

Produkt B. Aus der Fraktion 15 (52 mg) wird die Hauptkomponente von kleinen Mengen nicht identifizierter Produkte durch PDC. (Eluiermittel Benzol/Hexan 2:1) abgetrennt. Aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ erhält man weisse Mikrokristalle vom Smp. 90–91°. Den gleichen Smp. zeigen 8,5 mg weiße Kristalldrusen, die durch Kristallisation (Hexan/Methanol) der entsprechenden Fraktion (25 mg) eines anderen Ansatzes erhalten wurden. Diskussion der spektroskopischen Daten vgl. theoret. Teil.

Den Herren Dr. H. FUHRER, A. BORER (NMR.) und Dr. H. HÜRZELER (Massenspektren) in den physikalischen Laboratorien der CJBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel danken wir für die Aufnahme der Spektren und die Beratung bei deren Interpretation. Ferner danken wir Herrn Prof. R. SIGNER (Universität Bern) für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und der CJBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel für die grosszügige Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. PETER & W. JENNY, *Helv.* **49**, 2123 (1966).
- [2] W. JENNY & R. PETER, *Angew. Chem.* **77**, 1027 (1965); R. PETER & W. JENNY, *Chimia* **19**, 45 (1965).
- [3] TH. J. KATZ, N. ACTON & G. MARTIN, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 2804 (1969).
- [4] B. H. SMITH, «Bridged Aromatic Compounds», Academic Press, New York, N. Y., 1964.
- [5] K. BURRI & W. JENNY, *Helv.* **50**, 1978 (1967); K. BURRI, Diss. Universität Bern, 1968.
- [6] W. JENNY & R. PAIONI, *Chimia* **22**, 142 (1968), Kurzmitteilung.
- [7] E. MÜLLER & G. RÖSCHEISEN, *Chem. Ber.* **90**, 543 (1957).
- [8] J. DALE, *J. chem. Soc.* 1963, 93; *Angew. Chem.* **78**, 1070 (1966).
- [9] R. FLAMMANG, H. P. FIGEYS & R. H. MARTIN, *Tetrahedron* **24**, 1171 (1968), mit Erratum.
- [10] D. J. CRAM, N. L. ALLINGER & H. STEINBERG, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 6132 (1954).
- [11] S. J. CRISTOL & D. C. LEWIS, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1476 (1967).
- [12] A. LÜTTRINGHAUS *et al.*, *Liebigs Ann. Chem.* **613**, 185 (1958); G. SCHULL, *Chem. Ber.* **98**, 2906 (1965).

205. Elektromotorisches Verhalten von Glaselektroden in flüssigem Ammoniak

von W. M. BAUMANN¹⁾ und W. SIMON

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(2. IX. 69)

Summary. Glass electrodes behaving as protodes or alkali cation electrodes in aqueous systems respond to the protonated solvent in liquid ammonia at –38°C and can be used to measure the activity of NH_4^+ . Deviations in the response to the activity of NH_4^+ are shown to be due to an alkali metal function (alkaline error) of the glass electrodes. The selectivity of glass electrodes for different alkali metal cations changes drastically from water to liquid ammonia.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von HEYN & BERGIN [1] konnten wir kürzlich zeigen, dass mittels geeigneter Glaselektrodenmessketten die Aktivität des protonierten Lösungsmittels in flüssigem Ammoniak erfasst werden kann [2]. Diese Resultate sind in der Zwischenzeit von LENGYEL & CSÁKVÁRI, CSÁKVÁRI und Mitarbeitern sowie von SHIURBA & JOLLY bestätigt worden [3]. Auf Grund der geringen Autoprotoolyse von Ammoniak:

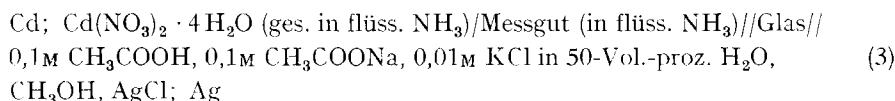


¹⁾ TOMS RIVER CHEMICAL CORPORATION, Route 37, P.O. Box 71, Toms River, N.J. 08753, USA.

mit der Autoprotolyesenkonstante

$$K := a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{NH}_3^-} \quad (a: \text{Aktivität}) \quad (2)$$

von $10^{-29 \pm 1} \text{ M}^2$ [4] sollte der in diesem Lösungsmittel erfassbare Aciditätsbereich sehr gross sein. Titrationen einer in diesem Lösungsmittel starken Säure ($0,01 \text{ M } \text{NH}_4\text{NO}_3$) mit einer entsprechend starken Base ($0,01 \text{ M } \text{KNH}_2$) unter Verwendung der Messkette:



