

Der Einfluß der Donorzahl des Lösungsmittels auf chemische und elektrochemische Vorgänge*

Von V. GUTMANN

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Summary

Complex formation in donor solvents is favoured by decreasing donor number of the solvent molecules and by increasing donor number of the ligand to be coordinated. The solvation of metal ions is discussed for both hard and soft ions. It is shown that the solvation entropies are negative and contributing considerably to the free enthalpy of solvation when the metal ions are hard. The ionising properties of a solvent are shown to be related to the donor properties of the solvent molecules.

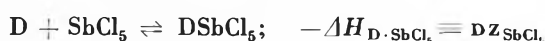
1. Einleitung

Vom koordinationschemischen Standpunkt können die Lösungsmittel in Donor- und Akzeptorlösungsmittel eingeteilt werden¹. Unter den Donorlösungsmitteln werden zahlreiche vielseitig verwendbare Lösungsmittel angetroffen, z. B. Wasser, Alkohole, Ketone, Säureamide, flüssiges Ammoniak, Nitrile, Tributylphosphat, Dimethylsulfoxid u. a. Sie reagieren bevorzugt mit Akzeptoren, zu denen Metallionen gehören. Akzeptorlösungsmittel, wie SO₂, BrF₃ oder HgBr₂, reagieren mit Donoren. Wasser kann sowohl als Donormolekül (über den Sauerstoff) als auch als Akzeptormolekül (unter Errichtung von Wasserstoffbrückenbindungen) fungieren und verdankt u. a. diesem Umstand seine vielseitige Anwendbarkeit als Lösungsmittel. Der größeren Bedeutung der Donorlösungsmittel entsprechend, wollen wir uns im folgenden ausschließlich mit ihnen befassen.

2. Die Donorzahl

Die sogenannte Donorzahl^{1,2} (man sollte vielleicht besser sagen: «Donorintensität»)** ist eine der Messung leicht zugängliche Größe, welche ein Maß für das Koordinationsvermögen eines Donorlösungsmittels darstellt³. Die Donorzahl DZ_{SbCl_5} ist definiert als der negative ΔH -Wert der Reaktion des Donormoleküls mit

dem Akzeptor Antimon(V)chlorid in hochverdünnter Lösung von 1,2-Dichloräthan^{1,2}:



In der Donorzahl sind alle zur Errichtung der koordinativen Bindung zwischen Antimon(V)chlorid und dem Donorlösungsmittel erforderlichen Faktoren mit inbegriffen, so auch die Wirkung des elektrischen Dipolmomentes der Lösungsmittelmoleküle, welche für die

Tabelle 1. Donorzahl DZ_{SbCl_5} und Dielektrizitätskonstante (DEK) einiger Lösungsmittel

Lösungsmittel	DZ_{SbCl_5}	DEK
1,2-Dichloräthan	—	10,1
Sulfurylchlorid	0,1	10,5
Thionylchlorid	0,4	9,2
Acetylchlorid	0,7	15,8
Tetrachloräthylencarbonat	0,8	2,5
Benzoylchlorid	2,3	23,0
Nitromethan (NM)	2,7	35,9
Dichloräthylencarbonat	3,2	31,6
Nitrobenzol (NB)	4,4	34,8
Essigsäureanhydrid	10,5	20,7
Benzonitril	11,9	25,2
Selenoxychlorid	12,2	46,0
Acetonitril (AN)	14,1	38,0
Sulpholan	14,8	42,0
Propandiol-1,2-carbonat (PDC)	15,1	69,0
Benzylcyanid	15,1	18,4
Äthylensulfid	15,3	41,0
iso-Butyronitril	15,4	20,4
Propionitril	16,1	27,7
Äthylencarbonat	16,4	89,1
Phenylphosphoroxydifluorid	16,4	27,9
Methylacetat	16,5	6,7
n-Butyronitril	16,6	20,3
Aceton	17,0	20,7
Äthylacetat	17,1	6,0
Wasser	18,0	81,0
Phenylphosphoroxydichlorid	18,5	26,0
Diäthyläther	19,2	4,3
Tetrahydrofuran (THF)	20,0	7,6
Diphenylphosphoroxychlorid	22,4	—
Trimethylphosphat (TMP)	23,0	20,6
Tributylphosphat (TBP)	23,7	6,8
Dimethylformamid (DMF)	26,6	36,1
N,N-Dimethylacetamid (DMA)	27,8	28,9
Dimethylsulfoxid (DMSO)	29,8	45,0
N,N-Diäthylformamid	30,9	—
N,N-Diäthylacetamid	32,2	—
Pyridin	33,1	12,3
Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA)	38,8	30,0

* Vorgetragen in der Berner Chemischen Gesellschaft am 7. Februar 1969.

** Für den Hinweis danke ich Herrn Professor G. SCHWARZENBACH, Zürich.

¹ V. GUTMANN, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, Verlag Springer, Wien/New York 1968.

² V. GUTMANN und E. WYCHERA, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 2 (1966) 257.

³ V. GUTMANN, *Rev. Chim. Min.* 3 (1967) 941.

elektrostatische Wechselwirkung zwischen Donorlösungsmittel und Akzeptor von Bedeutung ist.

Aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß z. B. Nitrobenzol ein sehr schwacher, Dimethylsulfoxid ein sehr starker Donor ist. Wasser steht etwa in der Mitte, doch ist die Hydratation von Metallionen häufig stärker, als die Donorzahl erwarten ließe (siehe Abschnitt 4).

