

## Untersuchung der Ionengleichgewichte in Tetrahydrofuranlösungen des 2-Naphthonitril-Natriums

Von

Ivan M. Panayotov, Christo B. Tsvetanov und Vassilka Schischkova

Aus dem Zentrallaboratorium für Polymere an der Bulgarischen Akademie  
der Wissenschaften, Sofia, Bulgarien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Februar 1975)

### *A Study of the Ionic Equilibria in Tetrahydrofuran Solutions of 2-Naphthonitrile Sodium*

With the aid of conductometric measurements the ion equilibria in *THF* solutions of 2-naphthonitrile sodium were studied. It was established that in the concentration interval of  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  mol/l the equilibrium ion pairs—free ions is predominant ( $K_a^{25^\circ} = 5.3 \cdot 10^{-8}$ ). The ion pairs are contact (average interion distance about 4.1 Å). In the temperature interval of 25 to 40° the heat of dissociation —  $\Delta H = 3.1$  kcal/mol, whereas between — 40 and — 70° —  $\Delta H$  is 1.26 kcal/mol. At higher concentrations ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  mol/l) triple ion formation is observed.

In früheren Untersuchungen haben wir festgestellt, daß die Anion-Radikale (*AR*) verschiedener aromatischer Nitrile, erhalten durch Reduktion von Nitrilen mit Alkalimetallen in Äther, die Polymerisation verschiedener Monomeren durch Elektronenübergang initiieren<sup>1</sup>. Bekannt ist aber, daß in Lösungen der *AR* in aprotischen Lösungsmitteln ein Gleichgewicht zwischen freien Ionen, Ionenpaaren und Ionenassoziaten (Ionentripole und Ionenquadrupole) besteht. Der Gleichgewichtszustand wird von der Art des Lösungsmittels, der Temperatur und Konzentration der Lösung bestimmt. Da die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Ionenarten nicht die gleiche ist, kann angenommen werden, daß, je nachdem, welche Ionen in der Lösung überwiegen, der Initiierungsmechanismus verschieden sein wird, z. B. nucleophiler Angriff anstatt Elektronenübergang. Deswegen müßte bei der Untersuchung des Initiierungsmechanismus der Zustand des Ionengleichgewichts unter den Reaktionsbedingungen bekannt sein.

Die vorliegende Arbeit bezweckt, die Ionengleichgewichte in Tetrahydrofuran- (*THF*-)lösungen des 2-Naphthonitril-Natriums zu untersuchen. Dieses Salz wurde, seiner Stabilität wegen, unter den Versuchsbedingungen als Vertreter der Alkalisalze von aromatischen Nitrilen gewählt. In einer früheren Arbeit über Elektronenspektren von *AR* und Di-anionen von aromatischen Nitrilen<sup>2</sup> wurde festgestellt, daß im Konzentrationsbereich von  $10^{-3}$ — $10^{-4}M$  ein Verschieben der Maxima für die *AR* je nach der Größe des Gegenions oder der Lösungsmittelart beobachtet wird, was auf die Anwesenheit von Kontakt-Ionenpaaren zurückzuführen ist. Die optische Spektroskopie kann aber keine eindeutige Antwort auf die in der Lösung unter verschiedenen Bedingungen überwiegenden Ionenarten geben. Die Ionengleichgewichte sind in den vorliegenden Untersuchungen durch Diskussion der auf Grund der Messung der äquivalenten elektrischen Leitfähigkeit erhaltenen Ergebnisse bestimmt worden.

### Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden im Vak. ( $10^{-5}$  Torr) durchgeführt, wobei die Apparatur im Laufe von 5—6 Stdn. auf  $100$ — $300^{\circ}$  erhitzt wurde; die Küvetten und die Meßzelle für die elektrische Leitfähigkeit wurden mit konz. Lösung der *AR* und mehrmals mit *THF* gewaschen.