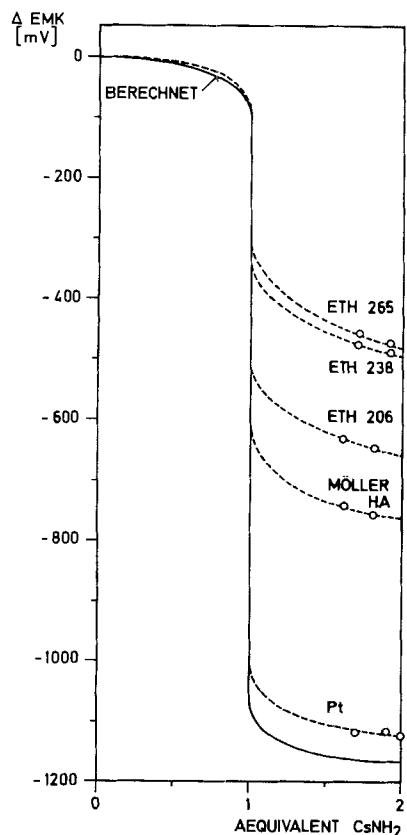
haben jedoch ergeben (vgl. auch [2]), dass damit Aciditätsbereiche von lediglich etwa 6 Einheiten in $-\log a_{\text{NH}_4^+}$ zugänglich sind. Es lag die Vermutung nahe, dass die verwendeten Glaselektroden bei einem Überschuss an Amid-Ionen extrem hohe Abweichungen von der theoretischen Elektrodenfunktion ergeben [2] (vgl. auch [3]). Für eine Reihe von Elektrodengläsern sind deshalb mittels Messkette (3) Untersuchungen an Ammonnitratlösungen einerseits und Amidlösungen andererseits durchgeführt worden. Aus Tab. 1 ist ersichtlich, dass Elektrodengläser mit theoretischer Elektrodenfunktion für Wasserstoff-Ionen in Wasser nicht extremer Acidität ($\text{pH} = 3, 5$ bis 9,2; Gläser LENGYEL, MÖLLER HA, ETH 238, ETH 265) offensichtlich in flüssigem Ammoniak auf die Aktivität des protonierten Lösungsmittels, des Ammonium-Ions ansprechen [2]. Analog sprechen jedoch auch Gläser in flüssigem Ammoniak auf Ammonium-Ionen an, die in wässriger Lösung eine Alkalimetallionenfunktion aufweisen (Glas ETH 206). Bei einer Messtemperatur von -38° und unter der Annahme, dass die verwendeten Ammoniumsalze vollständig dissoziieren, die Aktivitäten gleich den Konzentrationen gesetzt werden können, die Flüssigkeitspotentiale konstant bleiben und die Glaselektrode quantitativ auf die Aktivität des Ammonium-Ions anspricht, ergibt sich eine Elektrodenfunktion von $46,6 \text{ mV}/\log c_{\text{NH}_4\text{,x}}$ [2]. Aus Tab. 1 geht hervor, dass die experimentell ermittelten Werte bei Ammoniumionenkonzentrationen $10^{-4} \text{ M}/10^{-3} \text{ M}$ mit den Erwartungen gut übereinstimmen, dass sie jedoch bei Konzentrationen $\geq 10^{-3} \text{ M}$ kleiner ausfallen. Dies dürfte hauptsächlich auf die willkürliche Gleichsetzung der Aktivitäten mit den Konzentrationen zurückzuführen sein. Die Abnahme in der Steilheit der Elektrodenfunktion steht jedenfalls mit Ausnahme des

Tabelle 1. Elektrodenfunktion einiger Elektrodengläser in flüssigem Ammoniak (-38°)
(Messkette (3))

Elektrode (Glaszusammensetzung)	Änderung der EMK in mV der Messkette (3) für Ammonnitratlösungen der Molarität M		
	$10^{-4} \text{ M}/10^{-3} \text{ M}$	$10^{-3} \text{ M}/10^{-2} \text{ M}$	$10^{-2} \text{ M}/10^{-1} \text{ M}$
LENGYEL & TILI [5] (Li, Ba, U, Si)	47,0	44,0	38,0
MÖLLER HA (Gebrüder MÖLLER, Glasbläserei, Zürich)	46,5	44,0	36,0
ETH 238, (Li, Ba, U, La, Si)	45,5	42,0	38,0
ETH 265, (Li, Cs, Zr, La, Si)	—	—	—
ETH 206 [8], (Na, Al, Si)	46,5	46,0	43,8
Platin-H ₂ [6]	43,5	35,0	30,0

Glases ETH 206 in befriedigender Übereinstimmung mit Messungen an Platin-Wasserstoffelektroden [6].

