

Notiz über die Verteilung von Tetramethylammoniumpikrat zwischen Wasser und Nitrobenzol*.

Von
Philipp Groß** und Hans Friedmann***.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. August 1955.)

Die Verteilung von Tetramethylammoniumpikrat zwischen Wasser und Nitrobenzol wurde gemessen. Die Konzentration der wäßrigen Lösung wurde mit Hilfe eines photoelektrischen Kolorimeters bestimmt. Die Versuche ergeben unter Annahme vollständiger Dissoziation in beiden Lösungsmitteln Werte für den Aktivitätskoeffizienten in Nitrobenzol, die mit der *Debye-Hückelschen* Theorie verträglich sind, obwohl eine etwa 7% höhere Neigung die Versuche etwas besser wiedergibt.

Im folgenden berichten wir über Versuche über die Verteilung von Tetramethylammoniumpikrat zwischen Nitrobenzol und Wasser, die eine Fortsetzung früherer Untersuchungen¹ über die Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte in Lösungen mittlerer Dielektrizitätskonstante bilden. Unter der Annahme vollständiger Dissoziation des Elektrolyten in Wasser und der Gültigkeit des *Debye-Hückelschen* Grenzgesetzes für den Aktivitätskoeffizienten in hinreichend verdünnten wäßrigen Lösungen kann man durch Verteilungsversuche die Aktivität des Elektrolyten in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel in solchen Fällen direkt und bequem bestimmen, wo andere Methoden, wie z. B. die Messung reversibler Ketten, versagen. Wegen der geringen gegenseitigen Löslichkeit von Wasser und Nitrobenzol können die makroskopischen Konstanten

* Herrn Prof. Dr. A. Klemenc zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Fulmer Research Institute, Stoke Poges, Bucks, England.

*** Loba Chemie, Wien.

¹ *Ph. Groß* und *A. Goldstern*, *Mh. Chem.* **55**, 316 (1930). — *Ph. Groß*, *Z. Elektrochem.* **36**, 786 (1930). — *Ph. Groß*, *P. Kuzmany* und *M. Wald*, *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 2692 (1937).

der reinen Lösungsmittel als gültig angesehen werden. Die Bestimmung der Konzentration des Tetramethylammoniumpikrats in der wäßrigen Phase kann kolorimetrisch mit relativ großer Genauigkeit durchgeführt werden.

Experimentelles.

Materialien: Tetramethylammoniumpikrat wurde aus gereinigter Pikrinsäure und Tetramethylammoniumjodid in der früher² beschriebenen Weise hergestellt und gereinigt. Reinheitsprüfung erfolgte durch Messung der Absorption.

Nitrobenzol: Das reinste käufliche Nitrobenzol wurde mehrfach mit Natronlauge und Wasser geschüttelt und im Vak. fraktioniert destilliert. Die schließlich verwendete Fraktion ging unter 10 mm Hg bei 83,5° C über. Das so gereinigte Nitrobenzol hatte eine Eigenleitfähigkeit von weniger als $1,8 \times 10^{-8}$ rez. Ohm/cm. Für die wäßrigen Lösungen wurde doppelt destilliertes Leitfähigkeitswasser verwendet.

Analyse: Die Konzentration des Tetramethylammoniumpikrats in Wasser wurde kolorimetrisch auf photoelektrischem Wege bestimmt. Die hierzu verwendete Apparatur war eine vereinfachte Ausführungsform³ der von *v. Halban* und *Ebert*⁴ beschriebenen.

Ein Lichtstrahl wird durch ein um 45° dazu geneigtes Deckgläschen in 2 Zweige geteilt, von denen der eine, reflektierte, direkt auf eine Photozelle fällt, während der andere, vor dem Auftreffen auf eine zweite Photozelle, eine Vorrichtung, in der er meßbar geschwächt werden kann, und die Meßlösung passiert. Die Photoströme der Photozellen (Kaliumzellen mit Netz-anoden der A. E. G.) waren gegeneinander geschaltet und mit der Nadel eines *Lindemann*-Elektrometers verbunden, die bei Gleichheit der Photoströme ungeladen blieb. Als Lichtquelle wurde eine von *Hippelsche* Quecksilberlampe verwendet. Zur Variation der Lichtintensität im Meßzweig wurde das Licht der Lampe auf eine Lochblende abgebildet und parallel gerichtet. Im parallelen Strahlengang befand sich eine quadratische Meßblende nach Art der im *Zeißschen* Stufenphotometer verwendeten und die Meßküvette mit der Lösung. Die größte verwendete Öffnung der Blende betrug 10 mm, die kleinste 2 mm. Die Öffnung konnte auf 0,01 mm abgelesen und auf 0,0025 mm geschätzt werden. Die Lochblende wurde auf ein an der Vorderwand der Zelle aufgebrachtes, als Mattscheibe dienendes, Stückchen Ölpapier abgebildet. Aus dem Quecksilberbogen wurde die Linie 436 m μ durch Filter isoliert.