Das Lösungsmittel (*THF*) wurde nach den üblichen Methoden gereinigt. Nach mehrmaligem Entgasen und Destillation über Kaliumspiegel konnte eine „blaue“ Metalllösung in *THF* erhalten werden. Das  $\beta$ -Naphthonitril (*NN*) wurde entgast und im Vak. sublimiert und eingeschmolzen. *AR* des *NN* wurde mittels Natriumspiegel unmittelbar vor Gebrauch erhalten, da bei Konzentrationen unter  $10^{-3}M$  beim Stehenlassen eine Veränderung des Spektrums der Lösung (Isomerisation) festgestellt wird.

Die Messung des Widerstandes der Lösung der *AR* von *NN* in *THF* wurde in einer Zelle mit Platinelektroden mit einer Zellenkonstante von  $0,0093\text{ cm}^{-1}$  mittels einer Brücke Oripsons-Ungarn bei  $1000\text{ Hz}$  durchgeführt. Die Lösungen in der Zelle wurden im Thermostat mit Isooctanbad temperiert. Die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung  $\Lambda_0$  wird als Summe  $\Lambda_0 = \Lambda_0^+ + \Lambda_0^-$  bestimmt. Bei  $25^{\circ}$   $\Lambda_0^- = 70\text{ cm}^2/\Lambda \cdot \text{äquiv.}$ ;  $\Lambda_0^+ = 48\text{ cm}^2/\Omega \cdot \text{äquiv.}$  wurden die Werte auf Grund der nach *Slates* und *Szwarc*<sup>3</sup> erhaltenen Angaben für *AR* des Naphthalin-Natriums von uns angenommen, da sich die Größe und Beweglichkeit der  $NN^-$  von denen für *AR* des Naphthalins nicht wesentlich unterscheiden müßten. Die Konzentration der Lösungen wurde spektrophotometrisch nach den Maxima bei  $30\,400\text{ cm}^{-1}$  für nichtumgesetztes Nitril und  $22\,000\text{ cm}^{-1}$  für *AR*<sup>2</sup> in Quarzküvetten von  $0,0317$ ,  $0,24$  und  $0,99\text{ cm}$  bestimmt. Für höher konzentrierte Lösungen,  $10^{-2}M$ , wurde acidimetrische Titration angewendet. Da bei Konzentrationen von  $10^{-3}M$  das *Lambert—Beersche* Gesetz nicht befolgt wird, wurde die Konzentration spektrophotometrisch aus den Maxima für nicht umgesetztes, unverändertes *NN* ( $30\,400\text{ cm}^{-1}$ ) bestimmt. Die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{30\,400} = 663$  und  $\epsilon_{22\,000} = 6250$  haben wir in einer anderen Arbeit mitgeteilt<sup>4</sup>. Die optischen Spektren wurden auf dem Apparat Specord-UV-VIS, Carl Zeiss, aufgenommen.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Äquivalentleitfähigkeit der Lösungen bei unterschiedlicher Konzentration sind in Tab. 1 wiedergegeben. In Abb. 1 ist die Kurve  $\Lambda$  vs.  $\sqrt{c}$  dargestellt. Man kann zwei Bereiche feststellen. Bei Konzen-

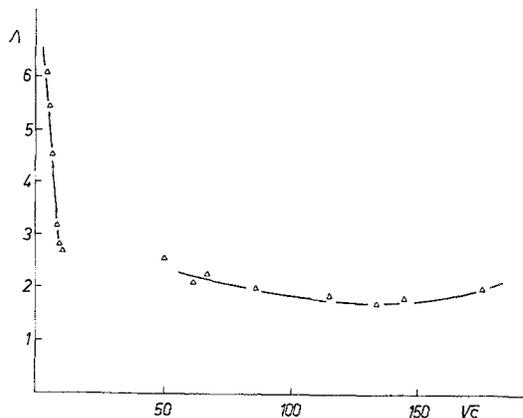


Abb. 1. Abhängigkeit  $\Lambda$  vs.  $\sqrt{c}$  der Lösungen für  $NN^-Na^+$  in THF bei  $25^\circ$

