

Dampfdruck- und Leitfähigkeitsuntersuchungen der Ionensolvatation in Amiden

Von

Thomas Pontani und Bernd M. Rode

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Innsbruck,
Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 23. März 1977)

Vapour Pressure and Conductivity Studies of Ion Solvation in Amides

The solvating properties of formamide, N-methylformamide, dimethylformamide, N-ethylformamide and diethylformamide have been investigated by means of vapour pressure and conductivity measurements. For the salts and ions, resp. average solvation numbers have been calculated from vapour pressure data and limiting ionic conductances. The solvation numbers are used for a discussion of the influence of N-substituents on the solvating properties of the amides.

Einleitung

Die Zahl der Solvensmolekel, die an einem Ion koordiniert sind, ist a priori keine wohldefinierte Größe, da je nach Bestimmungsmethode entweder nur die in erster Sphäre gebundenen oder zusätzliche Solvensmolekel höherer Sphären erfaßt werden, sofern diese mit dem primären Solvatkomplex eine stärkere Wechselwirkung zeigen als mit weiteren Molekeln der reinen flüssigen Phase. Dementsprechend variieren die in der Literatur angegebenen Solvatationszahlen oft sehr stark¹. Überdies sind, wegen des raschen Austausches der koordinierten Solvensmolekel, die gemessenen Zahlen zumeist nur statistische Mittelwerte und entsprechen nicht einem wohldefinierten stöchiometrisch zusammengesetzten Komplex. Die oft starke Abhängigkeit der Solvatationszahlen von der Ionenkonzentration in der Lösung erschwert ebenfalls die Angabe allgemein gültiger Werte.

Für unsere Untersuchungen haben wir daher zwei grundsätzlich unterschiedliche Bestimmungsverfahren gewählt, die ungefähr die

möglichen Extremwerte widerspiegeln und die Abhängigkeit der Werte über einen größeren Konzentrationsbereich zu erkennen erlauben. Die Messungen der Erniedrigung des Dampfdrucks der Salzlösungen geben beiläufig die Zahl der im Mittel stark an die Ionen des gelösten Salzes gebundenen Solvensmolekel wieder und stellen somit eine untere Grenze dar. Die Leitfähigkeitswerte, die aus den durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung erhaltenen Grenzleitfähigkeiten erhalten werden, erfassen alle Solvensmolekel, die mit den Ionen in der Lösung mitbewegt werden, und sollten somit eine obere Grenze für die Solvatationszahl angeben. Überdies erlaubt diese Methode, durch Ermittlung von Ionengrenzleitfähigkeiten, die getrennte Bestimmung der Solvatationszahlen für die einzelnen Ionen.

Während sich über die Ausnützung von Dampfdruckmessungen zur Untersuchung der Ionensolvatation in Amiden praktisch keine Hinweise in der Literatur finden, wurden Leitfähigkeitsmessungen dazu bereits mehrfach eingesetzt, und zwar für Formamid (*FA*)²⁻⁴, N-Methylformamid (*NMF*)^{4, 5} und Dimethylformamid (*DMF*)⁶. Für die äthylsubstituierten Amide liegen keine Untersuchungen vor, und auch eine Untersuchung unter dem Aspekt des Substituenteneinflusses auf die Solvatisierungseigenschaften der Amide wurde nicht durchgeführt. Die für die bisher untersuchten Amide angegebenen Leitfähigkeits-Solvatationszahlen⁴ bedürfen außerdem noch einer Korrektur, auf die im Rahmen der Methodik noch ausführlich eingegangen wird.

Im Rahmen der hier berichteten Untersuchungen werden ausschließlich einwertige Ionen behandelt, deren Wechselwirkung mit Amiden auch theoretisch ausführlich untersucht worden ist⁷⁻¹⁰.

