANILIN			
42,26	- 0,61	65,02	+ 0,20
46,95	- 0,51	67,62	+ 0,35
49,72	- 0,43	70,43	+ 0,56
52,82	- 0,34	73,49	+ 0,75
56,40	- 0,22	76,84	+ 0,99
60,37	- 0,06	80,49	+ 1,26
62,61	+ 0,07		
2,6-DICHLOR-4-NITROANILIN			
75,01	- 1,27	82,60	- 0,68
76,66	- 1,14	84,50	- 0,52
78,33	- 1,03	85,67	- 0,35
80,01	- 0,90		

Die Abtragung der $\log I$ -Werte gegen die Pentafluorbenzolsulfonsäurekonzentration ergibt das in Figur 1 gezeigte Schaubild.



- a) 4-Nitroanilin; b) 2-Nitroanilin; c) 4-Chlor-2-Nitroanilin;
d) 2,6-Dichlor-4-Nitroanilin

FIGUR 1. Logarithmus der Ionisationsrate gegen Gew. % $C_6F_5SO_3H$

Zwar lieferte das Diagramm für die einzelnen Indikatoren in den jeweiligen Konzentrationsbereichen keine exakten Geraden, jedoch war es ausgesprochen gut möglich, anhand bestimmter Kurvenabschnitte durch die Überlappungsmethode präzise pK_{BH^+} -Werte nach Gleichung (3) zu erhalten. Die so ermittelten pK_{BH^+} -Daten, die sich auf den Standardwert von + 0,99 für 4-Nitroanilin beziehen [2] [7], sind im Vergleich zu den in H_3PO_4 und 4-Toluolsulfonsäure gefundenen pK_{BH^+} -Werten in Tabelle 1 aufgeführt. Die in Pentafluorbenzolsulfonsäure bestimmten pK_{BH^+} -Daten liegen deutlich höher als die entsprechenden in Phosphor- und 4-Toluolsulfonsäure erhaltenen Werte.

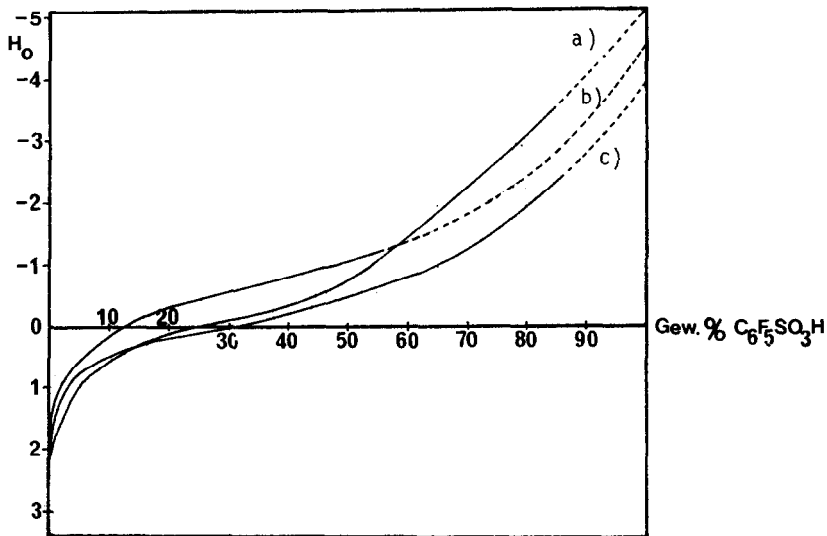
Die eingesetzten primären Anilinindikatoren ließen sich im Falle der Pentafluorbenzolsulfonsäure über relativ große Säurekonzentrationsgebiete vermessen (Tab. 3).

