

Zur Säurestärke von Tetrafluoro-orthoperjodsäure, HOJOF₄

Von

W. Porcham und A. Engelbrecht*

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 24. März 1971)

Acidity of Tetrafluoro-orthoperiodic Acid, HOJOF₄

Using an approximation method, the dissociation constant of HOJOF₄ in glacial acetic acid could be derived from conductivity measurements. The value, $K_{\text{Diss.}}^{\text{HOJOF}_4} = 10^{-5.0}$, shows tetrafluoro-orthoperiodic acid, next to HOCIO₄ to be the strongest acid in glacial acetic acid, stronger than HBr and H₂SO₄.

Mit Hilfe eines Näherungsverfahrens konnte die Säurestärke von HOJOF₄ in Eisessig aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden. Der Wert für die Dissoziationskonstante, $K_{\text{Diss.}}^{\text{HOJOF}_4} = 10^{-5.0}$ zeigt, daß Tetrafluoro-orthoperjodsäure neben HOCIO₄ die stärkste in Eisessig vermessene Säure ist. Sie ist stärker als HBr und H₂SO₄.

Einleitung

Tetrafluoro-orthoperjodsäure ist eine farblose, kristalline, bei 36° C schmelzende Verbindung, welche sich beim Erwärmen bei etwa 130° C unter Sauerstoffabspaltung zu zersetzen beginnt. Der aus der Dampfdruckkurve berechnete Sdp.₇₆₀ liegt bei 154,6° C¹.

Verschiedene chemische Eigenschaften sprachen dafür, daß die Verbindung eine ungewöhnlich starke Protonensäure ist. Auch die relative Lage der ¹H-Kernresonanz, — 1,55 ppm gegenüber reiner HSO₃F, konnte als Hinweis in dieser Richtung angesehen werden. Eine zusätzliche hohe Oxydationskraft machen HOJOF₄ zu einer äußerst aggressiven Substanz.

Die Säurestärke von HOJOF₄ schien besonders interessant im Vergleich zur Pentafluoro-orthotellursäure, einer isoelektronischen Ver-

* Herrn Prof. Dr. Hans Nowotny gewidmet.

¹ A. Engelbrecht, P. Peterfy und E. Schandara, Z. Anorg. Allgem. Chem., im Druck.

bindung, deren Dissoziationskonstante in Eisessig wir kürzlich bestimmt hatten². Eisessig war deshalb gewählt worden, weil Wasser wegen Hydrolysereaktionen nicht in Frage kam und Eisessig das einzige Medium ist, in dem genügend Messungen an starken Säuren vorliegen, um eine relative Schätzung der Acidität einer Substanz zu ermöglichen.

Zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten von HOJOF₄ in Eisessig schieden infolge der starken Oxydationswirkung sowohl die potentiometrische als auch spektrophotometrische Methode aus. Da außerdem die Auswertung von Leitfähigkeitsmessungen an Verdünnungsreihen nach *Fuoss* und *Kraus*³ für Eisessig infolge der niederen Dielektrizitätskonstante nur sehr fehlerhafte Resultate liefert, blieb als einziger Weg die von uns kürzlich entwickelte Näherungsmethode zur Bestimmung der Dissoziationskonstante aus Leitfähigkeitsmessungen⁴. Sie geht von der Tatsache aus, daß starke Säuren in Eisessig praktisch vollständig in Ionenpaare und höhere Ionenaggregate übergehen, die dann aber verschieden stark dissoziieren. Die Größe der Gesamtdissoziationskonstante K_{HX} wird daher in erster Linie durch das Ausmaß der Dissoziation bestimmt. Nimmt man weiter an, daß

a) die Ionenbeweglichkeit der solvatisierten Protonen der der Anionen nahe kommt, oder sie sogar übertrifft, so daß ein beträchtlicher Teil des Stromtransportes von den Protonen übernommen wird, und

b) die Ionenbeweglichkeiten der verschiedenen Anionen sich nur geringfügig unterscheiden,

so sind die Äquivalentleitfähigkeiten dem Dissoziationsgrad proportional. Kennt man also die Dissoziationskonstante irgendeiner Säure K_{BS} und deren Äquivalentleitfähigkeit Λ_c^{BS} in Eisessig, so kann man für die Dissoziationskonstante der zu bestimmenden Säure HX folgenden Ausdruck ableiten:

$$K_{HX} = K_{BS} \cdot \frac{(\Lambda_c^{HX})^2}{(\Lambda_c^{BS})^2}. \quad (1)$$

