

206. Bestimmung scheinbarer Aciditätskonstanten von schwachen Säuren in flüssigem Ammoniak durch Titration mit Hilfe von Glaselektroden

von **W. M. Baumann**¹⁾ und **W. Simon**

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(2. IX. 69)

Summary. A titration method for the determination of apparent acidity constants of weak acids in liquid ammonia (-38°C) using glass electrode cell assemblies is described.

Kürzlich konnte gezeigt werden, dass sich die Kaliumsalze von sehr schwachen Säuren wie Alkoholen und sterisch gehinderten Phenolen in flüssigem Ammoniak bei -34° unter Verwendung von Glaselektroden mit in Ammoniak starken Säuren wie Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat titrieren lassen [1]. Es liessen sich auch Säuren mit Kaliumamid erfassen, das durch laufendes Einbringen von metallischem Kalium ins Messgut erzeugt wurde [1]. Geeignete Glaselektroden verhalten sich dabei als zuverlässige Indikatorelektroden zur Messung der Protonenaktivität bzw. der Ammoniumionenaktivität $a_{\text{NH}_4^+}$ des Lösungsmittels [1] [2] [3]. Die Entwicklung von zum Teil aufwendigen jedoch leicht zu bedienenden Apparaturen [4] [5] [6] für Titrations in flüssigem Ammoniak hat dazu geführt, dass derartige Glaselektrodenmessketten bei der direkten Titration schwacher Säuren mit starken Basen wie Alkali-amiden eingesetzt werden können. Mit Hilfe einer im wesentlichen nach Angaben von SCHENK [6] aufgebauten Apparatur und den Messketten:

$\text{Cd}; \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ges. in flüss. NH_3)/Messgut (in flüss. NH_3 || Glas || (1)
0,1M CH_3COOH , 0,1M CH_3COONa , 0,01M KCl in 50 Vol.-proz. H_2O , CH_3OH , AgCl ; Ag
bzw.

$\text{Cd}; \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ges. in flüss. NH_3)/Messgut (in flüss. NH_3); Pt (2)

ergeben sich Titrationskurven von dem schematisch in Fig. 1 wiedergegebenen Typ. Mit Hilfe der Messkette (2) lassen sich zwar Potentialsprünge erfassen, die etwa den Erwartungen entsprechen [2], doch sind die Potentiale so schlecht reproduzierbar, dass solche Platinelektroden für zuverlässige Messungen von Aciditätskonstanten nicht verwendbar sind. Bedingt durch die Alkalikationenfunktion von Glaselektroden und ihrem im allgemeinen geringen Ansprechen auf Cäsium-Ionen in flüssigem Ammoniak (vgl. Fig. 1) [2] eignen sich vor allem Cäsiumamidlösungen als Titrationsflüssigkeit bei Verwendung von Glaselektrodenmessketten.

Zur Erfassung von scheinbaren Aciditätskonstanten ist für das Lösungsmittel Ammoniak folgende Aciditätsskala verwendet worden:

$$\text{pH}_{\text{NH}_3}^* = \text{pH}_{\text{NH}_3, s}^* - \frac{(E - E_s) \cdot F}{2,3026 \cdot R \cdot T}, \quad (3)$$

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

- wobei $\text{pH}_{\text{NH}_3}^*$: Praktisch gemessene Acidität in flüssigem Ammoniak
 $\text{pH}_{\text{NH}_3, s}^*$: Acidität einer 0,01M Lösung von NH_4NO_3 in flüssigem Ammoniak, deren $\text{pH}_{\text{NH}_3, s}^*$ willkürlich gleich 2 gesetzt wird
 E : Im Messgut an der Messkette (1) gemessene EMK
 E_s : EMK von (1) gemessen an einer 0,01M Lösung von NH_4NO_3 in flüssigem Ammoniak
 T : Absolute Temperatur
 F : FARADAY'sche Konstante
 R : Gaskonstante

Der Index * symbolisiert dabei die Tatsache, dass es sich nicht um wohldefinierte thermodynamische Grössen, sondern lediglich um Kenngrössen handelt.