Die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten derselben Reaktionen^{4,5} in hochverdünnten Lösungen

$$K_{D \cdot SbCl_5} = \frac{c_D \cdot SbCl_5}{c_D \cdot c_{SbCl_5}}$$

zeigen lineare Abhängigkeit von der Donorzahl¹⁻³ (Abb. 1).

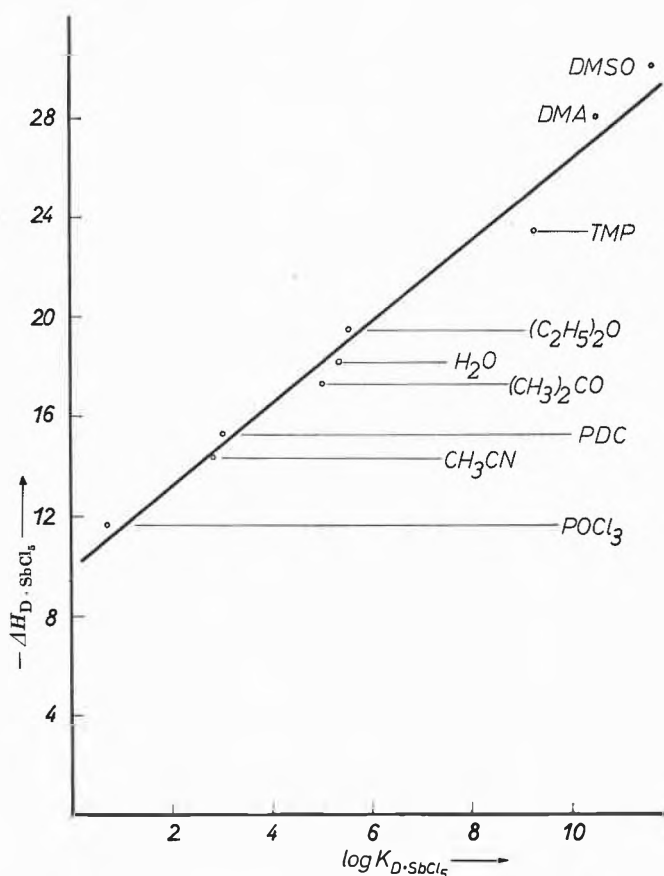


Abb. 1. Beziehung zwischen $-\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$ und $\log K_{D \cdot SbCl_5}$ für verschiedene Donorlösungsmittel D

Je höher die Donorzahl eines Lösungsmittels, um so größer ist die Wechselwirkung mit Akzeptoren, und damit um so stärker die Bindung an Metallionen. Das Koordinationsvermögen steht in keinem unmittelbaren Zusammenhang zur Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, da die elektrostatischen Beiträge bei der

Errichtung der kovalenten Bindung mit Antimon(V)-chlorid nur eine untergeordnete Rolle spielen (über die Verhältnisse bei solvatisierten Metallionen siehe Abschnitt 4).

Die Reihung der Donorstärken bleibt gegenüber anderen Akzeptormolekülen (A) wie Jod oder Antimon(III)-chlorid, welche schwächere Akzeptoren sind als Antimon(V)-chlorid, dieselbe^{2,3} (Abb. 2).

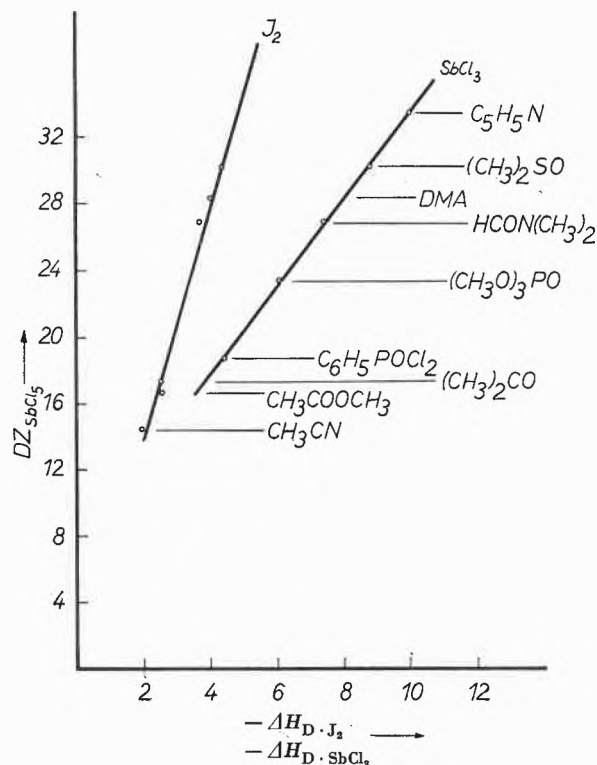


Abb. 2. Beziehung zwischen $-\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$ (DZ_{SbCl_5}) und $-\Delta H_{D \cdot A}$ für $A = J_2$ und $A = SbCl_3$ mit verschiedenen Donorlösungsmitteln D

Die Donorzahl ist näherungsweise ein Maß für die Wechselwirkung des Donorlösungsmittels mit einem beliebigen Akzeptormolekül. Spezifische Wechselwirkungen müssen jedoch mitunter zusätzlich berücksichtigt werden, so vor allem bei der Koordination von Metallionen mit Lösungsmittelmolekülen.

Kennt man die ΔH -Werte für die Koordinationsreaktion zwischen einem Akzeptor A und zwei Donoren, deren Donorzahlen bekannt sind, so läßt sich auf Grund der angenähert linearen Beziehung zwischen $-\Delta H_{D \cdot A}$ und $-\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$ der $\Delta H_{D \cdot A}$ -Wert für einen anderen Donor D' graphisch ermitteln (Abb. 2)⁶.

