

Forschung Wissenschaft

## Über die Solvation von Ionen und Metallkomplexen in organischen Lösungsmitteln\*

Von H. MICHAEL WIDMER

Department of Chemistry, University of Massachusetts-Boston, 100 Arlington Street, Boston (Mass.) 02116 (U. S. A.)\*\*

### Summary

Solvent extraction and other two-phase partition techniques are a powerful and convenient method to investigate hydration and solvation phenomena of ionic, molecular and complex species. The possibilities and limitations of these techniques are stressed. In particular the hydration and solvation of some mineral and complex metal acids in various solvent extraction systems are discussed. It is shown that the structural arrangement of the ionic hydration shell has a definite influence on the distribution properties of the solvated species and on their tendency to form complexes or ion associates in the aqueous and organic phase.

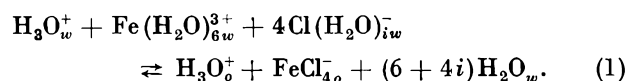
### Einleitung

Das Interesse an der Solvation, insbesondere aber an der Hydratation von Ionen, ist eines der ältesten Anliegen der anorganischen und physikalischen Chemie. Das bedeutet jedoch keineswegs, daß dieses Problem obsolet sei. Im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte hat das Studium der Chemie von wäßrigen Lösungen mit Hinblick auf die Solvationsverhältnisse der gelösten Substanzen bedeutende Fortschritte erzielt. Diese neuern Erkenntnisse sind zum Teil zurückzuführen auf die Anwendung neuerer Methoden, wie etwa die Isotopenverdünnung und kernmagnetische Resonanz. Wertvolle Impulse zur Untersuchung der Hydratation von Ionen und Komplexen mit Hilfe dieser Methoden stammen aus dem Gebiet der Kinetik. Hier sind zur Abklärung von Reaktionsmechanismen, wie etwa bei Elektrontransfer-Reaktionen, gewisse Kenntnisse der Hydratationsverhältnisse notwendig, da der Austausch der solvatisierenden Moleküle zwischen der Solvathülle der beteiligten Ionen und Komplexe und dem freien Lösungsmittel der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des ganzen Redoxvorganges sein kann. Dies ist beispielsweise der Fall bei Elektrontransfer-Reaktionen, in denen Vanadium(II) Ionen beteiligt sind.

In Komplexbildungs- und Ionenassoziationsprozessen, die sich in Lösungen abspielen, sind die beteiligten Ionen gewöhnlich nicht nackt, sondern treten als solvatisierte Gebilde auf. Demzufolge stellt die Komplexbildung im allgemeinen nicht eine einfache Additions-, sondern vielmehr eine Substitutionsreaktion dar. Auch bei der ioni-schen Assoziation wird meistens beobachtet, daß sich im Assoziat (Ionenpaar oder höhere Aggregate) die Solvathüllen der Anionen und Kationen gegenseitig durch-

dringen, so daß der eigentliche Assoziationsprozeß von einem Austritt von Lösungsmittelmolekülen aus der primären oder sekundären Solvathülle der ursprünglichen Ionen begleitet ist. Die ionische Assoziation kann daher in vielen Fällen als Kondensation beschrieben werden. In den eben geschilderten Vorgängen, die zu den am häufigsten auftretenden Prozessen in Lösungen gehören, beeinflußt die Aktivität des Lösungsmittels den Gleichgewichtsvorgang, und sie findet deshalb Eingang in die entsprechende Massenwirkungsgleichung.

In komplexchemischen Studien wird dieser Effekt des Lösungsmittels gewöhnlich dadurch vermieden, daß bei konstanter ionaler Stärke gearbeitet wird. Damit wird bezweckt, daß die Aktivitätskoeffizienten der gelösten Stoffe, aber auch die Aktivität des Lösungsmittels (in wäßrigen Lösungen die Wasseraktivität  $a_w$ ) konstant bleiben, und man braucht die Komplexbildungskonstanten bloß mit den Konzentrationen der gelösten Stoffe, nicht aber mit derjenigen des Lösungsmittels auszudrücken. Dies ist jedoch eine nicht immer befriedigende Methode, weil durch die Änderung der Elektrolytzusammensetzung eine, wenn auch meist geringe Änderung der Lösungsmittelaktivität verursacht wird. Solche Effekte können in verstärktem Maße auftreten in Flüssigkeits-extraktionssystemen, weil hier in der wäßrigen Phase oft ein anderer, meist niedrigerer Komplex dominierend auftritt als in der damit im Gleichgewicht stehenden organischen Phase. Folgendes Beispiel vermag dies eindrücklich zu demonstrieren<sup>1</sup>:



