

Die Wechselwirkung des ClO_4^- -Ions mit HCOOH als Solvens

Ionensolvatation in Ameisensäure, 4. Mitt.

Von

B. M. Rode

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck, Österreich

(Eingegangen am 2. Januar 1974)

Ionic Solvation in Formic Acid, IV. The Interaction of the ClO_4^- -Ion with HCOOH as Solvent

CNDO/2-MO-SCF calculations have been performed for the system ClO_4^- — HCOOH , which indicated small solvation energy and very small changes in molecular geometries as a result of solvation, but higher solvation numbers for ClO_4^- , compared to monoatomic anions. These results have been examined by means of $^1\text{H-NMR}$ investigations of solutions of NaCl , NaClO_4 , NaBr and Na_2SO_4 in HCOOH . The experimental data agree with the conclusions drawn from quantum chemical results. The semiempirical SCF calculations proved as valuable stimulation and supplement for the experimental working.

I. Einleitung

Im Rahmen ausgedehnter Untersuchungen zur Ionensolvatation in Ameisensäure¹⁻³ erschien das Perchloration unter den Anionen besonders interessant, da es als Musterbeispiel eines tetraedrisch gebauten Ions gelten kann. Anionen zeigen ganz allgemein geringere Solvatationserscheinungen als Kationen, bei tetraedrischen und oktaedrischen Ionen werden diese zumeist als besonders schwach angenommen.

Die hier beschriebenen Untersuchungen sollten nähere Aufschlüsse über das Solvatationsverhalten des ClO_4^- -Ions in HCOOH geben und zugleich einige allgemeine Hinweise auf die Solvatation tetraedrischer Ionen in ähnlichen Lösungsmitteln liefern. Dabei wurde vor allem auf einen Vergleich mit einatomigen Anionen Wert gelegt.

II. Theoretische Untersuchungen (Quantenchemische Berechnungen)

1. Methodik

Frühere Untersuchungen^{2, 3} haben gezeigt, daß die CNDO/2-MO-SCF-Methode^{4, 5} für quantenchemische Berechnungen von Solvata-

tionsvorgängen in HCOOH geeignet ist. Speziell bei der Untersuchung von Anionen resultieren durchaus realistische Werte für Energie- und Polarisierungseffekte als Folge der Solvatation².

Analog zur Untersuchung des Chloridions² wurde auch für ClO_4^- die Ausbildung einer linearen Wasserstoffbrücke zur O—H-Gruppe von HCOOH im Zuge der Solvatation angenommen. Da das CNDO-Verfahren für den O . . . O-Abstand in solchen H-Brücken stets zu geringe Werte liefert⁶, wurde dieser auf den Standardwert^{6, 7} von 2,70 Å fixiert. Während die Bindungswinkel für HCOOH (durchwegs 120°) und für ClO_4^- (Tetraederwinkel) im Einklang mit früheren Arbeiten⁶⁻⁸ unver-

Tabelle 1. CNDO-Minimums-Bindungslängen

Bindung	$(\text{ClO}_4 \cdot \text{HCOOH})^-$	$\text{HCOOH}, \text{ClO}_4^-$ (getrennt)
H—C	1,118	1,115
C=O	1,263	1,260
C—O	1,337	1,342
O—H	1,041	1,029
Cl—O (Brücke)	1,491	1,490
Cl—O	1,489	1,490

ändert gelassen wurden, wurden alle Bindungslängen bis zur Erreichung des CNDO-Energieminimums variiert.

Sämtliche Berechnungen wurden mit Hilfe eines modifizierten QCPE-141-Programmes⁹ an der CDC 3300-Rechenanlage des Rechenzentrums der Universität Innsbruck durchgeführt.

2. Ergebnisse

In Tab. 1 sind die Bindungslängen im Monosolvat $(\text{ClO}_4 \cdot \text{HCOOH})^-$ denen des freien Ions und der isolierten HCOOH gegenübergestellt. Dabei zeigen sich als erstes Ergebnis überaus geringe Deformationseffekte betreffend die Bindungslängen, die, mit Ausnahme der O—H-Distanz, im Rahmen der methodischen Fehlergrenzen gleich bleiben.

Die berechnete Solvatationsenergie steht im Einklang mit diesem Ergebnis. Tab. 2 bringt einen Vergleich berechneter und experimenteller^{10, 11} Solvatationsenergien für Chlorid- und Perchlorat-Anion. Die für das ClO_4^- -Ion erhaltene Energie entspricht ungefähr dem Wert, der im CNDO/2 für Wasserstoffbrückenbildung bei Carbonsäuren berechnet wird⁶⁻⁸. Somit wird die Annahme geringer Solvatationseffekte für ClO_4^- zumindest bezüglich Stabilisierungsenergie und Deformation von der quantenchemischen Berechnung gestützt.