Die graphische Vorgangsweise zur Vorhersage von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen ist einfacher und voraussetzungsloser als die von DRAGO und WAYLAND⁷ vorgeschlagene Methode, welche ebenso viele Meßpunkte erfordert wie die empirisch-graphische Methode¹.

⁴ V. GUTMANN, A. STEININGER und E. WYCHERA, *Mh. Chem.* 97 (1966) 460.

⁵ V. GUTMANN, E. WYCHERA und F. MAIRINGER, *Mh. Chem.* 97 (1966) 1265.

⁶ V. GUTMANN, *Coord. Chem. Rev.* 2 (1967) 239.

⁷ R. S. DRAGO und B. B. WAYLAND, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 3751.

3. Reaktion von Solvatkomplexen mit Konkurrenzliganden

Die Bildung von Hexachloroantimonat aus Antimon(V)chlorid und Chloridionen geht ohne Lösungsmittel nicht vor sich. In einem donierenden Lösungsmittel stellt die Reaktion einen Ligandentausch Donorlösungsmittelmolekül $\rightarrow$ Chloridionen dar:

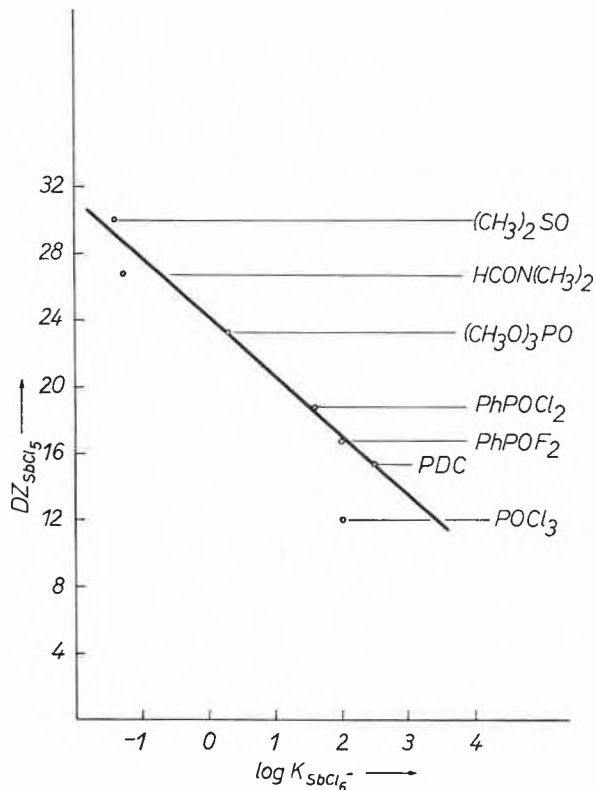
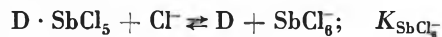
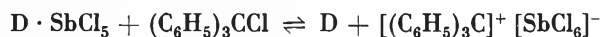


Abb. 3. Abhängigkeit von $\log K_{\text{SbCl}_6^-}$ von der Donorzahl des Solvens



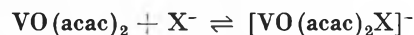
Verfolgt man diese Reaktion in Lösungsmitteln verschiedener Donorzahl, z. B. unter Verwendung von Triphenylchloromethan als Chloridionendonator,



so zeigt sich, daß mit steigender Donorzahl des Lösungsmittels D die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{SbCl}_6^-}$ abnimmt² (Abb. 3). Je größer die Donorzahl des Konkurrenzliganden (in diesem Falle des Chloridions) im Vergleich zu derjenigen des Lösungsmittelmoleküls ist, um so größer ist die Stabilitätskonstante des gesuchten Komplexes in diesem Medium (Abb. 3).

Zur Ausführung derartiger komplexchemischer Umsetzungen wird man daher ein Lösungsmittel niedriger Donorzahl verwenden, vor allem dann, wenn der Konkurrenzligand selbst ein schwacher Donor ist. Ist jedoch der Konkurrenzligand ein starker Donor, dann kann auch ein Lösungsmittel höherer Donorzahl verwendet werden, was vielfach Vorteile bringt.

Es ist daher von Interesse, näherungsweise die Donorzahlen von Konkurrenzliganden zu kennen. Für Halogenid- und Pseudohalogenidionen sind diese nicht auf kalorimetrischem Wege gegenüber Antimon(V)chlorid feststellbar, da Austauschreaktionen zu erwarten sind⁸. Es wurden daher Gleichgewichtsmessungen der Reaktionen



auf spektrophotometrischem Wege in Lösungsmitteln niedriger Donorzahl ausgeführt⁸ und aus diesen die Donorzahlen abgeschätzt (Abb. 4).