Die Indizes  $w$  beschreiben die in der wäßrigen Phase auftretenden Teilchen und  $o$  die in der organischen Phase gelösten Stoffe. Die dieses Gleichgewicht beschreibende Verteilungskonstante  $K_D$  ist formuliert durch (2):

\* Vorgetragen am 26. April 1971 im Seminar des Institutes für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern.

\*\* Die experimentellen Arbeiten wurden zum Teil ausgeführt am Brookhaven National Laboratory, Upton (New York, U.S.A.), unter dem Patronat der U.S. Atomic Energy Commission.

<sup>1</sup> H.M. WIDMER, *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, The Hague (1971)*, paper No. 129, S. 37.

$$K_D = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_o [\text{FeCl}_4^-]_o a_w^{6+4i}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_w [\text{Fe}^{3+}]_w [\text{Cl}^-]_w^4} \quad (2)$$

In dieser Gleichung tritt die Wasseraktivität  $a_w$  mit einer sehr hohen Potenz auf, wenn angenommen wird, daß das freie Chlorion in verdünnter wäßriger Lösung eine Hydratationszahl von 3 bis 4 aufweist<sup>2-6</sup> und in einer solchen Lösung das Eisen (III) ion über alle andern Eisen-(III)verbindungen dominiert. Diese Effekte sind aber nicht auf heterogene Gleichgewichtssysteme beschränkt, sondern können auch in homogenen Lösungssystemen auftreten. Tatsächlich ist in einer kürzlich erschienenen Publikation über die Bildung des Eisen (III) monochlorides, dessen Komplexbildungskonstante stark abhängt von der Ionenstärke der Lösung, auf einen solchen Einfluß der Wasseraktivität hingewiesen worden<sup>7</sup>.

Obwohl die Initiative zur Untersuchung der Solvata-tion von Ionen und Komplexen aus den verschiedensten Gebieten der Chemie stammen mag, konzentriert sich das Interesse an der Solvata-tion und Hydratation vor allem auf die folgenden drei Aspekte:

- Stöchiometrie des Solvatkomplexes (gewöhnlich beschrieben durch die sogenannte Solvatations- oder Hydratationszahl)
- Struktur der Solvathülle
- Labilität des Solvatkomplexes (meist beschrieben durch die Austauschgeschwindigkeit, mit der die solvatisierenden Moleküle mit dem freien Lösungsmittel ausgetauscht werden)

Im allgemeinen ist es nicht leicht, direkte Informationen über die Solvatationsverhältnisse eines gelösten Stoffes zu gewinnen, weil es nur wenige Methoden gibt, die sowohl qualitativ wie auch quantitativ Unterschiede feststellen zwischen den freien und gebundenen Lösungsmittelmolekülen. Solche direkten Methoden, wie etwa die Isotopenverdünnung, kernmagnetische Resonanz und Absorptionsspektroskopie, lassen sich aber lange nicht auf alle interessanten Systeme anwenden. Die verschiedenen Vor- und Nachteile dieser Methoden sind vor-trefflich geschildert worden in einer kürzlich erschienenen Monographie von H. TAUBE<sup>8</sup>.

Gewisse Informationen über die Hydratations- und Solvatationsverhältnisse lassen sich aber auch durch Untersuchungen von Zweiphasensystemen gewinnen. Dies ist ja bereits ersichtlich geworden bei der Bespre-chung des Gleichgewichtes (1) und der Formulierung der Verteilungskonstanten  $K_D$  (2). Die dabei verwendbaren Methoden und ihre Grenzen sollen im folgenden zur Sprache kommen, und von uns gesammelte Resultate sollen in dieser Hinsicht diskutiert werden.

