

## Zur Bestimmung der Säurestärken von HJ, FSO<sub>3</sub>H und CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H in Eisessig

Von

A. Engelbrecht und B. M. Rode\*

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Innsbruck

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Februar 1972)

### *Determination of Dissociation Constants of HJ, FSO<sub>3</sub>H and CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H in Glacial Acetic Acid*

Using an approximation method, the dissociation constants of HJ, FSO<sub>3</sub>H and CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H in glacial acetic acid could be derived from conductivity measurements:

$$K_{\text{diss}}^{\text{HJ}} = 10^{-5,8}, \quad K_{\text{diss}}^{\text{FSO}_3\text{H}} = 10^{-6,1} \quad \text{and} \quad K_{\text{diss}}^{\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}} = 10^{-4,7}$$

These values show CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H to be the strongest known acid in glacial acetic acid, HJ to be slightly weaker than HBr and FSO<sub>3</sub>H intermediate between HJ and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Mit Hilfe eines Nährungsverfahrens konnten die Säurestärken von HJ, FSO<sub>3</sub>H und CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H in Eisessig aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden. Die Dissoziationskonstanten berechnen sich zu

$$K_{\text{Diss.}}^{\text{HJ}} = 10^{-5,8}, \quad K_{\text{Diss.}}^{\text{FSO}_3\text{H}} = 10^{-6,1} \quad \text{bzw.} \quad K_{\text{Diss.}}^{\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}} = 10^{-4,7}$$

Damit erweist sich CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H als stärkste bekannte Säure in Eisessig, HJ ist etwas schwächer dissoziiert als HBr und FSO<sub>3</sub>H nimmt eine Mittelstellung zwischen HJ und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein.

### Einleitung

Die untersuchten Substanzen sind durchwegs sehr starke Säuren, deren Aciditätsverhalten in Wasser auf Grund nahezu vollständiger Dissoziation nur schwer differenziert werden kann. Wasserfreie Essigsäure ist als bedeutend schwächerer Protonenakzeptor ein wesentlich günstigeres Medium für derartige Untersuchungen.

In der Literatur wird eine Reihe von Experimenten beschrieben, die der Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Säuren mittels Leit-

\* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 70. Geburtstag gewidmet.

fähigkeitsmessungen an Verdünnungsreihen dienen<sup>1-3</sup>. Die vorwiegend angewandte Methode nach *Fuoss* und *Kraus*<sup>1</sup> liefert jedoch für Eisessig wegen der geringen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels fehlerhafte Resultate, wie bereits an anderer Stelle gezeigt wurde<sup>4</sup>. Das kürzlich beschriebene Näherungsverfahren nach *Porcham* und *Engelbrecht*<sup>5</sup> erscheint als die günstigste Methode zur Bestimmung der  $pK$ -Werte solcher Säuren. Es konnten damit bereits für andere, ebenfalls sehr starke Säuren gute Ergebnisse erzielt werden<sup>4, 6</sup>.

Dieses Verfahren beruht auf der Annahme, daß die Leitfähigkeit von Lösungen starker Säuren in Eisessig im wesentlichen von der Konzentration der solvatisierten Protonen (Acetacidium-Ionen) bestimmt wird und daß die Beiträge der verschiedenen Anionen sehr ähnlich sind. Von uns durchgeführte Leitfähigkeitsmessungen an Verdünnungsreihen verschiedener Kaliumsalze zeigten, daß — unter der sicherlich berechtigten Annahme ähnlicher Dissoziationskonstanten für solche Salze — zwar geringe Unterschiede in der Beweglichkeit der Anionen anzunehmen sind (s. Abb. 1), die aber nur in untergeordnetem Maß wirksam sind, wenn die Gesamtleitfähigkeit hauptsächlich von der Protonenbeweglichkeit bestimmt wird.

Unter Beziehung auf eine Säure ( $BS$ ), deren  $pK$ -Wert in Eisessig möglichst genau bekannt sein muß, läßt sich die Dissoziationskonstante einer Säure  $HX$  nach der Formel

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

aus den jeweiligen Äquivalentfähigkeiten  $\Lambda_c$  berechnen. Diese werden über einen großen Konzentrationsbereich gemessen und  $K_{HX}$  aus den sich ergebenden  $\Lambda_c/\sqrt{c}$ -Kurven ermittelt. Als Bezugssäure empfiehlt sich  $HClO_4$ , da deren Dissoziationskonstante in Eisessig mehrfach nach unabhängigen Methoden bestimmt wurde<sup>2, 3</sup>.

