

Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid*, 2. Mitt.¹:

Tetraalkylammoniumsalze

Von

M. Baaz und V. Gutmann

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen
Hochschule Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Januar 1959)

An einer Reihe typischer Ionenverbindungen wird die Abhängigkeit der Grenzleitfähigkeit und der Dissoziationskonstante von der Ionengröße untersucht. Indirekte Methoden ergeben gut übereinstimmende Werte für die Ionenbeweglichkeiten. Für die Tetraalkylammoniumionen und das Perchloration gilt die *Waldensche Regel*, aber auch das Chloridion zeigt keine anomale Beweglichkeit. Bei den R_4N^+ -, Cl^- - und ClO_4^- -Ionen sind die *Bjerrumschen Parameter* den *Stokeschen Radien* proportional; das abweichende Verhalten der Br^- - und J^- -Ionen wird durch Solvolyse erklärt.

Einleitung

Im Zuge der Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid¹, die zusammen mit potentiometrischen²⁻⁴ und spektrophotometrischen⁵ Untersuchungen zu qualitativen und quantitativen Aufschlüssen über komplexchemische Gleichgewichte führen sollen, wurde bisher¹ das Verhalten einer typischen Ionenverbindung, die nicht mit dem Lösungsmittel re-

* Zugleich 12. Mitt. der Reihe „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid“.

¹ 1. Mitt.: V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

² V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).

³ V. Gutmann und F. Mairinger, Mh. Chem. **89**, 724 (1958).

⁴ V. Gutmann und F. Mairinger, unveröffentlicht.

⁵ V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 271 (1959).

agieren kann, in konzentrierten und verdünnten Lösungen untersucht. Dabei ergab sich, daß für solche Verbindungen die Vorstellungen von Bjerrum⁶, Fuoss und Kraus^{7, 8} über Ionenpaarbildung zur Erklärung des Leitfähigkeitsverhaltens verdünnter Lösungen anwendbar sind und auch in konzentrierten Lösungen näherungsweise ihre Gültigkeit behalten.

Tabelle 1. Löslichkeiten einiger 1-1wertiger Ionenverbindungen und die Farbe ihrer Lösungen

Substanz	Löslichkeit	Farbe der Lösung
CsCl	$\sim 10^{-5}$	farblos
Alkalichloride	< CsCl	farblos
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	$\sim 5 \cdot 10^{-4}$	farblos
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	$\sim 5 \cdot 10^{-2}$	farblos
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NCl}$	> $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	farblos
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$	> $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	farblos
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$	> $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	gelb
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$	> $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	dunkelbraun
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_3$	gut, sichtbare chem. Reaktion	gelb
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBrO}_3$	gut, sichtbare chem. Reaktion	gelb
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJO}_3$	gut, sichtbare chem. Reaktion	braun
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NMnO}_4$	gut, sichtbare chem. Reaktion	blau, nach Tagen farblos
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$	$\sim (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	farblos
die entsprechen- den Kaliumsalze	fast unlöslich	farblos

In dieser Arbeit soll nun untersucht werden, wie die beiden Konstanten, die nach dieser Auffassung das Leitfähigkeitsverhalten bestimmen — nämlich die Grenzleitfähigkeit Λ_0 und die Dissoziationskonstante des Ionenpaares K —, von der Größe der Ionen abhängen, und ob eine allgemeingültige Beziehung zwischen ihnen nachweisbar ist. Die Existenz einer solchen Beziehung würde es gestatten, bei einer Reihe durch Leitfähigkeitsmessungen quantitativ erfaßbarer Gleichgewichte den chemischen vom elektrostatischen Anteil zu trennen und so Aufschlüsse über die eigentlichen chemischen Affinitäts- und Bindungsverhältnisse zu gewinnen.

Die zu untersuchenden Substanzen sollten

1. Ionenverbindungen aus einwertigen Ionen,
2. gut löslich und
3. möglichst inert gegen das Lösungsmittel sein.

⁶ N. Bjerrum, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Medd. 7, 9 (1926).

⁷ R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. 55, 476 (1933).

⁸ R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1018 (1933).

Von den Salzen, die nach 1. in Betracht gezogen worden waren, scheiden die Alkalisalze⁹ und $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ wegen zu geringer Löslichkeit aus (Tab. 1); die Halogenide mit Ausnahme der Chloride und die anionischen Oxokomplexe, mit Ausnahme des Perchlorates, scheinen Solvolyse zu erleiden. Permanganat wird bei Kontakt mit Phosphoroxychlorid vorerst braun, geht dann aber sofort blau in Lösung; die Farbe wird mit der Zeit fahler und verschwindet schließlich ganz, während farblose Nadeln ausfallen. Wahrscheinlich bildet sich zunächst ein instabiler Chlorokomplex. Nitrat löst sich mit schwach gelber, Chlorat, Bromat und Jodat unter Aufbrausen mit gelber bis brauner Farbe; die Lösungsgeschwindigkeit ist ungewöhnlich groß und deutet ebenfalls auf chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel. Hier bilden sich vielleicht die freien Halogene; diese Verbindungen kommen also für die Messungen nicht in Frage. Interessant ist, daß die entsprechenden Kaliumsalze fast unlöslich sind; die Substanz bleibt beim Kontakt mit dem Lösungsmittel unverändert, das Lösungsmittel farblos, was besonders bei dem intensiv gefärbten und labilen MnO_4^- auffällig ist. Die Sättigungskonzentration scheint also so gering zu sein, daß sie vom Solvolysengleichgewicht unter diesen Bedingungen toleriert wird. Tetraäthylammoniumbromid und -jodid geben zwar ebenfalls Gelbfärbung, die möglichen Reaktionen sind aber noch am ehesten zu übersehen; daher wurden diese Verbindungen neben Tetraäthyl-, Tetrapropyl-, Tetrabutylammoniumchlorid und Tetraäthylammoniumperchlorat für die Messungen herangezogen.