Da das Licht wegen des kontinuierlichen Untergrundes nicht vollkommen homogen war, ergab sich eine geringe scheinbare Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Extinktion. Die Konzentration der Lösungen wurde deshalb nicht durch Absolutmessung der Extinktion, sondern durch Interpolation zwischen Lösungen bekannter Konzentration bestimmt. Durch ausgedehnte Vorversuche wurde festgestellt, daß der systematische Fehler der so bestimmten Konzentration nicht größer als etwa 0,2% war und daß

² *Ph. Groß, A. Jamöck und F. Patat, Mh. Chem.* **63**, 117 (1933).

³ Die Apparatur wurde von Fräulein *Erna Hirschhorn* in einer Untersuchung über photoelektrische Kolorimeter, die sie auf Anregung des einen von uns 1932 bis 1934 ausführte, entwickelt. Wir wollen nicht verfehlten, ihr auch hier unseren Dank auszusprechen.

⁴ *H. v. Halban und L. Ebert, Z. physik. Chem. Abt. A* **112**, 321 (1924).

die mittlere Abweichung einer Einzelmessung von der wahren Konzentration 0,6% betrug. In diesen Grenzen sind die Fehler der Bestimmung der Längen (10 und 50 mm) der Küvetten, die vollkommen aus Glas bestanden und gesondert geeicht wurden, bereits enthalten. Die Extinktion der wäßrigen Pikratlösungen, die von Verteilungsversuchen stammen, wird durch die Sättigung mit Nitrobenzol ganz geringfügig erhöht und eine dementsprechende Korrektur wurde angebracht. Im allgemeinen wurden vier bis sechs Bestimmungen der Konzentration vorgenommen.

Wegen der Eigenextinktion des Lösungsmittels mußte auf die direkte kolorimetrische Analyse der nitrobenzolischen Phase verzichtet werden. Die Konzentration des Pikrats in Nitrobenzol wurde deshalb aus der Konzentration der ursprünglich angewendeten wäßrigen Pikratlösung und der Konzentration im Verteilungsgleichgewicht berechnet.

Die verwendeten Meßkolben und Pipetten waren so sorgfältig geeicht, daß alle anderen Fehler kleiner waren als der Fehler der Analyse.

Gleichgewichtseinstellung: Zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes wurden 25 oder 35 cm³ wäßrige Pikratlösung bekannter Konzentration in Schüttelkolben, wie sie früher⁵ beschrieben wurden, mit 25 cm³ Nitrobenzol 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. im Thermostaten geschüttelt, nachdem eigens angestellte Versuche gezeigt hatten, daß diese Zeit zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes völlig hinreichte. Die Temperatur des Thermostaten war 20,00 \pm 0,01 °C.

Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Verteilungskoeffizient (K) von Tetramethylammoniumpikrat zwischen Wasser und Nitrobenzol bei 20 °C.

$c_w \cdot 10^3$	$c_b \cdot 10^3$	$c_t \cdot 10^3$	10 K_1	10 K_2	10 K_3
4,246	5,645	5,22	9,61	9,39	10,30
2,992	3,771	3,55	9,69	9,51	10,27
1,773	2,182	2,10	9,44	9,31	9,64
0,924	1,063	1,04	9,64	9,55	9,74
0,917	1,061	1,04	9,59	9,49	9,68
0,4677	0,5245	0,519	9,59	9,53	9,62
0,4616	0,5274	0,522	9,42	9,35	9,45
0,2393	0,2574	0,256	9,78	9,73	9,79
0,2389	0,2566	0,255	9,80	9,75	9,81
0,1774	0,1907	0,190	9,71	9,67	9,71
0,0966	0,1022	0,102	9,73	9,71	9,75
0,0563	0,0595	0,0594	9,69	9,66	9,68
0,0287	0,0290	0,0290	(9,85)	(10,04)	(10,05)
0,0288	0,0291	0,0291	(9,85)	(10,04)	(10,05)
Mittelwert: 9,64			9,55	9,74	
$\sqrt{A^2} = 0,11$			0,15	0,17	

