

Die Acidität von Fluorwasserstoff in Wasser-Äthanol-Gemischen und die Leitfähigkeit von Fluorwasserstoff in Äthanol

Von

E. Nachbaur

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Juli 1960)

Es wurde die Säurefunktion H nach Braude¹ 2 molarer HF-Lösungen in Gemischen von Wasser mit 0—100 Volum-prozent Äthanol unter Verwendung von p- und m-Nitroanilin als Indikatoren bestimmt. Dabei ergibt sich eine rasche Abnahme von H mit steigender Konzentration der organischen Komponente im Lösungsmittelgemisch. Bei ca. 75 Molprozent organischer Komponente konnte ein Minimum von H festgestellt werden. Die Deutung für die Änderungen von H in diesen Lösungen muß im Sinne von Braude und Stern² erfolgen, die einen Abbau der quasikristallinen Struktur des Wassers und eine damit verbundene Änderung der Proton-Acceptoreigenschaften desselben dafür verantwortlich machen.

Die Leitfähigkeit im System Fluorwasserstoff-Äthanol wurde bei 20° C und in einem Konzentrationsbereich von 2—10⁻⁴ m gemessen. Aus diesen Leitfähigkeitsmessungen konnte die Dissoziationskonstante von HF in Äthanol errechnet werden. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit jenem, der auf Grund der Aciditätsmessungen bestimmt werden konnte.

Der große Unterschied im sauren Charakter der Verbindungen HF und HCl, der sich aus dem Vergleich ihrer wäßrigen Lösungen ergibt, kann bei den schweren Halogenwasserstoffsäuren an Hand ihrer wäßrigen Lösungen nicht mehr aufgezeigt werden. Schwarzenbach und Stensby³

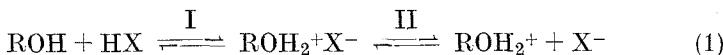
¹ E. A. Braude, J. Chem. Soc. [London] **1948**, 1971.

² E. A. Braude und E. S. Stern, J. Chem. Soc. [London] **1948**, 1976.

³ G. Schwarzenbach und P. Stensby, Helv. Chim. Acta **42**, 2342 (1959).

konnten aber nachweisen, daß bei Verwendung eines weniger basischen Lösungsmittels als Wasser, nämlich Eisessig, die Unterschiede in der Acidität der drei Säuren HCl, HBr und HJ in charakteristischer Weise in Erscheinung treten. Es sei hier gleich zu Beginn darauf hingewiesen, daß die Begriffe „sauer“ und „basisch“, sowie „Acidität“ und „Basizität“ ausschließlich im Sinne Brönsteds angewendet werden, da dieses Definitionsschema eine einheitliche Behandlung aller protolytischen Reaktionen in beliebigen Lösungsmitteln zuläßt, soweit letztere entweder saure oder basische Eigenschaften aufweisen.

Ein Vergleich der wäßrigen Lösungen von HF und HCl mit ihren äthanolischen läßt nun bei den letzteren ebenfalls eine Verstärkung der Unterschiede in den sauren Eigenschaften dieser Verbindungen erwarten, da ja Äthanol eine geringere Basizität (Proton-Acceptorwirkung) besitzt als Wasser (sofern man verdünnte Lösungen in Äthanol bzw. Wasser betrachtet). Gleichzeitig ist allerdings zu berücksichtigen, daß infolge der niederen Dielektrizitätskonstanten von Äthanol ($DK = 26$) in dessen Lösungen die Substanzen wohl nur zum geringen Teil in Form von Ionen, sondern in der Hauptsache als Ionenassoziate vorliegen. Nach Brückenstein und Kolthoff⁴ kann man die zu erwartenden Erscheinungen in folgender Weise formulieren:



wobei Vorgang I, die Ionisation, vorwiegend für die Acidität solcher Lösungen von Bedeutung ist, während Vorgang II, die Dissoziation, im engen Zusammenhang mit der Leitfähigkeit solcher Lösungen steht.

