

Differenzierung starker Säuren durch konduktometrische Titration in Eisessig [*]

Von Dr. B. Sansoni

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Starke Säuren werden durch Wasser auf die Säurestärke des Lyoniums OH_3^+ nivelliert. Daher zeigt die Titration eines Gemisches von HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 und CCl_3COOH mit dem Lytation OH^- nur einen deutlichen Äquivalenzpunkt. Im Gegensatz dazu ist im wesentlich schwächer basischen Lösungsmittel Eisessig das Lyoniumion $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ saurer als OH_3^+ in Wasser, und die Nivellierung beginnt erst bei höheren Säurestärken. In Eisessig haben HClO_4 , H_2SO_4 (1. Stufe), $\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ und HCl die relativen pK -Werte 4,87; 7,24; 8,46; 8,55; nach anderen Angaben verhalten sich die Stärken von 0,005 N HClO_4 , HBr , H_2SO_4 , HCl und HNO_3 wie 400:160:30:9:1 [1]. Diese Unterschiede der Säurestärken erlauben, zusammen mit einer individuellen Neigung zur Ionenassoziation (Ionenpaare, Tripelionen) [2], die konduktometrische Unterscheidung starker Säuren in Eisessig.

Die Titration von H_2SO_4 in Eisessig liefert zwei deutliche Äquivalenzpunkte (HSO_4^- und SO_4^{2-}); auch die Differenzierung binärer Säuregemische, zum Beispiel $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$, ist möglich [3]. Wir konnten auch kompliziertere Gemische starker Säuren durch konduktometrische Titration mit 0,5 M Natriumacetat in Eisessig unterscheiden. Es wurden eine Präzisions-Walzenmeßbrücke mit logarithmischem Anzeigerverstärker (Typ WBR + TAV; Fa. WTW), nicht platinierete Pt-Elektroden sowie Eisessig p. a. (0,1–0,2 % H_2O) verwendet, und in einer Schliffzelle bei $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet. Reproduzierbare, analytisch auswertbare Knickpunkte ergaben die Gemische $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$, $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}/\text{HSO}_4^-$, $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HSO}_4^-$ und $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HSO}_4^-/\text{CCl}_3\text{COOH}$. Darüber hinaus läßt das Gemisch $\text{HClO}_4/\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HSO}_4^-/\text{CCl}_3\text{COOH}$ sogar noch 6 Knickpunkte erkennen (Abb. 1).

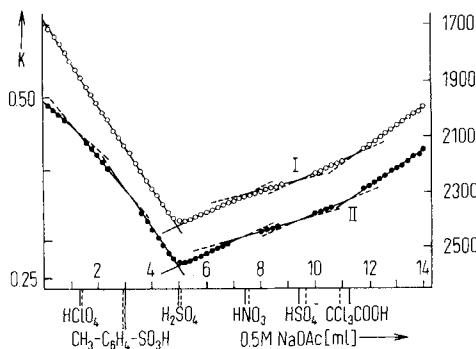


Abb. 1. Konduktometrische Titration eines Gemisches von 0,69 mMol HClO_4 (70 %)/0,78 mMol $\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ /1,05 mMol H_2SO_4 (97 %)/1,23 mMol HNO_3 (98 %)/0,62 mMol CCl_3COOH in 99 ml Eisessig + 1 ml H_2O mit 0,5 M CH_3COONa .

— gefundene, - - - theoretische Äquivalenzpunkte.

Kurve I: (linke Ordinate) K [$10^4 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$]; Kurve II: (rechte Ordinate) in Skalenteilen (Umrechnungsfunktion in K ist nichtlinear).

Die Reihenfolge der Äquivalenzpunkte entspricht ungefähr den Säurestärken in Eisessig. Optimale Bedingungen erhält man bei Zusatz von etwa 1 % Wasser. Abbildung 1 zeigt die weitestgehende uns bekannte Differenzierung starker Säuren durch Säure-Base-Titration [1, 3, 4]. Ein Gemisch der Säuren $\text{CH}_2\text{ClCOOH}/\text{CHCl}_2\text{COOH}/\text{CCl}_3\text{COOH}$ in Eisessig ergab drei Äquivalenzpunkte; handelsübliche, mit Mono- bis Pentaphosphorsäure verunreinigte $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Riedel-de Haen) vier Knickpunkte. Titration mit K- und Li- statt Na-Aacetat er-

gab zwar teilweise steilere Kurven, aber auch häuferg störende Fällungen.