#### Die Solvata-tion des Protons in wäßriger Lösung

An Hochschulen ist es heute üblich geworden, die Hydratation des Protons bereits in der Anfängervorlesung zu besprechen. Aber schon BORN<sup>9</sup> hat gezeigt, daß eine beachtliche Energie gewonnen wird bei der Hydratation

von kleinen Ionen. Auf das Proton bezogen, ergibt die Bornsche Rechnung eine außergewöhnlich hohe Hydratationsenergie. Als primäres Solvat entsteht dabei das Hydroniumion  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Im Unterricht wird zudem häufig Gewicht darauf gelegt, daß der Student in der Formu-lierung von Gleichgewichten das Hydroniumion ein-führt, wobei ihm eingeschärft wird, daß in Lösungen das unsolvatisierte, freie Proton nicht existieren kann. Es wird dann vielfach für den Studenten schwer, die ver-schiedenen Symbole des Wasserstoffions, wie  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  oder die allgemeineren Formen  $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_i^+$  und  $\text{H}_{aq}^+$ , oder anderer Ionen, wie  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  oder  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , auseinanderzuhalten. Diese Unsicher-heit wird noch verstärkt, wenn er lernt, daß der Wasser-austausch am hydratisierten Wasserstoffion sehr viel rascher erfolgt als beispielsweise am relativ inerten Aquokomplex des Chromium (III) ions, daß aber trotz-dem insistiert wird, die Schreibweise  $\text{H}_3\text{O}^+$  an Stelle von  $\text{H}^+$  zu verwenden, während aber in Gleichungen, in denen Metallionen vorkommen, Symbole wie  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  häufiger verwendet werden als die entsprechenden Hydratformen  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  und  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .

Die Nichtexistenz des Protons in Lösungen wird meist im gleichen Sinne behandelt wie die Nichtexistenz von  $\text{NH}_4\text{OH}$  oder  $\text{H}_2\text{CO}_3$  in wäßriger Lösung. Auch hier be-gnügt der Student ähnlichen Schwierigkeiten, wenn er lernt, daß Ammine und auch Ammoniak in wäßriger Lösung Hydrate bilden, so daß die Formulierung  $\text{NH}_4\text{OH}$  zumindest in der Form  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  korrekt erscheint<sup>10</sup>. Diese Widersprüche in der Schreibweise hydratisierter Ionen ist zum Teil die Folge einer gewissen Unsicherheit und Unkenntnis, die immer noch herrschen in bezug auf die oben erwähnten Aspekte der Solvata-tion und Hydratation von Ionen und molekularen Gebilden. Die Kon-fusion ist teilweise auch zurückzuführen auf die Tat-sache, daß es keine scharfen Grenzen gibt zwischen der Komplexbildung, Solvata-tion und ionischen Assoziation. Das Ammoniumion  $\text{NH}_4^+$  z. B. kann auch als ein Solvat aufgefaßt werden, nämlich dem mit Ammoniak solvati-sierten Proton, für dessen Formulierung der Amminkom-plex  $\text{H}(\text{NH}_3)^+$  in Analogie zu  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  als absurd er-scheint. In der Tat nehmen die Wasserstoffatome in  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$  äquivalente Positionen ein, während man im Aquokomplex  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  verschieden gebundene Wassermoleküle und somit verschiedene Wasserstoff-stellungen unterscheiden kann, so daß der Ausdruck  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  die Situation und Struktur am hydratisier-ten Proton wohl am besten beschreibt.

Die eindrucklichsten Arbeiten über die Hydratation des Protons in verdünnten wäßrigen Lösungen stam-men wohl von WICKE, EIGEN und ACKERMANN<sup>11-13</sup>. In diesen Publikationen, in denen Untersuchungen über die scheinbare Molwärme und das scheinbare Molvolumen von Säuren besprochen sind, wird ge-zeigt, daß das Hydroniumion  $\text{H}_3\text{O}^+$  in verdünnten Lö-sungen eine innere, temperaturunabhängige Hydrat-schale  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  besitzt, an die sich eine lockere

