

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE GRUNDLAGEN FÜR EINE ALLGEMEINE THEORE DER SOLVENTSYSTEME

DR. HEINZ BÖHLAND*

(Közlésre érkezett: 1971. december 15.)

1. Einführung

Chemische Reaktionen können unter Zugrundelegung kinetischer, thermodynamischer, elektrochemischer, quantenchemischer und technologischer Gesichtspunkte — um nur einige zu nennen — klassifiziert und ihr möglicher Verlauf abgeschätzt oder vorausberechnet werden. Dabei spielt in jedem Falle das Reaktionsmedium eine bedeutende Rolle. Die Vielzahl chemischer Wechselwirkungen ist an die Verwendung eines Lösungsmittels geknüpft. Manche chemischen Reaktionen verlaufen nur in einem geeigneten, speziellen Solventsystem ab. Der russische Naturforscher Menschutkin [1] hat bereits 1887 auf den Zusammenhang zwischen Ablauf einer chemischen Reaktion, der Reaktionsgeschwindigkeit und der Struktur des Lösungsmittels hingewiesen. Es braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden, daß sich die Untersuchungsverfahren und ihre Interpretationsmethoden, und damit die theoretischen Grundvorstellungen über den flüssigen Aggregatzustand im allgemeinen und die flüssigen Lösungen im besonderen seither grundlegend geändert haben. Nur in Ausnahmefällen ist das Lösungsmittel indifferentes Dispersionsmedium, das allein durch Entropievergrößerung der Reaktanten den Reaktionsstart und Reaktionsverlauf erleichtert oder erst ermöglicht. Häufig liegen die Dimensionen der Wechselwirkungsenergien zwischen Atomen, Molekülen, Ionen, Molekülionen und Radikalen mit den Lösungsmittelmolekülen in der Größenordnung der Bindungsenergien der Stoffe. In solchen Fällen ist das Lösungsmittelmolekül ein echter Teilnehmer an der chemischen Reaktion und es wäre falsch, diese Tatsache bei Aufstellung der chemischen Reaktionsgleichung unberücksichtigt zu lassen („koordinierende“ Solventien).

Aus Vergleichen der analytischen Daten des in ein Lösungsmittel eingetragenen chemischen Präparates mit denen nach Wiedergewinnung aus dem Solvent bzw. der Lösung ist die Existenz stabiler Solvate leicht zu beweisen. Das Abscheiden bzw. Isolieren des Gelösten kann durch

*A szerző az erfurti Dr. Theodor Neubauer Pedagógiai Főiskola tanára.

Fällen mit einem geeigneten zweiten Lösungsmittel, durch Abdestillieren oder Abdunsten (Einengen) überschüssiger Solventanteile bzw. Umkristallisieren erreicht werden. Die Isolierung zahlreicher Solvate (z.B. Hydrate, Ätherate, Acetonate, Nitrilate, Ammoniakate u.a.) sowie Ergebnisse von Strukturuntersuchungen an Additionsverbindungen der Salze oder Moleküle und deren thermodynamische Stabilität belegen eindeutig die Rolle des Lösungsmittelmoleküls als Reaktant in vielen Fällen. Die richtige Wahl des Reaktionsmediums ist demnach von größter praktischer und theoretischer Bedeutung. Für die Solventauswahl ist die Kenntnis der jeweiligen Solventcharakteristik wichtig. Solventcharakteristika aufstellen heißt, eine Summation der physikalischen und physikalisch-chemischen Parameter vorzunehmen, die zur Ermittlung der Solventeigenschaften einer chemischen Verbindung geeignet sind.

2. Bedeutung der physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels

2.1 Einfluß des Schmelzpunktes und Siedepunktes

Aus der Wahl der Versuchsbedingungen und der beim chemischen Experimentieren üblichen Arbeitsoperationen (Außentemperatur und -druck, Destillieren, Filtrieren, Reaktionsführung, Analysenmethoden) unter Beachtung ökonomischer Gesichtspunkte müssen viele chemische Reaktionen zweckmäßigerweise in flüssiger Phase ausgeführt werden. Daraus leitet sich die Forderung ab nach großer Existenzbreite der flüssigen Phase der jeweiligen Substanz, die als Solvent eingesetzt wird. Schmelzpunkt und Siedepunkt sollen in der Regel (unter Normalbedingungen) weit auseinanderliegen. Durch Zugabe geeigneter Hilfsstoffe (z.B. Salzzusatz, Verdünnungsmittel) kann der Existenzbereich des flüssigen Aggregatzustandes der jeweiligen Substanz erweitert werden. Allerdings dürfen derartige Zusätze keine Nebenreaktionen bewirken. In Tabelle 1 sind die Δ -Werte (= Differenz zwischen Siede- und Schmelzpunkt) einer Reihe von Lösungsmitteln zusammengestellt. Angaben der Schmelz- und Siedepunkte in °C.