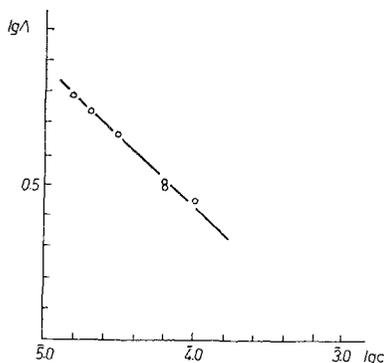


Abb. 2.  $\lg \Lambda$  —  $\lg c$  für den linearen Bereich der in Abb. 1 wiedergegebenen Kurve

trationen unter  $1 \cdot 10^{-4}$  ist die Abhängigkeit linear, wobei in logarithmischen Koordinaten für  $\log \Lambda$  —  $\log c$  eine Neigung von  $-0,47$  erhalten wird (Abb. 2). In diesem Bereich zogen wir die Gleichung von Fuoss und Kraus

$$F/\Lambda = F/\Lambda_0 + \frac{f^2}{F} \cdot \frac{\Lambda c}{\Lambda_0^2 K_d}$$

heran (Abb. 3). Aus der Neigung der Geraden wurde  $K_d^{25^\circ} = 5,3 \cdot 10^{-8}$  berechnet.

Durch Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 25 bis 70° konnten die Dissoziationskonstanten ermittelt sowie die Abhängigkeit  $\ln K_d$  vs.  $1/T$  aufgestellt werden (Abb. 4). Auf dieser Kurve sind zwei Bereiche mit

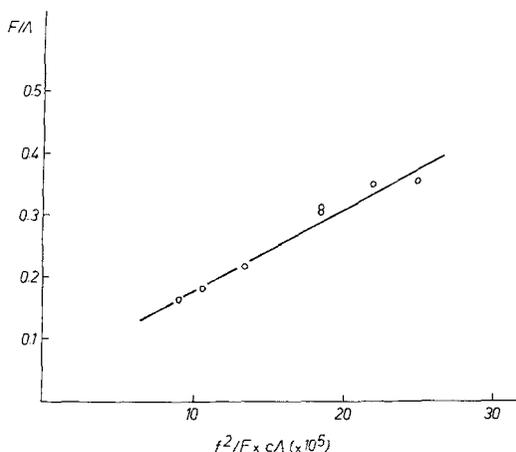


Abb. 3. Abhängigkeit  $F/\Lambda$  vs.  $f^2/F \cdot c\Lambda$  für die Lösung von  $NN^-Na^+$  in  $THF$  bei 25° im Konzentrationsbereich  $1 \cdot 10^{-4}$  bis  $1 \cdot 10^{-3}M$

Tabelle 1. Leitfähigkeit der Lösungen von  $NN^-Na$  in  $THF$  bei verschiedenen Konzentrationen; Temp. 25 °C

$\Lambda$ , cm <sup>2</sup> /Ω mol	$c \cdot 10^5$ mol/l	$\Lambda$ , cm <sup>2</sup> /Ω mol	$c \cdot 10^5$ mol/l
6,166	1,58	1,181	390
5,495	2,11	2,30	461
4,570	3,20	2,05	760
3,194	6,42	1,89	1352
3,154	6,52	1,72	1804
2,815	8,70	1,82	2100
2,776	10,12	1,93	3100
2,480	264		

verschiedenen Neigungen dargestellt. Im Bereich von 25 bis -40° beträgt die Dissoziationswärme  $-\Delta H = 3,1$  kcal/mol, dagegen zwischen -40 und -70°  $-\Delta H = 1,26$  kcal/mol. Der Konzentrationsbereich von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  der Kurve  $\Lambda$  vs.  $\sqrt{c}$  (Abb. 1) weist geringe Neigung und ein undeutlich ausgeprägtes Minimum auf. In diesem Bereich ist die Abhängigkeit zwischen der Äquivalentleitfähigkeit und der Konzentration komplizierter und unterliegt der Gleichung

