

Bestimmung der Säurestärke der Pentafluoro-orthotellursäure, F_5TeOH

Von

Wolfgang Porcham und Alfred Engelbrecht

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Oktober 1970)

Acidity of Pentafluoro-orthotelluric Acid, F_5TeOH

The acidity of pentafluoro-orthotelluric acid, F_5TeOH , in glacial acetic acid was determined. Spectrophotometric determination of the over-all dissociation constant K_{HX} gave the value of $pK_{HX} = 9.2$. Together with results obtained by other authors for the acidity of mineral acids in $AcOH$, the following acids can be arranged in order of increasing acidity:



The conductometric titrations allowed the determination, and the proof of the stability of F_5TeOH in $AcOH$ at room temperature. Conductance measurements permitted the qualitative arrangement of F_5TeOH in terms of acidity between HCl and HNO_3 . Quantitative evaluation of the conductivity, according to *Fuoss* and *Kraus*, gave erroneous results, since the limiting concentration, where this method is applicable, had to be exceeded for experimental reasons. Measurements with indicators yielded quantitative results. In these experiments, the basicity of the indicators used indicated the same acidity range as for HCl . Spectrophotometric measurements with *p*-naphtholbenzein as indicator gave the following values:

Ionization constant $K_i^{HX} = 52$; Dissociation constant $K_d^{HX} = 1.6 \cdot 10^{-6}$; Over-all dissociation constant $K_{HX} = 6.9 \cdot 10^{-10}$.

Potentiometric determinations failed, clearly because F_5TeOH reacted with the tetrachloro-quinhydrone indicator electrode.

Die Säurestärke der Pentafluoro-orthotellursäure, F_5TeOH , konnte in Essigsäure ($AcOH$) als Lösungsmittel quantitativ bestimmt werden. Für die Gesamtdissoziationskonstante, K_{HX} , wurde aus spektrophotometrischen Messungen gefunden: $pK_{HX} = 9.2$.

Mit quantit. Untersuchungen anderer Autoren zur Säurestärke von Mineralsäuren in $AcOH$ kann tieferstehende Reihenfolge zunehmender Aciditäten angegeben werden*.



Die konduktometrische Titration ermöglichte die quantit. Bestimmung und den Nachweis der Beständigkeit von F_5TeOH in $AcOH$ bei Zimmertemp. Leitfähigkeitsmessungen gestatteten, vorerst qualitativ, die Säurestärke von F_5TeOH zwischen HCl und HNO_3 einzuordnen. (Die quantit. Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen nach *Fuoss* und *Kraus* führte zu falschen Ergebnissen, weil die Grenzkonzentration, bis zu der diese Methode anwendbar ist, aus meßtechnischen Gründen überschritten werden mußte.)

Zu quantit. Ergebnissen führten schließlich Messungen mit Farbindikatoren. Dabei deutete die Basizität der bei Titrationen zu verwendenden Indikatoren auf eine Säurestärke der F_5TeOH in der Größenordnung von HCl hin. Spektrophotometrische Messungen mit p-Naphtholbenzein als Indikator ergaben:

Ionisationskonstante $K_i^{HX} = 52$; Dissoziationskonstante $K_d^{HX} = 1,6 \cdot 10^{-6}$; Gesamtdissoziationskonstante $K_{HX} = 6,9 \cdot 10^{-10}$.

Potentiometrische Messungen ließen sich nicht durchführen, offenbar weil F_5TeOH mit dem Tetrachlorchinhydron der Indikatorelektrode reagierte.

Bei der Umsetzung von saurem Barium-Orthotellurat (BaH_4TeO_6) mit Fluorsulfonsäure entsteht unter anderem Pentafluoro-orthotellursäure (F_5TeOH)¹⁻³ (s. auch Tab. 1).

Tabelle 1. Physikalische Konstanten der Pentafluoro-orthotellursäure³

MG	239,60
Schmp.....	39,1° C
Sdp. ₇₆₀	59,7° C
d_{40°	2,6181 g cm ⁻³
$S_{Sdp.}$ (<i>Trouton</i>)	22,8 cal Grad ⁻¹ Mol ⁻¹

In Wasser erleidet die Säure (über Zwischenstufen) Hydrolyse:



Mit Kaliumchlorid tritt Chlorwasserstoffentwicklung ein:

* $TsOH$ = p-Toluolsulfonsäure, $AcOH$ = Essigsäure.

¹ A. Engelbrecht und F. Sladky, *Angew. Chem.* **76**, 379 (1964); *Internat. Edit.* **3**, 383 (1964).

² A. Engelbrecht und F. Sladky, *Mh. Chem.* **96**, 159 (1965).

³ A. Engelbrecht, W. W. Loreck und W. Nehoda, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **360**, 88 (1968).



Auf Grund der letztgenannten Beobachtung konnte man annehmen, daß die Protonendonor-Aktivität der F_5TeOH größer oder aber in der Größenordnung von HCl sei. Es handelt sich also um eine relativ starke, hydrolysenempfindliche Säure.

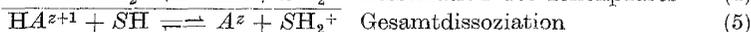
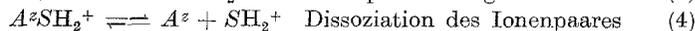
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Protonendonor-Aktivität der Pentafluoro-Orthotellursäure quantitativ zu erfassen und in Relation zu der anderer Mineralsäuren zu setzen.

Unterschiede im sauren Charakter starker Mineralsäuren wie z. B. zwischen HClO_4 , HBr , H_2SO_4 , HCl können in wäßriger Lösung nicht aufgezeigt werden⁴⁻⁶, da die Mineralsäuren praktisch vollständig in das Oxoniumsalz übergehen; solche Säuren sind also in Wasser starke Elektrolyte. Lösungen derselben Normalität c_{HX} enthalten auch praktisch dieselbe Hydroniumionenkonzentration c_{HX} .