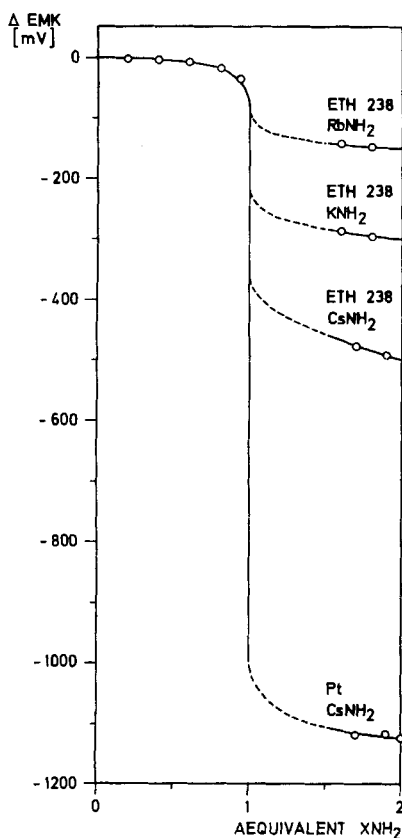


Fig. 1. Titration einer 0,01M Lösung von NH_4NO_3 in flüssigem Ammoniak mit Alkaliamidlösungen (ca. 0,3M in flüssigem Ammoniak) mit Messkette (1) (Glas ETH 238 [2]) bzw. (2) (Pt) bei -38°

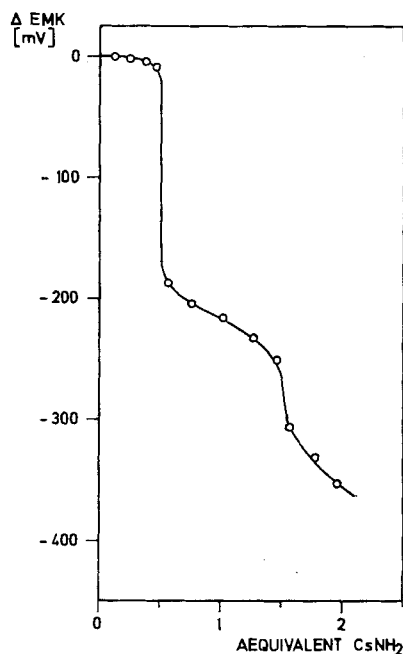


Fig. 2. Titration von 0,5 mMol NH_4NO_3 und 1 mMol Glycerin in 50 ml flüssigem Ammoniak mit ca. 0,3M CsNH_2 in flüssigem Ammoniak (Messkette (1), -38°)

Für die scheinbare Aciditätskonstante $K_{\text{NH}_3}^*$ bzw. $\text{p}K_{\text{NH}_3}^* = -\log K_{\text{NH}_3}^*$ soll gelten (vgl. auch [7]):

$$\text{p}K_{\text{NH}_3}^* = \text{pH}_{\text{NH}_3}^* - \log \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}, \quad (4)$$

wobei $\text{p}K_{\text{NH}_3}^*$: Scheinbarer $\text{p}K$ -Wert einer Verbindung in flüssigem Ammoniak
 $\text{pH}_{\text{NH}_3}^*$: Scheinbarer pH -Wert (vergleiche Gleichung (3))
 $c_{\text{A}^-}, c_{\text{HA}}$: Molare Konzentrationen von Säureanion, bzw. freier Säure

Im Hinblick auf eine Eichung der Glaselektrodenmesskette, die zeitlich vorteilhaft unmittelbar vor der Titration erfolgt, sind die Ermittlungen der scheinbaren Aciditätskonstanten an einem Messgut vorgenommen worden, das jeweils 0,01M an NH_4NO_3 und etwa 0,02M an der zu untersuchenden schwachen Säure war. Unter der Annahme, dass die schwache Säure nur in der undissoziierten Form vorliegt, ergibt sich zu Beginn der Titration gemäss der Definition in Gleichung (3) ein $\text{pH}_{\text{NH}_3}^*$ -Wert von 2,00. Bei der Titration mit einer Amidlösung wird vorerst das Ammoniumnitrat titriert. Beim Äquivalenzpunkt tritt ein erster Potentialsprung auf. Der nun folgende Potentialverlauf entspricht der Titration der schwachen Säure. Bei Erreichung des zweiten Äquivalenzpunktes wird wieder ein Potentialsprung beobachtet (Fig. 2 und 3).

Das Halbneutralisationspotential der schwachen Säure kann in der Folge aus der Titrationskurve abgelesen und der $\text{p}K_{\text{NH}_3}^*$ -Wert der Säure unter Berücksichtigung des anfänglichen $\text{pH}_{\text{NH}_3}^*$ von 2,00 berechnet werden (-38°):

$$\text{p}K_{\text{NH}_3}^* = 2,00 - \frac{E_{1/2}^* - E_s^*}{46,6}, \quad (5)$$

wobei E_s^* : Potential von Messkette (1) zu Beginn der Titration (entspricht $\text{pH}_{\text{NH}_3}^* = 2,00$) [mV]
 $E_{1/2}^*$: Halbneutralisationspotential (Messkette (1)) der schwachen Säure [mV]

Für einige organische Verbindungen sind die so ermittelten $\text{p}K_{\text{NH}_3}^*$ -Werte in einer Tabelle zusammen mit Werten wiedergegeben, die nach einem unterschiedlichen Verfahren bei $+20^\circ$ in $\text{NaJ} \cdot 3,3 \text{ NH}_3$ bestimmt wurden [8].