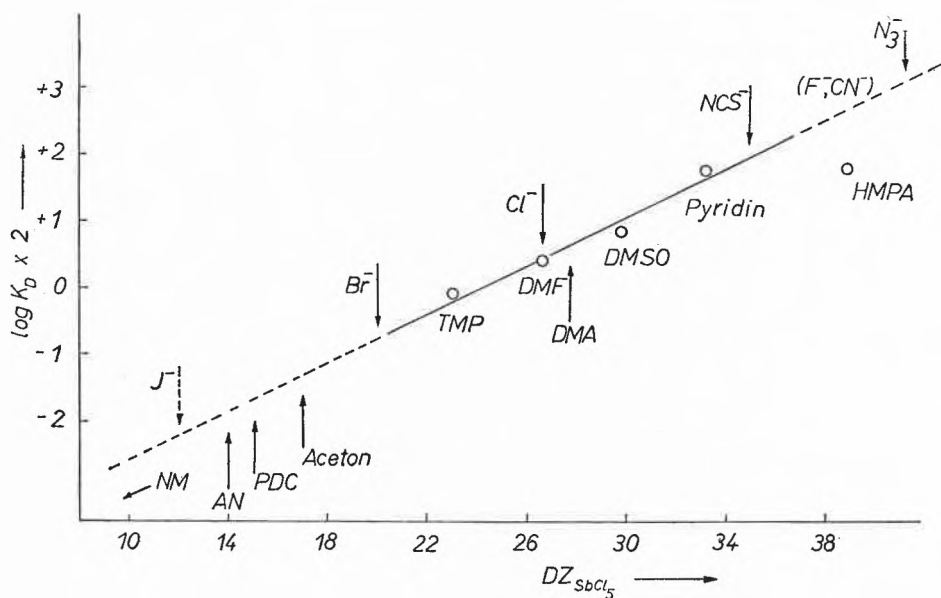


Abb. 4. Donorzahlen von komplexierenden Anionen

⁸ V. GUTMANN und U. MAYER, *Mh. Chem.* 99 (1968) 1383.

4. Solvation von Metallionen

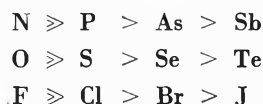
Bei der Solvation von Metallionen



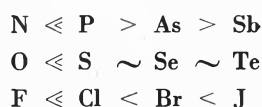
treten spezifische Wechselwirkungen entweder aus sterischen Gründen auf oder durch die Errichtung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen koordinierten Lösungsmittelmolekülen. So ist die Hydratation von Metallionen häufig stärker als die Solvation mit Lösungsmittelmolekülen höherer Donorzahl, da die einzelnen koordinierten Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen untereinander gebunden werden und damit das eingeschlossene Metallion fest umschließen («Royal core of water molecules»)⁹⁻¹².

Die elektrostatischen Anteile bei der Hydratation von Metallionen lassen sich nicht genau angeben.

In diesem Zusammenhang sei auf diejenigen spezifischen Eigenschaften sowohl von Akzeptoren als auch von Donoren verwiesen, welche zur Gruppe (a) gehörig oder «hart» bzw. als zur Gruppe (b) gehörig oder «weich» unterschieden werden^{13,14}. Harte Akzeptoren sind schwer polarisierbar und reagieren bevorzugt mit leichten Donoratomen^{14,15}:



Weiche Akzeptoren sind leicht polarisierbar und reagieren bevorzugt mit schwereren Donoratomen:



Allgemein gilt die Regel, daß harte Akzeptoren bevorzugt mit harten Donoren reagieren, während weiche Akzeptoren weiche Donoren bevorzugen^{14,15}.

Die Alkalimetallionen gehören zu den «harten» Akzeptoren, Ti^{3+} jedoch zu den «weichen». Bei der Solvation eines harten Metallions mit einem harten Donor – die betrachteten Donorlösungsmittel sind ziemlich hart – spielen die elektrostatischen Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle. Da Wasser ein harter Donor ist, ist die Hydratation der Alkalimetallionen im wesentlichen auf elektrostatische Ion–Dipol–Wechselwirkung zurückzuführen.

Die Hydratationsenthalpien der Alkalimetallionen sind untereinander ähnlich und wesentlich kleiner als diejenigen zahlreicher anderer, weniger harter Metallionen, bei denen die chemische Donor–Akzeptor–Wechselwirkung (unter Errichtung mehr oder weniger kovalenter Bindungen) höhere Hydratationsenergie bedingt.

Die vorwiegend elektrostatische Wechselwirkung der Hydratation der Alkalimetallionen sollte dafür verantwortlich sein, daß die hydratisierten Alkalimetallionen in Wasser keine Brönsted-Säuren darstellen. Die Wassermoleküle sind nicht koordinativ gebunden und verhalten sich (auch in der Hydratationssphäre) analog oder zumindest sehr ähnlich wie die ungebundenen Wassermoleküle; ihre Acidität ist außerordentlich gering.

Tabelle 2. Hydratationsenthalpien und pK_s -Werte von Paaren von Aquoionen gleicher Ladung und ähnlicher Ionengröße

Aquo- ionen	Eigen- schaft	r [Å]	$-\Delta H$ [kcal/mol]	pK_s in Wasser bei 25°
Na^+	hart	0,96	93	≈ 14
Cu^+	weich	0,95	115	< 11
K^+	hart	1,33	73	≈ 14
Ag^+	weich	1,26	112	≈ 10
Mg^{2+}	hart	0,65	437	12,2
Cu^{2+}	weich	0,69	499	7,3
Ca^{2+}	hart	0,99	362	12,6
Cd^{2+}	weich	0,97	428	9,0
Sr^{2+}	hart	1,13	327	13,1
Hg^{2+}	sehr weich	1,10	443	3,6

Wie Tabelle 2 zeigt, ist bei gleicher Ladung und ähnlichem Ionenradius r die Hydratationsenthalpie $-\Delta H$ größer bei einem weichen als bei einem harten Metallion. Umgekehrt sind harte Metallionen wesentlich schwächere Säuren in Wasser als weiche Metallionen.