| <i>Δ-Werte der Lösungsmittel (Auswahl)</i> | | | <i>Tabelle 1</i> |
|--|-------|---------|------------------|
| Solvent | FP | KP | Δ |
| Aceton | -94,8 | 56,6 | 151,4 |
| Acetonitril | -44,9 | 81,6 | 126,5 |
| Tetrahydrofuran | -65 | 65,5 | 130,5 |
| 1,4 - Dioxan | 11,7 | 101,4 | 89,7 |
| Dimethylsulfoxid | 6 | 100 (Z) | 94 |
| Tetrachlorkohlenstoff | -23 | 76,7 | 99,7 |
| Essigsäureäthylester | -83,6 | 77,1 | 160,7 |
| Ammoniak | -77,7 | -33,3 | 44,4 |
| Schwefeldioxid | -75,5 | -10 | 65,5 |
| Toluol | -95,3 | 110,8 | 206,1 |
| Oktan | -56,5 | 125,8 | 182,3 |

| Solvent | FP | KP | |
|----------------------|--------|-------|-------|
| Pyridin | —42 | 115,5 | 157,5 |
| α -Picolin | —69,9 | 128 | 197,9 |
| Methylisothiocyanat | 35 | 119 | 84 |
| Äthylalkohol | —114,2 | 78,4 | 192,6 |
| Thionylchlorid | —105 | 79 | 184 |
| Sulfurylchlorid | —54,1 | 69,1 | 123,2 |
| Phosgen | —126 | 8,2 | 134,2 |
| Arsen(III) Chlorid | —16,2 | 130,4 | 146,6 |
| Antimon(III) Chlorid | 73,4 | 200 | 126,6 |
| Aluminium(II)bromid | 97,4 | 255 | 157,6 |
| Benzol | 5,5 | 80,1 | 74,6 |

Aus der Aufstellung geht hervor, daß bei gebräuchlichen Lösungsmitteln, die Δ -Werte oberhalb oder um 100°C liegen (vgl. das Solventsystem Wasser). Abweichungen von der Forderung hoher Δ -Werte treten auf, wenn die günstigere Redox — oder Säure — Base — Charakteristik in Verbindung mit Herstellung und Kosten dies rechtfertigen. Als Beispiele für Abweichungen seien flüssiges Ammoniak (günstiges Redoxverhalten, billig, leicht zugänglich) und flüssiges Schwefeldioxid herausgegriffen. Heute gibt es eine Chemie in „wasserähnlichen“ bzw. nichtwässrigen Lösungsmitteln als selbständige Arbeitsrichtung in der Chemie [2]—[8].

2.2 Verdampfungsentropie und Schmelzentropie

Aussagen über Art und Stärke der Assoziationskräfte zwischen den Bausteinen der kondensierten Phasen sind über Kenntnis der molaren Verdampfungsentropie und der Schmelzentropie zu gewinnen. Assoziationsverhalten und Assoziationsgrad bestimmen die Lösungsmiteleeigenschaften und den bevorzugten Reaktionstyp mit. Nach der Pictet-Trountonschen Regel ist das Verhältnis des molaren Verdampfungsenthalpie und der absoluten Siedetemperatur für eine Reihe von Flüssigkeiten annähernd konstant (Trouton-Konstanten).

$$S_v = \frac{l_v}{T_v} \sim 20\text{—}22 \text{ cal grad}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$$

Eine Übersicht enthält Tabelle 2.

| <i>Trouton-Konstanten [cal grad⁻¹ Mol⁻¹]</i> | | | | | <i>Tabelle 2</i> |
|--|----------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------------|------------------|
| Wasser 26,1 | Äthylalkohol 26,6 | Methylalkohol 24,9 | Diäthyläther 20,2 | Chloroform 21,0 | |
| Tetrachlor- kohlenstoff 20,4 | | Benzol 20,8 | Anilin 23,0 | Chlorwasserstoff 20,7 | |
| Ammoniak 23,4 | | Pentan 19,7 | Schwefel- kohlenstoff 21,0 | Ameisensäure 14,8 | |
| | Essigsäure 14,9 | Quecksilber 22,4 | Natrium 20,2 | | |

Abweichungen von diesem Wert sind aus der inneren Strukturierung und dem Assoziationsvermögen (Oligomerisierung, Polymerisierung) der jeweiligen Solventmoleküle im gasförmigen Zustand oder in der kondensierten Phase zu erklären. Höhere Werte der Trouton-Konstanten werden bei Flüssigkeiten im Falle polarer (assoziiertes) Moleküle beobachtet. Solche Substanzen lösen polare Moleküle oder Salze im allgemeinen gut. Zu dieser Gruppe gehört auch das Lösungsmittel Wasser. Bei Aufstellung einer exakten Energiebilanz oder der Verfolgung des wirklichen Reaktionsverlaufes im Solventsystem Wasser sind Deaggregierungs- bzw. Umlagerungsvorgänge des Assoziats zu berücksichtigen. Niedrigere Werte der Trouton-Konstanten deuten auf Assoziationsvorgänge bzw. das Vorliegen assoziierter Moleküle im Dampfzustand (Beispiel: niedere Carbon-säuren, Tabelle 2). Für die Schmelzentropie (Quotient aus Schmelzwäre und absoluter Schmelztemperatur) gilt die Rachards-Beziehung:

$$S_F = \frac{L_F}{T_F} \approx 1,5-3 \text{ cal grad}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$$

Die Schmelzentropie ist annähernd konstant für in flüssiger Phase einatomig vorliegende Elemente. Höhere Werte sind für mehratomige Elemente bekannt geworden, während im Falle chemischer Verbindungen andere Faktoren mit eingehen.