TABELLE 3

Meßbereich der eingesetzten Indikatoren

Indikator	Säurekonzentrationsbereich (Gew.%)	
4-Nitroanilin	0,09	31,32
2-Nitroanilin	1,98	65,35
4-Chlor-2-Nitroanilin	42,26	80,49
2,6-Dichlor-4-Nitroanilin	75,01	85,67

Aus den ermittelten pK_{BH^+} - und $\log I$ -Werten konnten die H_0 -Daten der Aciditätsfunktion für die Pentafluorbenzolsulfonsäure nach Gleichung (1) bestimmt werden. Sie sind mit den entsprechenden H_0 -Werten der Phosphor- und 4-Toluolsulfonsäure in der Tabelle 4 zusammengefaßt und verglichen.



a) H_3PO_4 ; b) $4-CH_3C_6H_4SO_3H$; c) $C_6F_5SO_3H$
 ————— experimentell bestimmte H_0 -Werte;
 - - - - - extrapolierte H_0 -Werte

FIGUR 2. H_0 -Werte aufgetragen gegen Säurekonzentration (Gew.%)

TABELLE 4

H₀-Werte

Gew.% Säure	H ₀ -Werte		
	C ₆ F ₅ SO ₃ H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ SO ₃ H [10]	H ₃ PO ₄ [10]
0,1	2,87	-	-
0,3	1,97	-	-
0,5	1,75	1,59	1,73 a)
1,0	1,53	1,26	1,51 a)
2,0	1,25	0,92	1,29 a)
4,0	0,75	0,64 a)	1,06
5,0	0,60	0,50	0,98 a)
8,0	0,41	0,36 a)	0,75
10,0	0,35	0,15	0,64 a)
12,0	0,29	0,07 a)	0,52
15,0	0,23	- 0,04	0,38 a)
16,0	0,21	- 0,06 a)	0,33
20,0	0,15	- 0,14	0,15
25,0	0,07	- 0,21	- 0,05 a)
30,0	0,00	- 0,27	- 0,26 a)
35,0	- 0,08	- 0,34	- 0,49 a)
40,0	- 0,16	- 0,42	- 0,72
45,0	- 0,26	- 0,60	- 0,93 a)
50,0	- 0,39	- 0,85	- 1,17 a)
55,0	- 0,53	- 1,05	- 1,42 a)
60,0	- 0,73		- 1,66
64,0	- 0,94		- 1,91
68,0	- 1,18		- 2,16
72,0	- 1,45		- 2,42
76,0	- 1,73		- 2,71
80,0	- 2,01		- 3,05
85,0	- 2,45		- 3,48

a) anhand gegebener Literaturdaten ermittelter H₀-Wert

Die gegen die Säurekonzentration aufgetragenen H_0 -Werte (Figur 2) zeigen, wie schon vorher die höheren pK_{BH^+} -Daten sowie der weite Indikatormeßbereich bezüglich der Säurekonzentration, daß die Pentafluorbenzolsulfonsäure schwächer acid als Phosphor- und 4-Toluolsulfonsäure ist. Während bei der 4-Toluolsulfonsäure eine Bestimmung der H_0 -Werte aufgrund steigender Viskosität nur bis zu einer Konzentration von 55 % möglich war [10], konnten die Pentafluorbenzolsulfonsäure wie auch die Phosphorsäure bis zu 85 % spektroskopisch vermessen werden.

Bei steigender Konzentration an Pentafluorbenzolsulfonsäure steigt der Schmelzpunkt ab 86 Gew.% bis hin zum Monohydrat (93,24 %) auf 101 °C an, um bei weiterer Entwässerung wiederum zu sinken und bei 100 % 30 - 32 °C zu erreichen [25][26]

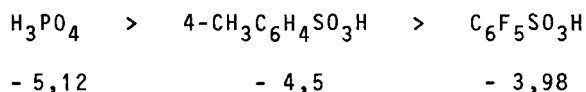
Jedoch war es anhand des sehr regelmäßigen Kurvenverlaufs der Aciditätsfunktion H_0 möglich, durch Extrapolation einen H_0 -Wert für reine Pentafluorbenzolsulfonsäure zu ermitteln. Voraussetzung hierbei ist ein nicht völlig andersartiger Kurvenverlauf im Bereich 85 - 100 Gew.%. Der so bestimmte H_0 -Wert liegt bei $H_0 = - 3,98$.