Bemerkenswert beim Vergleich der $\text{p}K_{\text{NH}_3}^*$ -Werte von Thioharnstoff und Harnstoff mit den im Wasser gemessenen Werten ist die schon von WATT und Mitarbeitern [9] und HERLEM [8] beobachtete Tatsache, dass Thioharnstoff in flüssigem Ammoniak

Scheinbare Aciditätskonstanten einiger organischer Verbindungen in flüssigem Ammoniak

Verbindung	$\text{p}K_{\text{NH}_3}^*$ (Standardabweichung, 95% Sicherheitsschwelle: $\pm 0,3$)	Literaturangaben [8]
2,6-Di- <i>t</i> -butyl-4-methylphenol	5,1	—
Thioharnstoff	6,6	6
Glycerin	6,7	—
Benzhydrol	7,1	—
Äthylenglykol	7,3	8
Harnstoff	9,4	9,2

eine stärkere Säure ist als Harnstoff, im Gegensatz zu ihrem Verhalten in Wasser, in welchem der Harnstoff ($pK_{H_2O} = 13,7$ [10]) saurer ist als Thioharnstoff ($pK_{H_2O} = 15,0$ [10]). Die Abweichungen der $pK_{NH_3}^*$ von den Literaturwerten [8] sind für Thioharnstoff und Harnstoff positiv, für Äthylenglykol negativ, woraus geschlossen werden kann, dass die Werte kaum mit einem grossen systematischen Fehler behaftet sein dürften.

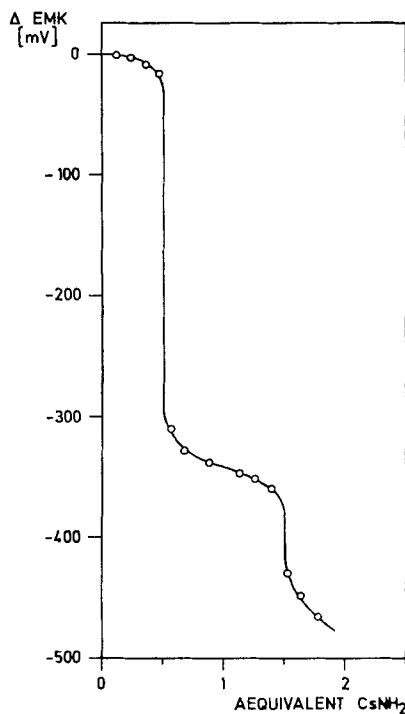


Fig. 3. Titration von 0,5 mmol NH_4NO_3 und 1 mmol Harnstoff in 50 ml flüssigem Ammoniak mit ca. 0,3M $CsNH_2$ in flüssigem Ammoniak (Messkette (1), -38°)

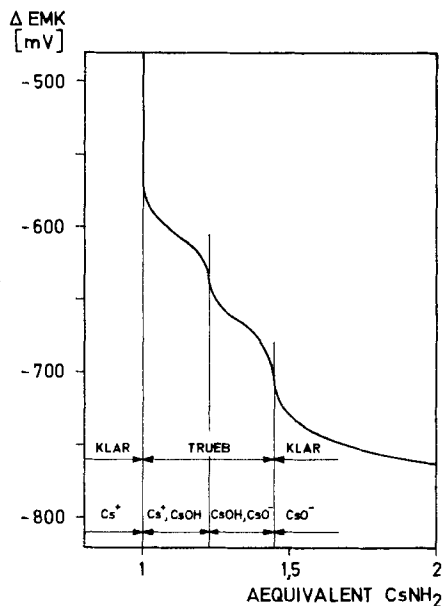


Fig. 4. Schematische Darstellung des Verlaufs der Titrationskurve nach dem Äquivalenzpunkt (Titration von 1 mmol NH_4NO_3 in 50 ml flüssigem Ammoniak mit $CsNH_2$, Messkette (1), -38°)

Bei der Titration einer starken Säure (z. B. NH_4NO_3) mit Cäsiumamid in flüssigem Ammoniak werden nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes sowohl die mit Messkette (1) als auch die mit Kette (2) gemessenen Potentiale oft instabil und der Kurvenverlauf ist dementsprechend schlecht reproduzierbar. Durch Vergleich einer grossen Anzahl von Titrationskurven ergab sich jedoch das folgende einheitliche Bild:

Nach dem deutlichen Potentialsprung beim Neutralisationspunkt des Ammoniumnitrats durchläuft die Titrationskurve zwei weitere Puffergebiete, die durch zwei geringe Potentialsprünge begrenzt sind. Zudem wird bei der Titration einer Säure mit Kaliumamid die anfänglich klare Lösung beim Äquivalenzpunkt milchig trübe. Diese Erscheinung könnte gelegentlich mit der schlechten Löslichkeit des Kaliumsalzes der betreffenden Säure erklärt werden. Bei Titrationsen mit Rubidium- und Cäsiumamid aber löst sich der Niederschlag im Überschuss der Base wieder auf. Durch Rücktitration, d. h. Zugabe von kleinen Portionen eines Ammoniumsalzes und erneute Titration mit Amidlösung konnte die Reversibilität des ganzen Vorganges aufgezeigt werden. Es muss angenommen werden, dass trotz den Massnahmen zur Fernhaltung von Feuchtigkeit Spuren von

Wasser im System vorhanden sind. Die Hydroxide der Alkalimetalle sind nahezu unlöslich in flüssigem Ammoniak und lassen schon kleinste Mengen Wasser in Form eines Niederschlags erkennen. Die weitere Zugabe von Rubidium- bzw. Cäsiumamid bewirkt nun vermutlich eine Deprotonierung des Hydroxids zum RbO^- - bzw. CsO^- -Ion und lässt die Trübung wieder verschwinden. Die Zugabe eines Wassertropfens hat unmittelbar einen erneuten Niederschlag zur Folge, der sich aber wiederum durch Zugabe von Amidlösung auflösen lässt und somit erneut die Reversibilität der Reaktion aufzeigt. Ein Vergleich des Potentialverlaufs mit dem Fällungs- und Lösungsvorgang (Fig. 4) ergibt ein sinnvolles Zusammenfallen beider Phänomene. Auffallend ist, dass diese Deprotonierung bei Kaliumhydroxid nicht stattfindet. Dies dürfte wohl mit ein Grund dafür sein, dass diese Reaktionen noch nicht beschrieben worden sind.

Der grosse Aciditätsbereich von flüssigem Ammoniak von etwa 27 Einheiten in $-\log a_{\text{NH}_4^+}$ wird mit Hilfe von Glaselektroden erst dann voll und leicht zugänglich sein, wenn solche mit noch kleinerer Alkaliionenfunktion zur Verfügung stehen [2]. Zur Zeit lassen sich Verbindungen mit $pK_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten von über etwa 20 nicht mehr erfassen.

Experimentelles. – *Titrationssysteme:* Ihr Aufbau erfolgte im wesentlichen nach Angaben von SCHENK [6] (vgl. auch [5] [11]). Für weitere experimentelle Einzelheiten vgl. [11].

Glaselektrodenmesskette: Die Messkette und ihre Handhabung ist früher beschrieben worden [1] [2]. Als Elektrodenglas fand mit Ausnahme der in Fig. 1 wiedergegebenen Daten (Glas ETH 238 [2]) MÖLLER HA (Firma GEBRÜDER MÖLLER, Glasbläserei, Zürich) Verwendung. Die Glaselektroden wurden in Wasser konditioniert und zeigten in wässrigen Systemen im mittleren pH-Bereich theoretische pH-Elektrodenfunktion. Sie wurden unmittelbar vor der Titration nach Abreiben mit Watte ins Messgefäß übergeführt [1] [2].

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. GERLATZKE (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] W. M. BAUMANN & W. SIMON, Z. analyt. Chem. 216, 273 (1966).
 - [2] W. M. BAUMANN & W. SIMON, Helv. 52, 2054 (1969).
 - [3] R. A. SHURBA & W. L. JOLLY, J. Amer. chem. Soc. 90, 5289 (1968).
 - [4] E. ZINTL, J. GOUBEAU & W. DULLENKOPF, Z. physik. Chem., Abt. A 154, 1 (1931); G. W. WATT & I. B. OTTO, J. electrochem. Soc. 98, 1 (1951); G. W. WATT & D. M. SOWARDS, *ibid.* 102, 46 (1955); G. W. WATT & C. W. KEENAN, J. Amer. chem. Soc. 71, 3833 (1949); P. W. SCHENK, E. KRONE & H. KARTONO-SOERATMAN, Mh. Chem. 95, 710 (1964).
 - [5] E. KRONE, Diss. Technische Hochschule Berlin, 1960.
 - [6] P. W. SCHENK, Chem.-Ing.-Techn. 38, 576 (1966).
 - [7] W. SIMON, Helv. 41, 1835 (1958).
 - [8] M. HERLEM, Bull. Soc. chim. France 1965, 3329.
 - [9] G. W. WATT, D. M. SOWARDS & W. R. MCBRIDE, J. Amer. chem. Soc. 77, 5835 (1955).
 - [10] G. CHARLOT & B. TRÉMILLON, «Les Réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus», Gauthier-Villars, Paris 1963.
 - [11] W. M. BAUMANN, Diss. Nr. 4055, ETH Zürich, 1967.
-