2.3 Dielektrizitätskonstante und Dipolmomente

Die Binefestigkeit (Anziehungskraft) zwischen zwei geladenen Teilchen ist durch das Coulombsche Gesetz gegeben

$$K = \frac{e_1 \cdot e_2}{DK \cdot r^2} .$$

Hierbei bedeuten e_1 und e_2 die elektrischen Ladungen, r bedeutet den Abstand zwischen den beiden Ladungsschwerpunkten und DK die Dielektrizitätskonstante. Wegen der umgekehrten Proportionalität zwischen Bindefestigkeit und DK -Wert haben Flüssigkeiten mit hoher DK gutes Lösevermögen gegenüber polaren Molekülen oder Salzen, besonders wenn die Solventmoleküle Dipolcharakter und kleines Molekularvolumen besitzen. Die Molekülgröße ist für die Solventwirkung bedeutungsvoll und erleichtert die Dissoziation, da kleine Moleküle besser als Dielektrikum zwischen Ionen wirksam werden können. Das Vorhandensein von Lösungsmittelmolekülen, die ein permanentes Dipolmoment besitzen, begünstigt die Bildung solvatisierter Ionen bzw. das Entstehen von Solvaten (Energiebilanz!). Salze sollten in solchen Solventien löslich sein, die hohe DK -Werte, großes Dipolmoment besitzen und aus relativ kleinen Molekülen bestehen. Abweichungen treten auf, wenn andere Faktoren wirksam werden (z.B. Elektronen-Donator-Akzeptor-Wirkung, Ligandeigenschaften u.a.). Unpolare Moleküle sollten sich mit unpolaren Solventmolekülen gut mischen lassen, was auch beobachtet wird. Unpolare Moleküle sind dagegen wenig löslich in polaren Lösungsmitteln (z.B. Kohlenwasserstoffe — Wasser, Tetrachlorkohlenstoff — Wasser, u.a.). In Tabelle 3 sind Einzeldaten für eine Auswahl von Lösungsmitteln gegenübergestellt.

DK-Werte und Dipolmomente einiger Lösungsmittel

Tabelle 3

| Verbindung | DK | Dipolmoment (Debye) |
|-----------------------|------|------------------------|
| Wasser | 81,1 | 1,84 |
| Schwefeldioxid | 13,8 | 1,60 |
| Ammoniak | 14,9 | 1,46 |
| Schwefelkohlenstoff | 2,6 | 0 |
| Cyanwasserstoff | 95 | 2,80 |
| Tetrachlorkohlenstoff | 2,3 | 0 |
| Äthylalkohol | 25,8 | 1,70 |
| Azetonitril | 38,8 | 3,40 |
| Anilin | | 1,59 |
| Nitrobenzol | 34,6 | 3,9 |
| Schwefelwasserstoff | | 1,11 |

2.4 Viskositätseinfluß

Das Viskositäts-Temperatur-Verhalten eines Lösungsmittels hängt ab von der Größe und der Gestalt der Moleküle. In diese Beziehung gehen demnach sowohl die Molmasse als auch die Symmetrie bzw. Unsymmetrie des Solventmoleküls ein. Letztere sind durch den Bindungstyp und die Valenzwinkel bestimmt. Symmetrieverringerng und Vergrößerung der Molmasse bewirken eine Viskositätserhöhung und damit die Herabsetzung der Ionenbeweglichkeit und elektrolytischen Leitfähigkeit. Nach der Waldenschen Beziehung ist das Produkt aus Elektrolytfähigkeit und Viskosität konstant. Hochviskose Flüssigkeiten sind aber auch aus praktischen

Gründen als Lösungsmittel weniger geeignet: Fällungsreaktionen und Filtrationen sowie Kristallisationsvorgänge sind schwieriger ausführbar und wesentlich zeitaufwendiger.

3. Bedeutung physikalisch-chemischer Eigenschaften des Solvents

3.1 Säure — Base — Charakteristik

Säure — Base — Beziehungen können in den unterschiedlichen Reaktionsmedien (Solventien, Salzschnmelzen) am besten in Anwendung der Säure — Base — Konzeption von Ussanowitsch [9] hergeleitet werden. Als Säuren (Basen) werden hierbei solche Stoffe klassifiziert, die Kationen (Anionen oder Elektronen) abspalten oder Anionen bzw. Elektronen (Kationen) aufnehmen können. Neben den Protonentransferreaktionen werden von der Ussanowitsch-Konzeption auch die Elektronenübertragungsreaktionen im Sinne einer Redoxwechselwirkung (Veränderung der Oxydationsstufe des Koordinierungs- bzw. Haftzentrums oder Zentralatoms) als Spezialfälle mit erfaßt. Die Einordnung nach unterschiedlichen Säure — Base — Stärken ist auf Basis von Ionenpotentialen möglich. Die Theorie der harten und weichen Säuren und Basen nach Pearson [10] gründet sich auf das unterschiedliche Polarisierbarkeitsverhalten der Moleküle, Ionen, Radikale oder reagierenden Formeleinheiten und ist zur Interpretation von Säure — Base — Wechselwirkungen allgemein geeignet. Hierbei werden bevorzugt „hart — hart — Verknüpfungen“ oder „weich — weich — Verknüpfungen“ stabile Bindungen repräsentieren. Quantitative Angaben können deshalb aufbauen auf die Größe der Bindungsenergien der „Pearson-Salze“, sind aber bisher noch nicht umfassend abgeleitet.

Solventsysteme, in denen Protonentransferreaktionen ablaufen können, (protolytische oder protonische Lösungsmittel) werden durch die Brönstedt — Lowry — Definition der Säuren (Protonendonatoren) und Basen (Protonenakzeptoren) erfaßt. Die Lewis-Theorie der Säuren und Basen ist im Falle solcher Reaktionsmedien anzuwenden, in denen keine Protonen gebildet und ausgetauscht werden können (nichtprotolytische, aprotonische Lösungsmittel), wohl aber komplex-koordinative Wechselwirkungen möglich sind.

