

## Leitfähigkeitsuntersuchungen in Hexamethylphosphorsäure-triamid und Propandiol-1,2-carbonat

Von

U. Mayer, V. Gutmann und A. Lodzińska

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

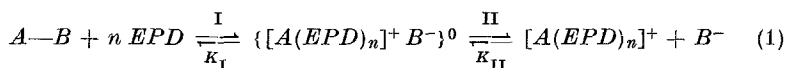
(Eingegangen am 1. Februar 1973)

### *Conductometric Investigations in Hexamethylphosphoric Triamide and Propanediol-1,2-carbonate*

Limiting conductances, dissociation constants and ion conductances have been determined for a number of tetrabutylammonium and lithium salts in the solvents hexamethylphosphoric triamide (*HMPT*) and propanediol-1,2-carbonate (*PDC*).  $\text{LiCl}$  and  $\text{LiBr}$  are completely dissociated in *HMPT*, but are associated in *PDC*. The reverse behaviour is found for the corresponding tetrabutylammonium salts. Conductance measurements show that *HMPT* is a strongly differentiating solvent for the donor strength of halide and perchlorate ions.

### 1. Einleitung

Kovalente Verbindungen, wie z. B.  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ ,  $\text{SnJ}_4$ , Tritylhalogenide etc., werden in unterschiedlichem Ausmaß durch aprotische Lösungsmittel ionisiert<sup>1-5</sup>. Kovalentes  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$  liegt in schwachen Donor-Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol oder Nitromethan, trotz der relativ hohen Dielektrizitätskonstante in molekularem Zustand vor, verhält sich dagegen in starken Donor-Lösungsmitteln, wie Dimethylsulfoxid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, als typischer 1,1-Elektrolyt<sup>1</sup>. In Lösungsmitteln mittlerer Donorstärke und Dielektrizitätskonstante werden nebeneinander unionisiertes Substrat, freie Ionen und Ionenassoziat nachgewiesen, die gemäß folgendem Reaktionsschema miteinander im Gleichgewicht stehen<sup>1</sup> (*EPD* = Elektronenpaardonor-Lösungsmittel).



Ein Maß für das Ionisierungsvermögen des Lösungsmittels ist bei gegebener analytischer Konzentration des Substrates  $AB$  die Summe der Anteile an freien und assoziierten Ionen.

Während Teilschritt I primär von den *EPD*-Eigenschaften des Lösungsmittels abhängt, wird Teilreaktion II in erster Näherung von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bestimmt<sup>1, 4, 5</sup>. In Lösungsmitteln, die zwar ähnliche *EPD*-Eigenschaften, aber verschiedene Dielektrizitätskonstanten aufweisen, wird daher das Ausmaß der Ionisation wesentlich von den oft sehr unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften mitbestimmt. Da durch Leitfähigkeitsmessungen nur der Anteil an freien Ionen erfaßt wird, ist eine Beurteilung des Ionisierungsvermögens von Lösungsmitteln auf Grund konduktometrischer Messungen nur möglich, wenn die Gleichgewichtskonstanten  $K_{II}$  bekannt sind. Diese Konstanten sind experimentell in den meisten Fällen nicht direkt erfaßbar, doch können unter gewissen Voraussetzungen Tetraalkylammoniumsalze als Modellelektrolyte herangezogen werden<sup>1</sup>, so daß eine zumindest semiquantitative Berechnung des Ionisierungsvermögens reiner *EPD*-Lösungsmittel möglich wird.