Zur Untersuchung der F_5TeOH mußte daher ein Lösungsmittel gefunden werden, in dem die Säure beständig ist, das Unterschiede im Ausmaß der Protolyse starker Säuren festzustellen gestattet und in dem möglichst bereits Messungen anderer Autoren zu Vergleichszwecken vorliegen sollten.

Abgesehen von Wasser, kann bis heute nur für wenige amphiprotische Solventien, z. B. für Eisessig auf Grund umfassender Arbeiten von *Kolthoff* und *Bruckenstein*^{4, 7-12} eine quantitative Behandlung von Säure—Base-Gleichgewichten gegeben werden.

Ganz allgemein wird die Lage des Säure—Base-Gleichgewichtes einer Säure in einem amphiprotischen Solvens von dessen speziellen chemischen Eigenschaften, seiner Basizität und seiner Dielektrizitätskonstanten (DK) bestimmt^{4, 12}. Die primäre Säure—Base-Reaktion findet zwischen der Säure und dem Solvens statt:



⁴ *I. M. Kolthoff* und *P. J. Elving*, „Treatise on Analytical Chemistry“, Part I, Vol. 1, p. 475. Interscience, New York 1959.

⁵ *R. G. Bates* und *G. Schwarzenbach*, *Helv. chim. Acta* **38**, 699 (1955).

⁶ *G. Schwarzenbach* und *P. Stensby*, *Helv. chim. Acta* **42**, 2342 (1955).

⁷ *I. M. Kolthoff* und *S. Bruckenstein*, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 1 (1956).

⁸ *S. Bruckenstein* und *I. M. Kolthoff*, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 10 (1956).

⁹ *S. Bruckenstein* und *I. M. Kolthoff*, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 2974 (1956).

¹⁰ *I. M. Kolthoff* und *S. Bruckenstein*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1 (1957).

¹¹ *S. Bruckenstein* und *I. M. Kolthoff*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 5915 (1957).

¹² *G. Jander*, *H. Spandau* und *C. C. Addison*, „Chemie in nichtwäßrigen ionisierenden Lösungsmitteln“, Band IV, p. 250. Vieweg, 1963.

In amphiprotischen Lösungsmitteln mit hoher DK , z. B. Wasser, sind die Ionenpaare praktisch komplett dissoziiert. Man braucht daher nur die Gesamtdissoziation zu berücksichtigen. Versuche, das Ausmaß der Gesamtdissoziation aus elektrostatischen Ansätzen abzuleiten, sind die *Nernst—Thomsonsche Regel*¹³ und die *Born-Gleichung*⁴. In amphiprotischen Lösungsmitteln mit niedriger DK , wie Essigsäure, muß hingegen die Ionenpaarbildung berücksichtigt werden. Zur theoretischen Ableitung der Ionenpaar-Dissoziationskonstanten kann die *Bjerrum-sche Gleichung*⁴ verwendet und prinzipiell zu ihrer experimentellen Bestimmung die *Fuoss—Kraus-Leitfähigkeitsmethode*^{14–16} herangezogen werden.

Essigsäure als Solvens zur Untersuchung von Pentafluoro-Orthotellursäure

Pentafluoro-Orthotellursäure ist in wasserfreier Essigsäure gut löslich. Wie durch Leitfähigkeits- und Indikatortitrationen bewiesen werden konnte, treten bei Zimmertemperatur weder Solvolyse noch andere zersetzende Reaktionen ein.

Da durch Untersuchungen anderer Autoren¹² gezeigt werden konnte, daß sich die Säurestärken von Mineralsäuren in Eisessig mit Hilfe elektrometrischer und spektrophotometrischer Messungen gut unterscheiden lassen, wurde versucht, den pK -Wert für F_5TeOH in diesem Medium zu bestimmen. Als Referenzzustand wurde die unendlich verdünnte essigsäure Lösung mit der vereinfachenden Annahme gewählt, daß dieser Verdünnungszustand bereits bei analytisch üblichen Konzentrationen erreicht sei, so daß Aktivitäten gleich Konzentrationen gesetzt werden können⁷. Diese Annahme war nötig, da es zur Zeit keine Möglichkeit gibt, sämtliche auftretenden Aktivitäten zu bestimmen. Die spektrophotometrischen Messungen dieser Arbeit stimmen in Referenzzustand und Methodik mit den bereits zitierten Untersuchungen von *Kolthoff* und *Bruckenstein*^{7–11} überein. Daher können die dort angegebenen pK -Werte für $TeOH$, HCl , H_2SO_4 und $HClO_4$ direkt mit eigenen Ergebnissen verglichen werden.

Es wurde darauf verzichtet, etwa mit der *Hammettschen Säurefunktion* H_0 oder mit Potentialmessungen, den pK -Wert auf die unendlich verdünnte wäßrige Lösung als Standard zu beziehen, da die dazu nötigen Annahmen Fehler eingeschleppt hätten, die der ursprünglichen Messung gar nicht anhaften. Rein qualitativ läßt jedoch der Ladungstyp

¹³ G. Kortüm, „Lehrbuch der Elektrochemie“, p. 133, 4. Aufl., Verlag Chemie, 1966.

¹⁴ R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 476 (1933).

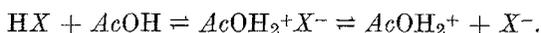
¹⁵ R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 488 (1935).

¹⁶ R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2604 (1935).

der F_5TeOH ein Absinken des pK -Wertes erwarten, wenn die unendlich verdünnte wäßrige Lösung als Bezugssystem verwendet wird, da DK und Basizität von H_2O viel größer sind als die von Essigsäure¹⁷.