⁵ Ph. Groß und K. Schwarz, Mh. Chem. 55, 287 (1930).

c_w = Konzentration in Wasser (mol/l), c_b = Konzentration in Nitrobenzol (mol/l), c_i = Ionenstärke in Nitrobenzol unter Annahme unvollständiger Dissoziation,

$$K_1 = \frac{c_w \gamma_w}{c_b \gamma_b}, \quad K_2 = \frac{c_w \gamma_w}{c_b \gamma'_b}, \quad K_3 = \frac{c_w \gamma_w}{c_i \gamma_i},$$

$$\gamma = \text{Aktivitätskoeffizient}, \quad \log \gamma_w = -0,505 \sqrt{c_w}, \quad \log \gamma_b = -1,85 \sqrt{c_b},$$

$$\log \gamma'_b = -1,72 \sqrt{c_b}, \quad \log \gamma_i = -1,72 \sqrt{c_i}.$$

Die Verteilungskoeffizienten $\frac{c_w}{c_b}$ (c_w, c_b = Konzentrationen in Wasser beziehungsweise Nitrobenzol) passen sich einem gemeinsamen Kurvenzug gut an, mit Ausnahme der Versuche bei der niedrigsten Konzentration ($c < 3 \cdot 10^{-5}$). Versuche, die Ursache dieser Unregelmäßigkeit zu finden, blieben erfolglos; da aber doch anzunehmen ist, daß sie auf einer bei der extremen Verdünnung auftretenden experimentellen Störung beruht, wurden die Experimente bei $c < 3 \cdot 10^{-5}$ bei der weiteren Diskussion nicht berücksichtigt.

Zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten des Tetramethylammoniumpikrats unter Annahme praktisch vollständiger Dissoziation in Nitrobenzol trägt man am besten den Ausdruck $Y = \log \frac{c_w \gamma_w}{c_b}$, wobei γ_w den Aktivitätskoeffizient des einwertigen Elektrolyten in wäßriger Lösung, gegeben durch $\log \gamma_w = -0,505 \sqrt{c_w}$, bedeutet, gegen die Wurzel der Konzentration in nitrobenzolischer Lösung auf. Dabei zeigt es sich, daß sich die Meßpunkte gut durch die Gerade $Y = \log K_1 + 1,82 \sqrt{c_b}$ darstellen lassen. Die individuellen Werte von K_1 sind in der 4. Kolonne von Tabelle 1 angegeben und, wie man sieht, hinreichend konstant: $K_1 = 0,964 \pm 0,004$. Der Aktivitätskoeffizient des Pikrats in Nitrobenzol ist demnach gegeben durch $\log \gamma_b = -1,83 \sqrt{c_b}$.

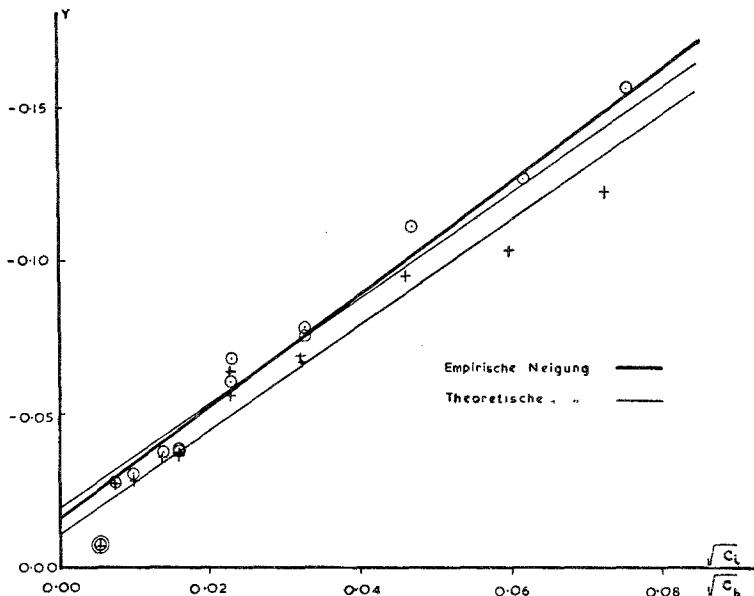
Die Ergebnisse stehen mit der *Debye-Hückelschen* Theorie insofern in Übereinstimmung, als der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten in hinreichend verdünnter Lösung proportional der Wurzel aus der Konzentration ist, aber die Proportionalitätskonstante ist numerisch um etwa 7% größer als der aus der *Debyeschen* Theorie für Nitrobenzol bei 20° C berechnete Wert 1,72. Für die Dielektrizitätskonstante von Nitrobenzol nehmen wir hierbei in Übereinstimmung mit dem bei der Deutung von Leitfähigkeitsmessungen⁶ angenommenen Wert von 34,5 bei 25° C den Wert 35,5 als bei 20° gültig an. (Man darf jedoch nicht übersehen, daß die Unsicherheit des Wertes der Dielektrizitätskonstante einer Unsicherheit von einigen Prozenten in der Proportionalitätskonstante für den Aktivitätskoeffizienten entspricht.)