Leitfähigkeitsgrößen von 1,1-Elektrolyten sind für eine Reihe nichtwäßriger Lösungsmittel bekannt<sup>6, 7</sup>. Im folgenden berichten wir über das Leitfähigkeitsverhalten einiger Tetrabutylammonium- und Lithiumsalze in Hexamethylphosphorsäuretriamid (*HMPT*), einem Lösungsmittel, das wegen seiner günstigen dielektrischen Eigenschaften, hoher Donorstärke und schwach ausgeprägten elektrophilen Charakters interessant ist<sup>8</sup>. Aus Vergleichsgründen wurde auch das Leitfähigkeitsverhalten in Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*) untersucht, für das zum Teil Literaturangaben vorliegen<sup>9, 10</sup>. *PDC* hat eine wesentlich niedrigere Donizität ( $DN$ ) und höhere Dielektrizitätskonstante ( $DK$ ) als *HMPT*<sup>4, 5</sup>.

### Experimenteller Teil

*HMPT* (Merck) und *PDC* (Chemische Werke Hüls) wurden nach bewährten Methoden gereinigt<sup>1, 11</sup>.  $DK$  bei 25°: *HMPT* 29, 64; *PDC* 65,00. Viskositäten  $\eta$  bei 25°: *HMPT* 0,0331 Poise, *PDC* 0,0251 Poise. Tetrabutylammoniumthiocyanat wurde durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen  $KSCN$  und  $(C_4H_9)_4NClO_4$  in Alkohol hergestellt; nach Abfiltrieren von  $KClO_4$  und Eindampfen bei 40 °C wurde aus Methylacetat—Hexan umkristallisiert.

$C_{17}H_{36}N_2S$ . Ber. C 67,93, H 12,07, N 9,32, S 10,67.  
Gef. C 68,02, H 11,80, N 9,26, S 10,75.

Tetrabutylammoniumchlorid: Herstellung durch Neutralisieren von Tetrabutylammoniumhydroxid (Fluka) mit HCl; Reinigung durch mehrmaliges Umkristallisieren aus wenig kaltem Aceton.

$C_{16}H_{36}ClN$ . Ber. Cl 12,76. Gef. (potentiometr.) Cl 12,72.

Tetrabutylammoniumbromid: Herstellung und Reinigung analog Chlorid.

$C_{16}H_{36}BrN$ . Ber. Br 24,79. Gef. (potentiometr.) Br 24,80.

Tetrabutylammoniumperchlorat: Herstellung analog Chlorid und Bromid; Reinigung durch Umkristallisieren aus Aceton.

$C_{16}H_{36}ClNO_4$ . Ber. C 56,20, H 10,61, Cl 10,37, N 4,10.  
Gef. C 56,45, H 10,75, Cl 10,30, N 4,14.

Tetrabutylammoniumjodid (Fluka puriss.) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

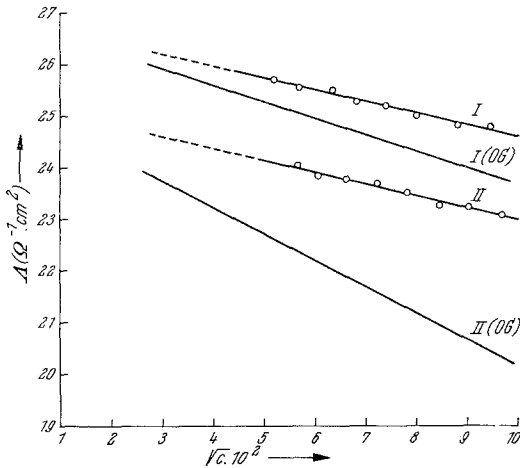


Abb. 1.  $\Lambda-\sqrt{c}$ -Diagramme vollständig dissoziierter Elektrolyte in *HMPT* und *PDC*, *OG*: zugehörige *Onsagersche Grenzgerade*. I:  $Bu_4NCl$  in *PDC*, II:  $LiCl$  in *HMPT*

$LiCl$  (Merck) und  $LiBr$  (Merck) wurden im Ölpumpenvak. durch 20stdg. langsames Erhitzen bis auf  $300^\circ$  entwässert; Reinheitsprüfungen durch potentiometrische Bestimmung des Halogengehaltes.