äußere, temperaturabhängige Hydratschale anlagert, die bei 0°C aus etwa 4, bei 130° nur noch aus einem Wassermolekül besteht. Diese Arbeiten waren nicht leicht durchzuführen und stellten beachtliche Anforderungen an die Präzision in der Messung der Molwärmen. Es ist aber ein leichtes, die Aquokomplexe des Wasserstoffions in einer organischen Phase nachzuweisen, die in Kontakt steht mit einer entsprechenden wäßrigen Säurelösung. Solche Untersuchungen sind auch deshalb instruktiv, weil sie zeigen, daß die Hydrat- und Solvat-schalen der Ionen tatsächlich aus mehreren Schichten bestehen müssen. Es wird nämlich gefunden, daß je nach der Natur der organischen Phase verschiedene Hydratationszahlen betätigt werden und daß im allgemeinen die Solvatationszahl eines bestimmten Ions und seine Koordinationszahl nicht identisch sein müssen<sup>14</sup>.

### Die Hydratation und Solvation des Protons in Flüssigkeitsextraktions-Systemen

Es ist bekannt, daß schwach basische, organische Lösungsmittel – meistens sind dies Verbindungen, die funktionelle Gruppen mit Sauerstoffatomen besitzen, also Alkohole, Äther, Aldehyde, Ketone oder Ester darstellen – das Wasserstoffion in Form eines mehrschichtigen Aquokomplexes und natürlich in Kombination mit einem geeigneten Anion, in die organische Phase zu extrahieren vermögen<sup>15–18</sup>. Die extrahierte Säure liegt dann im organischen Extraktionsmittel je nach den gewählten Umständen in dissoziierter Form, als assoziiertes Ionenpaar oder als Tripelion vor<sup>1, 6, 19</sup>. Das freie hydratisierte Hydroniumion ist gewöhnlich mit drei weiteren organischen Molekülen solvatisiert, so daß der voluminöse Komplex  $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{S}_3^+]$  vorliegt, dessen Struktur am besten wohl gemäß Abb. 1 wiedergegeben wird. In der Formulierung des Solvatkomplexes symbolisiert S das solvatierende, organische Lösungsmittelmolekül.

In Ionenpaaren und Tripelionen sind häufig infolge der sich gegenseitig durchdringenden Hydratschalen der Kationen und Anionen oder als Folge sterischer Hinderung durch ein entsprechend voluminöses Anion die äußeren Solvathüllen des Protons nicht in vollständiger Form erhalten, und die so gefundenen Solvatationszah-

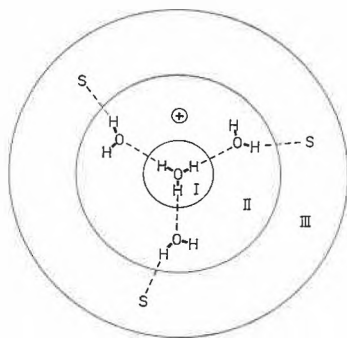


Abb. 1. Modell des hydratisierten und solvatisierten Hydroniumions, wie es in einem schwach basischen Extraktionsmittel S (z. B. MIBK) auftreten kann

len dürfen nicht ohne Berücksichtigung dieser Umstände interpretiert werden<sup>19</sup>. Es ist daher wichtig, daß die Assoziationsordnung und die Assoziationszahl des Extraktionssystems<sup>1</sup> bekannt sind, bevor versucht wird, die Solvatationszahlen der extrahierten Ionen zu bestimmen.

Um die Solvatkomplexe beobachten und analysieren zu können, darf die Affinität des Lösungsmittels zum Wasser nicht allzu groß sein, weil sonst ein homogenes Lösungsgemisch an Stelle des erwünschten Zweiphasensystems entsteht oder eine so große Löslichkeit des freien Wassers im organischen Lösungsmittel resultiert, daß es erneut schwierig ist, die gelösten Wassermoleküle vom hydratisierenden Wasser zu unterscheiden.

