

Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid, 3. Mitt.:

Triäthylamin¹

Von

M. Baaz und V. Gutmann

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Januar 1959)

Am Beispiel des Triäthylamins wird das Leitfähigkeitsverhalten eines gekoppelten Dissoziationsgleichgewichtes mit nichtleitender Zwischenstufe ($A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C^+ + D^-$) untersucht.

Die Leitfähigkeitsmessungen, die bisher im Rahmen dieser Reihe in Phosphoroxychlorid durchgeführt wurden, beschränkten sich auf typische Ionenverbindungen^{1, 2}; es ergab sich eine strenge Gültigkeit der Vorstellungen von Bjerrum, Fuoss und Kraus³⁻⁵. Im folgenden wird das Verhalten eines „potentiellen Elektrolyten“ an einem möglichst einfachen und übersichtlichen Fall beschrieben.

Die Auswahl der Modells substanz war von folgenden Überlegungen bestimmt:

1. Eine Reaktion mit Phosphoroxychlorid erfolgt sowohl bei Elektronenpaardonoren als auch bei Elektronenpaarakzeptoren. Bei letzteren kann aber grundsätzlich sowohl Sauerstoff- als auch Cl-Koordination zu Ionenbildung führen⁶⁻⁸;

* Zugleich 14. Mitteilung der Reihe: „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid“.

¹ 2. Mitt.: M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 256 (1959).

² V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

³ N. Bjerrum, Kgl. Dansk Vidensk. Midd. **7**, 9 (1926).

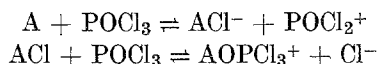
⁴ R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 476 (1933).

⁵ R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1018 (1933).

⁶ I. Lindqvist, Acta chem. Scand. **12**, 135 (1958).

⁷ V. Gutmann und M. Baaz, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959).

⁸ V. Gutmann und M. Baaz, Angew. Chem., **71**, 57 (1959).



so daß die Verhältnisse unübersichtlich sind. Dagegen steht einem Donor nur die Reaktion

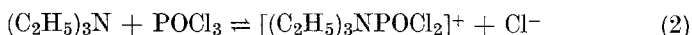


zur Verfügung. Äther und aromatische Amine sind als relativ schwache, Carbeniate als sehr starke Donoren bekannt. Für die Untersuchung eines solchen Gleichgewichtes durch Leitfähigkeitsmessungen sollten sich aliphatische Amine gut eignen.

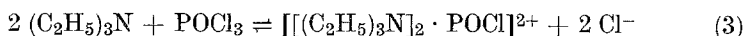
2. Nebenreaktionen lassen sich durch Trisubstitution weitgehend ausschalten; eine Cracking der C—N-Bindung findet bei Zimmertemperatur auch in Phosphoroxchlorid nicht statt.

3. Um die Ergebnisse gut mit dem Verhalten der bisher untersuchten Ionenverbindungen vergleichen zu können^{1, 2}, sollten die erwarteten positiven Ionen weitgehend kugelförmig und in der Größe dem Tetraäthylammonium ähnlich sein; das ist für das $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NPOCl}_2]^+$ -Ion gut erfüllt.

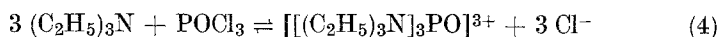
Trotzdem ist es grundsätzlich möglich, daß neben der erwarteten Reaktion



auch Kondensationen entsprechend



und



stattfinden. Diese sollten zwar aus sterischen Gründen und besonders in verdünnten Lösungen wegen der Massenwirkung gegenüber (2) stark benachteiligt sein; eine endgültige Entscheidung ist aber erst durch die experimentellen Ergebnisse zu erwarten.

Triäthylamin „Schuchardt reinst wasserfrei“ wurde nochmals über K_2CO_3 destilliert und die bei 89—90°C übergehende Fraktion verwendet. Die Reinigung des *Phosphoroxchlorids* und die Durchführung der *Messung* erfolgte wie früher angegeben².