Untersuchungsmethoden, Ergebnisse und Diskussion

In Lösungen einer Säure in Eisessig, einem amphiprotischen, und zwar protogenen Solvens mit niedriger DK , sind vornehmlich zwei Gleichgewichte zu erwarten⁴: Ionenpaarbildung und Ionenpaardissoziation



Wir wenden auf diese Gleichgewichte das Massenwirkungsgesetz an. Dabei können in Lösungsmitteln mit niedriger DK in guter Näherung Aktivitäten gleich Konzentrationen gesetzt werden^{4, 7}. Mit $AcOH_2^+ = H^+$ erhält man:

$$\frac{c_{H^+} c_{X^-}}{c_{HX}} = K_i^{HX} \quad (6)$$

$$\frac{c_{H^+} c_{X^-}}{c_{H^+} c_{X^-}} = K_d^{HX} \quad (7)$$

Zweckmäßigerweise definiert man nun für den Gesamtvorgang:

$$K_{HX} = \frac{c_{H^+} c_{X^-}}{c_{HX} + c_{H^+} c_{X^-}}, \quad (8)$$

wobei $c_{HX} + c_{H^+} c_{X^-}$ die Summe der Konzentrationen von unsolvatisierter und nichtionisierter, solvatisierter Säure darstellen.

Aus (6) und (7) ergibt sich dann mit (8):

$$K_{HX} = \frac{K_i^{HX} K_d^{HX}}{1 + K_i^{HX}} \quad (9)$$

K_i^{HX} = Ionisationskonstante,

K_d^{HX} = Dissoziationskonstante,

K_{HX} = Gesamtdissoziationskonstante (Over-all-dissociation-constant).

Elektrometrische bzw. spektrophotometrische Messungen sollten gestatten, die Gesamtdissoziationskonstante K_{HX} zu bestimmen oder aber ihre Größe zumindest abzuschätzen^{7, 9, 14-16, 18, 19}.

¹⁷ J. J. Lagowski, „Chemistry of Nonaqueous Solvents“, Vol. I, Academic Press, New York 1966.

¹⁸ I. M. Kolthoff und A. Willman, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1007 (1934).

¹⁹ T. L. Smith und J. H. Elliot, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3566 (1953).

Da die Größe K_i^{HX} vorwiegend von der Acidität der Säure HX bzw. von der Basizität des Lösungsmittels abhängt, ist sie ein besseres Maß für die Säurestärke als K_{HX} , eine Größe, die vor allem durch die DK des Lösungsmittels beeinflusst wird.

Ist K_i^{HX} größer als 1, so spricht man von einer starken Säure. Aus (9) ergibt sich für:

$$K_i^{\text{HX}} \gg 1: K_{\text{HX}} = K_d^{\text{HX}} \quad (10)$$

$$K_i^{\text{HX}} \ll 1: K_{\text{HX}} = K_i^{\text{HX}} K_d^{\text{HX}} \quad (11)$$

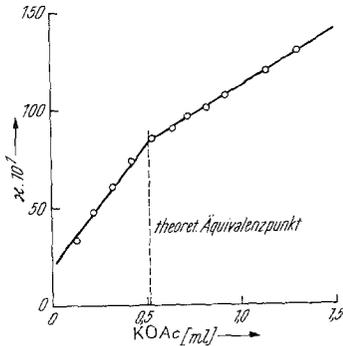


Abb. 1

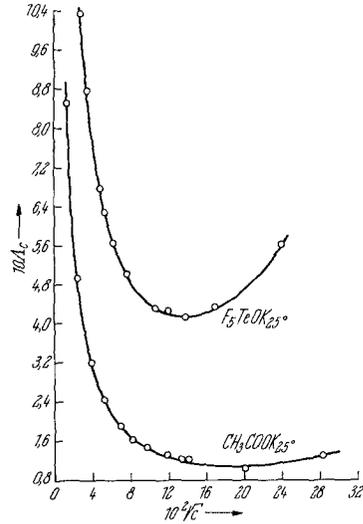


Abb. 2

Abb. 1. Titration einer etwa $0,02N$ - F_5TeOH Lösung ($f = 0,8548$) mit einer etwa $2N$ - KOAc -Lösung ($f = 0,9109$)

Abb. 2. Äquivalentleitfähigkeiten Λ_c von F_5TeOH - und KOAc -Lösungen in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Konzentration, \sqrt{c}

Konduktometrische Messungen und Titrationsen

Wenn sich F_5TeOH -Lösungen mit Kaliumacetat(KOAc)-Lösungen titrieren lassen, so ist bewiesen, daß sich F_5TeOH in AcOH als Säure verhält. Weiters sollte durch Titrationsen festgestellt werden, ob Lösungen von F_5TeOH in AcOH beständig sind.

Das Ergebnis einer Titration einer F_5TeOH -Lösung mit einer KOAc -Lösung veranschaulicht Abb. 1.

Selbst in mehrere Wochen alten Lösungen konnte der in AcOH einkondensierte Gehalt an F_5TeOH auf $\pm 1\%$ genau gefunden werden. Lösungen von F_5TeOH in AcOH sind also bei Zimmertemperatur stabil.

Schließlich zeigt die Möglichkeit der Titration, daß F_5TeOH in AcOH , wie erwartet, eine Säure darstellt.

Aus der Titrationskurve ist zu ersehen, daß die Leitfähigkeit der $F_5TeOH/AcOH$ -Lösung nur wenig über der des verwendeten reinen Eisessigs ($\kappa = 2,0$ bis $2,5 \cdot 10^{-8}$ Ohm^{-1} ; s. exper. Teil) liegt. F_5TeOH bildet also offensichtlich Ionenassoziate mit $AcOH$, die nur sehr wenig in Ionen dissoziieren. Zugabe von $KOAc$ führt zur Bildung von $F_5TeO^-K^+$, das stärker dissoziiert ist, wie das Ansteigen der Leitfähigkeit zeigt. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes nimmt die Leitfähigkeit zwar weiter zu, aber der Anstieg des zweiten Kurvenastes ist doch merklich geringer.

Der Verlauf der Titrationskurven läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß F_5TeO^- eine größere Äquivalentleitfähigkeit besitzt als CH_3COO^- . Das ist tatsächlich der Fall, wie Abb. 2 zeigt. Da das Ausmaß der Dissoziation bei allen in $AcOH$ gelösten Salzen sehr ähnlich ist⁴, dürfte die größere Äquivalentleitfähigkeit des F_5TeO^- auf größere Ionenbeweglichkeit, verursacht durch geringere Solvatation des oktaedrischen F_5TeO^- im Vergleich zu CH_3COO^- , zurückzuführen sein. Ganz allgemein wird in Medien, die das Anion einer bestimmten Säure nur schlecht zu solvatisieren vermögen, die Protolyse erschwert.