Dampfdruckmessungen

1. Methodik

Zunächst wurde der Dampfdruck der reinen Amide im Temperaturbereich von -60 bis $+40$ °C gemessen. Dann wurde mittels eines Differenzdruckmessers die Dampfdruckerniedrigung bei den Salzlösungen verschiedener Konzentrationen gegenüber der reinen Phase bestimmt, wobei der Temperaturbereich auf $+10$ bis $+40$ °C beschränkt werden mußte, da eine Reihe der Lösungen bei höherer Konzentration Salz—Solvens-Addukte mit relativ hohem Schmelzpunkt ausscheidet. Die Solvatationszahlen *N* wurden dann nach der Beziehung

$$N = DP \cdot M_{LM} / P \cdot M_L$$

<i>DP</i>	Dampfdruckerniedrigung
<i>M_{LM}</i>	Molarität des reinen Lösungsmittels
<i>M_L</i>	Molarität der Salzlösung
<i>P</i>	Dampfdruck des reinen Lösungsmittels

für die jeweiligen Konzentrationen und Temperaturen ermittelt. Die Abhängigkeit von der Temperatur lag dabei im allgemeinen innerhalb der methodischen Fehlergrenze für die Solvatationszahl ($+ - 0,2$), so daß für die weitere Auswertung der Mittelwert aus dem untersuchten Temperaturintervall eingesetzt wurde.

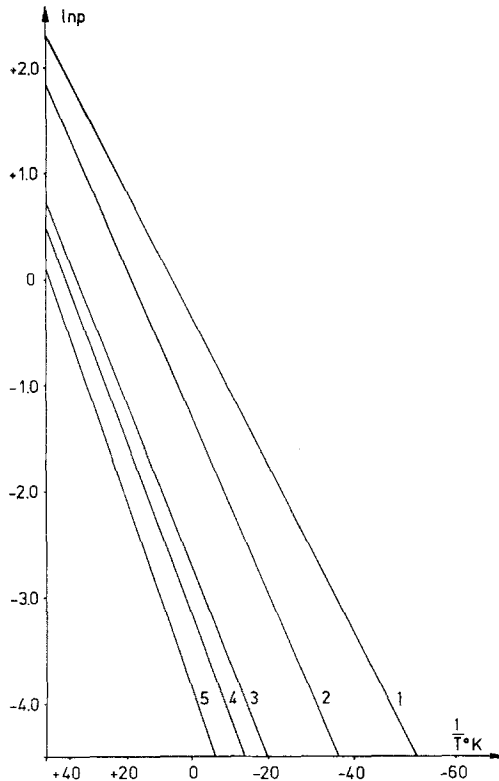


Abb. 1. $\ln p$ vs. T^{-1} -Diagramm zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes der reinen Amide. 1 Dimethylformamid (*DMF*); 2 Diäthylformamid (*DEF*); 3 Formamid (*FA*); 4 N-Äthylformamid (*NEF*); 5 N-Methylformamid (*NMF*)

2. Dampfdruck der reinen Amide

Die Abhängigkeit des Dampfdruckes der reinen Amide von der Temperatur ist in Abb. 1 in Form eines $\ln p$ vs. T^{-1} -Diagrammes dargestellt. Innerhalb des untersuchten Bereiches liefert diese Auftragung Gerade für alle untersuchten Amide.

Es zeigt sich, daß die disubstituierten Amide erwartungsgemäß

am schwächsten assoziiert sind, während eine Monosubstitution offensichtlich die Assoziation der Solvensmolekel miteinander verstärkt. Als Grund dafür ist wohl eine Stärkung der ausgebildeten Wasserstoffbrücken anzunehmen. Der Effekt tritt bei Methylsubstitution stärker in Erscheinung als bei Äthylsubstitution. Der Unterschied der monosubstituierten Amide gegenüber Formamid könnte zusätzlich auch in einer unterschiedlichen Flüssigkeitsstruktur begründet sein^{11, 12}.

3. Dampfdruckerniedrigung und Solvatationszahlen

Aus Gründen der Löslichkeit, und um eine möglichst schwache Anion—Solvens-Wechselwirkung zu gewährleisten, die den Effekt der Kationensolvatation in den Vordergrund treten läßt, wurden die Alkaliionen Li^+ , Na^+ und K^+ in Form ihrer Jodide zur Untersuchung gebracht. Lösungen mit einem Salz/Solvensverhältnis von 1:20 und 1:30 wurden für alle Amide vermessen, ebenso die 0,5 molaren Lösungen. Für *DMF* wurden weitere Salze und zusätzliche Konzentrationen untersucht, da es sich um das weitestverbreitete unter diesen Lösungsmitteln handelt.