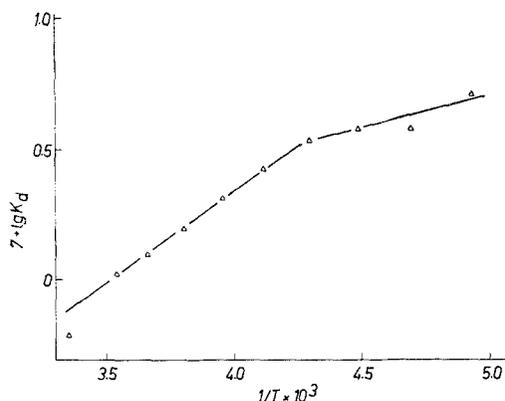


Abb. 4. Arrheniuskurve für  $K_d$  im Temperaturbereich von 25 bis bis 70 °C

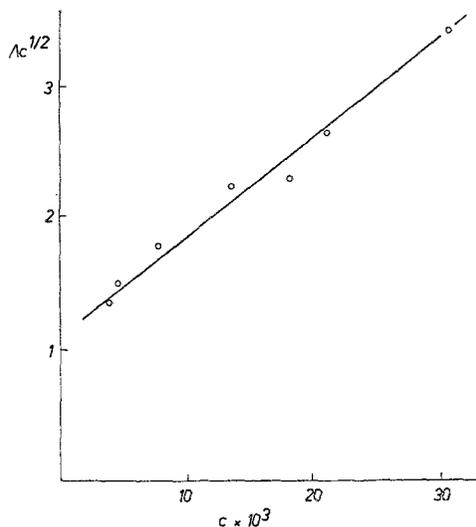
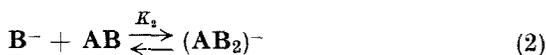
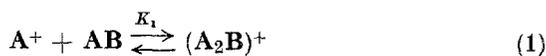


Abb. 5.  $\Lambda c^{1/2}$  vs.  $c$  für die Lösungen von  $NN^{\ominus}Na^+$  in *THF* bei 25° im Konzentrationsbereich  $10^{-2}$  bis  $5 \cdot 10^{-4}M$

$\Lambda c^{1/2} = A + Bc$  (Abb. 5). Eine ähnliche Abhängigkeit ist für Lösungen, bei denen die Bildung von Ionentripolen:



zu beobachten ist, charakteristisch.

Nehmen wir an, daß  $K_1 \approx K_2 = k$ , so kann die Abhängigkeit zwischen Leitfähigkeit und Konzentration durch folgende Gleichung von *Fuoss* und *Kraus*<sup>5</sup> ausgedrückt werden

$$\Lambda c^{1/2} g(c) = \Lambda_0 K_A^{1/2} + (\lambda_0/k K_A^{1/2})(1 - \Lambda/\Lambda_0) c,$$

wobei  $K_A = K_a^{-1}$ ;  $\lambda_0$  = Grenzdurchlässigkeit für Ionentripole;  $g(c)$  ist die Funktion, bei der:  $\log g(c) - (1000 \kappa)^{1/2} (0,43438 - \beta \Lambda_0)/\Lambda_0^{3/2} + + 0,2171 \Lambda/\Lambda_0$  ist.