Beide Effekte sind auf die bei weichen Metallionen stärker kovalenten Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel Wasser zurückzuführen. Dadurch sind die koordinierten Wassermoleküle stärker deformiert und leichter deprotonierbar als in weniger kovalent gebundenen Aquoionen.

Die Lage des Halbwellenpotentials eines Komplexions wird durch seine Stabilität beeinflusst¹⁶⁻¹⁸. Je stabiler der Komplex, um so negativer ist sein Halbwellenpotential. Bei Komplexen mit mehreren Liganden ist es möglich, aus den Verschiebungen des Halbwellenpotentials die konsekutiven Stabilitätskonstanten zu berechnen¹⁷.

Die Solvation eines Ions ist eine Komplexierung durch die Lösungsmittelmoleküle. Daher sind die Lagen

⁹ L. I. KATZIN und E. GEVERT, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 5457.

¹⁰ C. K. JØRGENSEN, *Inorganic Complexes*, Academic Press, London/New York 1963, S. 21 ff.

¹¹ L. I. KATZIN, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 2055.

¹² L. I. KATZIN, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 3034.

¹³ S. ÅHRLAND, J. CHATT und N. R. DAVIES, *Quart. Rev.* 12 (1958) 265.

¹⁴ R. G. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533.

¹⁵ S. ÅHRLAND, *Structure & Bonding* 1 (1966) 207, 5 (1968) 118.

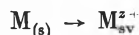
¹⁶ I. M. KOLTHOFF, *J. Polarogr. Soc.* 10 (1964) 22.

¹⁷ D. DE FORD und D. N. HUME, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5321.

¹⁸ A. A. VLČEK, *Progr. Inorg. Chem.* 5 (1963) 211.

der polarographischen Halbwellenpotentiale eines Ions in verschiedenen Lösungsmitteln ein Maß der Stabilität des jeweiligen Solvatkomplexes.

Der Standardwert der freien Enthalpie ΔG^0 der Reaktion



steht im unmittelbaren Zusammenhang mit dem Standardelektrodenpotential E^0 des Systems $M_{(s)}/M_{sv}^{z+}$ auf Grund der Beziehung:

$$\Delta G^0 = -z F E^0.$$

Das Standardelektrodenpotential des solvatisierten Metallions kann unter Zuhilfenahme eines Born-Haber-Kreisprozesses bestimmt werden aus der Sublimationsenthalpie des Metalls ΔH_s , dem Ionisierungspotential I und der Solvatationsenthalpie ΔH_{sv} des Metallions. Da ΔH_s und I für ein gegebenes Metallion konstante Größen sind, ist E^0 für ein Metallion in einem gegebenen Lösungsmittel eine Funktion der freien Solvatationsenthalpie.

Da für polarographisch reversibel abgeschiedene Ionen das Halbwellenpotential eine Funktion des Elektrodenpotentials ist (für ein gegebenes Metall ist die Löslichkeit im Quecksilber und die Amalgamisierungsenthalpie ebenfalls gegeben), ist für reversible Reaktionen die Lage des Halbwellenpotentials ein Maß der freien Solvatationsenthalpie¹⁹:



Allerdings müssen, um die Halbwellenpotentiale eines Metallions in verschiedenen Lösungsmitteln vergleichen zu können, die Diffusionspotentiale eliminiert werden. Hierzu dient die Verwendung eines sogenannten «Bezugsions», welches in allen Lösungsmitteln praktisch unsolvatisiert sein soll, d. h. sein Halbwellenpotential ist unabhängig von der Natur des Lösungsmittels. Die ursprünglich vorgeschlagenen Alkalimetallionen^{20,21} erfüllen diese Bedingungen nur sehr unzureichend, wie aus den nicht unwesentlichen elektrostatischen Wechselwirkungen mit den Lösungsmitteln hervorgeht (Tabelle 2).

Das Bisbiphenylchrom(I)ion erwies sich als hervorragend geeignetes Bezugsion^{22,23}. Werden die Halbwellenpotentiale auf dasjenige des Bezugsions im betreffenden Lösungsmittel bezogen, so ergibt sich eine Beziehung zwischen dem Halbwellenpotential eines Ions in verschie-

denen Lösungsmitteln und der Donorzahl desselben²⁴. Mit zunehmender Donorzahl des Lösungsmittels wird das Halbwellenpotential zu negativeren Werten verschoben.

Abb. 5 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Halbwellenpotential einiger Metallionen in verschiedenen Lösungsmitteln und der Donorzahl des Lösungsmittels, was etwa dem Zusammenhang zwischen der freien Solvatationsenthalpie ΔG_{sv}^0 des betreffenden Metallions und der Koordinationsfähigkeit des Lösungsmittels entspricht²⁴. Wie nicht anders zu erwarten, ist die freie Solvatationsenthalpie eines Ions in einem Lösungsmittel hoher Donorzahl größer als in einem schwach donierenden Lösungsmittel.