Tabelle 1. *Solvatationszahlen aus Dampfdruckmessungen für Alkalijodide.* Salz/Solvens-Molverhältnis 1:20 (*A*), 1:30 (*B*) bzw. 0,5*M*-Lösung (*C*)

Salz	<i>FA</i>	<i>NMF</i>	<i>DMF</i>	<i>NEF</i> **	<i>DEF</i> ***
<i>A</i>					
LiJ	3,8	4,6	2,1	3,8	3,1
NaJ	3,2	3,9	*	3,2	2,2
KJ	2,6	3,2	1,9	2,6	1,6
<i>B</i>					
LiJ	4,4	5,2	2,5	4,4	3,5
NaJ	3,7	4,4	*	3,7	2,9
KJ	3,1	3,8	1,9	3,1	2,4
<i>C</i>					
LiJ	4,9	5,6	2,4	4,8	3,0
NaJ	4,1	4,8	2,2	4,0	2,0
KJ	3,6	4,0	1,8	3,6	1,4

* In dieser Konzentration nicht löslich.

** N-Äthylformamid.

*** Diäthylformamid.

Die aus den Messungen errechneten Solvatationszahlen sind in den Tab. 1 bzw. 2 angegeben.

Die Solvatationszahlen zeigen erwartungsgemäß eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit. Im Falle der Jodide kann angenommen werden, daß der Beitrag des Anions kaum ins Gewicht fällt und die angegebenen Zahlen im wesentlichen die Zahl der im Mittel stark an das Kation gebundenen Solvensmolekel angeben, soweit es sich um die disubstituierten Amide handelt. Die erhöhten Werte bei *FA*, *NMF* und *NEF* könnten jedoch teilweise auf durch Wasserstoffbrücken ermöglichte, verbesserte Anionensolvatation zurückzuführen sein. Diese Annahmen werden durch die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen im wesentlichen bestätigt (siehe nächsten Abschnitt).

Tabelle 2. *Solvatationszahlen aus Dampfdruckmessungen für andere Salze in DMF bei verschiedenen Molverhältnissen*

Salz	1 : 10	1 : 20	1 : 30	1 : 40
LiCl	1,3	2,2	2,4	2,3
LiClO ₄	1,0	1,9	2,3	2,6
NaB(C ₆ H ₅) ₄	*	1,9	2,3	2,1
NaClO ₄	0,5	0,5	2,3	2,3

Die aus den Dampfdruckmessungen erhaltenen Solvatationszahlen dürften daher für eine Abschätzung der Größe der ersten Solvatations-sphäre bei den jeweils untersuchten Konzentrationen eine verlässliche Grundlage darstellen. Die im nächsten Abschnitt behandelten Solvata-tionszahlen aus Leitfähigkeitsmessungen geben in Ergänzung dazu Grenzwerte für unendlich verdünnte Lösungen wieder.

Leitfähigkeitsmessungen

1. Methodik

In den verschiedenen Amiden wurden Verdünnungsreihen der unter-suchten Salze hergestellt und bei 25 °C die Äquivalentleitfähigkeiten dieser Lösungen ermittelt. Aus den *Kohlrausch*diagrammen λ_c/\sqrt{c} wurden graphisch die Grenzleitfähigkeiten der Salze extrapoliert.

Die Beiträge der Ionen zu diesen Werten, die Ionengrenzleitfähig-keiten, wurden in Analogie zu anderen Arbeiten^{13, 14} unter Annahme eines konstanten *Waldenschen* Produkts für Tetrabutylammonium-triphenylborfluorid in allen Solventien¹⁴ und gleich großer Beiträge von Anion und Kation für dieses Salz¹³, sowie unter Zugrundelegung gemessener Grenzleitfähigkeiten von Tetrabutylammoniumsalzen für alle untersuchten Salze getrennt berechnet.