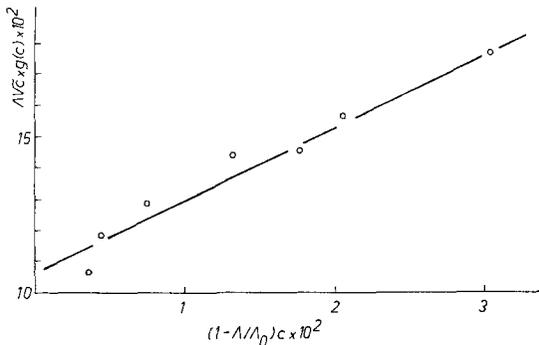


Abb. 6. Abhängigkeit  $\Lambda c^{1/2} g(c)$  vs.  $(1 - \Lambda/\Lambda_0) c$  nach der Gleichung von *Fuoss* und *Kraus* zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten in Gegenwart von Ionentripolen

Wenn die in der zweiten Kolonne der Tab. 1 wiedergegebenen Ergebnisse angenommen werden, so ist die erhaltene Neigung linear  $\Lambda c^{1/2} g(c)$  gegenüber von  $(1 - \Lambda/\Lambda_0) c$  (Abb. 6). Der Abschnitt der Kurve stellt  $\Lambda_0/K_A^{1/2}$  dar, dagegen ergibt die Neigung  $\lambda_0/k K_A^{1/2}$ . Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde  $\Lambda_0/K_A^{1/2} = 0,108$  gefunden, wobei  $K_a = 8,5 \cdot 10^{-7}$  ist. Die Bestimmung der hypothetischen Konstante  $k$  erfordert die Kenntnis von  $\lambda_0$ . Das Fehlen von experimentellen Angaben veranlaßte uns, das von *Fuoss* und *Kraus* für andere Fälle<sup>6</sup> angewendete Verhältnis  $\lambda_0/\Lambda_0 = 1/3$  anzunehmen. In Abb. 6 ist  $\lambda_0/k K_A^{1/2} = 2,234$ , wobei  $k = 1,63 \cdot 10^{-2}$  ist. Der größere Wert für  $K_a$ , erhalten aus der Funktion der Ionentripole im Vergleich zu der aus dem linearen Bereich der Kurve aus Abb. 1 gefundenen, wird sowohl mit der kleineren Genauigkeit der für die Feststellung von  $K_a$  im Bereich der höheren Konzentrationen angewendeten Methode, als auch mit der allgemeinen Konzentrationserhöhung der freien Ionen, die sich bei der Dissoziation der Ionenpaare sowie bei den Gleichgewichts-

prozessen (1) und (2) bilden, erklärt. Der Ionenabstand wurde aus der Gleichung von Fuoss<sup>7</sup> bestimmt:

$$K_d = 3000/4 \pi N \cdot \dot{a}^3 \exp. [-e^2/aDkT].$$

Bei 25° beträgt  $\dot{a} = 4,1 \text{ \AA}$ .  $NN^- Na^+$  überwiegt als Kontakt-Ionenpaare. Die Temperaturabnahme führt nicht zur Bildung von durch Moleküle des Lösungsmittels getrennten Ionenpaaren, wie im Fall der *AR* des Naphthalins<sup>3</sup>.

### Literatur

- <sup>1</sup> I. Panayotov, Ch. Tsvetanov und I. Yukhnovski, Europ. Polym. J. **6**, 1625
- <sup>2</sup> (1970).  
I. Panayotov und Ch. Tsvetanov, Mh. Chem. **101**, 1672 (1970).
- <sup>3</sup> R. V. Slates und M. Szwarc, J. Phys. Chem. **69**, 4124 (1965).
- <sup>4</sup> I. Panayotov, Ch. Tsvetanov und V. Schischkova, C. r. Acad. Bulg. Sci., im Druck.
- <sup>5</sup> R. M. Fuoss und F. Accascina, Electrolytic Conductance. New York: Wiley. 1959.
- <sup>6</sup> R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2387 (1933).
- <sup>7</sup> R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5059 (1958).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. I. M. Panayotov*  
*Zentrallaboratorium für Polymere*  
*Bulgarische Akademie*  
*der Wissenschaften*  
*Sofia 13*  
*Bulgarien*