Dieses Ergebnis stimmt mit früheren¹ Versuchen in Lösungsmitteln der kleineren Dielektrizitätskonstante 25,5 überein, in denen eine ent-

⁶ E. G. Taylor und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1732 (1947).

sprechend größere (30%) Abweichung von der theoretischen Grenzneigung gefunden wurde.

Auf den Umstand, daß teilweise Dissoziation und elektrostatische Wechselwirkung in Lösungen starker Elektrolyte, insbesondere in nicht-wässrigen Lösungsmitteln, auftreten können, wurde schon frühzeitig⁷



c_b = Salzkonzentration in Nitrobenzol (mol/l)

c_i = Ionenstärke in Nitrobenzol unter Annahme teilweiser Dissoziation.

$$\circ : Y = \log \frac{c_w \gamma_w}{c_b} \text{ gegen } \sqrt{c_b}.$$

$$+ : Y = \log \frac{c_w \gamma_w}{c_i} \text{ gegen } \sqrt{c_i}.$$

c_w = Salzkonzentration (mol/l), γ_w = Aktivitätskoeffizient in Wasser.

Abb. 1.

hingewiesen und handliche Formeln für das Verdünnungsgesetz angegeben. Später sind eine Reihe von Versuchsergebnissen, insbesondere von Leitfähigkeitsmessungen, durch teilweise Dissoziation oder „Ionenassoziation“ erklärt worden. Aus Leitfähigkeitsmessungen an Tetramethylammoniumpikrat in wasserfreiem Nitrobenzol wurde⁶ auf eine nicht ganz vollständige Dissoziation des Elektrolyten geschlossen und eine Dissoziationskonstante von $4 \cdot 10^{-2}$ berechnet. Unsere Versuche sind mit der Annahme der Gültigkeit dieser Dissoziationskonstante und der theoretischen Neigung des Aktivitätskoeffizienten nicht unverträglich.

⁷ Ph. Groß und O. Halpern, Physik. Z. 25, 393 (1924); 26, 636 (1925).

Durch Wahl einer geeigneten (größeren) Dissoziationskonstante kann natürlich eine bessere Übereinstimmung erzielt werden. [Bei Löslichkeitsversuchen an einwertigen Salzen in Methylalkohol ($\varepsilon = 32,3$, $t = 20^\circ \text{C}$) wurde im Konzentrationsbereich von $6 \cdot 10^{-4}$ bis $6 \cdot 10^{-3}$ mit einwertigen Zusatzsalzen eine mit dem Grenzgesetz innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmende Neigung unter Annahme vollständiger Dissoziation gefunden⁸.] Die unter den verschiedenen Annahmen bestehende Übereinstimmung unserer Versuche miteinander ist aus Abb. 1 und Tabelle 1 ersichtlich.

Es sei aber darauf hingewiesen, daß die früher in Lösungsmitteln der Dielektrizitätskonstante 25,5 gefundenen, im Vergleich mit der Theorie zu kleinen elektrostatischen Aktivitätskoeffizienten nicht auf unvollständige Dissoziation zurückgeführt werden können. Die Aktivitätskoeffizienten in diesen Lösungsmitteln waren ja unabhängig davon, ob sie aus der Löslichkeitsbeeinflussung vollkommen dissoziierter Elektrolyte oder der optischen Bestimmung der unvollständigen Dissoziation von Pikrinsäure, die mit ganz neuen Ergebnissen aus Leitfähigkeitsmessungen im Wesentlichen übereinstimmen⁹, gewonnen wurden.

Die vorliegende Untersuchung wurde 1936/37 im I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien ausgeführt, die Ausdehnung auf Lösungsmittel niedrigerer Dielektrizitätskonstante war geplant, konnte aber nicht durchgeführt werden.

⁸ *J. W. Williams*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1112 (1929).

⁹ *G. Kortüm* und *H. Wilski*, Z. physik. Chem. N. F. **2**, 270 (1954).