Ergebnisse

In Abb. 1 sind die molaren Leitfähigkeiten des Triäthylamins (A) mit denen des Tetraäthylammoniumchlorids (B) und dessen *Debye-Hückel-Onsager*-Grenztangente (C)⁹ verglichen. Erstere sind viel kleiner; die Kurve ist stark gekrümmt und zeigt auch bei sehr kleinen Konzen-

⁹ P. Debye und G. Hückel, *Phys. Z.* **24**, 311 (1923); L. Onsager, *Phys. Z.* **27**, 388 (1926).

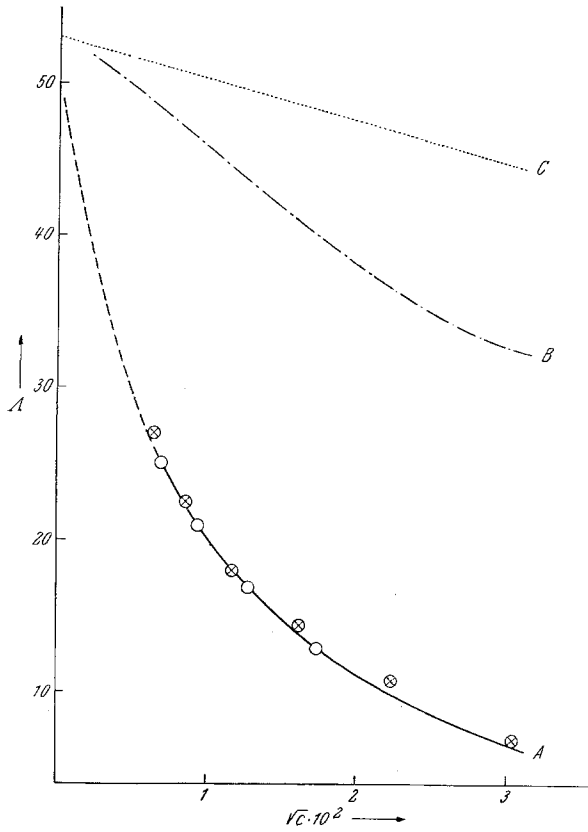


Abb. 1. Abhängigkeit Λ von \sqrt{c}
 A $(C_2H_5)_3N$; \circ , \otimes zwei verschiedene Meßreihen
 B $(C_2H_5)_4NCl$ — · — · — (experimentell)
 C Debye-Hückel-Onsager-Grenztangente für $(C_2H_5)_4NCl$

Tabelle 1: Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen

$-\log c$	$\sqrt{c} \cdot 10^2$	Λ	$\log \Lambda$	$F(z)$	f_{\pm}	α	$F(z)/\Lambda$	$\frac{f_{\pm}^2 \cdot \Lambda \cdot c}{F(z)}$
2,745	4,24	5,2	0,716	0,926	0,800	0,108	1780	64,5
3,034	3,04	7,9	0,898	0,935	0,824	0,163	1182	53,3
3,302	2,23	10,7	1,029	0,945	0,846	0,218	843	40,3
3,523	1,73	12,9	1,111	0,953	0,871	0,248	739	30,8
3,585	1,61	14,4	1,156	0,954	0,869	0,290	662	29,5
3,795	1,26	16,9	1,227	0,961	0,885	0,338	569	21,9
3,862	1,17	18,0	1,225	0,964	0,893	0,359	535	20,4
4,058	0,93	21,0	1,322	0,968	0,908	0,416	461	15,5
4,142	0,85	22,4	1,350	0,970	0,911	0,444	432	14,0
4,322	0,69	25,0	1,398	0,974	0,924	0,493	389	10,5
4,389	0,64	27,0	1,432	0,975	0,927	0,533	361	9,8

trationen keinen Ansatz zu einem linearen Verlauf, wie es bei (B) der Fall ist. Daher läßt sich Λ_0 aus diesem Diagramm nur ganz grob zu 45