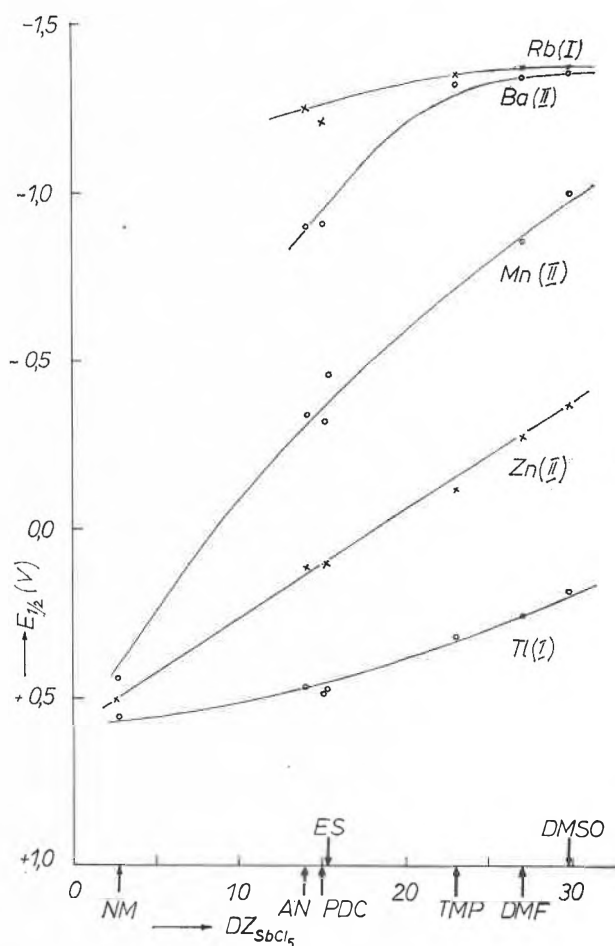


Abb. 5. Abhängigkeit des $E_{1/2}$ verschiedener Metallionen in verschiedenen Donorlösungsmitteln von der Donorzahl des Lösungsmittels

Die quantitative Beziehung zwischen diesen beiden Größen ist jedoch für harte Metallionen anders als für weiche Metallionen. Ein annähernd linearer Zusammenhang besteht bei denjenigen Metallionen, welche etwa an der Grenze hart-weich stehen, z. B. Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+}

¹⁹ V. GUTMANN, G. PEYCHAL-HEILING und M. MICHELMAYR, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 3 (1967) 501.

²⁰ W. A. PLESKOW, *Usbech. Khim.* 16 (1947) 254; ref. in *Chem. Zbl.* 1947, II, 1645.

²¹ A. A. VLČEK, *Chem. Listy* 48 (1954) 1863.

²² V. GUTMANN und G. PEYCHAL-HEILING, unveröffentlicht.

²³ A. A. VLČEK, *Z. anorg. allg. Chem.* 304 (1960) 109.

²⁴ V. GUTMANN und R. SCHMID, unveröffentlicht.

oder Ni^{2+} . Bei harten Metallionen sind in Lösungsmitteln hoher Donorzahl die Halbwellenpotentiale und damit annähernd die freien Solvatationsenthalpien von Na^+ , Rh^+ oder Ba^{2+} in weit geringerem Maße von der Donorzahl des Solvens abhängig als in Lösungsmitteln geringerer Donorzahl. – Dies kann bedeuten, daß bei harten Metallionen:

- die Donoreigenschaften stark donierender Lösungsmittel nur zu einem Teil ausgenützt werden, was mit dem stark elektrostatischen Charakter der Solvatbindung im Einklang steht, und
- sofern man die Donorzahl des Lösungsmittels in grober Annäherung als ein Maß für die Solvatationsenthalpie der Metallionen auffassen darf – die entropischen Anteile größere Beiträge zur freien Solvatationsenthalpie liefern als bei weichen Metallionen; die Entropieterme treten im Vergleich zu den Enthalpien um so stärker in den Vordergrund, je höher die Donorzahl des Lösungsmittels und je härter das Metallion ist.

Dementsprechend spielen in Wasser die entropischen Beiträge zur freien Solvatationsenthalpie harter Metallionen eine größere Rolle als diejenigen weicher Metallionen. Bei weniger harten Metallionen sind die entropischen Anteile weniger bedeutend, d. h. die Solvation stellt eine Komplexbildung unter wesentlicher Beteiligung kovalenter Anteile dar, ähnlich wie die Koordination an Antimon(V)chlorid. Dies ist die Ursache dafür, daß für zahlreiche Koordinationsreaktionen in nicht-wäßrigen Lösungen, vor allem solche für Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und mitunter auch Cu^{2+} , angenäherte Voraussagen mit Hilfe der Donorzahl getroffen werden können.

Im solvatisierten Zustand herrscht größere Ordnung als im unsolvatisierten. Daher sind die Solvatationsentropien negativ, vor allem für die Wechselwirkung harter Metallionen mit harten Lösungsmittelliganden. Bei den in wäßriger Lösung festgestellten Verhältnissen, nämlich der Regel, daß hart–hart unter Entropievermehrung reagieren, handelt es sich um Reaktionen hydratisierter Ionen, bei deren Wechselwirkung ein zumindest teilweiser Abbau der Hydrathüllen und daher eine Verminderung des Ordnungszustandes erfolgt. Man sollte daher jeweils genau angeben, um welche Art von Reaktionstypus es sich handelt.

Bei der polarographischen Reduktion von Metallionen in den elementaren Zustand an der Quecksilberelektrode wird das solvatisierte Metallion von der Solvathülle befreit; die Abhängigkeit des Reduktionspotentials von der Solvatisierungsenthalpie ist daher verständlich.

Aber auch bei verschiedenen polarographischen Reduktionen, welche zu solvatisierten Ionen in Lösung führen, wird die Beziehung zwischen der Lage des polarographischen Halbwellenpotentials und der Donorzahl des Lösungsmittels aufgefunden.