Vergleicht man nun den auf Grund unserer Messungen erhaltenen Kurvenverlauf der Säurefunktion H von 2 m HF-Lösungen in Wasser-Äthanol-Gemischen als Lösungsmittel mit dem Kurvenbild, das Braude und Stern für 1 m HCl-Lösungen erhielten, so sind zwei charakteristische Unterschiede erkennbar (Abb. 1). Erstens ist das Aciditätsminimum solcher HF-Lösungen in bezug auf die HCl-Lösungen in den Bereich höherer Alkoholkonzentrationen (ca. 75 Molproz. Äthanol) verschoben, und zweitens zeigt sich, daß die rein äthanolische HF-Lösung eine beinahe um zwei Zehnerpotenzen kleinere Protonenaktivität aufweist als die rein wäßrige. Beide Erscheinungen lassen sich zwanglos durch die Tatsache erklären, daß es sich bei diesen HF-Lösungen um solche einer schwachen Säure, d. h. eines schwachen Elektrolyten handelt, so daß eine starke Abhängigkeit der Säuredissoziationskonstanten von der jeweiligen DK des Lösungsmittels (Wasser-Äthanol-Mischung) gegeben ist. Da nun bei abnehmender DK des Lösungsmittels, in diesem Falle

⁴ S. Brückenstein und I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2974 (1956) und **79**, 5915 (1957).

von 88 für reines Wasser auf 26 für reines Äthanol, immer eine starke Erniedrigung der Dissoziationskonstanten der Säure und damit eine starke Abnahme der Protonenaktivität festgestellt wird, kommt es nach dem Vorhergesagten zu einer immer stärkeren Verschiebung des Gleichgewichtes I in Gl. (1) nach der linken Seite.

Somit kann man das Zustandekommen des Kurvenbildes durch Überlagerung der zwei folgenden Vorgänge erklären: den einen Vorgang stellt die kontinuierliche Abnahme der Säurestärke von HF auf Grund der abnehmenden *DK* dar, den anderen Vorgang stellt die Zunahme der Basizität des Wassers, genauer der einzelnen Wassermolekülen dar, hervorgerufen durch den fortschreitenden Abbau der Nahordnungsstruktur des Wassers durch die Beimischung von Äthanol. Da nun in unserem Falle die Bestimmung der Protonenaktivität mit Hilfe der Indikatoren p- und m-Nitroanilin erfolgte, kommt es nach dem Vorhergesagten zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes



(B = Indikatorbase)

nach der linken Seite, was einer Abnahme der gemessenen Protonenaktivität gleichkommt. Diese ist hervorgerufen durch den mit zunehmender Konzentration der organischen Phase eintretenden Ersatz der Protonensolvate ($nH_2O \cdot H^+$) durch Hydroniumionen H_3O^+ , welche eine schwächere Säure darstellen als die vorgenannten Protonensolvate (näheres s. Braude und Stern²). Der letztere Vorgang erreicht allerdings sein Maximum bereits bei ca. 50—60 Molproz. Äthanol, weshalb auch bei den von Braude und Stern untersuchten HCl-Lösungen das Aciditätsminimum in diesem Bereich liegt. Die schon erwähnte Verschiebung dieses Minimums gegen höhere Alkoholkonzentrationen im Falle der HF-Lösungen ist hiermit wohl vor allem auf die festgestellte zusätzliche Abnahme der Dissoziationskonstanten des HF zurückzuführen.

Die Berechnung der Dissoziationskonstanten von HF in Äthanol wurde durch eine von Braude angegebene Gleichung ermöglicht, welche folgendermaßen lautet:

$$H = \log K_B^S - \log K_B^{H_2O} + 0,5 \log K_A c_A$$

und nur für Substanzen mit sehr kleinem Dissoziationsgrad Gültigkeit besitzt.

K_B^S = Indikatorkonstante im Lösungsmittel S, im vorliegenden Falle Äthanol

$K_B^{H_2O}$ = Indikatorkonstante in Wasser

K_A = gesuchte Dissoziationskonstante von HF in Äthanol

c_A = Konzentration der äthanol. HF-Lösung

H = Säurefunktion nach Braude

Die mit Hilfe unserer Meßdaten (s. exper. Teil) durchgeführte Berechnung ergibt für die Dissoziationskonstante von HF in Äthanol ($c_A = 2 \text{ m}$) einen Wert von $K_A = 4 \cdot 10^{-7}$, welcher mit dem aus den Leitfähigkeitsmessungen (s. weiter unten) abgeleiteten gut übereinstimmt.