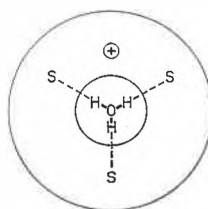


Abb. 2. Modell des solvatisierten Hydroniumions, wie es in einem mäßig basischen Extraktionsmittel S (z. B. TBP) auftreten kann

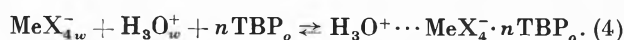
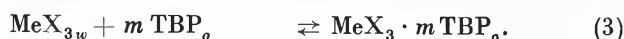
Aber auch die Basizität des organischen Lösungsmittels darf nicht zu groß sein, weil sonst Wassermoleküle aus der temperaturunabhängigen Hydratschale des Wasserstoffions verdrängt und durch das Lösungsmittel S ersetzt werden, wie dies bei einigen Phosphorsäureestern und Phosphinoxiden beobachtet wird. Der dabei entstehende Solvatkomplex könnte mit  $[\text{H}_3\text{O} \cdot \text{S}_3^+]$  beschrieben werden (siehe Abb. 2). Es ist auch bekannt, daß solche Extraktionsmittel so stark basische Eigenschaften aufweisen können, daß sie, wie Ammoniak und die Ammine, das unhydratisierte Proton an Stelle des Hydroniumions an sich binden. Man kann somit die organischen Lösungsmittel in drei verschiedene Kategorien einteilen, wo das Wasserstoffion in Form der folgendermaßen beschriebenen Komplexe vorliegt:

- <sup>2</sup> A. M. AZZAM, *Z. Elektrochem.* 58 (1954) 889.
- <sup>3</sup> G. W. BRADY, *J. Chem. Physics* 28 (1958) 464.
- <sup>4</sup> A. J. RUTGERS und Y. HENDRIKX, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 2184.
- <sup>5</sup> A. J. RUTGERS, W. RIGOLE und Y. HENDRIKX, *Chem. Weekblad* 59 (1963) 33.
- <sup>6</sup> H. M. WIDMER, *J. Physic. Chem.* 74 (1970) 3251.
- <sup>7</sup> J. K. ROWLEY und N. SUTIN, *J. Physic. Chem.* 74 (1970) 2043.
- <sup>8</sup> H. TAUBE, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, Academic Press, New York/London 1970.
- <sup>9</sup> M. BORN, *Z. Physik* 1 (1920) 45.
- <sup>10</sup> E. GRUNWALD und E. K. RALPH, *Accounts Chem. Res.* 4 (1971) 107.
- <sup>11</sup> E. WICKE, M. EIGEN und TH. ACKERMANN, *Z. physik. Chem.* 1 (1954) 340.
- <sup>12</sup> TH. ACKERMANN, *Disc. Faraday Soc.* 24 (1957) 180.
- <sup>13</sup> TH. ACKERMANN, *Z. Elektrochem.* 62 (1958) 411.
- <sup>14</sup> W. E. MORF und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 794.
- <sup>15</sup> D. G. TUCK und R. M. DIAMOND, *Proc. Chem. Soc.* 1958, 236.
- <sup>16</sup> R. M. DIAMOND, *J. Physic. Chem.* 63 (1959) 659.
- <sup>17</sup> D. G. TUCK und R. M. DIAMOND, *J. Physic. Chem.* 65 (1961) 193.
- <sup>18</sup> YU. A. ZOLOTOV, I. V. SERYAKOVA, A. V. KARYAKIN, L. A. GRIBOV und M. E. ZUBRILINA, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 145 (1962) 100.
- <sup>19</sup> H. M. WIDMER, *J. Physic. Chem.* 74 (1970) 3618.