Sämtliche Leitfähigkeitsmessungen wurden bei  $25 \pm 0,1^\circ$  unter Feuchtigkeitsausschluß in einer thermostatierten Tauchzelle mit blanken Pt-Elektroden ausgeführt; Zellkonstante  $0,292 \text{ cm}^{-1}$ . Als Meßgerät diente eine Philips PR 9501 Meßbrücke; Meßfrequenz 1000 Hz, Meßgenauigkeit je nach Skalenbereich 1—1,5 Relativprozent. Der Einfluß der Kabelkapazität wurde rechnerisch berücksichtigt, der Einfluß der Zellkapazität ist vernachlässigbar.

### 3. Auswertung und Ergebnisse

Die Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen erfolgte nach der Methode von *Fuoss—Kraus*<sup>7</sup> unter Zuhilfenahme einer IBM-7040-Anlage.

$$F(z)/\Lambda = \Lambda \cdot f_{\pm}^2 \cdot c/K \cdot \Lambda_0^2 \cdot F(z) + 1/\Lambda_0 \quad (2)$$

$$K = c \cdot \alpha^2 \cdot f_{\pm}^2 / (1 - \alpha) \quad (3)$$

$K$  Dissoziationskonstante,  $c$  analytische Konzentration des 1,1-Elektrolyten,  $\Lambda$  zugehörige Äquivalentleitfähigkeit. Die Bedeutung der übrigen Symbole ist dieselbe wie früher angegeben<sup>1</sup>.

Als Ausgangswerte für  $\Lambda_0$  des Iterationsverfahrens wurden die durch Extrapolation auf  $c = 0$  aus  $\Lambda - \sqrt{c}$ -Diagrammen erhaltenen Näherungswerte benutzt. Das typische Leitfähigkeitsverhalten ist in Abb. 1 und 2 an Hand der  $\Lambda - \sqrt{c}$ -Diagramme von LiCl und Bu<sub>4</sub>NCl in PDC bzw. HMPT dargestellt. Tab. 1 enthält die durch Anwendung von Gl. (2) er-

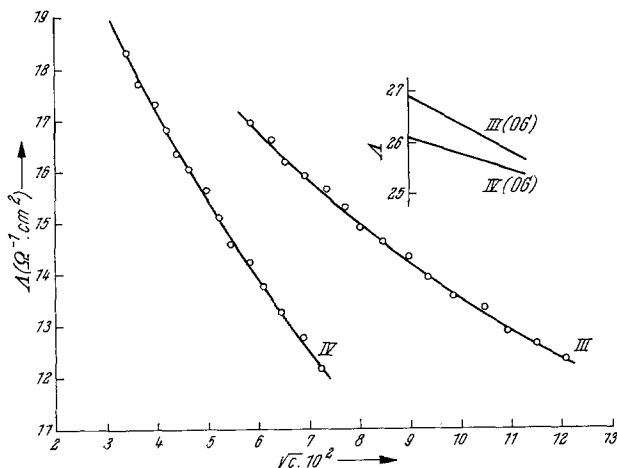


Abb. 2.  $\Lambda - \sqrt{c}$ -Diagramme assoziierter Elektrolyte in HMPT und PDC, OG: zugehörige Onsagersche Grenzgerade. III: Bu<sub>4</sub>NCl in HMPT, IV: LiCl in PDC

Tabelle 1. Grenzleitfähigkeiten  $\Lambda_0$  ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2$ ) und Dissoziationskonstanten  $K$  einiger 1,1-Elektrolyte in HMPT und PDC bei 25°

Elektrolyt	HMPT		PDC	
	$\Lambda_0$	$K$	$\Lambda_0$	$K$
Bu <sub>4</sub> NCl	25,5	$4,94 \cdot 10^{-3}$	26,9	$\infty$
Bu <sub>4</sub> NBr	21,8	$3,28 \cdot 10^{-2}$	26,5	$\infty$
Bu <sub>4</sub> NJ	—	—	25,9	$\infty$
Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	19,3	$\infty$	26,2	$\infty$
Bu <sub>4</sub> N SCN	24,5	$\infty$	30,3	$\infty$
LiCl	25,3	$\infty$	26,1	$2,29 \cdot 10^{-3}$
LiBr	21,2	$\infty$	25,3	$1,78 \cdot 10^{-1}$

mittelten Äquivalentleitfähigkeiten  $\Lambda_0$  bei unendlicher Verdünnung sowie die Dissoziationskonstanten  $K$ .