Als Bezugssäure, BS , wählt man eine Säure, deren Dissoziationskonstante in Eisessig möglichst genau und nach verschiedenen Methoden, z. B. spektrophotometrisch oder potentiometrisch bestimmt wurde. Eine solche geeignete Säure ist Perchlorsäure, ihre Dissoziationskonstante wurde mehrfach bestimmt⁵.

² *W. Porcham* und *A. Engelbrecht*, Mh. Chem. **102**, 333 (1971).

³ *R. M. Fuoss* und *C. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 476 (1933); *R. M. Fuoss*, l. c. **57**, 488 und 2604 (1935).

⁴ *W. Porcham* und *A. Engelbrecht*, Z. physik. Chem., im Druck.

⁵ *T. L. Smith* und *J. H. Elliot*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3566 (1953); *S. Bruckenstein* und *I. M. Kolthoff*, l. c. **78**, 1 (1956).

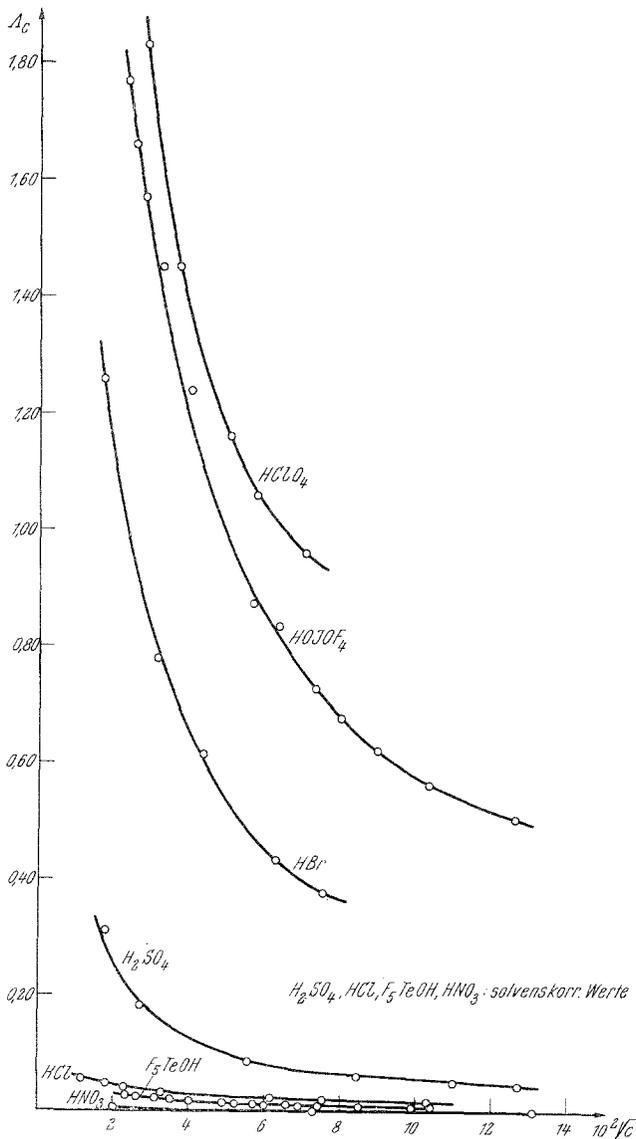


Abb. 1. Leitfähigkeitsmessungen an Verdünnungsreihen

Nach (1) kann man direkt aus der Äquivalentleitfähigkeit Λ_c^{HX} einer Säure HX bei der Konzentration c die Dissoziationskonstante berechnen. Um Λ_c^{HX} zu erhalten, wird eine Verdünnungsreihe gemacht und Λ_c^{HX} aus der Λ_c/\sqrt{c} -Kurve extrapoliert.