Tabelle 3. Lage der Halbwellenpotentiale des Redoxvorganges $\text{Eu(III)} - \text{Eu(II)}$ in Lösungsmitteln verschiedener Donorzahl

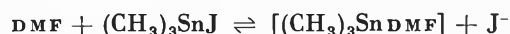
Lösungsmittel	DZ_{SbCl_5}	DEK (25°)	η 25° [cp]	$E_{1/2}$ für $\text{Eu(III)} - \text{Eu(II)}$ gegenüber $(\text{Ph}_2)_2\text{CrJ}$
Acetonitril	14,1	39	0,35	+ 0,94
Propandiol-1,2-carbonat	15,1	69	0,37	+ 0,81
Trimethylphosphat	23,0	21	2,32	+ 0,34
N,N-Dimethylformamid	26,6	37	0,80	+ 0,00
N,N-Dimethylacetamid	27,8	38	0,92	+ 0,08
Dimethylsulfoxid	29,8	47	1,99	– 0,15

Wie Tabelle 3 zeigt, wurde dies beim Studium der Reduktionswelle $\text{Eu(III)} - \text{Eu(II)}$ in Abhängigkeit vom Lösungsmittel mit Tetraäthylammoniumperchlorat als Leitsalz und gegenüber Bisbiphenylchrom(I) als Bezugssubstanz gezeigt²⁵. Demnach ist zur Reduktion zumindest ein teilweiser Abbau der Solvathülle erforderlich.

5. Ionisation und elektrolytische Dissoziation

Bei der Bildung von Elektrolytlösungen durch Lösen kovalenter Verbindungen in einem Lösungsmittel muß zwischen Ionisation und elektrolytischer Dissoziation unterschieden werden. Die Ionisation einer kovalenten Bindung in einem Lösungsmittel wird um so eher erfolgen, je stärker koordinierend das Lösungsmittel wirkt, da durch Koordination die heterolytische Spaltung einer kovalenten Bindung gefördert wird. Diese Erscheinung wurde anhand der Leitfähigkeit des Trimethylzinnjodids in Lösungsmitteln verschiedener Donorzahl zunächst qualitativ bestätigt²⁶. Trimethylzinnjodid gibt in Nitrobenzol ($DEK = 36$, $DZ_{\text{SbCl}_5} = 4,4$) eine nicht leitende Lösung, weil eine Ionisation durch das schwach donierende Lösungsmittel praktisch nicht stattfindet und dementsprechend keine Ionen zur elektrolytischen Dissoziation zur Verfügung stehen.

In Dimethylformamid, welches etwa dieselbe Dielektrizitätskonstante, aber eine ungleich höhere Donorzahl als Nitrobenzol besitzt ($DZ_{\text{SbCl}_5} = 29,8$), leitet die Lösung den elektrischen Strom hervorragend; die Verbindung ist weitgehend ionisiert, da die Lösung der $\text{Sn}-\text{J}$ -Bindung nur unter Koordination eines Lösungsmittelmoleküls erfolgt, und die Ionen sind elektrolytisch dissoziiert.



Um den Einfluß der Donorzahl verschiedener Lösungsmittel in einem Medium konstanter Dielektrizitätskonstante zu erfassen, wurden Leitfähigkeitsmessungen dieser Verbindung in Nitrobenzol jeweils bei Gegenwart

²⁵ V. GUTMANN und G. PEYCHAL-HEILING, unveröffentlicht.

²⁶ V. GUTMANN und U. MAYER, unveröffentlicht.

eines geringen Überschusses des Donorlösungsmittels durchgeführt²⁶.

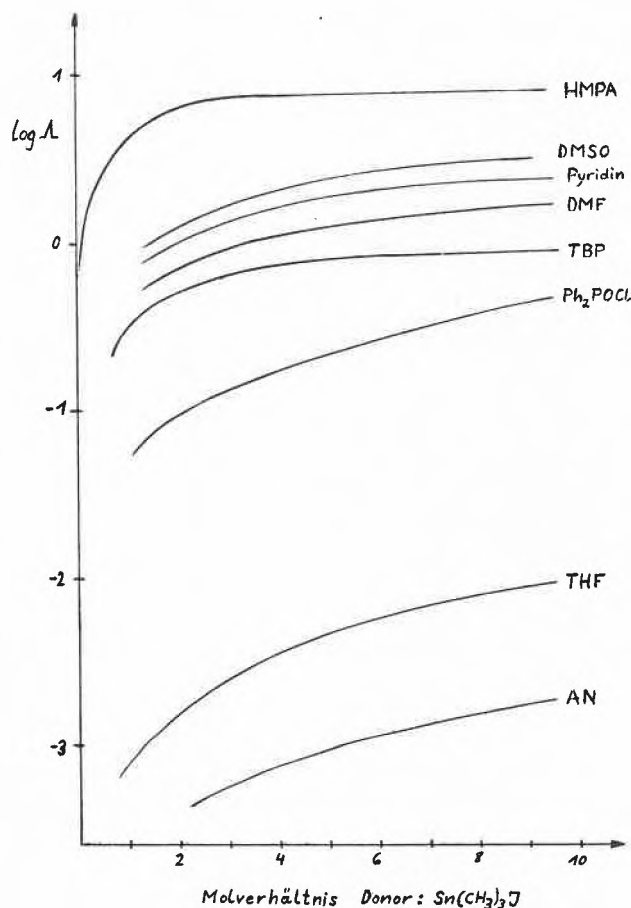


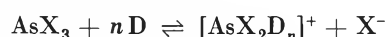
Abb. 6. Leitfähigkeiten der Lösungen von D und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ in Nitrobenzol

Die in Abb. 6 dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich den dominierenden Einfluß der Koordinationsfähigkeit der Lösungsmittelmoleküle. Die elektrolytische Dissoziation, bei welcher die D.E.K. eine hervorragende Rolle spielt, kann erst nach dem Vorliegen von Ionen eintreten. Es werden aber um so mehr Ionen gebildet, je höher die Donorzahl des Lösungsmittels ist.