- Komplexe, in denen das Proton direkt solvatisiert ist. Dieses liegt stark kovalent gebunden vor und ist nicht mehr der exklusive Träger der ganzen positiven elektrischen Ladung. Weil die Energie zur Ausübung einer zweiten kovalenten Bindung zu groß ist, wird eine solche nicht betätigt. Aber auch die Elektronegativität des Heteroatoms (N, C, P usw.), an das das Wasserstoffatom gebunden ist, ist gewöhnlich zu gering, als daß ausgeprägte Wasserstoffbrücken mit weitem Extraktionsmittelmolekülen gebildet werden könnten. Das Proton tritt daher mit der Koordinationszahl 1 und einer identischen Solvatationszahl 1 auf. Die gegenüber wäßrigen Lösungen neu gebildete Solvatbindung zum Wasserstoffatom entspricht der innersten Solvatschale (I) des Modells in der Abb. 1. Ein Beispiel dieser Kategorie ist das Ammoniumion  $\text{NH}_4^+$ .
- Komplexe, in denen das Hydroniumion solvatisiert ist. Dabei tritt das Proton mit einer Koordinationszahl 1 auf, doch müssen diese Komplexe dadurch charakterisiert werden, daß das zentrale Hydroniumion eine Solvatationszahl 3 aufweist (siehe Abb. 2). Die Solvatbindung entspricht der zweiten Solvatschale (II) des Modells in der Abb. 1. In Tributylphosphat (TBP) sind solche Komplexe gefunden worden.
- Komplexe, in denen das Hydroniumion sowohl hydratisiert als auch solvatisiert ist. Das Proton tritt mit einer Koordinationszahl 1 auf, doch beläuft sich die Hydratationszahl auf 4; das zentrale Hydroniumion ist in einer primären Schale mit 3 Wassermolekülen umgeben und in einer sekundären Schale durch 3 weitere Extraktionsmittelmoleküle solvatisiert (Abb. 1). Die neue Bindung entsteht in der dritten (III) äußersten Solvatschale des entsprechenden Modells. Solche Komplexe sind beispielsweise in Methyl-isobutylketon (MIBK) gefunden worden.

Im folgenden soll ein solches System etwas detaillierter beschrieben werden. Es handelt sich um die Extraktion von komplexen Metallsäuren mit Tributylphosphat (TBP). Bereits vor einiger Zeit ist in unserem Laboratorium TBP dazu benutzt worden, um Thallium (III)-halogenide aus wäßrigen Lösungen in eine Oktanphase zu extrahieren<sup>20</sup>. Mit dieser Methode war es möglich, die Komplexbildungskonstanten von Thallium (III) chlorid<sup>20, 21</sup> und -bromid<sup>22</sup> zu bestimmen. Bevor jedoch dieses Ziel erreicht werden konnte, mußte abgeklärt werden, in welcher stöchiometrischen Form das Thallium in der organischen Phase vorliegt. Es hat sich dann gezeigt, daß sich, je nach den gewählten Bedingungen, das neutrale Trihalogenid  $\text{TlX}_3$  oder das negativ geladene Tetrahalogenid  $\text{TlX}_4^-$ , in Kombination mit einem geeigneten Kation ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  usw.), vor allem aber als Säure, extrahieren lassen. Die in der organischen Phase auftretenden Metallkomplexe sind solvatisiert, und es können folgende allgemein formulierte Gleichgewichte aufgestellt werden, wobei in Gl. (4) angenommen ist, daß die Säure in der organischen Phase als ein mit TBP

solvatisiertes Ionenpaar  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{MeX}_4^-$  vorliegt. Entsprechende Gleichungen könnten selbstverständlich auch für die in der organischen Phase dissoziierte Säure aufgestellt werden.



Die Zweiphasengleichgewichte werden am besten durch die Verteilungskonstanten  $K_D^{\text{MeX}_3}$  und  $K_D^{\text{HMeX}_4}$  beschrieben:

$$K_D^{\text{MeX}_3} = \frac{[\text{MeX}_3 \cdot m \text{TBP}]_o}{[\text{MeX}_3]_w \cdot [\text{TBP}]_o^m} \quad (5)$$

$$K_D^{\text{HMeX}_4} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{MeX}_4^- \cdot n \text{TBP}]_o}{[\text{H}_3\text{O}^+]_w \cdot [\text{MeX}_4^-]_w \cdot [\text{TBP}]_o^n} \quad (6)$$

In der Extraktionschemie ist es gebräuchlich, die Verteilung von Metallverbindungen zwischen zwei Phasen mit dem sogenannten Verteilungsquotienten  $D$  zu beschreiben. Mit radiochemischen Methoden, die auch in unsern Experimenten angewandt wurden, ist  $D$  einfach zu ermitteln:

$$D = \frac{\text{totale Metallkonzentration in der organischen Phase}}{\text{totale Metallkonzentration in der wäßrigen Phase}} \quad (7)$$