Aus den  $\Lambda_0$ -Werten von Tab. 1 und der Ionenbeweglichkeit des Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-

Ions (s. Abschnitt 4.2) wurden die in Tab. 2 angegebenen Ionenbeweglichkeiten  $\lambda_0$  berechnet; Tab. 2 enthält weiters die gemäß

$$r_{st} = 0,820 \cdot 10^{-8} / \lambda_0 \cdot \tau_{i0} \text{ (cm)} \quad (4)$$

berechneten *Stokes*schen Radien  $r_{st}$ , denen die aus kristallographischen Daten bekannten bzw. aus Stoffkonstanten und Molekülmodellen abgeschätzten Ionenradien  $r_c$  gegenübergestellt sind<sup>12</sup>.

Tabelle 2. Ionenbeweglichkeiten  $\lambda_0$  ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2$ ) bei unendlicher Verdünnung, *Stokes*sche Radien  $r_{st}$  [ $\text{\AA}$ ] und kristallographische Radien  $r_c$  [ $\text{\AA}$ ] einiger Kationen und Anionen;  $t = 25^\circ$

Ion	HMPT		PDC		$r_c$
	$\lambda_0$	$r_{st}$	$\lambda_0$	$r_{st}$	
Cl <sup>-</sup>	18,5	1,34	17,6	1,86	1,81
Br <sup>-</sup>	14,8	1,67	17,2	1,90	1,95
J <sup>-</sup>	—	—	16,6	1,97	2,16
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	12,3	2,02	16,9	1,94	2,45
SCN <sup>-</sup>	17,5	1,42	21,0	1,56	
Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	7,0	3,52	9,3	3,52	4,94
Li <sup>+</sup> ( <sup>aus</sup> <sub>LiCl</sub> )	6,8	3,65	8,5	3,86	0,60
Li <sup>+</sup> ( <sup>aus</sup> <sub>LiBr</sub> )	6,4	3,88	8,1	4,04	

## 4. Diskussion

### 4.1. Leitfähigkeitsgleichungen

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß die  $\Lambda - \sqrt{c}$ -Kurven einiger Elektrolyte oberhalb der zugehörigen *Onsager*schen Grenztangenten liegen, ein Verhalten, das nach der *Onsager*schen Grenzbeziehung nicht verständlich ist. Gleiches gilt auch für die anderen hier untersuchten Elektrolyte; nur bei den assoziierten Salzen, nämlich LiCl und LiBr in *PDC* bzw. Bu<sub>4</sub>NCl und Bu<sub>4</sub>NBr in *HMPT*, werden die erwarteten Abweichungen nach kleineren  $\Lambda$ -Werten von der Grenztangente beobachtet. Eine quantitative Deutung dieses Verhaltens wurde von *Fuoss* und *Onsager* durch Ableitung einer erweiterten Leitfähigkeitsgleichung der Form

$$\Lambda (1 + Fc) = \Lambda_0 - S \sqrt{c} \alpha + Ec \alpha \log (c \alpha) + Jc \alpha - c \alpha f_{\pm}^2 \Lambda (1 + Fc) / K \quad (5)$$

gegeben, wobei auch noch berücksichtigt ist, daß sich die statische Viskosität des Lösungsmittels mit der Salzkonzentration ändert. Wegen der Bedeutung der Größen  $S$ ,  $E$ ,  $J$  und  $F$  muß auf die Originalliteratur

verwiesen werden<sup>7, 13</sup>. Für nicht assoziierte Elektrolyte geht Gl. (5) in (6) über.