Präparate

Tetraäthylammoniumchlorid wurde wie früher beschrieben¹ gereinigt. *Tetrapropylammoniumchlorid*: Tripropylamin und Propyljodid wurden 50 Stdn. am Wasserbad erwärmt und dann das rohe $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NJ}$ dreimal aus Aceton umkristallisiert. Das reine Jodid wurde nun in absol. Alkohol mit einem Überschuß an frisch gefälltem, mit absol. Alkohol gewaschenen AgCl 10 Stdn. gerührt, das Gemisch $\text{AgJ}\cdot\text{AgCl}$ abfiltriert, im Filtrat auf J^- geprüft und zur Trockene eingedampft. Bei 100° wurde scharf über P_2O_5 getrocknet, zweimal aus Aceton umkristallisiert und zuletzt bei Zimmertemp. über P_2O_5 nochmals getrocknet. *Tetrabutylammoniumchlorid* wurde wie Tetrapropylammoniumchlorid gewonnen. *Tetraäthylammoniumbromid* wurde aus dem Hydroxyd und Bromwasserstoff hergestellt und aus Aceton umkristallisiert. *Tetraäthylammoniumjodid* (Schuchardt „rein“) wurde aus Aceton umkristallisiert. *Tetraäthylammoniumperchlorat* wurde aus dem Hydroxyd und Perchlorsäure, *Tetraäthylammoniumnitrat* und *-sulfat* aus Hydroxyd und HNO_3 bzw. H_2SO_4 dargestellt. *Tetraäthylammoniumpermanganat*, *-chlorat*, *-bromat* und *-jodat* aus Sulfat durch Umsetzen mit den entsprechenden Bariumsalzen in absol. Alkohol; das Permanganat wurde aus Wasser, die übrigen Salze aus Aceton umkristallisiert.

Die Reinigung des *Phosphoroxychlorids* sowie die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen erfolgte wie früher beschrieben¹.

⁹ V. Gutmann, Mh. Chem. 83, 279 (1952).

Die Leitfähigkeiten

Tabelle 2. Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen bei 20° und Auswertung nach Fuoss

Substanz	c	$\sqrt{c} \cdot 10^2$	Λ	$F(z)$	f_{\pm}	α	$\frac{F(z) \cdot 10^4}{\Lambda}$	$\frac{f_{\pm}^2 \cdot \Lambda \cdot c}{F(z)} \cdot 10^4$
Tetraäthyl- ammonium- chlorid	$1,15 \cdot 10^{-3}$	3,39	30,5	0,832	0,618	0,792	273	161,5
	$6,09 \cdot 10^{-4}$	2,46	34,2	0,874	0,693	0,845	255 ₅	114,1
	$3,36 \cdot 10^{-4}$	1,83	36,9	0,904	0,756	0,883	245	78,3
	$1,80 \cdot 10^{-4}$	1,34	39,4	0,929	0,812	0,916	236	50,5
	$9,73 \cdot 10^{-5}$	0,98 ₆	41,7	0,946	0,856	0,953	227	31,5
	$4,94 \cdot 10^{-5}$	0,70 ₂	43,3	0,962	0,895	0,970	222	17,8
	$2,77 \cdot 10^{-5}$	0,52 ₆	44,3	0,971	0,918	0,987	219 ₅	10,6
Tetraäthyl- ammonium- chlorid	$1,25 \cdot 10^{-3}$	3,53	29,8	0,817	0,596	0,829	274 ₅	161,5
	$6,69 \cdot 10^{-4}$	2,58	32,9	0,863	0,697	0,865	262 ₅	117,5
	$3,66 \cdot 10^{-4}$	1,91	35,6	0,897	0,744	0,902	252	73,6
	$2,00 \cdot 10^{-4}$	1,41	37,5	0,922	0,804	0,924	246	52,6
	$1,07 \cdot 10^{-4}$	1,03 ₅	39,5	0,942	0,850	0,952	241	32,3
	$5,61 \cdot 10^{-5}$	0,74 ₈	40,8	0,958	0,880	0,969	237	18,4 ₅
Tetraäthyl- ammonium- perchlorat	$4,25 \cdot 10^{-4}$	2,06	37,0	0,903	0,745	0,787	244	96,9
	$2,28 \cdot 10^{-4}$	1,51	41,3	0,926	0,799	0,858	224	64,9
	$1,26 \cdot 10^{-4}$	1,12	44,5	0,943	0,842	0,906	212	42,1
	$6,98 \cdot 10^{-5}$	0,83 ₄	47,5	0,957	0,877	0,955	201 ₅	26,7
	$3,85 \cdot 10^{-5}$	0,62 ₀	48,9	0,968	0,905	0,970	198	15,9
Tetraäthyl- ammonium- bromid	$1,25 \cdot 10^{-3}$	3,53	33,9	0,843	0,600	0,820	249	182,0
	$7,03 \cdot 10^{-4}$	2,65	37,1	0,866	0,669	0,873	233	135,5
	$3,88 \cdot 10^{-4}$	1,97	39,9	0,898	0,738	0,908	225 ₅	94,5
	$2,16 \cdot 10^{-4}$	1,47	42,1	0,923	0,794	0,932	219	61,5
	$1,185 \cdot 10^{-4}$	1,09	44,7	0,942	0,840	0,960	213	39,4
Tetraäthyl- ammonium- jodid	$1,24 \cdot 10^{-3}$	3,52	36,3	0,816	0,581	0,920	225	153,0
	$6,76 \cdot 10^{-4}$	2,60	39,2	0,863	0,669	0,926	220	118,2
	$3,73 \cdot 10^{-4}$	1,93	41,5	0,898	0,740	0,942	216 ₅	85,0
	$2,06 \cdot 10^{-4}$	1,43 ₅	43,4	0,923	0,799	0,959	213	57,1
	$1,12 \cdot 10^{-4}$	1,05 ₈	44,9	0,943	0,845	0,971	210 ₅	36,0
	$6,17 \cdot 10^{-5}$	0,78 ₅	45,6	0,958	0,884	0,972	210	22,0
	$3,26 \cdot 10^{-5}$	0,57 ₀	46,4	0,969	0,912	0,976	207 ₅	12,5 ₅
Tetraäthyl- ammonium- chlorid				wurde bereits früher ¹ beschrieben				