Beim Übergang von einer 0,01M Lösung von NH_4NO_3 zu einer 0,01M Lösung von CsNH_2 in flüssigem Ammoniak ist unter der Annahme vollständiger Dissoziation der Salze und einer Autoprotolyesenkonstante von Ammoniak von 10^{-23} M^2 [4] (-50°C) eine Änderung der Ammoniumionenkonzentration um den Faktor von etwa 10^{25} zu erwarten. Bei einer Elektrodenfunktion von $46,6 \text{ mV}/\log a_{\text{NH}_4^+}$, einer Messkette mit theoretisch ansprechender Indikatorelektrode und Gleichsetzen von Konzentrationen mit Aktivitäten hätte dies einen Potentialsprung von $25 \cdot 46,6 \text{ mV} = 1165 \text{ mV}$ zur Folge (vgl. Fig.). Offensichtlich ergeben verschiedene Elektrodengläser in Amidlösungen unterschiedliche, jedoch durchwegs grosse Abweichungen von der theoretischen Elektrodenfunktion (Fig.). Die untersuchte Platinelektrode (Pt blank), über deren Wirkungsmechanismus in flüssigem Ammoniak keine klaren Angaben vorliegen, ergibt näherungsweise den erwarteten Potentialunterschied (s. Figur). Eine Erklärung für die gefundenen Abweichungen beruht auf dem sogenannten Alkalifehler der Glaselektroden, der für pH-Glaselektroden in basischen wässrigen Lösungen im



Einsatzbereich von Messketten bei der Titration einer starken Säure mit einer starken Base in flüssigem Ammoniak²⁾
(0,01M Lösung von NH_4NO_3 in 50 ml NH_3 mit ca.
0,3M CsNH_2 in NH_3 titriert, -38°)

²⁾ Die Titration mittels der Platin-Elektrode erfolgte unter Verwendung von Messkette (3), wobei die Glaselektrode durch einen blanken Platindraht ersetzt wurde.

allgemeinen der Differenz (in pH-Einheiten) zwischen scheinbar gemessener und tatsächlich vorhandener Protonenaktivität gleichgesetzt wird. Wird in gleicher Weise zur Ermittlung eines Alkalifehlers in flüssigem Ammoniak verfahren, ergeben sich bedeutend höhere Werte als in wässriger Lösung (vgl. Tab. 2), die eindeutig vom verwendeten Kation abhängen. In Anlehnung an Arbeiten von NICOLSKY [7] und EISENMAN [8] kann das Potential einer Glasprotodenmesskette, die neben den Wasserstoff-Ionen auf ein weiteres Kation anspricht, wie folgt wiedergegeben werden:

$$\text{EMK} = \text{EMK}_0 + \frac{n \cdot R \cdot T}{F} \ln [a_{\text{H}^+}^{1/n} + (K_{\text{H}^+\text{X}^+}^{\text{Pot}} \cdot a_{\text{X}^+})^{1/n}], \quad (4)$$

wobei R : Gaskonstante
 T : Absolute Temperatur
 F : FARADAY'sche Konstante
 a_{H^+} : Aktivität des solvatisierten Protons
 a_{X^+} : Aktivität eines solvatisierten einwertigen Kations
 $K_{\text{H}^+\text{X}^+}^{\text{Pot}}$: Selektivitätskonstante (Bevorzugung von X^+ relativ zu H^+ durch die Glaselektrode)
 n : Empirische Konstante, abhängig von Kation X^+ und Elektrodenglas.

Aus Tab. 2 (letzte Kolonne) ist ersichtlich, dass für hochwertige Glasprotoden (z. B. MÖLLER HA) und wässrige Systeme $K_{\text{H}^+\text{Na}^+}^{\text{Pot}}$ um 10^{-13} liegt (vgl. auch Tab. 3). Falls für Lösungen in flüssigem Ammoniak Selektivitätskonstanten der gleichen Größenordnung auftreten würden, wäre in 10^{-2}M Alkaliamidlösungen ($-\log a_{\text{NH}_4^+}$ ca. 27) mit Alkalifehlern um 12 Einheiten in $-\log a_{\text{NH}_4^+}$ zu rechnen (Gleichung (4)). Entsprechend Tab. 2 treten teilweise tatsächlich derartige Fehler auf. Sie sind jedoch erwartungsgemäß in hohem Maße vom verwendeten Elektrodenglas sowie der Art des Kations in der Lösung abhängig. Die Glasprotodengläser MÖLLER HA, ETH 265 und ETH 238 zeigen in wässrigen Systemen durchwegs Alkalifehler für $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$, wie dies allgemein für derartige Glaselektroden zur pH-Messung