Recht interessant ist ein Vergleich der Aciditätsfunktion der Pentafluorbenzolsulfonsäure mit den Funktionen von Phosphor- und 4-Toluolsulfonsäure. Während die Aciditätsfunktion für 4-Toluolsulfon- und Pentafluorbenzolsulfonsäure zwischen 0 und 8 Gew.% steil ansteigt, um im Bereich von 8 bis 50 Gew.% sehr schwach weiterzusteigen, was in einem Salzeffekt [27][28], der die Acidität bezüglich der Indikatoren stark verringert, begründet sein dürfte, liegen die H_0 -Werte der Phosphorsäure bei niedrigen Konzentrationen höher, um erst bei 20 bzw. 30 Gew.% die Acidität der Pentafluorbenzolsulfon- bzw. 4-Toluolsulfonsäure zu erreichen. Der Anstieg der H_0 -Funktion der Phosphorsäure verläuft schon ab 25 Gew.% fast linear und ab 50 Gew.% parallel zur Aciditätskurve der Pentafluorbenzolsulfonsäure. Die Differenz der H_0 -Werte der beiden Säuren liegt im höheren Konzentrationsbereich nahezu konstant bei - 1,13 H_0 -Einheiten. Danach ergäbe sich für 100%ige H_3PO_4 ein H_0 -Wert von $H_0 = - 5,11$ bei 25 °C. Die in der Literatur für 100%ige H_3PO_4 angegebenen Daten lauten bei 20 °C = - 5,25 und bei 40 °C $H_0 = - 4,75$ [16][17][18]. Daraus kann für 25 °C ein

Wert von $H_0 = -5,12$ ermittelt werden, der mit dem im Vergleich zur Pentafluorbenzolsulfonsäure extrapolierten Wert $H_0 = -5,11$ hervorragend übereinstimmt.

Der für 100%ige 4-Toluolsulfonsäure extrapolierte H_0 -Wert dürfte um $H_0 = -4,5$ liegen.

Für die Protonen-Donor-Stärke der genannten Säuren ergibt sich demnach die folgende Reihenfolge:



EXPERIMENTELLER TEIL

Indikatoren

Die kommerziell erhältlichen Hammett-Indikatoren 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 4-Chlor-2-Nitroanilin und 2,6-Dichlor-4-Nitroanilin wurden durch Umkristallisation in Ethanol und anschließende Sublimation gereinigt. Ihre Schmelzpunkte stimmten mit den in der Literatur beschriebenen überein.

Pentafluorbenzolsulfonsäure [25]

84 g $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ wurden mit 48 g flüssigem SO_2 in einem Einhalskolben mit Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß für 12 h bei einer Temperatur von 100 °C gehalten. Das auf Eis gegossene Reaktionsgemisch wurde mit BaCO_3 neutralisiert, BaSO_4 abfiltriert und die Bariumsalzlösung über einen Kationenaustauscher (Lewatit S 100) gegeben. Das Eluat wurde mit Aktivkohle behandelt, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Weiteres Entwässern im Hochvakuum bei 100 °C für 8 h lieferte schneeweißes Monohydrat. Ausbeute: 96 %, Schmp. 101 °C - 101,2 °C [26].

UV-spektroskopische Bestimmung des Quotienten $I = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$

Die Indikatorlösung wurde analog der in der Literatur beschriebenen Methode hergestellt. Die UV-Messungen erfolgten

mit einem Gerät Perkin Elmer 576 mit extern thermostatisierbaren Quarzküvetten (160-b-Q5) bei 25 °C unter mehrfacher Wiederholung. Das Verhältnis des protonierten zum nicht protonierten Anteil der Anilinbasen bei der entsprechenden Säurekonzentration wurde durch die Extinktionskoeffizienten ϵ , ϵ_{BH^+} und ϵ_{B} als $I = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = \frac{\epsilon_{\text{B}} - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{\text{BH}^+}}$ beschrieben.

Hierbei ist ϵ der gemessene Extinktionskoeffizient, ϵ_{BH^+} und ϵ_{B} die Koeffizienten der vollständig protonierten bzw. nicht protonierten Indikatorbase.