Der Einfluß der Donoreigenschaften des Lösungsmittels auf die Ionisation der Trihalogenide des Arsens und Antimons läßt sich aus den Ergebnissen kalorimetrischer und konduktometrischer Untersuchungen ableiten²⁷. Die ΔH -Werte nehmen bei den Arsen(III)halogeniden nicht nur mit zunehmender Donorzahl des Lösungsmittels, sondern auch vom Chlorid zum Jodid zu. Derselbe Gang ist bei den Antimon(III)halogeniden in Lösungsmitteln sehr hoher Donorzahl, nämlich in Hexamethylphosphorsäuretriamid und in Dimethylacetamid, feststellbar. Gleichzeitig steigen die Leitfähigkei-

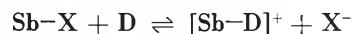
ten. Es zeigt dies, daß die Jodide stärker ionisiert sind als die Chloride.

Die Ionisation

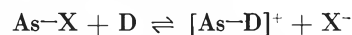


erfolgt um so leichter, je höher die Donorzahl des Lösungsmittels und je kleiner die Donorzahl des Halogenidions ist. Da letztere vom Chloridion (DZ etwa 28) zum Jodidion (DZ etwa 12) abnehmen, erfolgt die Ionisation am besten beim Arsen(III)jodid in Hexamethylphosphorsäuretriamid HMPA (DZ_{SbCl₃} = 38).

Analog sind die Verhältnisse in Lösungen der Antimon(III)halogenide in HMPA²⁷. Da die Sb-X-Bindungen stärker sind als die entsprechenden As-X-Bindungen, ist der Austausch



und damit die Ionisation der Antimon(III)halogenide schwieriger als diejenige der Arsen(III)halogenide.



HMPA ist als Donor stark genug, um teilweise die Ionisation, und zwar zunehmend vom Chlorid zum Jodid, zu bewirken. In Dimethylacetamid ist die Ionisation weniger ausgeprägt, und in Tributylphosphat entstehen in erster Linie die nicht ionisierten Komplexe SbX_3D .

6. Koordinationschemische Reaktionen

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß für das koordinationschemische Verhalten in den Lösungen die Donoreigenschaften sowohl des Lösungsmittels als auch der Konkurrenzliganden von großer Bedeutung sind. Das Jodidion hat eine Donorzahl von etwa 12, das Bromidion von etwa 19 und das Chloridion von etwa 28⁸. In stark donierenden Lösungsmitteln wird daher die Bildung der Jodokomplexe von harten Metallionen kaum möglich sein, während die Bildung von Chlorokomplexen in Lösungsmitteln auch hoher Donorzahl, z.B. in Dimethylsulfoxid, möglich ist^{1,6}. Dementsprechend sind die Jodide und Bromide von Kobalt(II) in Dimethylsulfoxid praktisch vollständig ionisiert^{6,28}. Auch Zusatz eines großen Überschusses der Konkurrenzliganden Jodid- bzw. Bromidion kann keine Halogenidkoordination am Metallion hervorrufen. Kobalt(II)jodid und Kobalt(II)bromid sind in Dimethylsulfoxid praktisch vollkommen ionisiert^{6,28}. Hingegen ist die Bildung derartiger Jodo- und Bromokomplexe, wie $[\text{CoX}_4]^{2-}$, in

²⁷ V. GUTMANN und H. CZUBA, *Mh. Chem.* 100 (1969) 708.

²⁸ V. GUTMANN in *New Pathways in Inorganic Chemistry*, Ed. E. A. V. EBSWORTH, A. G. MADDOCK und A. G. SHARPE, Cambridge University Press, 1968.

einem Lösungsmittel geringerer Donorzahl, z. B. Acetonitril, ohne weiteres möglich.

Löst man ein Halogenid in einem Lösungsmittel, dessen koordinierende Eigenschaften nicht allzusehr verschieden sind von denjenigen des Halogenidions, so tritt vielfach Autokomplexbildung ein. Löst man Zinn(IV)-jodid in Nitrobenzol, so entsteht eine kaum gefärbte Lösung, welche den elektrischen Strom nicht leitet²⁶. Die Donorzahl des Lösungsmittels ist zu gering, um eine Ionisation zu ermöglichen. Zusatz von Jodidionen führt leicht zur Bildung des gefärbten Jodostannates. In Lösungsmitteln mittlerer Donorzahl, wie Trimethylphosphat oder Tributylphosphat, entsteht beim Lösen von Zinn(IV)-jodid auch ohne Zusatz von Jodidionen die intensiv gefärbte Lösung, da Autokomplexbildung unter

Bildung von Hexajodostannationen möglicherweise entsprechend der Gleichung



entsteht. In einem Lösungsmittel hoher Donorzahl, z. B. Dimethylsulfoxid oder Hexamethylphosphorsäuretri-
amid, entstehen sehr gut leitende, aber kaum gefärbte Lösungen. In diesen ist Zinn(IV)-jodid weitgehend ionisiert, und die Bildung von Hexajodostannat erfolgt nicht einmal bei Zugabe eines großen Überschusses an Jodidionen. Das Verhalten von zahlreichen Übergangsmetallionen gegenüber verschiedenen Konkurrenzliganden ist an anderen Stellen eingehender beschrieben worden^{1, 6, 28}.