Aus den Ionengrenzleitfähigkeiten wiederum lassen sich die „solvatisierten“ Ionenradien mit Hilfe der Formel von *Stokes*¹⁵ berechnen. Da diese Formel nur sehr begrenzt anwendbar ist und in manchen Fällen zu solvatisierten Radien führt, die kleiner als die kristallographischen und daher physikalisch sinnlos sind, erschien eine Korrektur entsprechend dem Vorschlag von *Robinson* und *Stokes*¹⁶ unumgänglich. Zu diesem Zweck wurden Korrekturkurven für die verschiedenen Solventien konstruiert, in denen der tatsächliche Radius einiger

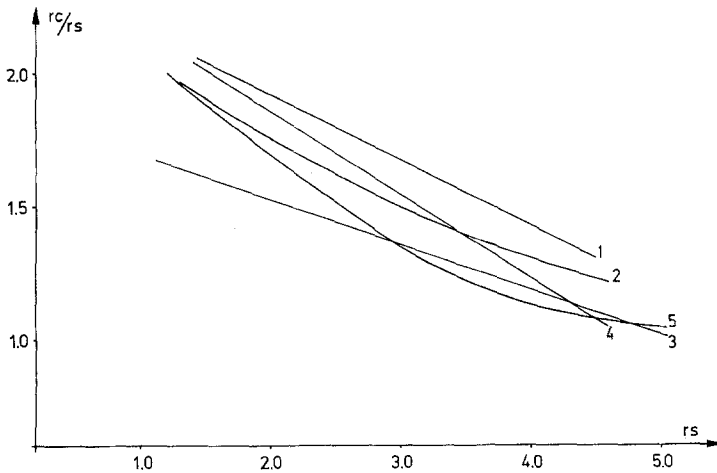


Abb. 2. Korrekturkurven zur Ermittlung solvatisierter Ionenradien. 1 *NMF*; 2 *FA*; 3 *DMF*; 4 *DEF*; 5 Wasser

Tetraalkylammoniumsalze (die als unsolvatisiert angenommen werden können) gegen den nach der *Stokes*schen Formel¹⁵ berechneten aufgetragen wurde. Aus diesen Diagrammen ergibt sich dann für jeden berechneten „solvatisierten“ Radius ein entsprechender Korrekturfaktor, mit dem dieser zu multiplizieren ist. Die Korrekturkurven für die von uns untersuchten Amide sind in Abb. 2 wiedergegeben. *NEF* konnte nicht untersucht werden, da die Tetraalkylammoniumsalze in diesem Solvens nicht hinreichend löslich sind.

Mit Hilfe der korrigierten solvatisierten Radien kann man schließlich die Solvatationszahlen ermitteln, wenn man das Solvatationsvolumen der Ionen nach

$$V_S = 4 \pi/3 (R_S^3 - R_C^3)$$

unter Annahme von Kugelsymmetrie und unter Berücksichtigung der kristallographischen Radien bestimmt* und das Molvolumen eines

* R_S = solvatisierter Radius, R_C = kristallographischer Radius.

Solvensmoleküls aus seinem Molekulargewicht, der Dichte des Solvens und der *Loschmidtschen* Zahl errechnet. Die Solvatationszahl ergibt sich dann als der Quotient aus Solvatationsvolumen und Molvolumen des einzelnen Solvensmoleküls, wenn man etwaige Größenveränderungen der Solvensmolekel durch Elektrostriktion vernachlässigt. Die Signifikanz der so ermittelten Solvatationszahlen ist dabei nicht so sehr durch die Genauigkeit der Messungen wie durch die Vereinfachungen und Annahmen bei ihrer Berechnung begrenzt. Obwohl die meßtechnisch gegebene Genauigkeit nur zu einem Fehler von $\pm 0,1$ führen würde, ist daher trotzdem mit einer Abschätzungsgrenze von $\pm 0,3$ für die bestimmten Solvatationszahlen zu rechnen.

2. Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

In Tab. 3 sind die bestimmten Ionengrenzleitfähigkeiten, die kristallographischen Radien R_C , die solvatisierten Radien R_S und die korrigierten solvatisierten Radien R_K der untersuchten Ionen für die Solventien Formamid, N-Methylformamid, Dimethylformamid und Diäthylformamid angegeben. Tab. 4 enthält die aus diesen Werten berechneten Solvatationszahlen der Ionen in den untersuchten Amidien.