Im Falle des 2,6-Dichlor-4-Nitroanilins reichte die Protonen-Donor-Stärke der Pentafluorbenzolsulfonsäure nicht mehr zur völligen Protonierung aus. Da jedoch, wie in der Literatur beschrieben wird [2], bei vollständiger Protonierung des 2,6-Dichlor-4-Nitroanilins der ϵ_{BH^+} -Wert 0 wird, war es dennoch möglich, $I = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$ zu bestimmen.

DANKSAGUNG

Für die Unterstützung unserer Arbeit mit Sach- und Personalmitteln danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, der Universität - Gesamthochschule Duisburg sowie dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie.

LITERATUR

- 1 L.P. Hammett, A.J. Deyrup, J.Am.Chem.Soc., 54, 2721 (1932).
- 2 M.J. Jorgenson, D.R. Hartter, J.Am.Chem.Soc., 85, 878 (1963).
- 3 E.M. Arnett, G.W. Mach, J.Am.Chem.Soc., 86, 2671 (1964).
- 4 R.L. Hinman, J. Lang, J.Am.Chem.Soc., 86, 3796 (1964).
- 5 K. Yates, J.B. Stevens, A.R. Katritzky, Can.J.Chem., 42, 1957 (1964).
- 6 N.C. Deno, J.J. Jaruzelski, A. Schriesheim, J.Am.Chem.Soc., 77, 3044 (1955).
- 7 M.A. Paul, F.A. Long, Chem.Rev., 57: 1 (1957).
- 8 K. Yates, H. Wai, J.Am.Chem.Soc., 86, 5408 (1964).

- 9 K. Yates, J.C. Riordan, *Can.J.Chem.*, 43, 2328 (1965).
- 10 E.M. Arnett, G.W. Mach, *J.Am.Chem.Soc.*, 88, 1177 (1966).
- 11 N.C. Deno, H.E. Berkheimer, W.L. Evans, H.J. Peterson, *J.Am.Chem.Soc.*, 81, 2344 (1959).
- 12 L.P. Hammett, M.A. Paul, *J.Am.Chem.Soc.*, 54, 2721 (1934).
- 13 R.P. Beil, K.N. Bascombe, J.C. McCoubrey, *J.Chem.Soc.*, 1286 (1956).
- 14 H.H. Hyman, M. Kilpatrick, J.J. Katz, *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 3668 (1957).
- 15 K. Yates, H. Wai, *Can.J.Chem.*, 43, 2131 (1965).
- 16 R.G. Downing, D.E. Pearson, *J.Am.Chem.Soc.*, 83, 1718 (1961).
- 17 A.I. Gel'bshtein, G.G. Shcheglova, M.I. Temkin, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 107, 108 (1956).
Zhur.neorg.Khim., 1, 282 (1956).
- 18 A.I. Gel'bshtein, R.P. Airapetova, G.G. Shcheglova, M.I. Temkin, *Russ.J.Inorg.Chem.*, 9, 816 (1964).
- 19 R.J. Gillespie, T.E. Peel, E.A. Robinson, *J.Am.Chem.Soc.*, 93, 5083 (1971).
- 20 R.J. Gillespie, T.E. Peel, *J.Am.Chem.Soc.*, 95, 5173 (1973).
- 21 G. Olah, *Chem.in Britain*, 261 (1972).
- 22 A. Engelbrecht, E. Tschager, *Z.anorg.allg.Chemie*, 433, 19 (1977).
- 23 K.N. Bascombe, R.P. Bell, *J.Chem.Soc.*, 1096 (1959).
- 24 R.C. Paul, *J.inorg.nucl.Chem.*, 43, 171 (1981).
- 25 P. Sartori, G. Bauer, *J.Fluorine Chem.*, 12, 203 (1978);
ibid. 14, 201 (1979).
- 26 P. Sartori, Vortrag IV. Europäisches Symposium über Fluorchemie, Ljubljana, 29.08.72.
K. Debus, Dissertation, Aachen 1972.
- 27 C.H. Rochester, "Acidity Functions", Academic Press, London 1970.
- 28 L.P. Hammett, *Physikalische Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970.