Tabelle 2. Alkalifehler von Glaselektroden in wässrigen Systemen (25°) und flüssigem Ammoniak (-38°)

Elektrode	ΔEMK in mV von Messkette (3)		Alkalifehler	
	$10^{-2}\text{M} \text{ NH}_4\text{NO}_3 / 10^{-2}\text{M} \text{ XNH}_2$		$10^{-2}\text{M} \text{ XNH}_2$ in NH_3 [$-\log a_{\text{NH}_4^+}$] ^a)	$10^{-1}\text{M} \text{ NaOH}$ in H_2O [pH]
MÖLLER HA	- 760	CsNH_2	8,7	$\leq 0,05$
ETH 265	- 482	CsNH_2	14,7	0,72
ETH 238	- 497	CsNH_2	14,4	0,57
	- 303	KNH_2	18,5	..
	- 150	RbNH_2	21,8	..
ETH 206	- 660	CsNH_2	10,9	-

^{a)} Alkalifehler in $\log a_{\text{NH}_4^+}$ = $\frac{-1165 \text{ mV} - \Delta\text{EMK} \text{ mV} (\text{Kol. 2 von Tab. 2})}{46,6 \text{ mV}}$.

üblich ist [9]. Somit weisen diese Elektroden in wässrigen Systemen folgende Ansprechsequenz auf:



In flüssigem Ammoniak tritt offensichtlich eine Umkehr der Sequenz ein, indem dort für das Glas ETH 238 die Bevorzugung der Kationen wie folgt ist (vgl. Tab. 3):



Bedingt durch die gegenüber Wasser unterschiedlichen Solvationsenergien der Alkali-Kationen in Ammoniak sind derartige Sequenzänderungen unbedingt zu erwarten [8] (vgl. auch [10]).

Eine analoge Änderung in der Ansprechsequenz ist dafür verantwortlich zu machen, dass das Glas ETH 206, das in wässrigen Systemen im Konzentrationsbereich 10^{-1} bis 10^{-4} M bei pH = 7 entsprechend der NERNST'schen Beziehung auf K^+ anspricht, in flüssigem Ammoniak eine Wasserstoffionenfunktion zeigt, ohne einen extrem hohen Alkalifehler aufzuweisen (Tab. 2 und 3). Auf eine deutliche Bevorzugung von Na^+ gegenüber Li^+ in Ammoniak muss auch das von LENGYEL & CSÁKVÁRI [3] beobachtete scheinbar fehlende Ansprechen von MACINNES-DOLE-Glas [11] auf Li^+ in Natriumamidlösungen zurückgeführt werden [3]. Die in flüssigem Ammoniak gefundenen Abweichungen von der theoretischen Elektrodenfunktion bezüglich Wasserstoffionenaktivität ($a_{\text{NH}_3^+}$) von Glaselektroden lassen sich somit befriedigend durch eine Alkalikationenfunktion der verwendeten Gläser rationalisieren.

Experimentelles. – Messungen in flüssigem Ammoniak erfolgten mit Hilfe einer von SCHENK [12] beschriebenen Titrationsapparatur bei nur unbedeutenden Modifikationen (vgl. [13]). Einzelheiten über die Herstellung des flüssigen Ammoniaks und der Amidlösungen sind ebenfalls der Arbeit von SCHENK [12] zu entnehmen (vgl. auch [2] und [13]).

Tabelle 3. Selektivitätskonstanten $K_{\text{H}^+\text{X}^+}^{\text{Pot}}$

Elektrodenglas	Wasser (25°C) mit X ⁺			Flüssiges Ammoniak (-38°C) mit X ⁺		
	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
MÖLLER HA	10-ca.13	10->13	10->13	—	—	10 ^{-16,3}
ETH 265	10-ca.12	10->12	10->12	—	—	10 ^{-10,3}
ETH 238	10-ca.12	10->12	10->12	10 ^{-6,5}	10 ^{-3,2}	10 ^{-10,6}
ETH 206	10-ca.2		10-ca.3	—	—	10 ^{-14,1}

Glaselektrodenmesskette: Der Aufbau der Messkette entspricht früheren Angaben [2] (vgl. [13]). Die Glaselektroden wurden in wässrigen Lösungen aufbewahrt und unmittelbar vor der Messung nach Abreiben mit Watte in das Messgefäß übergeführt³⁾. Etwa 15 bis 20 Min. nach dem Einbringen der Elektroden ergaben sich stabile Potentiale. Die Einstellzeit der Potentiale bei einer Änderung in der Zusammensetzung des Messgutes lag bei 2 bis 5 Min. Zwischen zwei Messreihen erfolgte eine Konditionierung in Wasser von mindestens 6 Std. Dauer. Die Potentialstabilität der Referenzelektroden lag innerhalb $\pm 0,5$ mV/30 Min.