Angaben bezüglich der Stärke von Säuren und Basen sind anhand der pK_a -Werte (= $10 \lg$ der thermodynamischen Säure- bzw. Basenkonstanten) der Säure- oder Basereaktion mit dem jeweiligen Lösungsmittel möglich. Sie variieren beispielsweise im Solventsystem Wasser im Bereich etwa einer Zehnerpotenz und besitzen zum Teil unterschiedliches Vorzeichen ($pK_a > 14$: außerordentlich schwache Säuren und Basen; $pK_a < 0$: sehr starke Säuren und Basen). In Wasser ist die Protonen (Hydroniumionen) aktivität das exakte Maß für die Acidität einer Protonensäurelösung. Sie ist durch den pH-Wert ($pH = -10 \lg a_{H^+}$, Sørensen 1909) gegeben.

Die Eigendissoziation des reinen Wassers ist als eine Säure — Base — Disproportionierung aufzufassen. Aus Ergebnissen von Leitfähigkeitsmessungen sind auch in anderen Solventsystemen Eigendissoziationsgewichte abzuleiten. Einige Beispiele sind in Tabelle 4 zusammengestellt:

Beispiele für Eigendissoziation (Nivellierungseffekt)

Tabelle 4

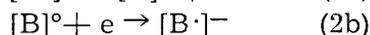
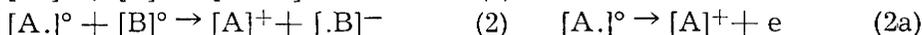
| | | |
|----------------------------|---|---------|
| 1. Wasser: | $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ | |
| 2. flüss. Ammoniak: | $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$ | |
| 3. Essigsäure | $2\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ | |
| 4. Äthylalkohol: | $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{OC}_2\text{H}_5^-$ | |
| 5. Schwefelsäure: | $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$ | |
| 6. flüss. Schwefeldioxid: | $2\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}^{++} + \text{SO}_3^-$ | |
| 7. Phosphoroxidtrichlorid: | $\text{POCl}_3 \rightleftharpoons \text{POCl}_2^+ + \text{Cl}^-$ | |
| 8. Jod(I)bromid: | $2\text{JBr} \rightleftharpoons \text{J}^+ + \text{JBr}_2^-$ | Lyation |
| | Lyoniumion | |

Die im betreffenden Solvent infolge Autiönisation entstehenden positiven Ionen (Lyonium-Ionen) und negativen Ionen (Lyat-Ionen) sind gleichzeitig die stärkstmöglichen Säuren und Basen des Solventsystems. Am „Neutralpunkt“ des Lösungsmittels sind die Konzentrationen der Lyonium- und Lyationen gleich groß. Eine Konsequenz der Autiönisation ist der Nivellierungseffekt des jeweiligen Solvents. Unter Nivellierung versteht man hier die Angleichung der ursprünglichen Acidität eines Stoffes an die im speziellen Solventsystem mögliche Acidität, d.h. an diejenige Säuerstärke, die durch das Eigendissoziationsgleichgewicht bedingt ist. Abstufungen in ein und demselben Lösungsmittel ergeben sich lediglich aus der unterschiedlichen Lyonium- bzw. Lyationenaktivität der betrachteten chemischen Reaktion bzw. aus dem verschiedenen Dissoziationsgrad.

Für den synthetisch arbeitenden Chemiker sind aus diesem Zusammenhängen unmittelbar praktische Schlußfolgerungen zu ziehen. Beispielsweise ist das Hydridion eine stärkere Base als das Hydroxidion. Beim Einbringen eines salzartigen Metallhydrids (etwa NaH) in das Solventsystem Wasser wird infolge Nivellierung die in diesem Solventsystem stärkstmögliche Base (OH^- -Ion) gebildet und dabei Wasserstoff entwickelt. Schlußfolgerung: Salzartige Metallhydride sind in wäßriger Lösung nicht existenzfähig. Bei Synthese salzartiger Metallhydride ist demzufolge Wasser (d.h. Feuchtigkeit) auszuschließen. Während Wasser die ursprünglich vorhandenen unterschiedlichen Aciditäten von Protonensäuren (z.B. HClO_4 , HBr, HNO_3 , HCl) nivelliert, wirkt dagegen der schwache Protonenakzeptor Essigsäure (Tabelle 4) hinsichtlich der Säurestärkenunterschiede differenzierend. Allgemein sind schwache Protonenakzeptoren Differenzierungslösungsmittel für Säuren. Stark basische Solventsysteme (z.B. flüssiges Ammoniak) sind Differenzierungslösungsmittel gegenüber Basen, während aprotonische Lösungsmittel als Differenzierungslösungsmittel sowohl gegenüber Säuren als auch gegenüber Basen anzusehen sind.

3.2 Redox-Charakteristik

Der Zusammenhang zwischen Säure-, Base- und Redoxverhalten ist gegeben durch das Ausmaß Elektronen von einem Partner zum Akzeptorsystem zu übertragen. Im Falle einer Lewis-, Säure-, Base-, Wechselwirkung (Gl. 1).



werden von der Base A (Gl. 1), die als Elektronendonator fungiert, dem elektrophilen Reaktionspartner B, der als Säure (Elektronenakzeptor) wirkt, die Elektronen unter Knüpfung einer kovalenten bzw. koordinativen Bindung anteilig. Bei einer Redoxwechselwirkung übernimmt der elektrophile Partner B (Gl. 2) vom Elektronendonator (hier Reduktionsmittel) A das Elektron vollständig unter Änderung der Oxydationsstufe. Vielfach wird der Elektronentransfer in die Teilschritte der Gleichungen (2a) und (2b) zerlegt. Dies dient jedoch lediglich zur Veranschaulichung und hat mit dem Reaktionsmechanismus dieses Prozesses nichts zu tun! Es erscheint plausibel, daß natürlich im jeweiligen Solventsystem, in dem die Redoxreaktion abläuft, kaum freie unsolvatisierte Elektronen auftreten bzw. existenzfähig sind.