Bei jeder Substanz wurden drei bis sechs Versuchsreihen durchgeführt; sie waren im Bereich zwischen $\pm 1\%$ und $\pm 2\%$ reproduzierbar. In Tab. 2 ist für jede Verbindung die „repräsentativste“ Reihe eingetragen, d. h. diejenige, die den Mittelwerten der Streuung am besten entspricht. Trägt man Λ gegen \sqrt{c} auf (Abb. 1), so zeigt sich durchweg ein dem Tetraäthylammoniumchlorid¹ analoges Verhalten: die Steigungen der

Grenztangenten bleiben hinter den nach *Debye-Hückel-Onsager*^{10, 11} berechneten Werten zurück, ebenso sind die Grenzwerte der Leitfähigkeit höher als die, die sich nach dem Extrapolationsverfahren nach *Fuoss*¹² ergeben. Letzteres dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Kurven

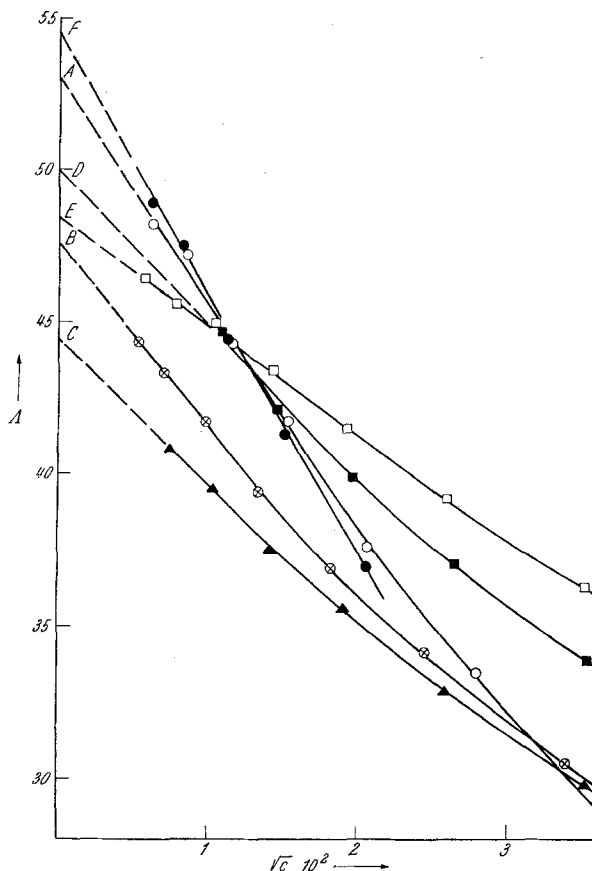


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von
 ○ Tetraäthylammoniumchlorid (A)
 ⊗ Tetrapropylammoniumchlorid (B)
 ▲ Tetraäthylammoniumbromid (D)
 ● Tetraäthylammoniumperchlorat (F)
 □ Tetraäthylammoniumjodid (E)
 ▲ Tetraäthylammoniumchlorid (C)

S-förmig in die *D.-H.-O.*-Grenztangente einbiegen sollten; in Phosphoroxychlorid lassen sich die Leitfähigkeitsmessungen wegen der Eigenleitfähigkeit allerdings nicht bis in diese Bereiche verfolgen. Die Kurven

¹⁰ P. Debye und G. Hückel, Phys. Z. **24**, 311 (1923).

¹¹ L. Onsager, Phys. Z. **27**, 388 (1926).

¹² R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 488 (1935).

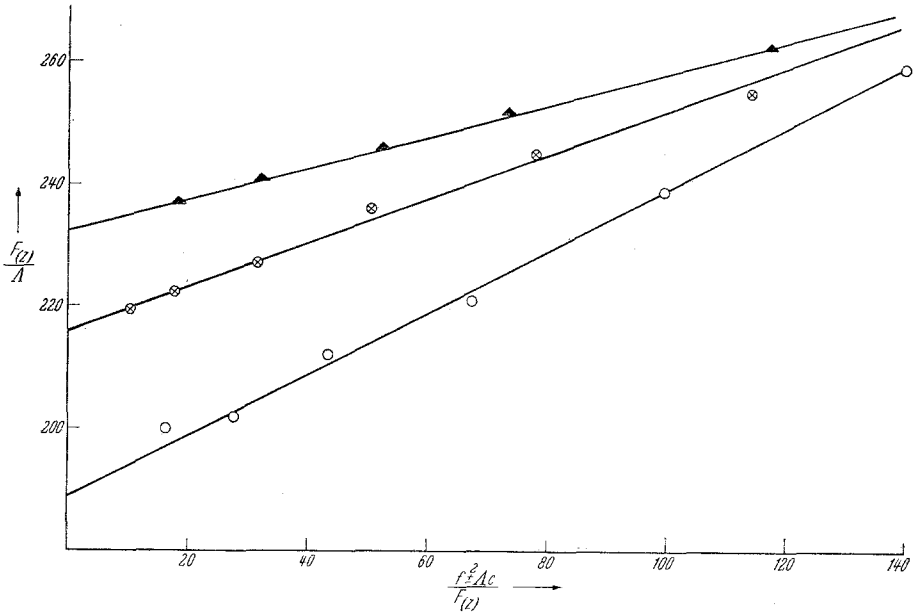


Abb. 2. Fuoss-Geraden der Tetraalkylammoniumchloride; Punktsymbole wie in Abb. 1

liegen relativ nahe beisammen, sie überstreichen etwa nur einen Bereich von 10 Einheiten, das sind etwa 20% der höchsten Werte. Schon daraus