Leitfähigkeitsmessungen an Verdünnungsreihen und Auswertung nach *Fuoss* und *Kraus*¹⁴⁻¹⁶

Im Jahre 1934 haben *Kolthoff* und *Willman*¹⁸ Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Lösungen starker Mineralsäuren in $AcOH$ veröffentlicht. Die Autoren stellten fest, daß sich die Leitfähigkeiten von $HClO_4$, HBr , H_2SO_4 , HCl , HNO_3 in 0,005*N*-Lösungen wie 400 : 160 : 30 : 9 : 1 verhalten und schlossen daraus auf eine entsprechende Reihenfolge der Säurestärken:



Dieser qualitative Schluß, der voraussetzt, daß die Leitfähigkeiten wesentlich vom Ausmaß der Protolyse abhängen, konnte später durch spektrophotometrische und potentiometrische Messungen von *Kolthoff* und *Bruckenstein*^{7, 9} bestätigt werden.

Da nach *Fuoss* und *Kraus*¹⁴⁻¹⁶ prinzipiell die Möglichkeit besteht, auch Leitfähigkeitsmessungen in Medien, in denen Ionenpaarbildung auftritt, quantitativ, d. h. durch Berechnung von Dissoziationskonstanten, auszuwerten, schien es sinnvoll, Kurven für F_5TeOH - und F_5TeOK -Lösungen aufzunehmen.

Eigene Ergebnisse im Vergleich zu Messungen von *Kolthoff* und *Willman*¹⁸ veranschaulichen die Abb. 2 und 3. Bei Konstruktion aller Kurven, mit Ausnahme der $KOAc$ -Kurve der Abb. 2 und 3, wurde die Eigenleitfähigkeit der Essigsäure in Abzug gebracht, da selbst die

Dissoziation der stärksten hier betrachteten Säure, der Schwefelsäure, mit einem pK von 7,24⁹, sicherlich nicht ausreicht, um die Autoprotolyse der $AcOH$ zu unterdrücken. Im Falle der $KOAc$ -Lösung wurde hingegen angenommen, daß durch den Eigenioneneffekt die Autoprotolyse der $AcOH$ vernachlässigbar klein wird (vgl. auch ¹⁸).

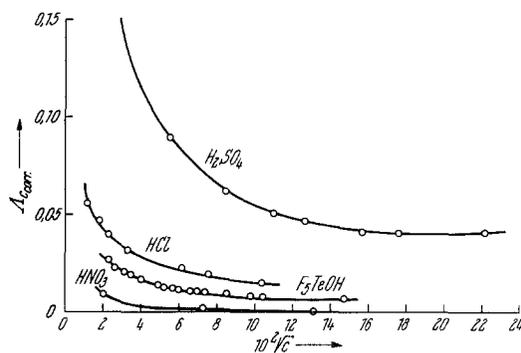


Abb. 3. Äquivalentleitfähigkeiten von Säurelösungen nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des verwendeten $AcOH$ $\Lambda_{c, \text{corr}}$ in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Konzentration, \sqrt{c}

Interpretation der Kurven

Gemäß dem *Kohlrauschschen* Quadratwurzelgesetz

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - A \sqrt{c}$$

sollte die Λ_c/\sqrt{c} -Auftragung zu Geraden führen. In $AcOH$ erhält man jedoch immer Kurven mit einem Minimum. Dieser Kurvenverlauf tritt ganz allgemein in Solventien mit niedriger DK auf und wird mit der Bildung höherer Ionenassoziate erklärt^{7, 18, 20, 21}.

Auf Grund der Lage der Λ_c/\sqrt{c} -Kurve der F_5TeOH ist, wenn man sich der Schlußfolgerung von *Kolthoff* und *Willman*¹⁸ anschließt, Pentafluoro-Orthotellursäure hinsichtlich ihrer Säurestärke zwischen Salz- und Salpetersäure einzuordnen.



Die Gesamtdissoziationskonstante K_{HX} von $HClO_4$, HCl , F_5TeOH und F_5TeOK wurde nach *Fuoss* und *Kraus*¹⁴ auf einer EDVA Zuse Z 23 V mit einem Iterationsverfahren berechnet.

²⁰ R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1019 (1933).

²¹ R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2387 (1933).

Eingegebene Werte:

Dielektrizitätskonstante von AcOH	$DK = 6,195$ (25°C)
Temperatur	$T = 298,15^\circ \text{K}$
Viskosität	$\eta = 0,0113$ Poise
Elektrische Elementarladung	$e = 4,770 \cdot 10^{-10}$ e. stat. E.
Avogadrosche Zahl	$N_L = 6,06 \cdot 10^{23}$
Boltzmann-Konstante	$k = 1,371 \cdot 10^{-16}$

c und Λ_c für HClO_4 wurden der Arbeit von *Kolthoff* und *Willman*¹⁸ entnommen. Auch die Werte für HCl entstammen dieser Arbeit, wurden aber durch Abzug der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels korrigiert und dann erst eingesetzt. Für F_5TeOH und F_5TeOK wurden die eigenen, lösungsmittelkorrigierten Werte verwendet. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2:

Tabelle 2. Gesamtdissoziationskonstante K_{HX} aus Leitfähigkeitsmessungen, berechnet nach *Fuoss* und *Kraus*

	HClO_4	HCl	F_5TeOH	F_5TeOK
Λ_0	9,07 (44)	0,217 (44)	0,426	17,2
$\text{p}K_{\text{HX}}$	4,26 (6,05)	5,09 (9,29)	5,89	5,79

Die eingeklammerten Werte sind von *Smith* und *Elliot*¹⁹ auf Grund der *Kolthoff—Willmanschen* Messungen¹⁸ nach einem vereinfachten Rechenverfahren von *Fuoss* und *Kraus*^{14,15} berechnet worden. Die Diskrepanz der Werte ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß

a) *Smith* und *Elliot* für HClO_4 ein $\Lambda_0 = 44$ errechneten und annahmen, daß Λ_0 für HCl ebenfalls diesen Wert besitze,

b) für HCl von diesen Autoren keine Lösungsmittelkorrektur durchgeführt wurde,

c) in den beiden Verfahren unterschiedliche Fehlerfortpflanzungen auftreten.