Einige Untersuchungen zur Säurestärke von  $HJ$  und  $CF_3SO_3H$  in wasserfreier Essigsäure sind bereits in der Literatur zu finden. Sie lassen für  $HJ$  eine dem  $HBr$  vergleichbare Acidität erwarten<sup>7</sup>. Für  $CF_3SO_3H$  wird ein Wert in derselben Größenordnung wie der der Perchlorsäure diskutiert<sup>8</sup>. Auch bei  $FSO_3H$  gibt es einige Hinweise, daß es sich um eine sehr starke Säure handelt<sup>9</sup>, doch war eine quantitative Einreihung der drei Substanzen in die bestehende Skala der starken Protonensäuren in Eisessig nach den bisherigen Daten unmöglich, da, je nach Methode, für ein und dieselbe Substanz oft recht unterschiedliche  $pK$ -Werte gefunden werden<sup>10</sup>.

Die von uns durchgeführten Messungen gestatten eine Zuordnung zu einer einheitlichen Skala und geben somit einen weiteren Einblick in Säure—Base-Gleichgewichte in diesem Lösungsmittel.

## Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt die Äquivalentleitfähigkeiten einiger Kaliumsalze in Abhängigkeit von  $\sqrt{c}$ . Da die bekannten Dissoziationskonstanten von Mineralsalzen in Eisessig nur geringe Unterschiede aufweisen<sup>10</sup>, sind die auftretenden, geringfügigen Differenzen wohl größtenteils den unter-

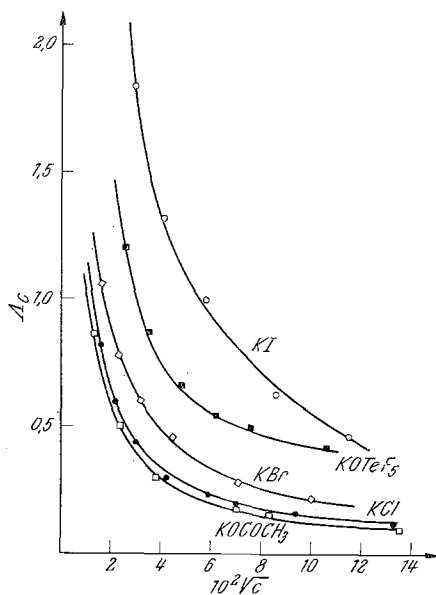


Abb. 1. Leitfähigkeitsmessungen an Verdünnungsreihen von Kaliumsalzen  
schiedlichen Anionen-Beweglichkeiten zuzuschreiben, die sicherlich stark  
von der Solvatation bestimmt sind.

Tabelle 1. pK-Werte starker Säuren in wasserfreier Essigsäure

| Säure                             | pK    |
|-----------------------------------|-------|
| HOSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> | 4,7   |
| HClO <sub>4</sub>                 | 4,87* |
| HOJOF <sub>4</sub>                | 5,0   |
| HBr                               | 5,6   |
| HJ                                | 5,8   |
| HOSO <sub>2</sub> F               | 6,1   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 7,0   |
| HCl                               | 8,4   |
| HOTeF <sub>5</sub>                | 8,8   |
| HNO <sub>3</sub>                  | 10,1  |

\* Bezugswert.

In Abb. 2 sind die gemessenen  $\Lambda_c$ -Werte für HJ, FSO<sub>3</sub>H und CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H in Abhängigkeit von  $\sqrt{c}$  den entsprechenden Werten anderer starker Säuren gegenübergestellt. Die nach Gl. (1) errechneten Dissoziationskonstanten sind: HJ:  $10^{-5,8}$ , FSO<sub>3</sub>H:  $10^{-6,1}$  und CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H:  $10^{-4,7}$ . Eine