$$\Lambda = \Lambda_0 - S \sqrt{c} + Ec \log c + Jc - F \Lambda_0 c \quad (6)$$

Eine Auswertung der Leitfähigkeitsgleichungen (5) und (6) erfordert nicht nur einen erheblichen Rechenaufwand, sondern setzt vor allem eine sehr hohe Genauigkeit der Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen voraus. Wir haben uns daher bewußt im Rahmen der hier angestrebten und erreichbaren Meßgenauigkeit auf eine Auswertung nach der klassischen *Fuoss—Kraus*-Gleichung (2) beschränkt. Um den durch diese Vereinfachung begangenen Fehler abzuschätzen, wurden für *PDC* unter Heranziehung von Literaturmeßdaten<sup>9, 10</sup> die mittels der Gl. (5) und (6) errechneten Werte mit den nach *Fuoss—Kraus* ermittelten verglichen. Die Abweichungen in  $\Lambda_0$  betragen maximal einige Zehntelprozent, sind in *K* größer, aber gleichfalls noch im Rahmen der Meßgenauigkeit. Eine Berücksichtigung des Termes  $\chi a$  ( $\chi = \text{Debye—Hückel-Parameter}$ ) bei Berechnung der Aktivitätskoeffizienten  $f_{\pm}$  in (2) bedingt gleichfalls nur unwesentliche Abweichungen.

Im Falle von  $\Lambda$ -Werten, die oberhalb der Grenztangente liegen, liefert die *Fuoss—Kraus*-Beziehung unter Umständen negative *K*-Werte; diese sind physikalisch sinnlos und als Kriterium für das Vorliegen eines nicht assoziierten Elektrolyten zu werten.

#### 4.2. Ionenbeweglichkeiten

Die Berechnung von Ionenbeweglichkeiten  $\lambda_0$  ist mit Hilfe von Überführungsmessungen möglich, doch stößt die Konstruktion geeigneter galvanischer Zellen in aprotonischen Lösungsmitteln auf Schwierigkeiten. Es ist jedoch möglich, durch Verwendung von Tetraisoamylammonium-tetraisoamylborat als Bezugs elektrolyt mit weitaus geringerem experimentellen Aufwand verläßliche Werte für Ionenbeweglichkeiten zu erhalten unter der Annahme, daß Kation und Anion dieses Salzes, bedingt durch praktisch gleiche Ionenradien und Molekülbau, gleiche Ionenbeweglichkeiten besitzen<sup>14</sup>. Durch geeignete Kombination mit den  $\Lambda_0$ -Werten weiterer Elektrolyte lassen sich damit die Ionenbeweglichkeiten beliebiger Kationen und Anionen berechnen. *Mukherjee* und *Boden*<sup>10</sup> erhielten auf diese Weise bei 25 °C für  $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$  in *PDC*  $\lambda_0 = 9,39 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ , was einem *Walden*-Produkt  $\lambda_0 \eta_0 = 0,236$  entspricht. Für *DMSO* berechneten wir aus Literaturwerten<sup>15</sup> für  $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$  bei 25 °C  $\lambda_0 = 11,6 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ , entsprechend einem *Walden*-Produkt  $\lambda_0 \eta_0 = 0,231$ . Wie zu erwarten, ist für das große koordinativ abgesättigte  $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ -Ion die *Waldensche* Regel befriedigend erfüllt. Die

Ionenbeweglichkeiten in Tab. 2 wurden mit einem mittleren Wert  $\lambda_0 \eta_0 = 0,233$  ( $25^\circ$ ) für  $[Bu_4N]^+$  errechnet. Ein Kriterium für die Zuverlässigkeit der Messungen ergibt sich durch Anwendung des Gesetzes der unabhängigen Ionenwanderung: für beide Lösungsmittel muß  $\Lambda_0(\text{LiCl}) - \Lambda_0(\text{LiBr}) = \Lambda_0(\text{Bu}_4\text{NCl}) - \Lambda_0(\text{Bu}_4\text{MBr})$  gelten, was laut Tab. 1 innerhalb der Meßgenauigkeit auch zutrifft.