Um für F_5TeOH einen Wert zu erhalten, der mit den Ergebnissen von *Smith* und *Elliot* vergleichbar ist, wurde die Gesamtdissoziationskonstante K_{HX} von F_5TeOH auch noch nach dem oben zitierten vereinfachten Verfahren von *Fuoss* und *Kraus* berechnet. Nach diesem Verfahren ergibt sich für F_5TeOH :

$$\begin{aligned}\Lambda_0 &= 0,105 \\ \text{p}K_{\text{HX}} &= 4,34.\end{aligned}$$

Wertung der Ergebnisse

Nach *Fuoss*¹⁶ existiert für die verwendete Ionenpaarverteilungsfunktion eine kritische Konzentration, oberhalb der freie und paarweise assoziierte Ionen nicht mehr unterscheidbar sind. Für 1-1-Elektrolyte ist diese Konzentration c gegeben durch:

$$c = 3,2 \cdot 10^{-7} (DK)^3 \text{ (bei } 25^\circ \text{ C).}$$

Diese Konzentration wurde sowohl bei *Kolthoff*, *Willman*¹⁸ als auch bei eigenen Messungen aus meßtechnischen Gründen überschritten. Das Verfahren ist also für Lösungsmittel mit niedriger DK zur Bestimmung der Gesamtdissoziationskonstanten K_{HX} nur schlecht geeignet^{4, 19}. Die absolute Größe der pK_{HX} -Werte ist daher sicher falsch. Allerdings ergeben die pK_{HX} -Werte die gleiche Reihenfolge der Säurestärken, die aus den Λ_c/\sqrt{c} -Kurven zu entnehmen sind (vgl. Abb. 2 und 3) und die durch spektrophotometrische und potentiometrische Messungen erhalten wurden.

Potentiometrische Messungen

Nachdem es mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen gelungen war, eine Reihe von qualitativen Aussagen über das Verhalten der F_5TeOH in Eisessig zu machen, wurden potentiometrische Messungen, analog den Untersuchungen von *Bruckenstein* und *Kolthoff*⁹ versucht.

Alle Messungen zeigten jedoch einen deutlichen Gang in Richtung kleinerer Potentialdifferenzen, offenbar weil das für die Indikatorelektrode verwendete System, Pentafluoro-orthotellursäure, Tetrachlorechinhydron, Eisessig — das einzige, das neben der Wasserstoffelektrode in Essigsäure in der Literatur befriedigend beschrieben ist — nicht beständig ist.

Messungen und Titrationsen mit Farbindikatoren

Als unabhängige Methode zur Bestimmung der Säurestärke von F_5TeOH boten sich spektralphotometrische Messungen an^{4, 7}. Die Basizität des zu verwendenden Indikators sollte Rückschlüsse auf die Acidität der F_5TeOH zulassen.

In Essigsäure ist das Ausmaß der Dissoziation in Ionen sehr klein. Das Säure—Base-Gleichgewicht einer Indikatorbase wird praktisch nur durch die Konzentration der freien Säure im System bestimmt. Die Farbe der Indikatorbase in reiner Essigsäure stellt sich nach folgender Reaktion ein:

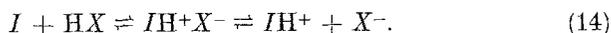


Wenn man die Dissoziation von IH^+AcO^- vernachlässigt, erhält man:

$$K_i^I = \frac{c_{IH^+} c_{AcO^-}}{c_I} = \frac{c_{Ia}}{c_{Ib}} \quad (13)$$

Das Verhältnis c_{Ia}/c_{Ib} kann durch Zusatz von Basen praktisch nicht verändert werden. Ursache für das verschiedene Verhalten von Indikatoren in H_2O und in $AcOH$ ist die Bildung von Ionenpaaren in $AcOH$. Verständlicherweise verwendet man in $AcOH$ nur Indikatoren, die schwache Basen sind, d. h., $K_i^I \ll 0,01$. Sonst würde man die saure Farbe ja auch im stark basischen Bereich beobachten. Hingegen kann man, wenn $K_i^I \ll 0,01$, die Konzentration der sauren Form $c_{IH^+} c_{AcO^-}$, in reinem $AcOH$ oder in $AcOH$ plus Base vernachlässigen.

Eine Indikatorbase I reagiert mit einer Säure HX gemäß:



Wieder kann man die Dissoziation in Ionen vernachlässigen, weil bei einer Titration einer Base B die Konzentration $BH^+ X^-$ am Äquivalenzpunkt so groß ist, daß die Ionendissoziation in obiger Gleichung quantitativ unterdrückt wird. Somit wird die Indikatorfarbe durch das Verhältnis $c_{IH^+} X^-/c_I$ bestimmt:

$$K_j^{IH X} = \frac{c_{IH^+} X^-}{c_I c_{HX}} \quad (15)$$

$K_j^{IH X}$ ist die Bildungskonstante für das Ionenpaar $IH^+ X^-$. Demnach ist die Farbe des Indikators unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration, sie hängt allein vom Acceptorverhalten des Indikators ab.

Higuchi et al.²² konnten auf Grund umfangreicher Messungen dreizehn in $AcOH$ verwendbare Indikatoren nach ihrer Basizität ordnen. Auszugsweise ergibt sich tieferstehende Reihenfolge:

p-Naphtholbenzein, Kristallviolett	} Zunahme der Basizität
Chinaldinrot [2-(p-Dimethylaminostyryl)-1-äthylchinolinium-chlorid]	
Äthylrot (1,1'-Diäthyl-2,4'-cyanin-jodid)	

Äthylrot ist der basischste aller dreizehn Indikatoren. Unsere Experimente zeigten, daß die Aciditäten selbst von 0,1N- F_5TeOH - oder HCl -Lösungen nicht ausreichen, um Kristallviolett in üblicher Indikatorkonzentration so stark zu protonieren, daß die Farbe der sauren Indikatorform deutlich überwiegt. Erst Äthylrot konnte protoniert werden. Zur Endpunktsindikation bei Titrationen erwies es sich jedoch als ein wenig zu basisch.