Bei Ausführung von chemischen Umsetzungen vom Redox-Typ in einem ausgewählten Lösungsmittel sind nur solche Oxydations- bzw. Reduktionsmittel brauchbar, deren Redoxpotentiale niedriger sind als die Werte des Lösungsmittels. Anderenfalls tritt reduktive oder oxydative Zersetzung des Solventmoleküls auf. Ein sehr wichtiges Beispiel für einen begrenzten Einsatz von Lösungsmitteln bei Redoxreaktionen ist Wasser. Es sind in wäßriger Lösung korrespondierende Redoxpaare instabil, deren Potentiale außerhalb der pH-abhängigen Werte für Wasserstoff bzw. Sauerstoff liegen. Wenn keine Reaktionshemmungen auftreten, ist in solchen Fällen Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung zu beobachten. Wasser wird zu Wasserstoff reduziert, wenn $E < E_{H_2}$, es wird zu Sauerstoff oxydiert, wenn $E > E_{O_2}$ ist.

Einfluß der Redoxpotentiale (Beispiel Wasser)

Tabelle 5

| | | |
|---------|--------------------------|-----------------------|
| pH = 0 | : $E_{H_2} = 0$ Volt | $E_{O_2} = 1,23$ Volt |
| pH = 7 | : $E_{H_2} = -0,41$ Volt | $E_{O_2} = 0,81$ Volt |
| pH = 14 | : $E_{H_2} = -0,83$ Volt | $E_{O_2} = 0,40$ Volt |

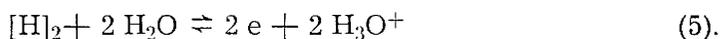
Die Gesamtdifferenz der Potentiale ($E_{O_2} - E_{H_2} = 1,23$ Volt) ist pH-unabhängig, pH-abhängig im Solventsystem Wasser (Tabelle 5) sind die Lagen der Reduktions- bzw. Oxydationsstufen. Gesamtdifferenz der Redoxpotentiale bestimmt die Einsatzbreite korrespondierender Redoxpaare im jeweiligen Lösungsmittel. Als Maß für Einsatzbreite können die rH-

Werte sowie die rO-Werte dienen. Außerhalb der normalen rH- bzw. rO-Skala liegende rH-Werte oder rO-Werte sind Redoxwechselwirkungen zuzuordnen, die zur H₂- bzw. O₂-Entwicklung in Wasser führen. Einem chemischen System, das ein bestimmtes Redoxpotential und eine bestimmte Protonenaktivität besitzt, kann nach Gleichung (3) und (4) ein rH-Wert zugeordnet werden:

$$rH = -10 \log p_{H_2} = \frac{E}{0,0295} + 2 \text{pH} \quad (3)$$

$$E = 0,0295 (rH - 2 \text{pH}) \quad (4)$$

Der rH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus des potentiellen Wasserstoffdrucks, der im Innern einer wäßrigen Lösung herrscht bei bestimmtem Redoxpotential und bestimmtem pH-Wert. Die Ableitung der Gleichungen (3) und (4) erfolgt durch Anwendung der Nernstschen Formel auf die Redoxgleichung



Die in Gleichung (5) formulierten Elektronen treten nicht frei auf. Gl. (5) läßt keinerlei Schluß auf die Kinetik und dem Mechanismus dieser Reaktion zu.

Der rO-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus des Sauerstoffdrucks, der im Innern einer wäßrigen Lösung herrscht (gegeben: Redoxpotential und Protonenaktivität). Der rO-Exponent ist als Maßzahl für das Oxydationsvermögen, der rH-Exponent als Maßzahl für das Reduktionsvermögen anzusehen.

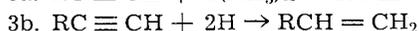
Das Solventssystem Wasser besitzt wegen der geringen Differenz $E_{O_2} - E_{H_2}$ keine günstigen Voraussetzungen für praktische Reduktions- bzw. Oxydationsversuche. Eine bessere Redoxcharakteristik besitzt dagegen flüssiges Ammoniak. Ammoniak ist als Reaktionsmedium für die Ausführung von Reduktionsversuchen besonders geeignet. Dadurch ist die Synthese von Substanzen möglich, die Zentralatome in solchen Oxydationsstufen enthalten, die in wäßriger Lösung nicht existenzfähig sind. Einige Beispiele sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Einige Redoxreaktionen in flüssigem Ammoniak

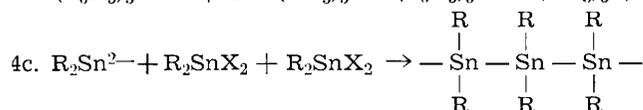
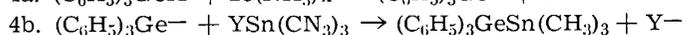
Tabelle 6

-
1. Darstellung von Ni(I)- und Ni(O)-Verbindungen
 - 1a. $Ni^{II}(CN)_4^{2-} + e(NH_3)_x \rightarrow Ni^I(CN)_3^{2-} + CN^-$
 - 1b. $Ni^I(CN)_3^{2-} + e(NH_3)_x + CN^- \rightarrow Ni^0(CN)_4^{4-}$
 2. Darstellung von Ta(IV), Ta(III)- und Ta(II)-Komplexen
 - 2a. $Ta(NCS)_6^{2-} + e(NH_3)_x \rightarrow Ta(NCS)_6^{3-}$
 - 2b. $Ta(NCS)_6^{2-} + e(NH_3)_x \rightarrow Ta(NCS)_6^{3-}$
 - 2c. $Ta(NCS)_6^{3-} + e(NH_3)_x \rightarrow Ta(NCS)_6^{4-}$

3. Acetylid-Bildung (aus Acetylenkohlenwasserstoffen)



4. Synthese von Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen „nach Maß“



5. Synthese verschiedener Alkalimetalloxide, -peroxide, -(poly)-sulfide, -(poly)-selenide, -telluride, -arside, -antimonide, usw.