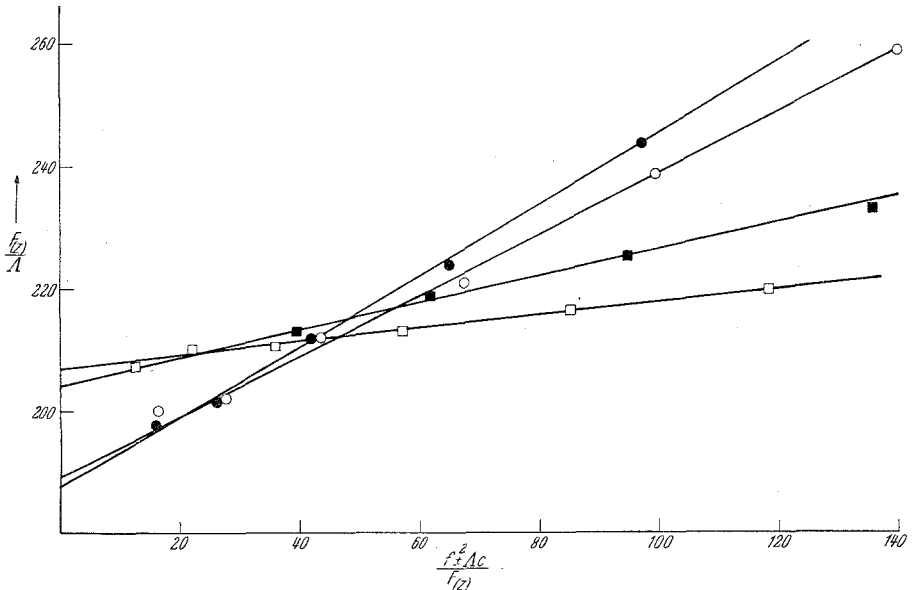


Abb. 3. Fuoss-Geraden der Tetraäthylammoniumsalze; Punktsymbole wie in Abb. 1

läßt sich ersehen, daß unter den untersuchten Ionen keines mit anomaler Beweglichkeit sein kann.

In Abb. 2 und Abb. 3 sind die *Fuoss*-Geraden¹² zur Ermittlung von Λ_0 und K eingezeichnet (Tab. 2); das eine Mal ist das Anion (Chlorid), das andere Mal das Kation (Tetraäthylammonium) konstant gehalten. Der Unterschied ist deutlich erkennbar; während sich bei den Tetraalkylammoniumchloriden die Konstante gleichmäßig mit der Grenzleitfähigkeit ändert, ist das Verhalten bei den Tetraäthylammoniumsalzen nicht so einheitlich. In allen Fällen ist die geforderte Gültigkeit der Funktion¹² $\frac{F_{(z)}}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0^2 \cdot K} \cdot \frac{f_{\pm}^2 \cdot \Lambda \cdot c}{F_{(z)}} + \frac{1}{\Lambda_0}$ sehr gut erfüllt; auch beim Bromid und Jodid, bei denen eine überlagerte Solvolyse in Betracht zu ziehen ist. Demnach handelt es sich um Gleichgewichte, die zumindest formal als $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ darstellbar sind.

Tabelle 3. Grenztangenten, Grenzleitfähigkeiten und Dissoziationskonstanten

Substanz	Λ_0 aus $\Lambda \cdot \sqrt{c}$ -Diagramm	$A_{\text{exp.}}$	$A_{\text{ber.}}$ <i>D.-H.-O.</i>	$1/\Lambda_0 \cdot 10^2$ nach <i>Fuoss</i>	Λ_0 <i>Fuoss</i>	$\frac{1}{\Lambda_0^2 \cdot K}$	$K \cdot 10^4$	$-\log K$
(C ₂ H ₅) ₄ NCl	53,0	740	279	189	53,0	0,50	7,14	3,15
(C ₃ H ₇) ₄ NCl	47,6	600	262	216	46,3	0,36	13,0	2,89
(C ₄ H ₉) ₄ NCl	44,4	480	252	232,5	43,0	0,255	21,2	2,67
(C ₂ H ₅) ₄ NBr	50,0	490	270	204	49,0	0,22	18,9	2,72
(C ₂ H ₅) ₄ NJ	48,5	370	265	207	48,3	0,11	38,9	2,41
(C ₂ H ₅) ₄ NClO ₄	54,4	840	283	187,5	53,4	0,58	6,07	3,22

Trägt man $\log K$ gegen $\frac{1}{\Lambda_0}$ auf (Abb. 4), so zeigt sich tatsächlich die erwartete gleichsinnige Änderung; je größer $\frac{1}{\Lambda_0}$, desto größer die Konstante K . Allerdings besteht zwischen den sechs Punkten keine einheitliche Beziehung. Sowohl durch die Punkte mit konstantem Kation als auch durch die Punkte mit konstantem Anion läßt sich eine Gerade legen; im ersten Fall ändert sich Λ_0 stark, im zweiten wenig mit K . Beides kann natürlich nicht gleichzeitig der Fall sein. Existiert eine solche Beziehung im physikalischen Sinne, so muß sie auf eine Beziehung zwischen atomaren Dimensionen zurückgehen, nämlich der Summe der *Stokes*chen Radien¹³⁻¹⁵, der Ionendimension gegenüber Reibungsphänomenen, und dem *Bjerrums*chen Parameter $a^6, 8$, dem kleinsten Abstand der beiden Ladungsschwerpunkte bei Stoßvorgängen zwischen den Ionen. Eine Ent-

¹³ H. Ulich, Fortschr. chem. Phys. **18**, 616 (1926).

¹⁴ H. Ulich, Trans. Faraday Soc. [London] **23**, 392 (1927).

¹⁵ H. Ulich, Z. Elektrochem. **36**, 505 (1930).

scheidung läßt sich also erst durch Vergleich dieser beiden Größen treffen; dazu ist die Kenntnis der Ionenbeweglichkeiten und der *Stokeschen* Radien notwendig.