Die Berechnung der Ladungsdichten führt zu einem Gesamtcharge-transfer von 0,14 Elementarladungen vom ClO_4^- zum Solvensmolekül. Der entsprechende Wert für Cl^- beträgt 0,17 Elementarladungen². Da die größere Anzahl von Basisfunktionen am ClO_4^- die Wiedergabe von Polarisierungseffekten aber besser gestattet als bei Cl^- und da derartige Polarisierungseffekte in semiempirischen Verfahren mit Valenzbasissatz durch erhöhten charge-transfer ausgedrückt werden¹², kann die tatsächliche Ladungsübertragung auf HCOOH durch Cl^- und ClO_4^- als annähernd identisch angesehen werden.

Überdies ist für ClO_4^- derselbe charge-transfer-Mechanismus wie bei Cl^- festzustellen³: Die O—H-Gruppe von HCOOH wird deutlich

Tabelle 2. *Experimentelle und berechnete Solvatationsenergien in kcal/mol*

Ion	CNDO-Energie (Monosolvat)	exper. Energie
Cl^-	38,3 ²	78,2 ^{10, 11}
ClO_4^-	16,3	40,5 ^{10, 11}

polarisiert, hat aber im Gleichgewichtsabstand des Ions praktisch dieselbe Gesamtladung wie im freien HCOOH -Molekül. Der charge-transfer erfolgt schließlich über diese polarisierte O—H-Gruppe hinweg in das Restmolekül.

3. *Schlußfolgerungen*

Das Verhältnis der berechneten und gemessenen Solvatationsenergien (2,48 bzw. 2,04) deutet auf eine höhere Solvatationszahl für ClO_4^- als für Cl^- hin. Diese Vermutung wird auch durch rein geometrische Überlegungen gestützt (Größe des Ions, günstige Koordinationsstellen). Während die Kleinheit von Solvationseffekten bezüglich Energie und Geometrie gesichert erscheint, sollten somit alle Effekte, die sich rein kumulativ aus der Anzahl der Solvensmoleküle am Ion ergeben, beim ClO_4^- stärker als beim Cl^- oder anderen einatomigen Ionen zu beobachten sein.

III. Experimentelle Überprüfung (¹H-NMR-Untersuchungen)

1. *Methodik*

Lösungen von Salzen in HCOOH zeigen infolge raschen Austausches der Solvathülle nur jeweils ein resultierendes, doch verschobenes Signal für beide Protonen des Solvensmoleküls¹. Der Einfluß der Solvatation auf

diese resultierenden ^1H -Signale stellt einen kumulativen Effekt dar, wie er zur Überprüfung der vorstehenden Schlußfolgerung benötigt wird. Im Zuge der ^1H -NMR-Untersuchungen der Kationensolvatation konnte gezeigt werden, daß der Verschiebungseffekt am H—C-Proton ausschließlich auf die Ionensolvatation, nicht aber etwa auf damit verbundene Strukturänderungen des Solvens zurückzuführen ist¹. Daher wurde dieses Signal auch für unsere vorliegenden Untersuchungen herangezogen.

Während sich der Einfluß des Kations in einer Verschiebung des H—C-Protonensignals zu niedrigerem Feld äußert, ist der Einfluß des Anions als gegenläufig anzunehmen. Die berechneten H-Ladungsdichten in Anion- und Kationensolvaten stehen damit in völliger Übereinstimmung. Da aus den Ergebnissen der Berechnungen ein annähernd gleicher Effekt für Cl^- - und ClO_4^- -Solvate zu erwarten ist, sollte die Kompensation der Kat-

Tabelle 3. *Chemische Verschiebung des resultierenden HC-Protonensignals ($\Delta \delta$ in ppm) in Lösungen von Salzen in HCOOH (bezogen auf reine HCOOH) und mittlere Verschiebung $\bar{\Delta} s/c$ in ppm/Val*

NaClO_4		NaCl		NaBr		Na_2SO_4	
<i>c</i>	$\Delta \delta$	<i>c</i>	$\Delta \delta$	<i>c</i>	$\Delta \delta$	<i>c</i>	$\Delta \delta$
0,491N	0,04	0,250N	0,03	0,523N	0,07	0,500N	0,03
0,981N	0,07	0,500N	0,06	1,045N	0,12	1,100N	0,05
1,472N	0,10	0,750N	0,08	1,568N	0,16	1,500N	0,07
1,962N	0,13	1,000N	0,10	2,090N	0,19	2,000N	0,09
$\bar{\Delta} s/c$	0,07 ₂		0,11 ₂		0,11 ₁		0,05 ₁

ionenverschiebung für ClO_4^- als Anion stärker zu beobachten sein, falls die Annahme der höheren Solvatationszahl richtig ist.