²² *T. Higuchi, J. A. Feldman und C. R. Rehm, Anal. Chem. 28, 1120 (1956).*

Mit 1,1'-Dimethyl-2,2'-cyanin-chlorid als Indikator ließen sich aber 0,1*N*-F₅TeOH- sowie 0,1*N*-HCl-Lösungen mit 0,1*N*-KOAc-Lösung (Kaliumacetat) auf $\pm 3\%$ genau titrieren.

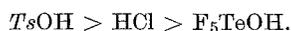
Die große Ähnlichkeit im Verhalten von F₅TeOH und HCl gegenüber Indikatorbasen läßt auf ähnlichen Aciditätscharakter schließen.

Kolthoff und Bruckenstein^{4, 7} fanden: $pK_{\text{HCl}} = 8,55$, $pK_{\text{KOAc}} = 6,15$. Es wird also eine sehr schwache Säure titriert. Somit ist es nicht verwunderlich, daß der Indikatorumschlag bei der Titration etwas schleppend ist.

Spektrophotometrische Messungen an Verdünnungsreihen

Kolthoff und Bruckenstein⁷ bestimmten spektrophotometrisch unter anderem die Ionisationskonstante K_i^{HX} , die Dissoziationskonstante K_d^{HX} und die Gesamtdissoziationskonstante K_{HX} von Chlorwasserstoff und p-Toluolsulfonsäure in Eisessig mit Hilfe von p-Naphtholbenzein (pNB) als Indikator. Da auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen und Indikator-titrationen die Säurestärke der F₅TeOH in der gleichen Größenordnung zu liegen schien, wurden Messungen nach dieser Methode ausgeführt. Wie für die von Kolthoff und Bruckenstein⁷ untersuchte HCl und TsOH erwies sich auch für F₅TeOH pNB als geeigneter Indikator. Die erhaltenen Werte sind daher direkt vergleichbar.

Wie Tab. 3 zeigt, sind alle die Konstanten K_{HX} , K_i^{HX} und K_d^{HX} für F₅TeOH kleiner als für HCl. Das heißt, sowohl das Ausmaß der Ionisation als auch der Dissoziation ist bei F₅TeOH nicht so groß wie bei HCl. Die Reihenfolge der Säurestärken ist daher:



Interessant ist auch, daß K_d^{HX} bei allen drei Säuren etwa um den Faktor 10⁸ kleiner ist als K_i^{HX} .

Tabelle 3. Gleichgewichtskonstante, abgeleitet für das System pNB—HX

	HCl ⁷	TsOH	F ₅ TeOH
K_{HX}	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$7,3 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-10}$
pK_{HX}	8,55	8,14	9,2
K_i^{HX}	$1,3 \cdot 10^2$	$3,7 \cdot 10^2$	$0,52 \cdot 10^2$
K_d^{HX}	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$

Zur Genauigkeit unserer Ergebnisse ist anzuführen, daß wohl K_i^{HX} mit einer Fehlergrenze von $\pm 2,5\%$ (Genauigkeit der Transmissions-

messung) angegeben werden kann, die übrigen Konstanten jedoch auf Grund der Auswertungsmethodik mit einer Unsicherheit von ± 10 bis 20% behaftet sind.

Vergleicht man die Dissoziationskonstante K_{HX} der F_5TeOH , die aus spektrophotometrischen Messungen erhalten wurde (Tab. 3), mit dem Ergebnis konduktometrischer Messungen (Tab. 2), so ergibt sich eine Diskrepanz von fast 4 Zehnerpotenzen. Diese ist auf die Unzulänglichkeit der Auswertungsmethode von *Fuoss* und *Kraus* im durchmessenen Konzentrationsbereich zurückzuführen. Eine von uns neu entwickelte Methode zur näherungsweise Bestimmung von Dissoziationskonstanten aus Leitfähigkeitsmessungen in Eisessig als Lösungsmittel bestätigte die Richtigkeit des spektrophotometrischen Ergebnisses²³.

Experimenteller Teil

Wasserfr. Essigsäure bzw. Lösungen von Substanzen in diesem Solvens sind äußerst hygroskopisch. Sämtliche Operationen wurden daher unter getrocknetem Stickstoff mit Hilfe der *Schlenkrohrtechnik*²⁴ durchgeführt. Analytisch genaues Abmessen von Lösungsmittel- oder Lösungsvolumina wurde in nach *Ueberreiter* und *Sorge*²⁵ umgebauten automatischen Büretten bzw. Mikrobüretten vorgenommen. Zum Fetten von Schliffen, die ggf. mit F_5TeOH -Lösungen in Berührung kommen konnten, wurde „Halocarbon Stopcock Grease; Standard Grade“ der Fa. Halocarbon Products Corp. Hackensack (N. J.), USA, verwendet. Alle übrigen Schriffe wurden mit Silicon-Fett geschmiert.

Zur Herstellung wasserfr. Essigsäure wurden jeweils 2,5 l $AcOH$ (99 bis 100% p. a. Fa. Merck) mit 170 ml Ac_2O (Merck) eine Woche unter Rückfluß gehalten und anschließend mit einer 55 cm langen *Widmer*-Kolonnen fraktioniert. Dabei wurden pro Stunde 8—9 ml Destillat entnommen. Die Reinheitsprüfung ergab eine elektr. Leitfähigkeit von $2,07$ — $2,50 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 25° C (Lit.: $0,37 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^{12, 26} und einen Schmp. von $16,50 \pm 0,04^\circ \text{ C}$ (Lit.: $16,635^\circ \text{ C}$)^{12, 27}.