Die Ionenbeweglichkeiten

In Phosphoroxychlorid stehen derzeit noch keine brauchbaren Überführungsmessungen zur Verfügung; die bisher durchgeführten Untersuchungen¹⁶ beschränkten sich auf Lösungen von Aluminium(III)-chlorid

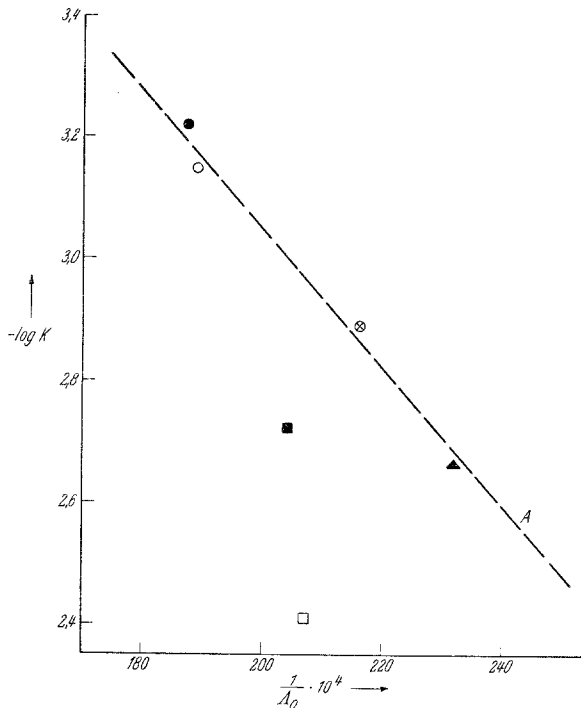


Abb. 4. Abhängigkeit $\log K$ von $1/\lambda_0$; Punktsymbole wie in Abb. 1

und Antimon(V)-chlorid in hochkonzentrierten Bereichen, wo wegen physikalischer und chemischer Assoziationsvorgänge keine exakten Aussagen möglich sind. Es ist daher notwendig, indirekte Methoden zur Berechnung der Ionenbeweglichkeiten heranzuziehen.

1. Die klassische Methode von *Walden* und *Ulich*^{17, 18} setzt die Gültigkeit der *Waldenschen* Regel $l_0 \cdot \eta_0 = \text{const.}$ für das Tetraäthylammo-

¹⁶ V. Gutmann und R. Himml, Z. physik. Chem. (N. F.) **4**, 157 (1955).

¹⁷ P. Walden, Z. anorg. allg. Chem. **113**, 113 (1920).

¹⁸ P. Walden und H. Ulich, Z. physik. Chem. **114**, 297 (1924).

niumion in Phosphoroxychlorid voraus. Aus dem Wert 0,294 von *Ulich*¹⁹ folgt mit der Zähigkeit des Phosphoroxychlorids 0,01148 Poise^{20, 21} die Beweglichkeit des Tetraäthylammoniumions in Phosphoroxychlorid zu 25,6. Die daraus berechneten Werte für die anderen untersuchten Ionen finden sich in Tab. 4 unter l_1 .

Tabelle 4. Ionenbeweglichkeiten, *Stokesche* Radien und Solvatationszahlen in Phosphoroxychlorid-Lösungen

Ion	l_1	l_2	$l_{\text{H}_2\text{O}} 25^\circ$	R_{st}	$R_{\text{ber.}}$	$n_{\text{solv.}}$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$	25,6	24,0	32,7	2,98	2,79 ^a	—
$[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^+$	18,9	17,3	23,4	4,13	3,89 ^a	—
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$	15,6	14,0	19,5	5,10	4,67 ^a	—
Cl^-	27,4	29,0	—	2,46	1,81 ²²	0,5 bis 1,0
Br^-	23,4	25,0	—	2,86	1,96 ²²	1,0 bis 2,0
J^-	22,7	24,3	—	2,94	2,19 ²²	1,0 bis 2,0
$[\text{ClO}_4]^-$	27,8	29,4	—	2,43	2,34 bis 2,43 ²³	—

^a *Stokesche* Radien in Wasser.

2. Eine zweite Möglichkeit zur Ermittlung der Ionenbeweglichkeiten bietet die Auswertung systematischer Leitfähigkeitsmessungen, bei denen ein Ion konstant gehalten und das andere variiert wird. Voraussetzung dabei ist, daß die Radien der variierten Ionen bekannt sind und Gewißheit besteht, daß diese nicht mit dem Phosphoroxychlorid reagieren. Diese Bedingung ist am besten bei den Tetraalkylammoniumchloriden gegeben. Aus dem Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung

$$\Lambda_0 = l_{0(\text{R}_4\text{N}^+)} + l_{0(\text{Cl}^-)}$$

folgt mit
$$l_{0(\text{R}_4\text{N}^+)} = \frac{k_1}{\eta_{\text{POCl}_3}} \cdot \frac{1}{R_{\text{st}}} \quad \text{und} \quad R_{\text{st}} = f \cdot R,$$

$$\Lambda_0 = l_{0(\text{Cl}^-)} + \frac{k_1}{f \cdot \eta_{\text{POCl}_3}} \cdot \frac{1}{R}, \quad (1)$$

wobei R_{st} , der Radius des solvatisierten Ions, vom Radius R des unsolvatisierten Ions um den Faktor f verschieden sein kann. Berechnet man R aus den Ionenbeweglichkeiten der Tetraalkylammoniumionen in Wasser²⁴, für die erfahrungsgemäß die *Waldensche* Regel gilt²⁵, so daß

¹⁹ *H. Ulich* in *Eucken-Wolf*, „Hand- u. Jahrb. chem. Phys.“ **6**, II, S. 149 (Springer 1933).

²⁰ *V. Gutmann*, *Z. anorg. allg. Chem.* **269**, 279 (1952).

²¹ *P. Lutschinsky*, *Z. anorg. allg. Chem.* **223**, 210 (1935).