Tabelle 3. *Kristallographische Radien R_C , solvatisierte Radien R_S , korrigierte solvatisierte Radien R_K und Ionengrenzleitfähigkeiten λ_∞*

Ion	R_C	FA			NMF			DMF			DEF		
		λ_∞	R_S	R_K	λ_∞	R_S	R_K	λ_∞	R_S	R_K	λ_∞	R_S	R_K
Li ⁺	0,60	8,8	2,82	4,34	15,0	3,31	5,30	26,0	3,96	4,71	26,6	2,52	4,28
Na ⁺	0,95	10,4	2,39	3,94	21,3	2,33	4,29	29,5	3,49	4,45	32,6	2,06	3,79
K ⁺	1,33	12,8	1,94	3,45	21,8	2,28	4,20	30,0	3,43	4,41	36,6	1,83	3,50
Cs ⁺	1,69	13,6	1,83	3,31	24,1	2,07	3,93	34,5	2,99	4,07	42,1	1,59	3,34
Cl ⁻	1,81	16,9	1,47	2,79	20,2	2,46	4,43	53,1	1,94	2,99	—	—	—
Br ⁻	1,95	—	—	—	21,9	2,27	4,20	53,6	1,92	2,96	70,4	0,95	2,08
J ⁻	2,16	16,3	1,52	1,86	23,2	2,15	4,04	51,5	2,00	3,04	69,4	0,97	2,11
NO ₃ ⁻	2,64	17,4	1,43	2,72	—	—	—	57,2	1,80	2,81	—	—	—
ClO ₄ ⁻	2,40	16,4	1,51	2,85	23,1	2,15	4,04	51,8	1,99	3,02	—	—	—

Soweit Literaturwerte zum Vergleich vorhanden sind, stimmen sie gut mit den in Tab. 3 angegebenen Daten überein²⁻⁶. Die Solvatationszahlen liegen, ihrem Charakter als Grenzwerte entsprechend, deutlich höher als die mittels Dampfdruckmessungen erhaltenen. Die Annahme, daß der Anionenbeitrag zur Solvatationszahl der Salze in den disubstituierten Amidien vernachlässigbar klein ist, speziell für das Jodidion, erscheint durch die Leitfähigkeitswerte voll bestätigt, ebenso wie der

erwartete relativ hohe Anionenbeitrag bei den monosubstituierten Amidn durch Wasserstoffbrückenbindung zum Anion.

Um den Substituenteneffekt deutlich hervorzuheben, wurden in der Tab. 5 die Differenzwerte der Ionensolvatationszahlen, bezogen auf das unsubstituierte Formamid, zusammengestellt.

Tabelle 4. Aus Leitfähigkeitsmessungen berechnete Ionensolvatationszahlen

Ion	<i>FA</i>	<i>NMF</i>	<i>DMF</i>	<i>DEF</i>
Li ⁺	5,2	6,4	3,4	1,8
Na ⁺	3,8	3,3	2,9	1,2
K ⁺	2,5	3,1	2,7	0,9
Cs ⁺	2,0	2,4	2,0	0,7
Cl ⁻	1,0	3,5	0,7	—
Br ⁻	—	2,9	0,6	0,0
J ⁻	0,8	2,4	0,6	0,0
NO ₃ ⁻	0,1	—	0,1	—
ClO ₄ ⁻	0,6	2,2	0,5	—

Tabelle 5. Substituenteneffekt auf die Solvatationszahl

Ion	<i>NMF</i>	<i>DMF</i>	<i>DEF</i>
Li	+ 1,2	— 1,8	— 3,4
Na	— 0,5	— 1,0	— 2,6
K	+ 0,6	+ 0,3	— 1,5
Cs	+ 0,4	+ 0,1	— 1,3
Cl	+ 2,5	— 0,3	—
J	+ 1,6	— 0,2	— 0,8

Bei den Kationen fällt auf, daß die Substituenten offensichtlich ionenspezifisch unterschiedliche Effekte bewirken können. Dies wurde in letzter Zeit auch an Hand von quantenchemischen Berechnungen¹⁷ und NMR-Daten¹⁸ festgestellt. Dimethylierung bewirkt eine geringere Koordination der kleineren Kationen, während bei den größeren Ionen eher ein gegenteiliger Effekt beobachtet wird. Diäthylierung hingegen verringert die Koordination der Kationen in allen Fällen, bei den kleineren Ionen sogar in sehr starkem Ausmaß.

Bei den Anionen bringt die Disubstitution erwartungsgemäß eine schlechtere Solvatisierungsmöglichkeit durch das Amid mit sich, während die N-Methylierung offensichtlich den verbleibenden Wasserstoff am Stickstoff zur Ausbildung stärkerer H-Brücken befähigt.