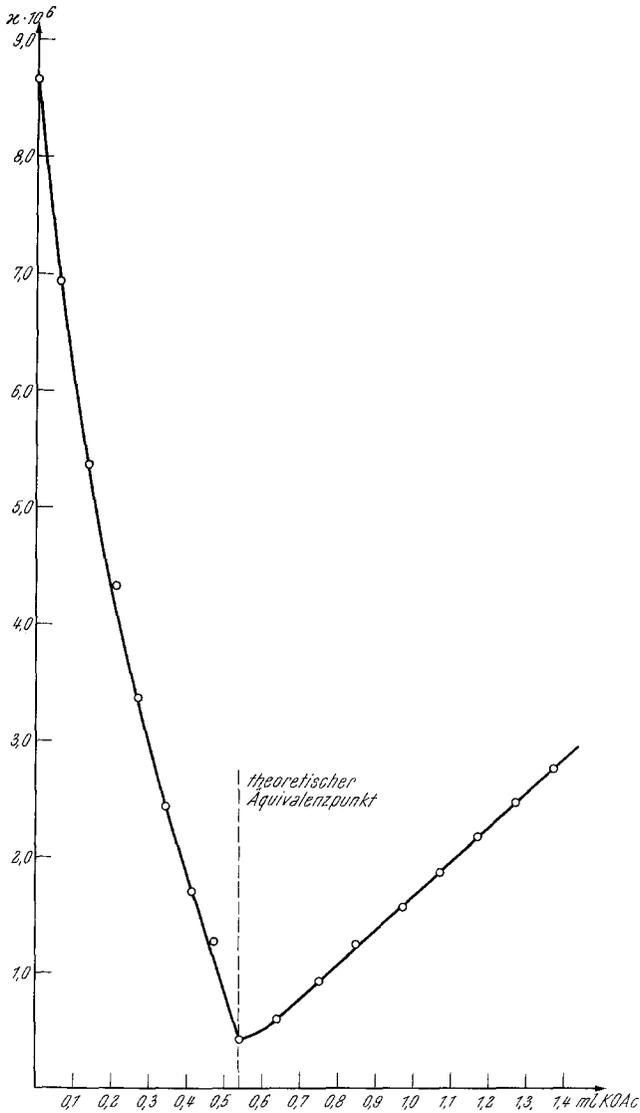


Abb. 2. Titration von 50 ml 0,01633N-HOJOF₄ mit $\approx 1,5$ N-KOAc ($f = 1.011$)

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 sind die gemessenen Λ_c -Werte von HOJOF₄ in Abhängigkeit von \sqrt{c} den Werten anderer starker Säuren² gegenübergestellt. Wie man sieht, kommt HOJOF₄ der Perchlorsäure am nächsten. Die berechnete Dissoziationskonstante in Eisessig beträgt demnach bei 25° C,

$K^{\text{HOJOF}_4} = 10^{-5,0}$. Damit ergibt sich für Eisessig folgende Reihung der pK -Werte von Säuren⁴:

HClO₄ 4,87, HOJOF₄ 5,0, HBr 5,6, H₂SO₄ 7,0, HCl 8,4, HOTeF₅ 8,8, HNO₃ 10,1.

Auch wenn man in Betracht zieht, daß die Anionenbeweglichkeiten nicht vollkommen gleich sind — wie in diesem Näherungsverfahren angenommen wird —, so bleibt HOJOF₄ eine der stärksten bekannten Säuren.

Experimenteller Teil

Über die Arbeitstechnik wurde an anderer Stelle bereits berichtet^{1, 2}. Die mit Hilfe eines Vakuumsystems und von Schlenkrohren hergestellten Lösungen von HOJOF₄ in Eisessig (Eigenleitfähigkeit $\kappa = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) wurden auf ihren Gehalt sowohl jodometrisch als auch konduktometrisch durch Titration mit Kaliumacetat bestimmt (Abb. 2). Der starke Abfall der Leitfähigkeit vor dem *Ä. P.* beruht vor allem auf der Unlöslichkeit von KOJOF₄ in Eisessig.

Eine geringe Konzentrationsabnahme einer etwa 0,3*m*-Lösung von HOJOF₄ in Eisessig im Laufe von mehreren Wochen zeigt, daß Eisessig sehr langsam oxydiert wird.