Zur experimentellen Untersuchung wurden daher Lösungen der Salze in HCOOH in verschiedenen Konzentrationen hergestellt, um eine mittlere Verschiebung des Signals pro Grammäquivalent berechnen zu können. Außer NaCl und NaClO_4 wurden auch noch NaBr und Na_2SO_4 vermessen, die einen ähnlichen Vergleich ermöglichen sollten. Die dabei implizierte Annahme eines jeweils doppelten Effektes durch Kationen und Anionen beim Na_2SO_4 ist für derartige, qualitative Untersuchungen wohl vertretbar.

2. Ergebnisse

Tab. 3 zeigt die Ergebnisse der vier Meßreihen und die daraus berechneten mittleren Verschiebungen des HC-Signals. Die angegebenen $\Delta \delta$ -Werte geben die bei der jeweiligen Salzkonzentration gemessene Verschiebung des Protonensignals gegenüber dem der reinen Ameisensäure an.

3. Diskussion

Die Meßwerte aus den ^1H -NMR-Messungen bestätigen die aus den quantenchemischen Berechnungen gezogenen Schlüsse. Die erwartete,

stärkere Kompensation des Kationeneffektes auf das resultierende H—C-Protonensignal äußert sich sowohl beim ClO_4^- - als auch beim SO_4^{2-} -Ion in einer geringeren Gesamtverschiebung dieses Signals. Damit scheint auch die allgemeine Feststellung bestätigt, daß das ClO_4^- -Ion trotz seiner geringen Solvatationsenergie und seines geringen Einflusses auf die Solvensgeometrie deutliche Solvatationseffekte bewirken kann, sofern sich diese kumulativ aus der Anzahl der Lösungsmittelmoleküle im Solvat ergeben.

Allgemein zeigt sich einmal mehr, daß semiempirische SCF-Verfahren ein wertvolles Hilfsmittel bei der qualitativen Untersuchung von Solvatationsvorgängen darstellen, speziell, wenn es sich um die getrennte Betrachtung einzelner Effekte handelt. Die quantenchemischen Berechnungen erwiesen sich in diesem Fall nicht nur als sinnvolle Ergänzung, sondern auch als Anregung zu gezieltem experimentellem Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die verwendete HCOOH wurde aus dem käuflichen, etwa 98—99proz. Produkt durch Trocknung mit wasserfr. CuSO_4 und mehrfaches fraktioniertes Ausfrieren gewonnen (Eigenleitfähigkeit: $7,5 \cdot 10^{-5}$ S). Zur Herstellung der Lösungen wurden die entsprechenden Salze (in Analysenreinheit) getrocknet und direkt eingewogen. Sämtliche Operationen wurden unter getrocknetem Stickstoff mit Hilfe der Schlenkrohrtechnik¹³ ausgeführt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Messungen wurden an einem 60 MHz-Gerät der Type C 60 HL (Fa. Jeol) bei $t = 30^\circ$ mit C_6H_6 als externem Standard vorgenommen*. Suszeptibilitätskorrekturen wurden auf Grund der geringen Konzentration und des allgemein schwachen Einflusses der gebildeten Ionen nicht vorgenommen.

Literatur

- ¹ B. M. Rode, Z. anorg. allgem. Chem. **399**, 239 (1973).
- ² B. M. Rode, Chem. Phys. Letters **20**, 366 (1973).
- ³ B. M. Rode, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II **1973**, 1439.
- ⁴ J. A. Pople, D. P. Santry und G. A. Segal, J. Chem. Phys. **43**, 129 (1965).
- ⁵ J. A. Pople und G. A. Segal, J. Chem. Phys. **43**, 136 (1965); **44**, 3289 (1966).
- ⁶ P. Schuster, Internat. J. Quantum Chem. **3**, 851 (1969).
- ⁷ B. M. Rode, A. Engelbrecht und W. Jakubetz, Chem. Phys. Letters **18**, 285 (1973).
- ⁸ P. Schuster und Th. Funck, Chem. Phys. Letters **8**, 587 (1968).
- ⁹ Quantum Chemistry Program Exchange. Bloomington, Indiana, USA.

* Das Kernresonanzgerät wurde uns vom Fonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung zur Verfügung gestellt.

¹⁰ *G. P. Kotlyarova und E. F. Ivanova*, Russ. J. Phys. Chem. **40**, 537 (1966).

¹¹ *G. P. Kotlyarova und E. F. Ivanova*, Russ. J. Phys. Chem. **38**, 221 (1964).

¹² *P. Russegger und P. Schuster*, Chem. Phys. Letters **19**, 254 (1973).

¹³ *Houben-Weyl*, Methoden der org. Chemie, Bd. I/2, S. 321. Stuttgart: G. Thieme. 1959.

Dr. B. M. Rode
Institut für Anorganische
und Analytische Chemie
Universität Innsbruck
Innrain 52a
A-6020 Innsbruck
Österreich