

Zur Bestimmung der Säurestärken von HJ, FSO₃H und CF₃SO₃H 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, FSO₃H and CF₃SO₃H in Glacial Acetic Acid

Using an approximation method, the dissociation constants of HJ, FSO₃H and CF₃SO₃H 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 CF₃SO₃H to be the strongest known acid in glacial acetic acid, HJ to be slightly weaker than HBr and FSO₃H intermediate between HJ and H₂SO₄.

Mit Hilfe eines Nährungsverfahrens konnten die Säurestärken von HJ, FSO₃H und CF₃SO₃H 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 CF₃SO₃H als stärkste bekannte Säure in Eisessig, HJ ist etwas schwächer dissoziiert als HBr und FSO₃H nimmt eine Mittelstellung zwischen HJ und H₂SO₄ 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 dienen¹⁻³. Die vorwiegend angewandte Methode nach *Fuoss* und *Kraus*¹ liefert jedoch für Eisessig wegen der geringen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels fehlerhafte Resultate, wie bereits an anderer Stelle gezeigt wurde⁴. Das kürzlich beschriebene Näherungsverfahren nach *Porcham* und *Engelbrecht*⁵ 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^{4, 6}.

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

Einige Untersuchungen zur Säurestärke von HJ und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in wasserfreier Essigsäure sind bereits in der Literatur zu finden. Sie lassen für HJ eine dem HBr vergleichbare Acidität erwarten⁷. Für $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ wird ein Wert in derselben Größenordnung wie der der Perchlorsäure diskutiert⁸. Auch bei FSO_3H gibt es einige Hinweise, daß es sich um eine sehr starke Säure handelt⁹, 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 werden¹⁰.

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 aufweisen¹⁰, sind die auftretenden, geringfügigen Differenzen wohl größtenteils den unter-

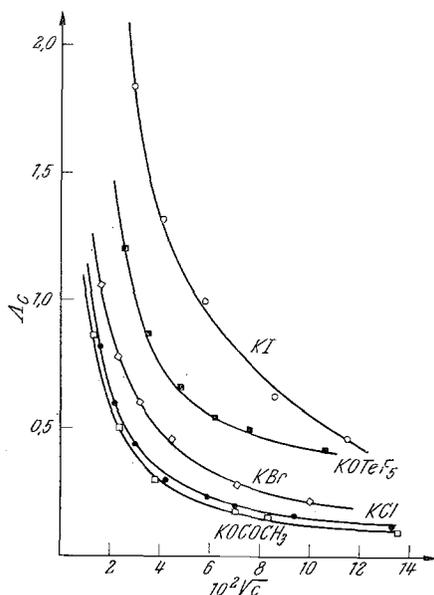


Abb. 1. Leitfähigkeitsmessungen an Verdünnungsreihen von Kaliumsalzen

schiedlichen Anionen-Beweglichkeiten zuzuschreiben, die sicherlich stark von der Solvatation bestimmt sind.

Tabelle 1. pK-Werte starker Säuren in wasserfreier Essigsäure

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

* Bezugswert.

In Abb. 2 sind die gemessenen Λ_c -Werte für HJ, FSO₃H und CF₃SO₃H in Abhängigkeit von \sqrt{c} den entsprechenden Werten anderer starker Säuren gegenübergestellt. Die nach Gl. (1) errechneten Dissoziationskonstanten sind: HJ: $10^{-5,8}$, FSO₃H: $10^{-6,1}$ und CF₃SO₃H: $10^{-4,7}$. Eine

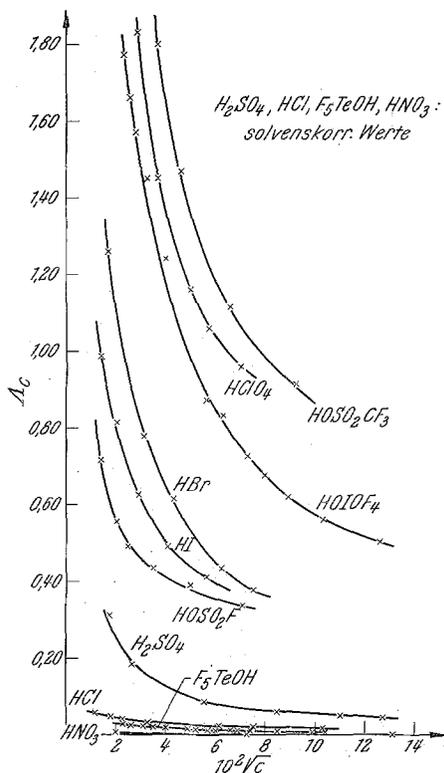


Abb. 2. Leitfähigkeitsmessungen an Verdünnungsreihen von Säuren

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.

CF₃SO₃H erwies sich als stärkere Säure als HClO₄ und somit als die stärkste bekannte Säure in Eisessig überhaupt.

FSO₃H liegt zwischen HJ und H₂SO₄ und nimmt somit einen mittleren Platz in der Gesamtreihung starker Säuren in diesem Solvens ein.

Experimenteller Teil

Nach Literaturangaben⁷ sollen Lösungen von HJ in wasserfr. AcOH unter J₂-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_{gasf.} wurde hiezu aus einer konz. wäßr. Lösung durch Auftropfen auf P₂O₅ gewonnen und nach mehrfacher Trocknung und Reinigung mittels P₂O₅ 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 FSO₃H wurde durch viermalige, fraktionierte Destillation des Produkts gereinigt, CF₃SO₃H durch Destillation aus einer Lösung in konz. H₂SO₄ und anschließende dreimalige Fraktionierung erhalten.

Über die Arbeitstechnik bei den Leitfähigkeitsmessungen wurde bereits an anderer Stelle berichtet⁴.

Literatur

- ¹ R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 476 (1933); R. M. Fuoss, l. c. **57**, 488 und 2604 (1935).
- ² T. L. Smith und J. H. Elliot, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3566 (1953).
- ³ S. Bruckenstein und I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1 (1956).
- ⁴ W. Porcham und A. Engelbrecht, Mh. Chem. **102**, 333 (1971).
- ⁵ W. Porcham und A. Engelbrecht, Z. phys. Chem. [Leipzig] **248**, 3/4, 177 (1971).
- ⁶ W. Porcham und A. Engelbrecht, Mh. Chem. **102**, 1279 (1971).
- ⁷ G. Schwarzenbach und P. Stensby, Helv. Chim. Acta **42**, 2342 (1959).
- ⁸ T. Gramstad, Tidsskr. Kjemi, Bergvesen, Met. **19**, 62 (1959); R. N. Haszeldine und J. M. Kidd, J. Chem. Soc. 4228 (1954).
- ⁹ J. Barr, R. J. Gillespie und E. A. Robinson, Can. J. Chem. **39**, 1266 (1961).
- ¹⁰ I. M. Kolthoff und P. J. Elving, Treatise on Analytical Chemistry, Part 1, Vol. 1. New York: Interscience. 1959.