Die Leitfähigkeit im System HF-Äthanol (s. Abb. 2) zeigt alle Charakteristika einer Lösung eines schwachen Elektrolyten in einem Lösungsmittel niederer DK . Die Dissoziation ist bereits so gering, daß man die interionischen Wechselwirkungen vernachlässigen und für eine näherungsweise Berechnung der Dissoziationskonstanten von HF in Äthanol folgenden Ansatz treffen kann. Setzt man für die Aktivitätskoeffizienten $f \approx 1$, den Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$ und für $1 - \alpha \approx 1$, so erhält man für die Dissoziationskonstante

$$K_A = \alpha^2 \cdot c_A = \frac{\Lambda_c^2}{\Lambda_0^2} \cdot c_A \quad \text{bzw.}$$

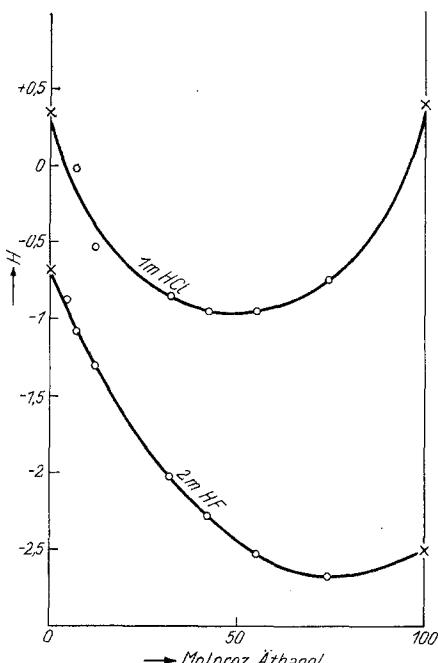
$$\log \Lambda_c = \frac{1}{2} \log K_A \cdot \Lambda_0^2 - \frac{1}{2} \log c_A. \quad (2)$$

Allerdings ist eine solche näherungsweise Berechnung von K_A nur möglich unter Zuhilfenahme eines geschätzten Λ_0 -Wertes, da die Beweglichkeit des F'-Ions nur in Methanol, nicht aber in Äthanol bekannt ist. Aus dem

Abb. 1. Abhängigkeit der Särefunktion H von der Lösungsmittelzusammensetzung von 1 m HCl und 2 m HF in Wasser-Äthanol-Gemischen

Vergleich der F'-Ionenbeweglichkeit in Methanol mit den bekannten Beweglichkeiten des etwa gleich großen OH'-Ions in Methanol und Äthanol läßt sich jedoch für die Beweglichkeit des F'Ions in Äthanol ein Wert von $l_0 = 16$ abschätzen. Daraus ergibt sich für Λ_0 (Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung) ein Wert von $\Lambda_0 = 76$. Unter Verwendung dieses Λ_0 -Wertes errechnet sich dann die Dissoziationskonstante von HF in Äthanol bei 20°C zu $K_A = 1 \cdot 10^{-7}$.

Laut Gl. (2) müßte nun bei Gültigkeit der oben genannten Bedingungen $\log \Lambda_c$ eine lineare Funktion von $\log c_A$ sein. Wie aus Abb. 2 entnommen werden kann, ist bei genügender Verdünnung ($< 0,01 \text{ mm}$) diese Forderung auf Linearität wohl hinlänglich erfüllt, doch stimmt die Neigung des geradlinigen Kurventeiles mit der berechneten Neigung nicht überein. Die Tatsache einer zu steilen $\log \Lambda_c - \log c_A$ -Kurve spricht für



das Auftreten von Assoziationserscheinungen, wobei sich Ionendipole (assoziierte Ionenpaare) ausbilden, die naturgemäß keinen Beitrag zur Leitfähigkeit leisten, so daß es zu einer rascheren Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit mit steigender Konzentration kommt. Im Sinne der Assoziationstheorie von *Bjerrum*⁵ müßte eine Lösung, die kleine, stark solvatisierte Ionen enthält, gegenüber einer solchen, die große, d. h. schwach solvatisierte Ionen enthält, eine geringere Abweichung von der geforderten Neigung der $\log \Lambda_e - \log c_A$ -Kurve aufweisen als letztere. Ein Vergleich der $\log \Lambda_e - \log c_A$ -Kurven der Systeme HF-Äthanol und

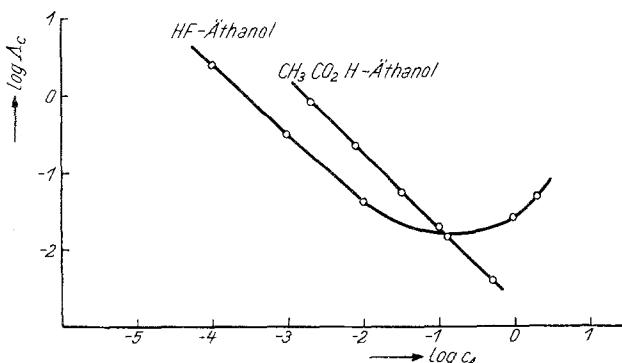
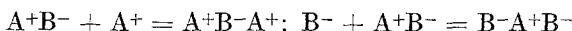