Somit ergibt sich für die Extraktion der zwei verschiedenen Metallkomplexe  $\text{MeX}_3$  und  $\text{MeX}_4^-$ :

$$D = D_3 + D_4 \quad (8)$$

wobei

$$D_3 = \alpha_3 \cdot K_D^{\text{MeX}_3} \cdot [\text{TBP}]_o^m \quad (9)$$

und

$$D_4 = \alpha_4 \cdot K_D^{\text{HMeX}_4} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_w \cdot [\text{TBP}]_o^n \quad (10)$$

In diesen Gleichungen bezeichnen  $\alpha_3$  und  $\alpha_4$  die Verhältnisse der in der wäßrigen Phase auftretenden Konzentrationen der extrahierbaren Komplexe ( $\text{MeX}_3$  bzw.  $\text{MeX}_4^-$ ) zur totalen Metallkonzentration in dieser Phase:

$$\alpha_3 = \frac{[\text{MeX}_3]_w}{[\text{Me}]_{w, \text{total}}} \quad (11)$$

$$\alpha_4 = \frac{[\text{MeX}_4^-]_w}{[\text{Me}]_{w, \text{total}}} \quad (12)$$

Wird  $\alpha_3$  und  $\alpha_4$  konstant gehalten, d. h. wird innerhalb einer Versuchsserie eine fixe, freie Halogenionenkonzentration  $[\text{X}^-]_w$  gewählt, so ergibt sich der folgende logarithmische Ausdruck:

$$\log D_3 = \text{const} + m \cdot \log [\text{TBP}]_o \quad (13)$$

und sofern auch bei konstant gehaltenem pH gearbeitet wird:

$$\log D_4 = \text{const} + n \cdot \log [\text{TBP}]_o \quad (14)$$

Wird daher in einer logarithmischen Darstellung der experimentell leicht zugängliche Verteilungsquotient  $D$  gegen die Extraktionsmittelkonzentration  $[TBP]_o$  aufgetragen, so werden die Solvatationszahlen  $m$  bzw.  $n$  als Neigung der entsprechenden Geraden erhalten:

$$\frac{d \log D_3}{d \log [TBP]_o} = m, \quad (15)$$

$$\frac{d \log D_4}{d \log [TBP]_o} = n. \quad (16)$$

Ein solches Resultat ist in einer früheren Publikation<sup>21</sup> erwähnt, wo die Extrahierbarkeit der Thalliumchloridkomplexe beschrieben wurde. Es zeigte sich, daß das Trichlorid mit 2 TBP-Molekülen, die Säure  $HTlCl_4$  aber, die als Ionenpaar in der organischen Phase auftritt, mit 4 TBP-Molekülen solvatisiert ist. Die so ermittelte Solvatationszahl der Säure erscheint unerwartet hoch, da man aus den obigen Ausführungen erwarten würde, daß das Wasserstoffion höchstens mit 3 Molekülen solvatisiert werden kann. Es stellt sich daher die Frage, ob das vierte Molekül eine zusätzliche Solvataion (z.B. Anionensolvataion) anzeigt oder ob eine zu hohe Solvataion dadurch vorgetäuscht wurde, daß im Verdünnungsprozeß Änderungen der TBP-Aktivitätskoeffizienten auftreten. Solche Effekte wären zu erwarten, wenn durch die Verdünnung starke Änderungen der dielektrischen Eigenschaften der organischen Phase hervorgerufen würden, oder wenn das aktive Extraktionsmittel (TBP) Assoziationen mit sich selbst, mit dem in dieser Phase gelösten Wasser oder dem Verdünnungsmittel (Oktan) einging. Tatsächlich ist bekannt, daß TBP in konzentrierten Lösungen ein Dimeres bildet und demzufolge beachtliche Änderungen der Aktivitätskoeffizienten auftreten müssen<sup>23,24</sup>. In verdünnten TBP-Lösungen ist dieser Effekt allerdings unterdrückt. Solvatationszahlen sollten daher nur in solchen Phasen bestimmt werden, in denen die TBP-Konzentration den Grenzwert von etwa 5 Volumen-% nicht übersteigt<sup>25</sup>. In derart verdünnten Lösungen ist aber die gleichzeitige Extraktion des Trichlorides nicht zu vermeiden, und es beginnt unter diesen Bedingungen die Extraktion der Säure zu überschatten, so daß die experimentell bestimmte Solvatationszahl von  $HTlCl_4$  unsicher wird.