Die in Tabelle 6 aufgeführten Beispiele stellen Reaktionen mit Lösungen der Alkali (Erdalkali) metalle in flüssigem Ammoniak dar. Alkali-, Erdalkalimetalle, Aluminium, Beryllium und einige Lanthanidenmetalle sind in flüssigem Ammoniak gut löslich und bilden intensiv blaugefärbte (verdünnte Metall-Lösungen) oder bronzefarbene Lösungen (Konzentration $> 1 \text{ Mol-Liter}^{-1}$). Diese Lösungen besitzen wesentlich größere elektrische Leitfähigkeiten als es für Elektrolyte in irgendeinem Lösungsmittelsystem bekannt ist. Der stark positive thermische Leitfähigkeitskoeffizient der Elektrolyte wird für die Metall-Ammoniak-Lösungen nicht beobachtet. Offensichtlich sind in verdünnten Metall-Ammoniak-Lösungen solvatisierte Elektronen (neben den Kationen) und im Bereich höherer Metallkonzentrationen ähnliche Bauelemente vorhanden wie sie in Metallschmelzen vorliegen.

3.3 Lösungsmittelabhängige Reaktionen

Die Säure-, Base- und Redox-Reaktionen sind bereits unter 3.1. und 3.2. erwähnt worden. Einige weitere Beispiele seien jedoch hier genannt:

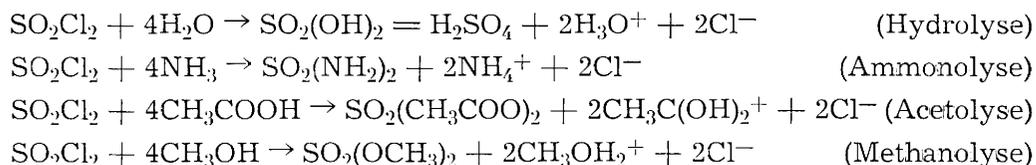
3.3.1. Solvatationsreaktionen

Der Solvatationsvorgang ist als eine formale chemische Reaktion anzusehen, bei dem Lösungsmittelmoleküle vom Gelösten (einschließlich der Kolloide) gebunden werden. Als Haftzentrum kann ein Molekül oder Ion fungieren, während unterschiedliche Kräfte wirksam sein können (z.B. Ion-Dipol-Wechselwirkung, Wasserstoffbrückenbindung, komplexkoordinative Fixierung). Die so entstehenden Solvate werden je nach Solvatensystem als Hydrate, Acetonate, Acetonitrilate, Ätherate (Tetrahydrofuranate, Dioxanate u.a.) usw. bezeichnet. Diese Nomenklatur sagt nichts über die Struktur der gebildeten Solvate aus. So ist beispielsweise das Ammoniakat des Kupfer (II)-sulfats strukturell eine Koordinations-

verbindung, die das Komplexion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ enthält, während das Hydrat des Magnesiumchlorids das Komplexkation $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ bildet. Die Strukturen zahlreicher bekannter einfacher Additionsverbindungen mit Solventmolekülen sind dagegen unbekannt. So löst sich Bariumsulfat in konzentrierter Schwefelsäure und liefert infolge Solvation die Verbindung $\text{BaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$, für die bisher Strukturdaten fehlen. Auch für $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ und zahlreiche Alkalihalogenide sowie -pseudohalogenidsolvate können keine Strukturaussagen getroffen werden. Für ein bestimmtes Lösungsmittel und eine definierte Substanz kann in vielen Fällen eine Solvationszahl angegeben werden. Die Solvation ist fast immer die Vorstufe für einen Solvolyseprozeß. Die exakte Grenzziehung zwischen Solvatations- und Solvolysévorgang ist jedoch bei manchen Substanzen und Solventsystemen problematisch (Beispiel: Hydratation und Hydrolyse).

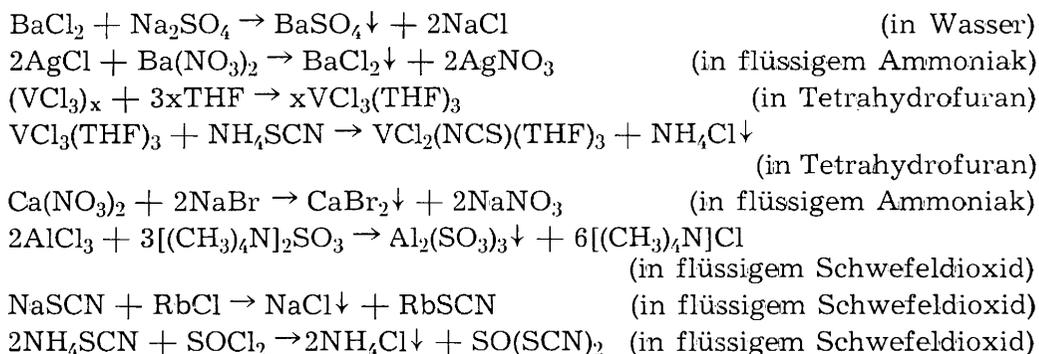
3.3.2. Solvolysereaktionen

Der Solvolysévorgang ist formal als Reaktion anzusehen, bei der eine Lösungsmittelmolekülpaltung erfolgt und die Bruchstücke des Solventmoleküls an das Molekül oder Ion des Gelösten gebunden werden. Die Folge ist häufig eine Konzentrationserhöhung der Lyonium- oder Lyationen des jeweiligen Solventsystems, wie nachfolgende Beispiele zeigen:



3.3.3. Fällungsreaktionen

Im Falle der Zugabe einer homogenen Salzlösung zu einer anderen Lösung, die eine geeignete Substanz gelöst enthält, kann es zur Niederschlagsbildung kommen. Welcher Stoff dabei ausgefällt wird, hängt vom eingesetzten Lösungsmittel und der Löslichkeit der Reaktanten und gebildeten Zwischenstoffe ab. Häufig geht der Austauschreaktion ein Solvatationsprozeß voraus. Bei der praktischen Ausführung derartiger Fällungsreaktionen kann das in dem verwendeten Lösungsmittel sonst gut lösliche Salz auch in fester Form eingetragen werden. Mit dem Lösungsvorgang wird die Solvation und die Niederschlagsbildung eingeleitet. Zur analytischen Bestimmung von Ionen oder chemischen Verbindungen werden häufig Fällungen aus homogener Phase oder durch Einleiten des gasförmigen Fällungsmittels (etwa H_2S) in flüssige Substanzlösungen herangezogen. Nachstehend sind einige lösungsmittelabhängige Fällungsreaktionen aufgeführt:



Zu beachten sind hierbei natürlich ebenfalls die Unterschiede zwischen der aufgestellten Gleichung und der wirklichen Reaktionsfolge. Zur Aufklärung der einzelnen Reaktionsschritte und des Reaktionsmechanismus sind außer Aufstellung der Stöchiometrie der Reaktion kinetische Untersuchungen erforderlich, die überraschenderweise auch für viele einfache Fällungsvorgänge häufig noch fehlen. Die solventabhängigen Fällungsreaktionen können als Spezialfälle des Lösungsmiteleinflusses auf die Lage der chemischen Gleichgewichte angesehen und auch anhand energetischer Daten (Freie Enthalpie-Reaktionskoordinaten-Diagramm) abgeschätzt werden. Säure-, Base- und Redoxwechselwirkungen sind gleichermaßen bei Fällungsreaktionen zu beachten. So kann die Fällung von $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ in flüssigem Schwefeldioxid (s. obige Aufstellung) als Beispiel der Abscheidung einer amphoteren Substanz in flüssigem Schwefeldioxid angesehen werden. Zugabe von weiteren Tetramethylammoniumsulfid zu frisch gefälltem Aluminium (III) sulfid führt in diesem Lösungsmittel zur Bildung von löslichem Trisulfitvaluminat (III). Als Ampholyte verhalten sich eine Reihe von Metallamiden (oder -imiden bzw. imidamiden) in flüssigem Ammoniak. So ist beispielsweise $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ durch Reaktion eines löslichen Zinksalzes mit Alkaliamid in flüssigem Ammoniak fällbar, löst sich aber bei Verwendung von überschüssigem Alkaliamid unter Bildung von Tetraamidozinkat (II) glatt wieder auf.

4. Einteilungsprinzip für Lösungsmittelsysteme

Die im Kapitel 2 und 3 dargelegten Einflüsse des jeweiligen Reaktionsmediums gestatten es, eine allgemeine Einteilung der Lösungsmittel vorzunehmen. Meist werden einige physikalische oder physikalisch-chemische Parameter als für die Einteilung bestimmend angesehen, ohne das umfassende Zusammenhänge spezieller Reaktivitätsbeziehungen berücksichtigt werden. Demnach können mehrere oder einige ausgewählte Gesichtspunkte für die Einteilung bestimmend sein. Wir klassifizieren:

1. Unpolare, aprotonische Lösungsmittel
niedrige Dielektrizitätskonstante (DK-Werte < 15)
kleines Dipolmoment (0—2 Debye)

Wechselwirkung mit dem Gelösten beruht auf Dispersions-, Induktions- und Richtkräften

Differenzierungslösungsmittel für Säuren und Basen, kein Nivellierungseffekt

2. Dipolar aprotonische Lösungsmittel

hohe Dielektrizitätskonstante (DK-Werte > 15), großes Dipolmoment (Werte bei bzw. oberhalb 2,5 Debye), enthalten Wasserstoffatome, aber die Ausbildung von H-Brückenbindungen ist nicht möglich.

Koordinierende Solventien (N.N — disubstituierte Säureamide, Nitrile, Sulfoxide, Ketone u.a.)

3. Protonische Lösungsmittel

solche Moleküle, die ein H-Atom enthalten, das an ein elektro-negatives Atom gebunden ist;

enthalten acids Wasserstoffatom als Wasserstoffbrückendonator

a) wasserähnliche, amphiprotonische Lösungsmittel (z.B. Alkohole)

b) protophile Solventien

(basische Systeme: z.B. Ammoniak, Amine)

Nivellierungslösungsmittel gegenüber Säuren

c) protogene Lösungsmittel

acide Solventien: Nivellierung gegenüber Basen

5. Klassifizierungsparameter

Die in der chemischen Fachliteratur benutzten Kennziffern zur Charakterisierung der Lösungsmittel beziehen sich auf die Lösungsmittel-polarität, die als Summe der verschiedenen zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmitteln und gelösten Stoffen aufzufassen ist. Grundlage jeder Kennziffer ist eine Modellreaktion, die in verschiedenen Reaktionsmedien verfolgt wird.