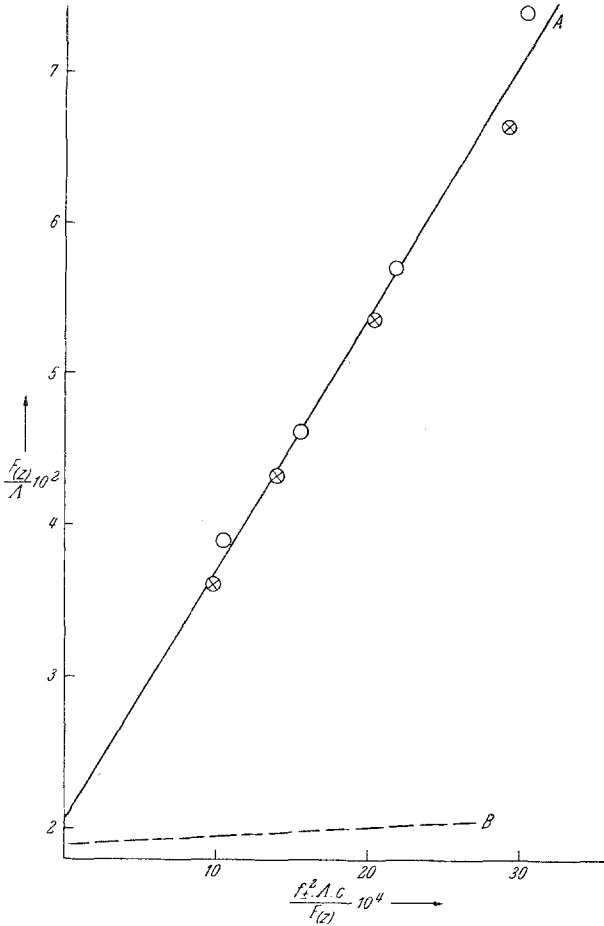


Abb. 2. Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen nach Fuoss; Bezeichnung wie Abb. 1

bis 55 abschätzen. Abb. 2 zeigt die Extrapolation nach Fuoss¹⁰. Die geforderte Linearität der Funktion $\frac{F(z)}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0^2 \cdot K'} \cdot \frac{f_{\pm}^2 \cdot \Lambda \cdot c}{F(z)} + \frac{1}{\Lambda_0}$ ist gut erfüllt; die Auswertung ergibt eine Steigung von 16,4 und den Ordinatenabschnitt von $(206 \pm 5) \cdot 10^{-4}$ und damit $\Lambda_0 = 48,5 \pm 1$ und $K' = 2,6 \cdot 10^{-5}$. Schließlich zeigt auch die Änderung von $\log \Lambda$ mit

¹⁰ R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. 57, 488 (1935).

$\log c$ ein dem Tetraäthylammoniumchlorid in konzentrierten Lösungen² analoges Verhalten (Abb. 3). Der letzte Teil der gekrümmten Kurve und der Übergang zu linearem Verlauf ist durch die Meßpunkte festgelegt; auch ohne Kenntnis des Grenzwertes Λ_0 aus den $\Lambda - \sqrt{c}$ oder $Fuoss$ ¹⁰-Diagrammen kann man mit der Krümmung der Kurve den Wert der Horizontaltangente $\log \Lambda_0$ zu etwa 1,7 abschätzen. Mit dem Ordinatenabschnitt des verlängerten Linearteils der Kurve bei einer Steigung von $-\frac{1}{2}$, nämlich $-0,65$, folgt dann ein Wert für K' zu $2 \cdot 10^{-5}$, in Überein-