Entsprechende Titrationen in Propionsäure mit Natriumpropionat verliefen ungünstiger; wahrscheinlich sind hier Acidität und Dissoziation bereits zu gering. Ameisensäure erwies sich als ungeeignet; sie ist zwar saurer als Essigsäure, jedoch entspricht ihrer hohen Autoprotolysekonstante (10^{-6}) (Essigsäure: $3,5 \cdot 10^{-5}$) [1] bereits eine recht hohe Basenstärke. Dies bedingt eine ähnliche Nivellierung wie im wäßrigen System.

Eingegangen am 3. Dezember 1963 [Z 634]

[*] 4. Mittgl. über Trennungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln; nach Arbeiten gemeinsam mit stud. chem. U. Murawski, H.-B. Kuhnhen, B. Berrang, H. Arold, H. Cuntze u. E. Sebastiani. Vorgetragen im H. C. Ørsted-Institut, Universität Kopenhagen (März 1963). — 3. Mittgl.: Angew. Chem. 75, 418 (1963); internat. Edit. 2, 615 (1963).

[1] S. Bruckenstein u. I. M. Kolthoff in I. M. Kolthoff, Ph. J. Elving u. B. B. Sandell: Treatise on Analytical Chemistry, The Interscience Encyclopedia Inc., New York 1959, Teil I, Bd. 1, S. 475.

[2] R. M. Fuoss u. C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 55, 2387 (1933).

[3] G. Jander u. G. Mass, Fortschr. chem. Forsch. 2, 619 (1953); T. Higuchi u. C. R. Rehm, Analytic. Chem. 27, 408 (1955); A. M. Shkodin u. N. A. Izmailov, Z. allg. Chem. (russ.) 20, 38 (1950).

[4] D. B. Bruss u. G. E. A. Wild, Analytic. Chem. 29, 232 (1957); W. Stuck, Z. analyt. Chem. 177, 338 (1960).

HCl-Eliminierung aus gasförmigem cis- und trans-Chlorstilben [1]

Von Dr. P. Andréu, E. Schmitz und Dr. H. Noller [2]

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

HCl-Abspaltungen aus Alkylhalogeniden in flüssiger Phase sind trans- β -Eliminierungen, die ionisch verlaufen. Eliminierungen an Kontakten sind bisher nur wenig untersucht worden.

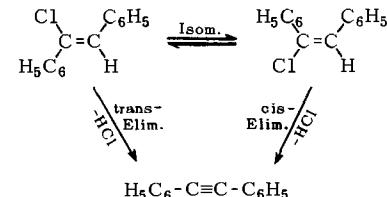


Tabelle 1. HCl-Eliminierung aus cis- und trans-Chlorstilben an Katalysatoren.

Katalysator	Substrat	Arrhenius-Parameter		Temp. [°C]	Ausbeute an [%]	
		E [kcal/Mol]	A (relativ)		Tolan [%]	Isomerem [%]
MnO_2	cis-trans-	8 24	$1,2 \cdot 10^5$ $4,8 \cdot 10^9$	250 250	14 5	0 trans- 0 cis-
BaCl_2	cis-trans-	11 20	$2,2 \cdot 10^6$ $3,2 \cdot 10^8$	250 250	17 8	19 trans- 4 cis-
CdO	cis-trans-	9 8	$5,5 \cdot 10^5$ $1,5 \cdot 10^5$	260 260	100 8	0 trans- 1 cis-
MgO	cis-trans-	9 10	$2,6 \cdot 10^5$ $2,1 \cdot 10^5$	250 250	35 26	2 trans- 1 cis-
CaO	cis-trans-	9 7	$7,8 \cdot 10^5$ $5,6 \cdot 10^4$	283 283	11 12	0 trans- 0 cis-
CaCl_2	cis-trans-	7 8	$2,1 \cdot 10^5$ $1,4 \cdot 10^5$	350 350	41 22	24 trans- 0 cis-
Al_2O_3 neutral	cis-trans-	— 10	— $1,4 \cdot 10^6$	250 250	100 0	0 trans- 0 cis-

[*] Der restliche prozentuale Anteil wurde nicht umgesetzt.