#### 4.3. *Stokessche Radien*

Die Berechnung der *Stokesschen Radien* nach Gl. (4) vermittelt eine Reihe wichtiger Aufschlüsse über den Solvatationszustand der Ionen. Auffällig sind die großen *Stokesschen Radien* des  $\text{Li}^+$ -Ions, die rund sechs- bis siebenmal größer sind als der kristallographische Radius. Das isolierte  $\text{Li}^+$ -Ion muß demnach sowohl in *HMPT* als auch in *PDC* von einer stabilen Solvathülle umgeben sein. Für die Anionen errechnen sich dagegen *Stokessche Radien*, die meist kleiner sind als die entsprechenden kristallographischen Werte, ein Verhalten, das (sowohl bei Kationen als auch Anionen) auch in anderen Lösungsmitteln beobachtet wird und darauf zurückzuführen ist, daß für Ionen mit kleinem Radius die Voraussetzungen für die Ableitung des *Stokesschen Gesetzes* nicht mehr zutreffen<sup>6, 12</sup>. Da dieser Effekt von der Struktur des Lösungsmittels abhängt, ist es — wie an sich naheliegend wäre — im allgemeinen nicht möglich, aus den *Stokesschen Radien* eines gegebenen Ions in verschiedenen Lösungsmitteln auf deren solvatisierende Eigenschaften zu schließen. Signifikant ist lediglich der Gang der Radien in einem gegebenen Lösungsmittel: in *PDC* nehmen die Radien  $r_{st}$  von  $\text{Cl}^-$  zu  $\text{Br}^-$  und  $\text{J}^-$  in derselben Reihenfolge zu wie die kristallographischen Radien, sind jedoch weniger differenziert. Da einerseits die Abnahme der *Stokesschen Radien* um so stärker ist je stärker das Feld des Ions, also je kleiner der kristallographische Radius ist, umgekehrt eine Solvataion eine Zunahme von  $r_{st}$  bewirkt, muß die Solvataion der Halogenidionen in der Reihenfolge  $\text{J}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$  zunehmen. Ferner weist das  $[\text{ClO}_4]^-$ -Ion trotz größerem kristallographischen Radius einen kleineren *Stokesschen Radius* auf, d. h. das Perchloration wird in *PDC* noch schwächer solvatisiert als das Jodion. Ein Vergleich des  $r_{st}$ -Wertes des  $[\text{SCN}]^-$ -Ions mit den Werten der übrigen Anionen ist dagegen nicht sinnvoll, weil dieses Ion eine andere Symmetrie hat.

Im Gegensatz zu *PDC* sind die *Stokesschen Radien* von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $[\text{ClO}_4]^-$  in *HMPT* stark differenziert und bei den Halogenidionen überdies beträchtlich kleiner als die kristallographischen Radien. Halogenidionen werden in *HMPT* also schwächer solvatisiert als in *PDC*. Ferner zeigt der Vergleich der Radien  $r_{st}$  von  $[\text{ClO}_4]^-$  und  $[\text{SCN}]^-$  mit  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$ , daß erstere in *HMPT* *relativ* zu den Halogenidionen stärker solvati-