1. *y*-Werte sind definiert durch die Winstein-Grundwald-Gleichung

$$Y = \log k_A^{\text{BuCl}} - \log k_B^{\text{BuCl}}$$

k_A^{BuCl} und k_B^{BuCl} sind die spezifischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Solvolyse von *t*-Butylchlorid bei 25° C in den Lösungsmitteln A und B. Modellreaktion ist hierbei eine S_N1 -Reaktion.

2. *x*-Werte basieren auf Messungen der Ionisierungswirkung verschiedener Lösungsmittel auf einen $S_E 2$ -Mechanismus. Modellreaktion ist die Umsetzung von Tetraalkylzinnverbindungen mit Halogen nach

$$\log \frac{k}{k_0} = p \cdot x$$

wobei k und k_0 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der elektrophilen Substitution der Organometallverbindung in einem be-

nutzten Lösungsmittel oder in Eisessig (= Standard-Solvent mit dem x -Wert Null) sind.

3. Z - und E_T -Werte basieren auf der Verwendung geeigneter solvatochromer Farbstoffe als Indikatoren. So unterliegt die CT-Absorption von 1-Alkylpyridiniumjodiden einer deutlichen Solvatochromie. Als Standardfarbstoff dient 1-Äthyl-4-methoxycarbonylpyridiniumjodid, dessen aus Lage der langwelligen CT-Absorptionsbande berechneten Übergangsenergien (E_T) als Z -Werte eine Aussage für die Solvent-Wechselwirkung im Grund- und Anregungszustand gestatten. Es gilt

$$E_T (\text{Kcal/mol}) = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \cdot \lambda_L = 2,859 \cdot 10^{-3} \cdot \tilde{\nu} \equiv Z$$

ν (in cm^{-1}) ist die Lage des Absorptionsmaximums. Die zur Zeit (1972) bekannte umfassendste Klassifizierungs-Skala der Lösungsmittel sind die E_T -Werte, die nach obiger Gleichung berechnet wurden und sich auf Pyridinium-N-phenolbetaine beziehen. Diese Verbindungen besitzen die bisher größte bekannte negative Solvatochromie (z.B. liegt die CT-Bande in Diphenyläther bei 810 nm und in Wasser bei 453 nm). Das Verschieben der langwelligen CT-Absorptionsbande mit zunehmender Lösungsmittelpolarität nach kürzeren Wellenlängen beruht auf der Verringerung des Dipolmoments infolge intramolekularen charge-transfers bei Anregung in Abhängigkeit von der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel.

6. Zusammenfassung

Das Aufstellen geeigneter und brauchbarer Klassifizierungskennziffern für Lösungsmittelsysteme ist anhand bekannter physikalischer und physikalisch-chemischer Eigenschaften leicht möglich. Dabei spielt die Lage des Schmelz- und Siedepunktes (Δ -Werte), die Größen der Verdampfungs- und Schmelzentropien, der Dielektrizitätskonstanten und Dipolmomente, der Viskositätseinfluß, die Säure-, Base- und Redox-Charakteristik eine große Rolle. Solvatations-, Solvolyse- und Fällungsreaktionen sind spezifische Lösungsmittelphänomene, während die Summation aller zwischenmolekularer Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Solventmolekülen die Lösungsmittelpolarität ergibt. Die zur Zeit umfassendste Klassifizierungsmöglichkeit beruht auf Solvatochromie ausgewählter Standardfarbstoffe und den davon abgeleiteten E_T -Werten der Solventssysteme.

L I T E R A T U R

- [1] N. Menshutkin, Z. physik. Chem. 1, 611 (1887); 5, 589 (1890).
- [2] H. H. Sisler, Chemistry in non-aqueous solvents, Reinhold, New York, 1961.
- [3] C. Reichardt, Lösungsmittel-Effekte in der organ. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1969.

- [4] C. Reichardt, Fortschr. Chem. Forsch. 11 (1), 1—73 (1968); Angew. chem., internat. Ed. 4, 29—40 (1965).
- [5] G. Jander, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer-Verlag, Berlin, 1949; sowie nachfolgende Ausgaben; z.T. gemeinsam mit Akademie-Verlag Berlin (DDR).
- [6] G. Watt, Chem. Rev. 46, (2), 289 (1950).
- [7] L. Audrieth u. J. Kleinberg, Non-Aqueous Solvents, John Wiley & Sons, New York, 1953.
- [8] H. Böhland, Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle, 1969.
- [9] M. J. Ussanowitsch, J. allg. Chem. (UdSSR) 9, 182 (1939).
- [10] R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3533 (1963)
S. Ahrland, J. Chatt u. N. R. Davies; Quart. Rev. 12, 265 (1958).

AZ OLDATRENDSZER ÁLTALÁNOS ELMÉLETÉNEK
FIZIKAI-KÉMIAI ALAPJAI

Dr. Heinz Böhland

Megfelelő és használható osztályozási indexek készítése oldószer-rendszerek részére ismert fizikai és fizikai-kémiai tulajdonságok alapján könnyen lehetséges. Ennél nagy szerepet játszik az olvadási és forráspont helyzete (Δ -értékek), a párolgási és olvadási entrópia, a dielektromos állandó és dipolmomentum értékei, a viszkozitás hatása, a sav-, bázis- és redox-karakterisztika. A szolvatációs, szolvólízises és kicsapási reakciók specifikus oldószeres jelenségek, míg valamennyi intermolekuláris kölcsönhatás összegezése oldott anyag és szolvens molekulák között az oldószerpolarizációt eredményezi. A jelenleg legátfogóbb osztályozási lehetőség a kiválasztott standard-festőanyagok szolvatokrómiája és a szolvens rendszereknek ebből levezetett E_T -értékén alapszik.