²² *D'Ans-Lax*, Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker **1943**, S. 183.

²³ *H. Brækken* und *L. Häring*, *Z. Krist.* **75**, 538 (1930).

²⁴ *R. A. Robinson* und *R. H. Stokes*, „Electrolytic Solutions“, London 1955.

²⁵ *H. Ulich* in *Eucken-Wolf*, „Hand- u. Jahrb. chem. Phys.“ **6**, II, S. 148.

die Stokeschen Radien der Ionen in Wasser als Wirkungsradien der „nackten“ Ionen gegenüber Reibungsphänomenen im Sinne des Stokeschen Gesetzes angesehen werden können (Tab. 4), so wird mit

$$l_{0(\text{R}_4\text{N}^+ \text{ in } \text{H}_2\text{O})} = \frac{k_1}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1}{R},$$

$$\Lambda_0 = l_{0(\text{Cl}^-)} + \frac{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}{\eta_{\text{POCl}_3}} \cdot \frac{1}{f} \cdot l_{0(\text{R}_4\text{N}^+ \text{ in } \text{H}_2\text{O})}. \quad (2)$$

Trägt man die gemessenen Grenzleitfähigkeiten für die Tetraalkylammoniumchloride in Phosphoroxychlorid (Tab. 3) gegen die Beweglichkeiten

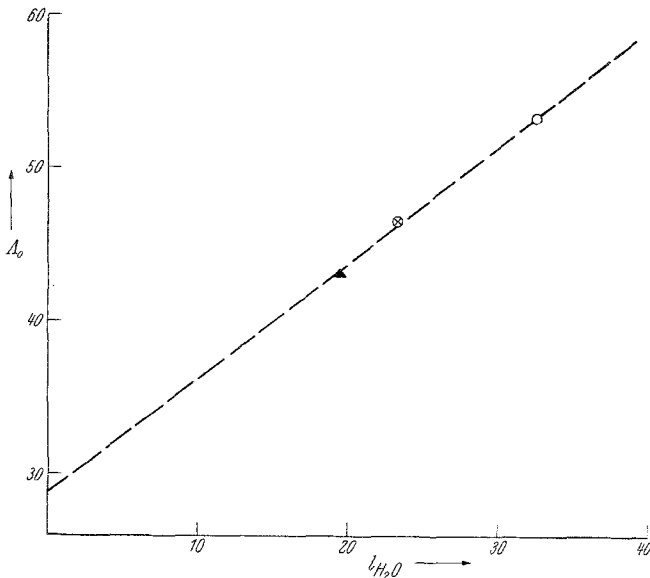


Abb. 5. Ermittlung der Beweglichkeit des Chloridions durch systematische Leitfähigkeitsmessungen an Tetraalkylammoniumchloriden; Punktsymbole wie Abb. 1

der Tetraalkylammoniumionen in Wasser (Tab. 4) auf, so ergibt sich eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt $l_{0(\text{Cl}^-)} = 29$ und der Steigung 0,74 (Abb. 5). Daraus errechnet man mit $\eta_{\text{H}_2\text{O}}(25^\circ) = 0,00895^{26}$ einen Wert für den Faktor f zu 1,05; die Waldenschen Produkte der Tetraalkylammoniumionen sind also um etwa 5% von denen in Wasser verschieden; das bedeutet 2 bis 3% bei den Leitfähigkeiten, einen Betrag, der als Meßfehler gedeutet werden kann. Aus dem Wert für $l_{0(\text{Cl}^-)}$ findet man die Beweglichkeiten der anderen Ionen (l_2 in Tab. 4); sie sind von den aus (1.) ermittelten Werten um den Betrag 1,6 (je nach Absolutwert 6—10%)

²⁶ Internat. Critical Tables 5, S. 10.

verschieden. Im folgenden werden die Werte l_2 als maßgeblich angesehen werden.

Aus dem Vorhergehenden ergeben sich als wichtigste Folgerungen:

1. Die Tetraalkylammoniumionen gehorchen in Phosphoroxychlorid der *Waldenschen* Regel.

2. Auch das Perchloration gehorcht der *Waldenschen* Regel, wie sich durch Vergleich mit den Werten in Tab. 5 ergibt. Es ist das eine weitere Bestätigung der hier ermittelten Werte für die Ionenbeweglichkeiten.

Tabelle 5. *Walden*-Produkte für ClO_4^- ²⁷

Solvens	$l_0 \cdot \eta_0$	Solvens	$l_0 \cdot \eta_0$	Solvens	$l_0 \cdot \eta_0$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,340	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	0,340	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	0,340
CH_3COCH_3	0,366	CH_3CN	0,359	POCl_3	0,339

3. Das Lösungsmittleigenion Cl^- zeigt normale Beweglichkeit; es liegt also kein anomaler Leitungsmechanismus vor.

4. Die Beweglichkeiten von Ionen mittlerer Größe liegen zwischen 20 und 30.

Die *Stokeschen* Radien

Nach *Ulrich*¹⁵ lassen sich die *Stokeschen* Radien der Ionen aus den Beweglichkeiten nach

$$l_0 = 8,19 \cdot 10^{-9} \frac{|z|}{R_{\text{st}} \cdot \eta_0} \quad (3)$$

berechnen, sofern man das *Stokesche* Gesetz als gültig voraussetzt. Mit der Ionenladung $z = 1$ und $\eta_{20^\circ} = 0,0115$ ^{20, 21} ergibt das für POCl_3

$$R_{\text{st}} = 7,14 \cdot 10^{-7} \frac{1}{l_0}. \quad (4)$$

In Tab. 4 sind die so berechneten Werte eingetragen. Bei den Tetraalkylammoniumionen ergibt der Vergleich mit den Radien im Wasser ($R_{\text{ber.}}$ in Tab. 4) etwas zu große Werte, doch kann man entsprechend der Gültigkeit der *Waldenschen* Regel auf das Fehlen einer Solvathülle schließen. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Perchloration. Der aus den Gitterabständen zahlreicher Perchlorate gemittelte Radius von 2,34 bis 2,43 Å²³ stimmt ausgezeichnet mit dem *Stokeschen* Radius in POCl_3 überein; das Ion ist entsprechend der Gültigkeit der *Waldenschen* Regel nicht solvatisiert.