Abschließend läßt sich feststellen, daß die Ergebnisse aus Dampfdruck- und Leitfähigkeitsmessungen im wesentlichen in ihrer Aussage über den Einfluß des N-Substituenten übereinstimmen, wenn auch die Absolutwerte für die Solvatationszahlen, den unterschiedlichen experimentellen Bedingungen entsprechend, voneinander abweichen.

Experimenteller Teil

1. Chemikalien

Sämtliche Salze wurden in p. a. Qualität (Merck, Fluka, Alfa-Ventron) nach Trocknung direkt in *Schlenkrohre*¹⁹ eingewogen und die Lösungen unter Reinstickstoff-Atmosphäre hergestellt und aufbewahrt. Die analysenreinen Amide (Fluka) wurden über Molekularsieb 4 Å getrocknet und ebenfalls unter N₂ aufbewahrt bzw. gehandhabt.

2. Dampfdruckmessungen

Die Dampfdruckmessungen wurden in einer verschweißten Glasapparatur mit heizbaren Rohren mittels eines MKS-Baratron-Differenzdruckmeßgerätes durchgeführt, wobei für die Messungen des Dampfdruckes der reinen Amide ein Pumpenvakuum von 10⁻⁴ Torr als Referenzdruck verwendet wurde. Für die Messungen der Salzlösungen wurde der Dampfdruck des reinen Amides als Referenzdruck eingesetzt. Die Thermostatisierung der Meßapparatur erfolgte mittels eines Ultra-Kryostaten der Fa. Lauda (Bereich - 60 bis + 40 °C, Genauigkeit ± 0,02 °C).

3. Leitfähigkeitsmessungen

Alle Messungen wurden unter Reinstickstoff in einer Glaszelle mit platinieren Platinelektroden durchgeführt, die mittels eines Thermostatbades auf 25 ± 0,1 °C gehalten wurde. Als Meßgerät diente ein Konduktometer der Fa. WTW, als Meßfrequenz wurde 50 Hz gewählt.

Danksagung

Es wird dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich für die Bereitstellung des Dampfdruckmeßgerätes und des Ultrakryostaten, sowie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt (Projekte 2432/3061).

Literatur

- ¹ J. F. Hinton und E. S. Amis, Chem. Rev. **67**, 367 (1967).
- ² R. Gopal und N. Bhatnagar, J. Phys. Chem. **68**, 3892 (1964).
- ³ J. M. Spiro und M. J. Notley, J. Phys. Chem. **70**, 1502 (1966).
- ⁴ R. C. Paul, J. P. Singla, D. S. Gill und S. P. Narula, Indian J. Chem. **9**, 981 (1971).
- ⁵ C. M. French und K. H. Glover, Trans. Faraday Soc. **51**, 1418 (1955).
- ⁶ P. J. Sherrington, Trans. Faraday Soc. **57**, 1795 (1961).

- ⁷ B. M. Rode und H. Preuss, *Theoret. Chim. Acta* **35**, 369 (1974).
⁸ B. M. Rode und R. Fussenegger, *J. Chem. Soc. Faraday II* **71**, 1958 (1975).
⁹ B. M. Rode, *Mh. Chem.* **106**, 339 (1975).
¹⁰ R. Fussenegger und B. M. Rode, *Chem. Phys. Letters* **44**, 95 (1976).
¹¹ D. S. Reid und C. A. Vincent, *J. Electroanalyt. Chem.* **18**, 427 (1968).
¹² D. Getmann, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, Belg.* **55**, 231 (1936).
¹³ M. Fowler und R. Krauss, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 2237 (1940).
¹⁴ R. Krauss, *N.Y. Acad. Sci.* **51**, 789 (1949).
¹⁵ G. G. Stokes, *Cambridge Phil. Soc. Trans.* **9**, 5 (1856).
¹⁶ R. A. Robinson und R. H. Stokes, in: *Electrolyte Solutions*, S. 125. London: Butterworth. 1959.
¹⁷ B. M. Rode und T. Pontani, in Vorbereitung.
¹⁸ B. M. Rode, T. Pontani und G. Heckmann, *J. Chem. Soc. Faraday I*, im Druck.
¹⁹ *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 1/2, S. 321. Stuttgart: G. Thieme. 1959.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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