sirt werden als in *PDC*: in *HMPT* ist  $r_{st}[\text{ClO}_4^-] \gg r_{st}[\text{Br}^-]$ , während sich die Radien in *PDC* nur geringfügig unterscheiden; ferner ist in *HMPT*  $r_{st}[\text{SCN}^-] > r_{st}[\text{Cl}^-]$ , während das  $[\text{SCN}^-]$ -Ion in *PDC* mit Abstand den kleinsten Radius aufweist. *HMPT* ist also in bezug auf die Donoreigenschaften der hier untersuchten Ionen im Vergleich zu *PDC*, insbesondere aber im Vergleich zu Wasser ein stark differenzierendes Lösungsmittel. Das Perchloration, ein an sich schwacher *EPD*, wird in Wasser nur schwach, in *HMPT* dagegen stärker solvatisiert, was zu einer weiteren Verminderung der Koordinationsstärke führt, während Halogenidionen (an sich starke *EPD*) in Wasser stark, in *HMPT* dagegen relativ schwach solvatisiert werden, was einer Zunahme der Donorstärke der Halogenidionen in *HMPT* bedeutet. In Einklang damit stehen die Ergebnisse über die Bedeutung der Anionensolvatation bei der Komplexbildung von  $\text{Co}^{2+}$  mit anionischen Liganden<sup>16</sup> sowie die Untersuchungen von *Parker*<sup>17</sup> über die Geschwindigkeiten nucleophiler Substitutionsreaktionen in aprotonischen Lösungsmitteln.

#### 4.4. Dissoziationskonstanten

In *HMPT* liegen die Lithiumsalze ungeachtet der wesentlich niedrigeren *DK* (29,6) vollständig dissoziiert, in *PDC* (*DK* = 65,0) dagegen assoziiert vor. Dieses Verhalten ist auf Grund einfacher elektrostatischer Betrachtungen (auch die Dipolmomente der beiden Verbindungen sind nur wenig verschieden:  $\mu_{[\text{HMPT}]} = 5,37$ ;  $\mu_{[\text{PDC}]} = 4,98$  Debye) nicht verständlich, läßt sich jedoch vom koordinationschemischen Standpunkt aus zwanglos deuten<sup>1</sup>, zumal das  $\text{Li}^+$  eine starke Neigung zur Ausbildung kovalenter Bindungen besitzt.  $\text{LiCl}$  und  $\text{LiBr}$  liegen in *HMPT* zufolge der hohen *EPD*-Stärke des Lösungsmittels (*DN* = 38,8) vollständig ionisiert [Teilschritt I in Gl. (1)] in Form der Ionen  $[\text{Li}(\text{HMPT})_n]^+$  und  $\text{X}^-$  vor, die wegen des großen effektiven Radius des Kations überdies vollständig dissoziiert sind (Teilschritt II). In *PDC* (*DN* = 15,1) liegen dagegen solvatisierte unionisierte  $\text{LiX}$ -Einheiten\* vor, die wegen der hohen *DK* des Lösungsmittels direkt, also ohne die Zwischenstufe des Assoziats  $\{[\text{Li}(\text{PDC})_n]^+\text{X}^- \}^0$  in freie Ionen übergehen. Tatsächlich ist eine Realisierung des Konsektivgleichgewichtes (1) nur in Lösungsmitteln mit mittlerer *DN* und *DK* zu erwarten. So entspricht z. B. die Ionisation der Essigsäure in Wasser im Prinzip dem Verhalten von  $\text{LiX}$  in *PDC*, da auch hier wegen der hohen *DK* (78,3) Assoziat  $\{[\text{A}(\text{EPD})_n]^+\text{B}^- \}^0$  als Zwischenstufen im allgemeinen nicht faßbar sind.

\* Entspricht dem Begriff des Kontaktionenpaars; nach *Gutmann*<sup>5, 18</sup> ist bei Ion—Ion-Wechselwirkungen, bei denen stärkere kovalente Bindungsanteile denkbar sind, die Bezeichnung „unionisierte Species“ dem Begriff des Kontaktionenpaares vorzuziehen.