Dagegen sind bei den Halogenidionen die *Stokeschen* Radien in Phos-

²⁷ P. Walden und E. J. Birr, Z. physik. Chem. A 153, 48 (1931).

phoroxychlorid beträchtlich größer als die Radien nach *Goldschmidt*²². Man kann die Solvatationszahl aus dem Solvatationsvolumen²⁸

$$V_S = \frac{4\pi}{3} (R_{st}^3 - R^3) N_L$$

berechnen, wenn man über die Raumerfüllung gewisse Annahmen macht: Als untere Grenze kann das halbe Molvolumen, also 46,5 ml²⁹, als obere Grenze eine kubische Packung der Atome der Lösungsmittelmolekel angenommen werden. Nimmt man hier einen mittleren Radius der Atome von 1 Å an (nach *Pauling* und *Higgins* gilt für $r_P = 1,10$, $r_O = 0,66$, $r_{Cl} = 0,99$ ³⁰; in der POCl-Molekel ist P—Cl 2,0 und P—O 1,45³¹⁻³³), so ergeben sich Solvatationszahlen zwischen 1 und 2 für das Bromid- und Jodidion, und von 0,5 bis 1 für das Chloridion. Während beim Bromid- und Jodidion eine chemische Solvatation, möglicherweise sogar Solvolyse, schon an der Farbe der Lösungen erkennbar ist (Tab. 1), sind die Verhältnisse beim Chloridion weniger übersichtlich. Einerseits haben kinetische Überlegungen bei Austauschversuchen mit markiertem Tetraäthylammoniumchlorid Hinweise für die Existenz eines $[POCl_4]^-$ -Ions ergeben³⁴, andererseits spricht aber das Fehlen stabiler Solvate^{9, 34, 34a} bei Vergleich der Solvatation von Tetraalkylammoniumionen und Chloridionen gegen das Vorhandensein einer ausgezeichneten Bindung zwischen einem Chloridion und einer POCl₃-Molekel³⁵. Die hier ermittelte Solvatationszahl läßt diese Frage auch weiterhin offen.

Die Bjerrumschen Parameter

Nach *Bjerrum*⁶ ist die Größe der Dissoziationskonstante durch

$$1/K = \frac{4\pi \cdot N_L}{1000} \left(\frac{z_i \cdot z_j \cdot e_0^2}{\varepsilon \cdot k \cdot T} \right)^3 \cdot Q(b) \quad \text{gegeben, wobei}$$

$$Q(b) = \int_2^b e^y \cdot y^{-4} dy, \quad y = \frac{z_i \cdot z_j \cdot e_0^2}{\varepsilon \cdot k \cdot T \cdot r} \quad \text{und}$$

$$b = \frac{|z_i \cdot z_j| \cdot e_0^2}{\varepsilon \cdot k \cdot T \cdot a} \quad \text{ist.}$$

²⁸ *H. Ulich*, in Hand- u. Jahrb. chem. Phys. **6**, II, S. 189.

²⁹ *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 164 (1952).

³⁰ *D'Ans-Lax*, Taschenb. f. Chem. u. Phys. **1943**, S. 187.

³¹ *G. R. Badgley* und *R. L. Livingston*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 261 (1954).

³² *Q. Williams*, *J. Sheridan* und *W. Gordy*, J. Chem. Physics **20**, 164 (1952).

³³ *L. O. Brockway* und *J. Y. Beach*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1836 (1938).

³⁴ *J. Lewis* und *D. B. Sowerby*, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 336.

^{34a} *M. Agermann*, *L. H. Andersson*, *I. Lindqvist* und *M. Zackrisson*, Acta Chem. Scand. **12**, 477 (1958).

³⁵ *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959).

Im selben Lösungsmittel ist daher der „kleinste Ionenabstand“ a allein für die Größe der Dissoziationskonstante des assoziierten Ionenpaares verantwortlich. Mit $\epsilon = 13,9^{36}$ wird

$$Q(b) = \frac{1}{421 \cdot K} \quad \text{und} \quad a = 3,75 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{1}{b},$$

wenn man b mittels $\log Q(b)$ der Tabelle von Fuoss⁸ entnimmt. In Tab. 6 sind die Werte für a eingetragen; sie bewegen sich in den erwarteten Größenordnungen von 4 bis 6 Å, nur beim Tetraäthylammoniumjodid ist der Wert von 8,73 auffallend hoch.

Tabelle 6. Berechnung der Bjerrumschen Parameter aus den Dissoziationskonstanten und Vergleich mit den Summen der Stokeschen Radien

Substanz	K	$Q(b)$	$\log Q(b)$	b	a	ΣR_{st}
$(C_2H_5)_4NCl$	$7,14 \cdot 10^{-4}$	3,32	+ 0,521	9,30	4,03	5,44
$(C_3H_7)_4NCl$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	1,83	+ 0,262	7,72	4,86	6,59
$(C_4H_9)_4NCl$	$2,12 \cdot 10^{-3}$	1,12	+ 0,049	6,20	6,05	7,56
$(C_2H_5)_4NBr$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	1,26	+ 0,100	6,60	5,69	5,84
$(C_2H_5)_4NJ$	$3,89 \cdot 10^{-3}$	0,61	− 0,215	4,30	8,73	6,02
$(C_2H_5)_4NClO_4$	$6,07 \cdot 10^{-4}$	3,91	+ 0,592	9,70	3,87	5,41

Zusammenhänge zwischen a und R_{st}

Allerdings geben die Parameter a den Abstand zwischen den Ladungsschwerpunkten nicht richtig wieder. Systematische Untersuchungen haben gezeigt, daß a nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Dielektrizitätskonstante und außerdem von den chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels abhängt³⁷. Mißt man aber stets in ein und demselben Lösungsmittel bei konstanter Temperatur, so bleiben diese Einflüsse konstant, und der aus den experimentell ermittelten Dissoziationskonstanten berechnete a -Parameter sollte proportional der Summe der Ionenradien sein, etwa

$$a = c_1 (R_+ + R_-), \quad (5)$$

sofern es sich um ein reines elektrostatisches Assoziationsgleichgewicht handelt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Stokeschen Radien; hier wirkt wegen der ähnlichen Dimensionen von Ion und Lösungsmittelmolekel wahrscheinlich eine um einen Faktor c_2 kleinere Reibungskraft,

³⁶ H. Schlundt, J. Physic. Chem. **5**, 515 (1901).