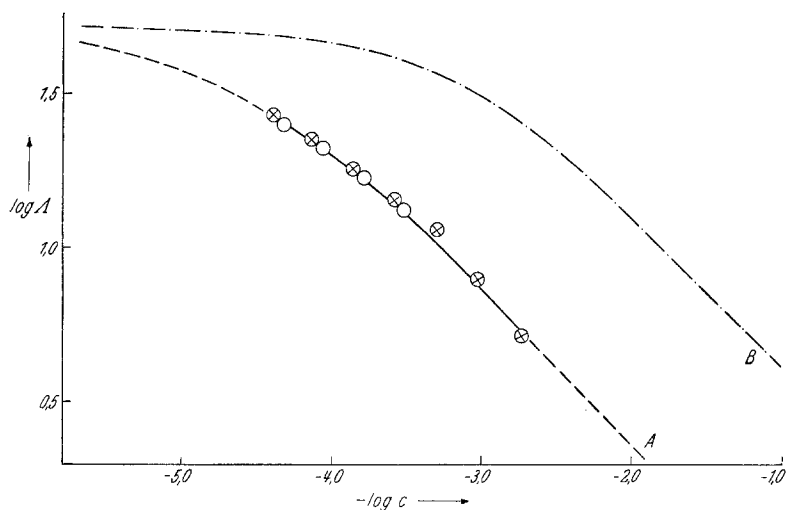


Abb. 3. Abhängigkeit $\log \Lambda$ von $\log c$; Bezeichnung wie Abb. 1

stimmung mit den nach Abb. 2 ermittelten Werten. Der vernachlässigte Faktor $\frac{f \Lambda}{f_{\pm}} f_{\text{paar}}^{1/2} (1-d)^{1/2}$ ist hier etwa 0,8.

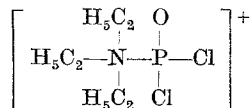
Diskussion

Eine Auswertung der Ergebnisse kann erst erfolgen, wenn geklärt ist, wie sich das Gleichgewicht qualitativ aus chemischen und elektrostatischen Anteilen zusammensetzt.

1. Die Tatsache, daß die $Fuoss$ -Funktion¹⁰ in dem vorgeschriebenen Bereich $c < 7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l gilt, zeigt, daß das Gleichgewicht die Formalstruktur $A \rightleftharpoons B^{n+} + C^{n-}$ besitzt, wobei B und C beliebig, aber gleich geladene Ionen sein müssen. Die Gleichgewichte (3) und (4) können also nicht ins Gewicht fallen.

2. Aus der Grenzleitfähigkeit $\Lambda_0 = 48,5 \pm 1$ läßt sich mit Hilfe von

$l_{0(\text{Cl}^-)} = 29^1$ die Beweglichkeit des positiven Ions zu $19,5 \pm 1$ und damit der *Stokesche* Radius zu $3,6 \pm 0,2 \text{ \AA}$ berechnen¹¹. Ermittelt man die Dimension des Ions



aus $R_{\text{st}((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N})^+} = 3,0^1$, $\text{P}-\text{Cl} = 2,0^{12}$, $r_{\text{N}} = 0,7$, $r_{\text{P}} = 1,1$ und $r_{\text{Cl}} = 1,0^{13}$ so ergibt sich ein Rotationsellipsoid mit $a \sim 4,0 \text{ \AA}$ und $b \sim c \sim 3,0 \text{ \AA}$. Denkt man sich an Stelle des Ellipsoids eine Kugel mit dem Radius $\frac{a+b+c}{3}$, so erhält man etwa die experimentell ermittelten Dimensionen. Die Ionen $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]_2\text{POCl}_2^{2+}$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]_3\text{PO}^{3+}$ sollten ganz andere *Stokesche* Radien geben; auch das beweist das Fehlen der Gleichgewichte (3) und (4).

3. Der chemische Teil der Reaktion ist daher als Reaktion (2) festgelegt; es wäre aber denkbar, daß die Reaktion sofort beim Auflösen quantitativ abläuft und der Gang der Leitfähigkeit mit der Konzentration nur durch ein Ionenpaargleichgewicht verursacht wird.