³⁾ Die verwendeten Protodenglaselektroden zeigten in wässrigen Systemen mittleren pH-Bereichs durchwegs eine theoretische pH-Elektrodenfunktion.

Elektrodengläser: Mit Ausnahme des Glases MÖLLER HA (Glas HA der Firma GEBRÜDER MÖLLER, Glasbläserei, Zürich) sind sämtliche Gläser in unserem Laboratorium im wesentlichen entsprechend früheren Angaben erschmolzen worden [14].

Potentialmessung: Sie erfolgte mit Hilfe eines Electrometer Operational Amplifier Modell 300 (KEITHLEY INSTRUMENT, INC., Cleveland, Ohio, USA) mit einer Eingangsimpedanz $10^{14} \Omega$, in Kombination mit einem Digitalvoltmeter LM 1440/80 (SOLARTRON ELECTRONIC GROUP LTD., Farnborough/Hants). Die verwendeten Glaselektroden zeigten bei Membrandurchmessern von 9 mm und Membrandicken von 0,1 mm Widerstände im Bereich von 10^9 bis $5 \cdot 10^{10} \Omega$ bei -38° . Bedingt durch diese hohen Impedanzen und die zeitliche Instabilität der Referenzelektrode dürfte die Standardabweichung einer Einzelbestimmung bei 0,5 mV liegen.

Alkalischler in wässrigen Systemen: Ihre Ermittlung erfolgte nach früheren Angaben [15].

Weitere experimentelle Einzelheiten sind einer ausführlichen Arbeit zu entnehmen [13].

Die vorliegende Arbeit ist durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Forschungsprojekte 4312 und 5188.2) unterstützt worden.

Herrn Prof. Dr. P. W. SCHENK und Herrn Dr. D. GERLATZEK (Technische Universität Berlin) danken wir für die vielen praktischen Hinweise beim Aufbau der Titrationsapparatur und Herrn W. MÖLLER (GEBRÜDER MÖLLER, Glasbläserei, Zürich) für die Anfertigung und Überlassung sämtlicher Elektroden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. H. A. HEYN & M. J. BERGIN, J. Amer. chem. Soc. 75, 5120 (1953).
- [2] W. M. BAUMANN & W. SIMON, Z. analyt. Chem. 216, 273 (1966).
- [3] B. CSÁKVÁRI, K. TORKOS & P. GÖMÖRY, Annales Universitatis Scientiarum Budapestinensis de Rolando Eötvös Nominatae, Sectio Chimica 9, 115 (1967); B. LENGYEL & B. CSÁKVÁRI, Acta chimica Academiae Scientiarum hung. 56 (2), 93 (1968); R. A. SHIURBA & W. L. JOLLY, J. Amer. chem. Soc. 90, 5289 (1968).
- [4] J. CUEILLERON & M. CHARRET, Bull. Soc. Chim. France 1956, 800.
- [5] B. LENGYEL & F. TILL, Egypt. J. Chemistry 1, 99 (1958); D. WEGMANN & W. SIMON, Chimia 16, 161 (1962).
- [6] V. A. PLESKOV & A. M. MONOSZON, J. physic. Chemistry (USSR) 6, 513, 1286, 1290 (1935).
- [7] B. P. NICOLSKY, J. physic. Chemistry (USSR) 70, 495 (1937).
- [8] G. EISENMAN (ed.), «Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations», Marcel Dekker, Inc., New York 1967.
- [9] S. I. SSOKOLOF & A. H. PASSYNISKY, Z. physik. Chem. 160, 366 (1932).
- [10] J. E. McCCLURE & T. B. REDDY, Analyt. Chemistry 40, 2064 (1968); G. A. RECHNITZ & G. KUGLER, Z. analyt. Chem. 214, 405 (1965).
- [11] D. A. MACINNES & M. DOLE, J. Amer. chem. Soc. 52, 29 (1930).
- [12] P. W. SCHENK, Chem.-Ing.-Techn. 38, 576 (1966).
- [13] W. M. BAUMANN, Diss. Nr. 4055, ETH Zürich, 1967.
- [14] W. SIMON & DOROTHÉE WEGMANN, Helv. 41, 2099 (1958).
- [15] W. SIMON & DOROTHÉE WEGMANN, Helv. 41, 2308 (1958).