Abb. 2. Äquivalentleitfähigkeit von HF in Äthanol bei 20°C und von Essigsäure in Äthanol bei 30°C in Abhängigkeit von der Säurekonzentration

Essigsäure-Äthanol bestätigt aber nicht die Richtigkeit dieser Forderung (Abb. 2). Die Zunahme der Äquivalentleitfähigkeit oberhalb des Minimums im System HF-Äthanol dürfte wohl im Sinne von *Fuoss* und *Kraus*⁶ zu deuten sein. Diese Autoren machen für die Zunahme der leitenden Teilchen die Ausbildung höherer Ionenkomplexe, und zwar zunächst von Tripelionen etwa nach dem Schema



verantwortlich. Diese Ausbildung von Tripelionen führt zu einer Verschiebung des primären Dissoziationsgleichgewichtes $\text{AB} = \text{A}^+ + \text{B}^-$ nach der rechten Seite und mithin zu einer Teilchenvermehrung.

Experimenteller Teil

1. Die Acidität von HF in Wasser-Äthanol-Gemischen als Lösungsmittel

Als Maß für die Protonenaktivität wurde die Säurefunktion *H* nach *Braude* gewählt, welche den negativen Wert der *Hammettschen* Funktion H_0 darstellt

⁵ N. Bjerrum, Kgl. danska Vidensk. math.-fysiske Medd. (7) 9, 3 F. s. M. (1926).

⁶ R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1019 (1933).

und den Vorteil hat, daß mit steigender Protonenaktivität auch der Wert von H ansteigt. Ihre Definition lautet wie folgt:

$$H = \log \frac{BH^+}{B} - \log K_B^{H_2O}. \quad (3)$$

$K_B^{H_2O}$ stellt die Gleichgewichtskonstante des Vorganges $B + H^+ = BH^+$ in verd. wässr. Lösung dar, wobei mit B die Indikatorbase bezeichnet ist. In der vorliegenden Arbeit wurden p- und m-Nitroanilin als Indikatoren verwendet. Laut Gl. (3) ist somit die Protonenaktivität direkt proportional dem Indikatorverhältnis $I = BH^+/B$, welches spektralphotometrisch bestimmt wurde.

$$I = \frac{E_n - E_a}{E_a - E_s}.$$

E_n = molek. Extinktionskoeff. am Absorptionsmax. (λ_n) in neutraler Lösung

E_a = molek. Extinktionskoeff. am Absorptionsmax. (λ_a) in saurer Lösung

E_s = molek. Extinktionskoeff. am Absorptionsmax. (λ_s) von Nitrobenzol in der gleichen Lösung, in der E_a gemessen wird.

E_s (der Extinktionskoeff. der Molekel BH^+) kann deshalb aus der Lichtabsorption von Nitrobenzol bestimmt werden, da festgestellt worden ist, daß das Absorptionsspektrum eines aromatischen Amines $R-NH_2$ in genügend stark saurer Lösung identisch wird mit dem des Aromaten $R-H$.

Meßergebnisse:

Tabelle 1. Indikatorverhältnisse für *p*-Nitroanilin von 2 m HF-Lösungen in Wasser-Äthanol-Gemischen (Meßtemp. 20° C)

Volumproz. Äthanol	λ_n	E_n	λ_a	E_a	E_s	I
0	378	12,800	378	4,500	50,5	1,86
10	380	13,300	380	6,100	40	1,20
20	385	13,800	383	7,900	29	0,75
40	385	15,300	384	12,700	32	(0,21)
60	384	16,200	382	14,500	34	(0,12)
70	380	16,400	382	15,400	34	(0,07)
80	378	16,400	—	—	—	—
90	378	16,200	—	—	—	—
100	374	15,200	—	—	—	—

Tabelle 2. Indikatorverhältnisse für *m*-Nitroanilin von 2 m HF-Lösungen in Wasser-Äthanol-Gemischen (Meßtemp. 20° C)

Volumproz. Äthanol	λ_n	E_n	λ_a	E_a	E_s	I
40	364	1450	(350)	246	155	13,2
60	367	1450	355	512	149	2,58
70	369	1450	365	650	88,6	1,45
80	372	1450	368	850	83	0,78
90	373	1450	370	945	67	0,57
100	373	1450	370	805	66	0,87

Tabelle 3. Säurefunktion H von HF-Lösungen in Wasser-Äthanol-Mischungen

$$H = \log I \text{ (p-Nitroanilin) --- 0,954}$$

$$H = \log I \text{ (m-Nitroanilin) --- 2,43}$$

Volumproz. Äthanol	Molproz. Äthanol	H
0	0	— 0,68
10	4,65	— 0,87
20	7,1	— 1,08
40	12,0	— 1,31
60	31,8	— 2,02
70	42,0	— 2,27
80	55,2	— 2,53
90	73,8	— 2,67
100	100	— 2,49

x Volumproz. Äthanol bezeichnet eine Mischung von x ml Äthanol und (100 — x) ml Wasser, welches die entsprechende Menge Säure enthält, um eine 2 m Lösung zu ergeben. Zwecks Korrektion der auftretenden Volumskontraktion wurde mit einer Mischung von x ml Äthanol und (100 — x) ml Wasser auf 100 ml genau aufgefüllt.