³⁷ C. A. Kraus, J. Physic. Chem. **60**, 129 (1956).

als es dem *Stokeschen* Gesetz entsprechen würde³⁸; die gewonnenen Werte sind also zu klein. Allgemein kann man schreiben, daß

$$R_{\text{St}} = c_2 \cdot R, \quad (6)$$

wobei c_2 selbst von R abhängig ist²⁴, näherungsweise aber als konstant angesehen werden soll. Eliminiert man R , so sollte der *Bjerrumsche* Parameter

$$a = c \cdot \Sigma R_{\text{St}} \quad (7)$$

eine näherungsweise lineare Funktion der Summe der *Stokeschen* Radien sein, die durch den Koordinatenursprung geht.

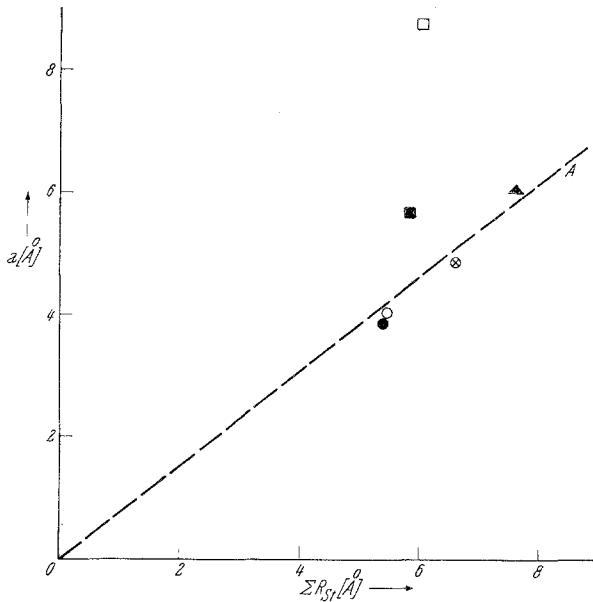


Abb. 6. Abhängigkeit des *Bjerrumschen* Parameters a von der Summe der *Stokeschen* Radien R_{St} ; Punktsymbole wie in Abb. 1

Trägt man die berechneten Werte von a und ΣR_{St} gegeneinander auf (Abb. 6), so bietet sich ein der Abb. 4 analoges Bild; wieder liegen die Punkte für $R_4\text{NCl}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4$ und die für $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ auf zwei verschiedenen Kurven. Jetzt allerdings läßt sich ohne weiteres entscheiden, welche die gesuchte Beziehung ist. Die Tetraalkylammoniumchloride liegen näherungsweise auf einer Geraden, die durch den Ursprung geht und eine Steigung von etwa 0,75 aufweist, in Übereinstimmung mit der Forderung von Gleichung (7).

³⁸ A. Eucken, Z. Elektrochem. 52, 6 (1948).

Legt man dagegen die andere Gerade, so schneidet diese die Abszisse bei $R_{st} = 5$ für $a = 0$, und die Ordinate bei etwa $a = 25 \text{ \AA}$ für $R_{st} = 0$, also bei physikalisch sinnlosen Werten. Man muß daher annehmen, daß das Abweichen von Bromid und Jodid auf Solvolyse zurückzuführen ist; in diesem Falle könnte eine Freisetzung von Chloridionen zu Leitfähigkeits-erhöhung (und dadurch zu kleinen Werten für R_{st}) und die Überlagerung eines chemischen Gleichgewichtes zur Verfälschung des Wertes für a führen. Für eine solche Reaktion spricht auch schon die Farbe der Lösung; auch wurde ein analoger Austausch zwischen POCl_3 und NH_4F bereits früher beobachtet³⁹. Die gesuchte Beziehung zwischen a und R_{st} ist also durch

$$a \sim 0,75 (R_{st}^+ + R_{st}^-) \quad (8)$$

gegeben. Die a -Parameter bleiben etwa um ein Viertel hinter den *Stokes*-schen Radien zurück.

Nachdem die Entscheidung grundsätzlich zugunsten von Kurve *A* in Abb. 4 und 6 gefallen ist, ist es aus praktischen Gründen vorteilhaft, zu der Beziehung zwischen $\log K$ und $1/\Lambda_0$ zurückzukehren, zu Werten also, die unmittelbar aus der *Fuoss*-Extrapolation der Leitfähigkeiten¹² errechenbar sind. Diese Beziehung $\frac{1}{l_+ + l_-} \equiv f(a)$ anstatt $\frac{1}{l_+} + \frac{1}{l_-} = f(a)$ ist zwar grundsätzlich nicht exakt, denn sie ersetzt die Summe von Reziprokwerten durch den Reziprokwert der Summe; bei Ionen ähnlicher Größe spielt das aber im Rahmen der hier angestrebten und erreichbaren Genauigkeit keine Rolle. Die gesuchte Beziehung ist hier also durch die Näherung

$$\log K \sim -5,2 + \frac{1,1}{\Lambda_0} \cdot 10^2 \quad (9)$$

gegeben.

³⁹ C. J. Wilkins, J. Chem. Soc. [London] 1951, 2726.