Dann müßte K' (Gl. 10) aber entsprechend der Beziehung zwischen Λ_0 und $\log K^1$ und dem Wert von $\Lambda_0 = 48,5$ einen Wert haben, der zwischen dem von Tetraäthylammonium- und Tetrapropylammoniumchlorid (7 und $13 \cdot 10^{-4}$)¹ liegt; tatsächlich ist K' aber um 2 Zehnerpotenzen kleiner. Ebenso beträgt der aus K' ermittelte *Bjerrumsche* Parameter^{3, 5} ($a = 2 \text{ \AA}$) statt $\frac{3}{4}$ nur $\frac{1}{3}$ der Summe der *Stokeschen* Radien¹. Eine derartige Abweichung kann nur durch Überlagerung eines chemischen Gleichgewichtes bedingt sein.

4. Auch das andere Extrem, ein chemisches Gleichgewicht ohne überlagerte *Bjerrumsche* Assoziation, kann nicht in Betracht gezogen werden. Die zahlreichen Untersuchungen in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante¹⁴, zuletzt in Phosphoroxychlorid, haben gezeigt, daß die *Bjerrumsche* Konstante kein empirischer Faktor mit beschränkter individueller Gültigkeit ist, sondern entsprechend der Theorie^{3, 5} die

¹¹ H. Ulich, Z. Elektrochemie **36**, 505 (1930).

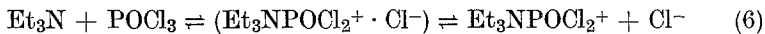
¹² G. R. Badgley und R. L. Livingston, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 261 (1954); G. Williams, J. Sheridan und W. Gordy, J. Chem. Physics **20**, 164 (1952); L. O. Brockway und J. Y. Beach, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1836 (1938).

¹³ Kovalente Atomradien nach Pauling und Huggins, ref. in *D'Ans* und Lax, Taschenb. f. Chem. u. Phys. 1943, 187.

¹⁴ C. A. Kraus, J. Phys. Chem. **60**, 129 (1956).

Funktion eines definierten und unabhängig von der Natur der Ionen reproduzierbaren thermodynamischen Zustandes, der qualitativ durch die Existenz, quantitativ durch die Dimension der Ionen bestimmt ist. Es muß also gleichgültig sein, auf welchem Wege dieser Zustand erreicht wird, d. h. ob die Ionen durch einen Lösungsvorgang oder eine chemische Umsetzung mit dem Lösungsmittel entstehen; letzten Endes kann man ja auch den physikalischen Solvatationsvorgang, der die Energie zur Auflösung des Ionengitters aufbringt, als eine solche „chemische“ Reaktion auffassen. Da die Lösungen des Triäthylamins hohe Leitfähigkeiten zeigen, also Ionen vorliegen, folgt notwendig die Existenz eines Bjerrumschen Gleichgewichtes.

Entsprechend diesen Überlegungen muß die Gesamtreaktion als



aufgefaßt werden. Die Konstanten der Gesamt- und Teilreaktionen sind durch

$$\text{Ionisation:} \quad K_{\text{Ion}} = \frac{[\text{Et}_3\text{NPOCl}_2^+ \cdot \text{Cl}^-]}{[\text{Et}_3\text{N}]} \quad (7)$$

$$\text{Dissoziation:} \quad K_{\text{Diss}} = \frac{[\text{Et}_3\text{NPOCl}_2^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{Et}_3\text{NPOCl}_2^+ \cdot \text{Cl}^-]} \quad (8)$$

$$\text{Gesamtreaktion:} \quad K_{\text{ges}} = \frac{[\text{Et}_3\text{NPOCl}_2^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{Et}_3\text{N}]} = K_{\text{Ion}} \cdot K_{\text{Diss}} \quad (9)$$

gegeben. Keine dieser Konstanten ist allerdings der Leitfähigkeitsmessung direkt zugänglich; diese liefert nur die Bilanz des transportierenden und des nicht transportierenden Anteils der Substanz, nämlich

$$K' = \frac{[\text{Et}_3\text{NPOCl}_2^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{Et}_3\text{N}] + [\text{Et}_3\text{NPOCl}_2^+ \cdot \text{Cl}^-]} \quad (10)$$