Für die Mischungen, welche mehr als 20 Volumproz. Äthanol enthielten, mußte ein stärker basischer Indikator als p-Nitroanilin ($K_B = 9$) verwendet werden, und zwar m-Nitroanilin ($K_B = 270$), da für ersteres die Werte für das Indikatorverhältnis I zu klein wurden, um noch genügend Genauigkeit zu besitzen. Die Zahlenwerte für λ_n und E_n wurden für beide Indikatoren von Braude und Stern übernommen.

Verwendete Substanzen:

Die Entwässerung des verwendeten Äthanols erfolgte mit CaO und Mg-Athylat⁷. Die wässrigen HF-Lösungen entsprechender Konzentration wurden durch Verdünnen einer ca. 40proz. Fluorwasserstofflösung (Merck p. a.) hergestellt. Die absolut-alkohol. HF-Lösung wurde durch Eindestillieren, von durch Elektrolyse entwässertem, flüssigen Fluorwasserstoff in wasserfreien Alkohol dargestellt.

Die Reinigung von p-Nitroanilin erfolgte durch Vakuumsublimation, die von m-Nitroanilin durch Wasserdampfdestillation und Umkristallisation. Sämtliche verwendeten Gefäße, sowie Pipetten und Büretten etc. bestanden aus Polyäthylen, bzw. Plexiglas.

Die spektralphotometrischen Messungen wurden an einem Gerät der Fa. Beckman, Type DU durchgeführt; für Lösungen niederen Alkoholgehaltes kamen Plexiglas-Küvetten, für solche hohen Alkoholgehaltes Küvetten aus Quarzglas in Anwendung.

2. Die Leitfähigkeit im System Fluorwasserstoff-Äthanol

Die Bestimmung der spezifischen- bzw. Äquivalentleitfähigkeit wurde mit einer Philips-Leitfähigkeitsmeßbrücke der Type GM 4249/01 durchgeführt. (Der absolute Meßfehler mit Einschluß des Ablesefehlers beträgt in dem zu

⁷ H. Lund und J. Bjerrum, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 210 (1931).

messenden Bereich von 0,1—10 Megohm maximal 5%).) Die Meßzelle bestand aus flußsäurebeständigen Kunststoffen (Teflon, Kel-F, Polyäthylen) und war in ihren äußeren Abmessungen der gläsernen Meßzelle (Tauchzelle) von Philips, Type GM 4221, nachgebaut. Alle Messungen wurden in Polyäthylengefäß, welche sich in einem Thermostaten (Temperaturabweichung < 0,1° C) befanden, ausgeführt.

Als Ausgangslösung diente eine 2 molare absolut-alkoholische Fluorwasserstofflösung (Darstellung s. oben), alle anderen Fluorwasserstofflösungen wurden durch Verdünnen dieser Ausgangslösung erhalten.

Meßergebnisse:

Die folgenden Meßdaten stellen korrigierte Werte dar, d. h. die Leitfähigkeit des reinen Äthanols ist bereits in Abzug gebracht. Meßtemp.: 20° C. Spezif. Leitfähigkeit des verwendeten Äthanols: $2 \cdot 10^{-7}$ Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$.

Tabelle 4. Spezifische Leitfähigkeit (k) und Äquivalentleitfähigkeit (Λ_e) im System HF-Äthanol

HF-Konzentration in Molen	k	Λ_e
2	$0,945 \cdot 10^{-4}$	$4,72 \cdot 10^{-2}$
1	$2,61 \cdot 10^{-5}$	$2,61 \cdot 10^{-2}$
0,1	$2,16 \cdot 10^{-6}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$
0,01	$6,78 \cdot 10^{-7}$	$6,78 \cdot 10^{-2}$
0,001	$3,22 \cdot 10^{-7}$	0,322
0,0001	$2,62 \cdot 10^{-7}$	2,62

Herrn Prof. Dr. E. Hayek und Herrn Doz. Dr. A. Engelbrecht danke ich für wertvolle Diskussionen.