Die F_5TeOH -Stamm Lösungen genau bekannten Gehaltes wurden wie folgt bereit: Gleich bei der Darstellung war die F_5TeOH in ein Rohr mit magnetisch zu betätigendem Zerschlagventil eingeschmolzen worden. Aus diesem wurde sie dann portionsweise — jeweils etwa 4—6 g F_5TeOH — in genau abgewogene kleinere Rohre mit Zerschlagventil überkondensiert. Aus diesen konnten schließlich die bekannten Mengen F_5TeOH in *Schlenkrohre* ein-kondensiert und in einem genau abgemessenen Volumen Eisessig gelöst werden.

²³ *W. Porcham* und *A. Engelbrecht*, Z. physik. Chem., in Vorbereitung.

²⁴ *Houben-Weyl*, „Methoden der org. Chemie“, Band I/2, p. 321. Thieme, Stuttgart 1959.

²⁵ *K. Ueberreiter* und *G. Sorge*, Angew. Chem. **68**, 352 (1956).

²⁶ *B. V. Weidner*, *A. W. Hutchinson* und *G. C. Chandlee*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2877 (1938).

²⁷ *K. Hess* und *H. Haber*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2205 (1937).

Konduktometrische Messungen

Alle Leitfähigkeitsmessungen wurden in einer abgeschlossenen Zelle mit platinieren Pt-Elektroden durchgeführt. Bei allen Messungen wurde die Zelle mit einem Thermostaten auf $25^{\circ}\text{C} \pm 0,01^{\circ}\text{C}$ gehalten.

Alle Widerstandsmessungen wurden mit dem Leitfähigkeitsmeßgerät LBR von WTW, Weilheim/Oberbayern, bei 50 Hz und 25°C durchgeführt. Meßgenauigkeit des Gerätes in den verwendeten Bereichen:

$$\begin{aligned} 1 \text{ MOhm} &\text{---} 10 \text{ MOhm} \pm 1\% \\ 10 \text{ MOhm} &\text{---} 100 \text{ MOhm} \pm 2\% \end{aligned}$$

Für die Titrationsen wurde folgende KOAc-Maßlösung verwendet: KOAc (p. a. Riedel-de Haën) wurde 15 Stdn. bei 180°C im Trockenschrank getrocknet, aus 99—100proz. AcOH p. a. von Merck umkristallisiert und 1 Woche im Vak. Exsiccator über KOH getrocknet. Titerstellung der KOAc/AcOH-Lösung als K_2SO_4 auf $\pm 0,5\%$.

Leitfähigkeitsmessungen an Verdünnungsreihen

Verwendete Reagentien

HClO_4 -Stammlösung bekannten Gehalts: Wurde nach *Kolthoff* und *Willman*¹⁸ hergestellt, AgClO_4 nach *Luder* et al.²⁸; Titerstellung mit Kaliumhydrogenphthalat und Kristallviolett als Indikator²⁸.

Messungen

Um die Leitfähigkeitsmeßanlage zu testen, wurden HClO_4 -Lösungen verschiedener Konzentration durchgemessen. Die Ergebnisse (Tab. 4) stimmen mit Untersuchungen von *Kolthoff* und *Willman* ausgezeichnet überein. Die verschiedenen Konzentrationen der Lösungen wurden, wie auch bei den folgenden Messungen, durch Verdünnen von Stammlösungen eingestellt.

Tabelle 4. Leitfähigkeitsmessungen an HClO_4 -Lösungen

Normalität $\cdot 10^4$	$10^2 \cdot \sqrt{c}$	$\kappa \cdot 10^6$	Λ_c
4,646	2,155	1,06	2,28
23,23	4,820	2,82	1,21
30,97	5,565	3,44	1,11
46,46	6,816	4,56	0,982

Verdünnungsreihe von F_5TeOK : Die F_5TeOK -Stammlösung wurde durch Titration einer F_5TeOH -Lösung mit KOAc-Lösung hergestellt. $\Lambda_c \text{ corr} =$ Äquivalentleitfähigkeit lösungsmittelkorrigiert (vgl. Abb. 2).

Zur Konstruktion der entsprechenden CH_3COOK -Kurve in Abb. 2 wurden die *Kolthoff*—*Willmanschen* Werte verwendet.

Zur Konstruktion der entsprechenden H_2SO_4 -, HCl- und HNO_3 -Kurven in Abb. 3 wurden die *Kolthoff*—*Willmanschen*¹⁸ Werte lösungsmittelkorrigiert. Dabei wurde für AcOH generell eine Eigenleitfähigkeit von $0,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ angenommen.

²⁸ W. F. Luder und P. B. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. 58, 255 (1936).

Verdünnungsreihen von F_5TeOH (vgl. Abb. 3).

Tabelle 5. 1. Meßreihe F_5TeOH ($\alpha_{AcOH} = 2,25 \cdot 10^{-8}$)

Normalität · 10 ⁴	10 ² · \sqrt{c}	$\alpha \cdot 10^6$	$\Lambda_{c\text{corr}}$
27,08	5,204	0,03312	0,01223
36,11	6,009	0,04050	0,01122
43,34	6,583	0,04608	0,01063
54,17	7,36	0,05310	0,009802
72,23	8,499	0,06480	0,008971
108,35	10,41	0,08460	0,007804
216,70	14,72	0,1395	0,006437

Tabelle 6. 2. Meßreihe F_5TeOH ($\alpha_{AcOH} = 2,07 \cdot 10^{-8}$)

Normalität · 10 ⁴	10 ² · \sqrt{c}	$\alpha \cdot 10^6$	$\Lambda_{c\text{corr}}$
5,331	2,309	0,01413	0,02651
6,854	2,618	0,01548	0,02259
9,596	3,098	0,01989	0,02073
11,99	3,463	0,02250	0,01877
15,99	3,999	0,02673	0,01672
23,99	4,898	0,03285	0,01369
31,99	5,656	0,03870	0,01210
47,99	6,927	0,04950	0,01031
95,98	9,797	0,07830	0,008158

Messungen mit Farbindikatoren

Das für alle bisher durchgeführten Messungen verwendete Solvens Essigsäure, das mit Ac_2O zusätzlich absolut gemacht worden war, verursachte ein Ausbleichen mancher Indikatoren. Dieser Effekt konnte auf Spuren von Ac_2O zurückgeführt werden. Daher wurden alle Messungen mit Farbindikatoren in Essigsäure 99—100% p. a. der Fa. Merck durchgeführt.