Umgekehrt ist bei Ionisierungsvorgängen in Tributylphosphat — einem Lösungsmittel mit mittlerer Donorstärke ( $DN = 23,7$ ) — praktisch nur Teilschritt I verwirklicht, da wegen der sehr niedrigen  $DK$  (6,8) der Anteil an freien Ionen vernachlässigbar ist. Das Verhalten der Lithiumhalogenide in *PDC* und *HMPT* steht überdies im Einklang mit früher bestimmten semiquantitativen Werten für die relativen *EPD*-Eigenschaften von neutralen und anionischen Elektronenpaardonoren in aprotischen Lösungsmitteln<sup>19</sup>. Danach ist die *EPD*-Stärke von  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{Br}^-$ -Ionen in Lösung kleiner als die von *HMPT*, so daß das Lithiumion in den verdünnten Elektrolytlösungen ausschließlich mit den im Überschuß vorliegenden Solvensmolekülen koordinieren sollte. Umgekehrt ist *PDC* ein schwächerer *EPD* als  $\text{Br}^-$  und  $\text{Cl}^-$ , so daß unionisierte  $\text{LiX}$ -Einheiten trotz des vorhandenen Überschusses an Solvensmolekülen vorliegen können.

Im Gegensatz zu den Lithiumhalogeniden entspricht das Verhalten der Tetrabutylammoniumhalogenide durch das Vorliegen eines koordinativ abgesättigten Kations den Vorhersagen des „sphere in continuum“-Modells:  $\text{Bu}_4\text{NCl}$  und  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  sind in *HMPT* ( $DK = 29,6$ ), nicht aber in *PDC* ( $DK = 65$ ) assoziiert. Salze, die überdies große Anionen mit stark dispergierter Ladung aufweisen, liegen in beiden Lösungsmitteln vollständig dissoziiert vor.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen.

### Literatur

- <sup>1</sup> V. Gutmann und U. Mayer, *Mh. Chem.* **100**, 2048 (1969).
- <sup>2</sup> U. Mayer und V. Gutmann, *Mh. Chem.* **101**, 997 (1970).
- <sup>3</sup> U. Mayer und V. Gutmann, *Mh. Chem.* **102**, 148 (1971).
- <sup>4</sup> V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*. Wien-New York: Springer. 1968.
- <sup>5</sup> V. Gutmann, *Chemische Funktionslehre*. Wien-New York: Springer. 1971.
- <sup>6</sup> H. S. Harned und B. B. Owen, *Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. New York: Reinhold. 1958.
- <sup>7</sup> R. M. Fuoss und F. Accascina, *Electrolytic Conductance*. New York: Interscience. 1959.
- <sup>8</sup> H. Normant, *Angew. Chem.* **79**, 1029 (1967).
- <sup>9</sup> L. M. Mukherjee und D. P. Boden, *J. Physic. Chem.* **73**, 3965 (1969).
- <sup>10</sup> L. M. Mukherjee, D. P. Boden und R. Lindauer, *J. Physic. Chem.* **74**, 1942 (1970).
- <sup>11</sup> G. Peychal-Heiling und V. Gutmann, *Z. Analyt. Chem.* **248**, 6 (1969).
- <sup>12</sup> R. A. Robinson und R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*. London: Butterworth. 1959.

- <sup>13</sup> *R. M. Fuoss*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2659 (1959).
- <sup>14</sup> *J. F. Coetzee* und *G. P. Cunningham*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3403 (1964).
- <sup>15</sup> *D. E. Arrington* und *E. Griswold*, J. Physic. Chem. **74**, 123 (1970).
- <sup>16</sup> *U. Mayer* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **101**, 912 (1970).
- <sup>17</sup> *A. J. Parker*, in: Advances in Physical Organic Chemistry (*V. Gold*, Hrsg.), London-New York: Academic Press. 1967.
- <sup>18</sup> *U. Mayer* und *V. Gutmann*, Structure and Bonding **12**, 113 (1972).
- <sup>19</sup> *V. Gutmann* und *U. Mayer*, Mh. Chem. **99**, 1383 (1968).