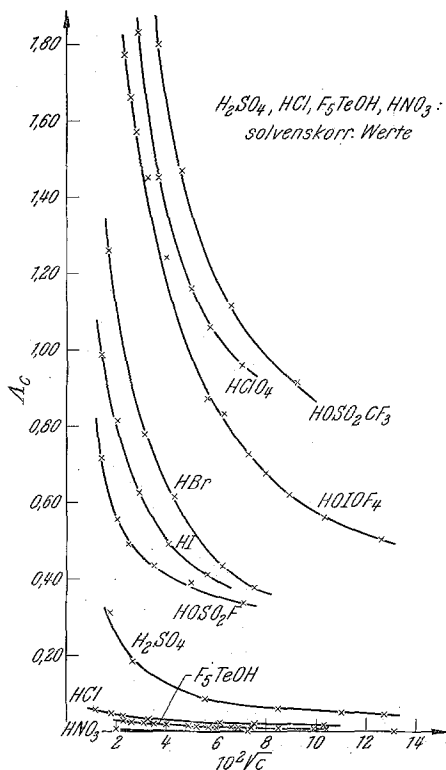


Abb. 2. Leitfähigkeitsmessungen an Verdünnungsreihen von Säuren

Reihung der pK-Werte aller nach diesem Verfahren bisher untersuchten Säuren in Eisessig ist in Tab. 1 zusammengestellt.

HJ folgt offensichtlich nicht der zu erwartenden Reihung  $HJ > > HBr > HCl$ , sondern ist sogar geringfügig schwächer als HBr. Eine mögliche Erklärung ist die schlechtere Solvatation des  $J^-$ -Anions, auf die auch aus der deutlich erhöhten Leitfähigkeit von KJ-Lösungen gegenüber KBr- und KCl-Lösungen geschlossen werden kann.

CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H erwies sich als stärkere Säure als HClO<sub>4</sub> und somit als die stärkste bekannte Säure in Eisessig überhaupt.

FSO<sub>3</sub>H liegt zwischen HJ und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und nimmt somit einen mittleren Platz in der Gesamtreihung starker Säuren in diesem Solvens ein.

### Experimenteller Teil

Nach Literaturangaben<sup>7</sup> sollen Lösungen von HJ in wasserfr. AcOH unter J<sub>2</sub>-Ausscheidung nicht stabil sein. Wir fanden jedoch, daß die nach untenstehender Beschreibung hergestellten Lösungen nur geringfügige Zersetzung erleiden und durch Einfrieren längere Zeit haltbar gemacht werden können. HJ<sub>gasf.</sub> wurde hiezu aus einer konz. wäßr. Lösung durch Auftropfen auf P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gewonnen und nach mehrfacher Trocknung und Reinigung mittels P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bzw. KJ in wasserfr. Essigsäure (Eigenleitfähigkeit =  $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) eingeleitet. Der durch Gewichtszunahme der leicht gelblichen Lösungen ermittelte und der argentometrisch bestimmte HJ-Gehalt differierten um weniger als 1%, womit sie den Erfordernissen der Methode entsprachen. Der geringe Gehalt an elementarem Jod hatte auf die Leitfähigkeitsmessungen keinen störenden Einfluß.

Käufliche FSO<sub>3</sub>H wurde durch viermalige, fraktionierte Destillation des Produkts gereinigt, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H durch Destillation aus einer Lösung in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und anschließende dreimalige Fraktionierung erhalten.

Über die Arbeitstechnik bei den Leitfähigkeitsmessungen wurde bereits an anderer Stelle berichtet<sup>4</sup>.

### Literatur

<sup>1</sup> R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 476 (1933); R. M. Fuoss, l. c. **57**, 488 und 2604 (1935).

<sup>2</sup> T. L. Smith und J. H. Elliot, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3566 (1953).

<sup>3</sup> S. Bruckenstein und I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1 (1956).

<sup>4</sup> W. Porcham und A. Engelbrecht, Mh. Chem. **102**, 333 (1971).

<sup>5</sup> W. Porcham und A. Engelbrecht, Z. phys. Chem. [Leipzig] **248**, 3/4, 177 (1971).

<sup>6</sup> W. Porcham und A. Engelbrecht, Mh. Chem. **102**, 1279 (1971).

<sup>7</sup> G. Schwarzenbach und P. Stensby, Helv. Chim. Acta **42**, 2342 (1959).

<sup>8</sup> T. Gramstad, Tidsskr. Kjemi, Bergvesen, Met. **19**, 62 (1959); R. N. Haszeldine und J. M. Kidd, J. Chem. Soc. 4228 (1954).

<sup>9</sup> J. Barr, R. J. Gillespie und E. A. Robinson, Can. J. Chem. **39**, 1266 (1961).

<sup>10</sup> I. M. Kolthoff und P. J. Elving, Treatise on Analytical Chemistry, Part 1, Vol. 1. New York: Interscience. 1959.