Eliminiert man $[\text{Et}_3\text{N}]$ und $[\text{Et}_3\text{NPOCl}_2^+ \cdot \text{Cl}^-]$ mit (7), (8), (9), so wird

$$K_{\text{ges}} = \frac{1}{\frac{1}{K'} - \frac{1}{K_{\text{Diss}}}} \quad (11)$$

und

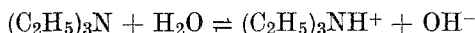
$$K_{\text{Ion}} = \frac{1}{\frac{K_{\text{Diss}}}{K'} - 1} \quad (12)$$

K_{Diss} berechnet sich aus

$$\log K = -5,2 + 1,1 \cdot 10^2 \cdot \frac{1}{\Lambda_0} \quad (13)$$

zu $1,2 \cdot 10^{-3}$; mit $K' = 2,6 \cdot 10^{-5}$ folgt $K_{\text{ges}} = 2,7 \cdot 10^{-5}$ und $K_{\text{Ion}} = 2,3 \cdot 10^{-2}$.

In Tab. 2 sind die Werte für die Konstanten und die entsprechenden thermodynamischen Potentialdifferenzen von Triäthylamin in Phosphoroxychlorid und Wasser¹⁵



$$K_{Et_3N \text{ in } H_2O} = \frac{[Et_3NH^+][OH^-]}{[Et_3N]} \quad (14)$$

verglichen. Man sieht, daß der Wert für die Ionisation in Phosphoroxychlorid trotz der entropischen Benachteiligung einer Umlagerung gegenüber einer Dissoziation beträchtlich kleiner ist als der der Gesamtreaktion in Wasser. Aus dem Vergleich der Ionenprodukte von Phosphoroxychlorid¹⁶ und Wasser¹⁷ folgt, daß das $POCl_2^+$ -Ion in Phosphoroxychlorid eine größere Koordinationsaffinität besitzt als das Proton in Wasser.

Tabelle 2: Reaktionskonstanten des Triäthylamins in $POCl_3$ und Wasser

Gleichgewicht	Temp. °C	K	$\Delta \mu$ [Kcal]
(10)	20	$2,6 \cdot 10^{-5}$	+ 6,0
(9)	20	$2,7 \cdot 10^{-5}$	+ 6,0
(8)	20	$1,2 \cdot 10^{-3}$	+ 3,7
(7)	20	$2,3 \cdot 10^{-2}$	+ 2,2
(14)	25	$4,4 \cdot 10^{-4}$	+ 4,5

Daneben läßt sich festlegen, daß sich der Typus des hier untersuchten Gleichgewichtes

nichtleitendes Ausgangsprodukt

||

nichtleitende Zwischenstufe

||

positives Ion + negatives Ion

gegenüber Leitfähigkeitsmessungen wie ein einfaches elektrostatisches Gleichgewicht $AB \rightleftharpoons B + C$ verhält. Es läßt sich dementsprechend durch die Linearität der *Fuoss*-Funktion¹⁰ und die angenäherte Linearität der $\log \Lambda - \log c$ -Kurve mit der Steigung $\sim -\frac{1}{2}$ bei $c \geq 20 \cdot K$ qualitativ identifizieren und mit Hilfe von Ordinatenabschnitt und Steigung bei der *Fuoss*-Funktion bzw. Horizontaltangente und Ordinatenabschnitt im $\log \Lambda - \log c$ -Diagramm quantitativ auswerten. Dabei ist wichtig, daß mit zunehmender Konzentration die $\log \Lambda - \log c$ -Kurve nicht oder nur negativ von der $(-\frac{1}{2})$ -Geraden abweicht, wie es zu erwarten ist, wenn der undissoziierte Anteil eines solchen Gleichgewichtes selbst nicht leitet.

¹⁵ L. F. Fieser und M. Fieser, Lehrb. org. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1957, 246.

¹⁶ V. Gutmann und F. Mairinger, unveröffentlicht.

¹⁷ G. Kortüm, Lehrb. Elektrochem. 2. Aufl. (1957), S. 281.