Verwendete Reagentien

KOAc-Maßlösungen: siehe oben.

Kristallviolett: 0,5proz. Lösung von Kristallviolett (Fa. Merck) in $AcOH$ nach ²⁹.

Äthylrot (1,1'-Diäthyl-2,4'-cyanin-jodid): 0,5proz. Lösung von Äthylrot (Koch-Light Ltd., Colnbrook, Buckinghamshire, England) in $AcOH$.

1,1'-Dimethyl-2,2'-cyanin-chlorid: 0,5proz. Lösung des Farbstoffes, dargestellt von Prof. Jutz, Techn. Hochsch. München, in $AcOH$.

Messungen

Kristallviolett ist im sauren Bereich gelb, im alkalischen violett und am Umschlagpunkt türkisfarben. Zwei Tropfen der Indikatorlösung, in etwa

²⁹ L. G. Chatten, „Pharmaceutical Chemistry“, Vol. 1, p. 233f. Dekker, New York.

5 ml 0,11*N*-F₅TeOH gebracht, verursachten eine blau-grüne Farbe; d. h., der Indikator ist zu wenig basisch bzw. K_7^{HLX} ist zu klein. Äthylrot ist im sauren Bereich farblos, im alkalischen rot. Zwei und mehr Tropfen der Indikatorlösung in etwa 5 ml 0,11*N*-F₅TeOH gebracht, wurden entfärbt. 1,1'-Dimethyl-2,2'-cyaninchlorid ist im sauren Bereich farblos, im alkalischen rot. Zwei und mehr Tropfen der Indikatorlösung, in etwa 5 ml 0,11*N*-F₅TeOH gebracht, wurden entfärbt.

I. *Titration einer 0,11N-F₅TeOH mit 0,124N-KOAc und Äthylrot als Indikator*

10 ml 0,11*N*-F₅TeOH wurden in ein Schlenkrohr gebracht, mit AcOH auf etwa 30 ml verdünnt und 3 Tropfen Indikator zugegeben. Nach Zutropfen von 8,87 ml KOAc — dem theoretischen Verbrauch — zeigte sich ein gerade erkennbares Rosa. Erst nach Zugabe von etwa 9,5 ml KOAc trat deutliche Rotfärbung auf. Der Umschlag ist also schleppend und zu spät, d. h. der Indikator ist ein wenig zu basisch.

II. *Titration einer 0,11N-F₅TeOH mit 0,124N-KOAc und 1,1'-Dimethyl-2,2'-cyanin-chlorid als Indikator*

Gegenüber I. wurde nur der Indikator ausgetauscht. Nach Zugabe von 8,57 ml KOAc schwach rosa Färbung, 8,87 ml KOAc deutliche rosa Färbung, 9,11 ml KOAc rote Färbung.

Der Umschlag ist also auf etwa $\pm 3\%$ genau erkennbar. Titrationsen mit etwa 0,1*N*-HCl in AcOH verliefen ganz analog!

Spektrophotometrische Messungen an Verdünnungsreihen⁷

Verwendete Reagentien

HClO₄-Stammlösung $\sim 0,04N$: wurde aus 70proz. HClO₄ p. a., Lobachemie/Wien hergestellt.

p-Naphtholbenzein ($\equiv pNB$)-Stammlösung $7,30 \cdot 10^{-4}N$: Präparate von Fluka/Buchs und Schuchardt/München wurden 4 Stdn. bei 0,1 Torr und 50° C getrocknet und dann als Urtitersubstanzen eingesetzt. Lösungen derselben zeigten übereinstimmende optische Eigenschaften.

Messungen

Die Messungen wurden mit dem Spektrophotometer „Spectronic 20“ von Bausch & Lomb, Rochester (N. Y.), USA, durchgeführt. Die verwendeten rechteckigen Präzisionsküvetten wurden mit Glasplättchen, die vorher mit Halocarbon gefettet worden waren, abgedeckt. Es wurde angenommen, daß die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit beim Füllen der Küvetten die Lösungen nur unmerkbar verändert. Die Messungen wurden bei Zimmertemp. (etwa 22° C) vorgenommen.

Bestimmung der molaren Absorption³⁰ ϵ von pNB

In reinem AcOH bzw. in alkal. Lösungen ist pNB orangebraun, in sauren grün.

³⁰ H. K. Hughes, Anal. Chem. **24**, 1349 (1952).

Alle Messungen wurden bei 625 m μ durchgeführt. Für die molare Absorption ϵ der sauren Form von pNB, gemessen an einer Lösung, die $3,65 \cdot 10^{-5}N$ an pNB und $\sim 0,02N$ an HClO₄ war, wurde gefunden

$$\epsilon = 1,14 \cdot 10^4 \text{ l/Mol cm (Mittelwert).}$$

Bruckenstein und Kolthoff⁷ fanden bei derselben Wellenlänge $2,86 \cdot 10^4$, Smith und Elliot¹⁸ bei 640 m μ $1,06 \cdot 10^4$.

Messungen von Σc_{IH^+} an Lösungen von F₅TeOH und pNB bekannter Konzentrationen. Die Meßergebnisse zeigt Tab. 7.

Tabelle 7. Spektrophotometrische Messungen der Reaktion von F₅TeOH mit pNB

Totalkonzentration von pNB	$\Sigma c_{IH^+} \cdot 10^6$ bei F ₅ TeOH-Konzentrationen				
	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$2,75 \cdot 10^{-3}$	$4,95 \cdot 10^{-3}$	$7,15 \cdot 10^{-3}$	
$N \cdot 10^5$					
3,65	4,83	6,87	9,56	12,9	
7,30	8,17	12,3	18,7	24,0	
10,95	12,2	17,6	26,4	34,7	
14,60	15,2	22,7	34,1	44,7	
18,25	18,7	27,2	41,9	55,2	
21,90	21,4	30,3	49,2	64,1	