Es war daher von Interesse, das Thalliumbromidsystem näher zu betrachten, das gegenüber dem Chloridsystem mehrere Vorteile mit sich bringt. Einmal sind die Bromkomplexe des Thalliums(III) wesentlich stärker als die entsprechenden Chloride, und das Verhältnis der Komplexbildungskonstanten  $K_3/K_4$  ist fast dreimal so groß wie bei den entsprechenden Chloriden. Dadurch ist ein besseres Auseinanderhalten der zwei verschiedenen Extraktionsmechanismen möglich. Ferner sind die Bromkomplexe beachtlich besser extrahierbar, so daß eine Untersuchung der Extraktion noch in extrem verdünnten TBP-Oktan-Lösungen möglich ist. Die Dielektrizitätskonstante der organischen Phase bleibt somit

über den ganzen in den Experimenten gewählten TBP-Konzentrationsbereich praktisch konstant (vergleichbar mit reinem Oktan), und es kann angenommen werden, daß sich unter diesen Bedingungen die Aktivitätskoeffizienten von TBP nicht wesentlich ändern. Die Resultate von Extraktionsversuchen mit  $HTlBr_4$ ,  $LiTlBr_4$ ,  $NaTlBr_4$  und  $TlBr_3$ , die später besprochen werden, geben keinerlei Anlaß, an dieser Annahme zu zweifeln.

Für die komplexe Säure  $HTlBr_4$  beobachtet man wie bei  $HTlCl_4$  eine Solvatationszahl 4, die als Neigung der Geraden auf der rechten Seite der Abb.3 auftritt und nicht von der Koextraktion von  $TlBr_3$  beeinflusst ist. Der Solvatkomplex wird aber in stark verdünnten organischen Phasen instabil, und er verliert in kurz aufeinanderfolgenden Schritten die 4 solvatierenden TBP-Moleküle (linke Seite von Abb.3).

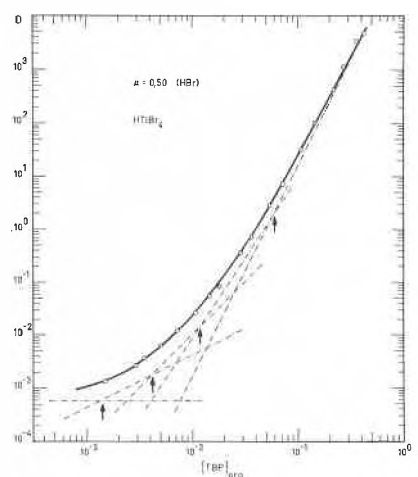


Abb. 3. Extraktion von  $HTlBr_4$  aus einer wäßrigen 0,5-m-HBr-Lösung. Der Extraktionsquotient  $D$  ist als Funktion der TBP-Konzentration in einer Oktanphase aufgetragen

- experimentelle Werte  
 - - - Beiträge der verschiedenen solvatierten Säuren  $HTlBr_4 \cdot i TBP$ ,  
 wo  $i = 0, 1, 2, 3$  und  $4$

### Strukturaussagen von Verteilungsgleichgewichten

Die Extraktion von  $HTlBr_4$  ist ein instruktives Beispiel für die Möglichkeit, aus Gleichgewichtsmessungen Aussagen über die Struktur der untersuchten Verbindungen zu gewinnen. Solche Rückschlüsse sind aber nur unter günstigsten Bedingungen zu machen. Ausgehend von der oben beschriebenen Modellvorstellung über die Solvataion des Wasserstoffions, müßte erwartet werden, daß die 3 das Ion solvatierenden TBP-Moleküle che-

<sup>20</sup> R. M. WALTERS und R. W. DODSON, *Solvent Extraction Chemistry*, North-Holland, Amsterdam 1967, S. 71.

<sup>21</sup> H. M. WIDMER und R. W. DODSON, *J. Physic. Chem.* 74 (1970) 4289.

<sup>22</sup> H. M. WIDMER, in Vorbereitung.

<sup>23</sup> K. ALCOCK, S. S. GRIMLEY, T. V. HEALY, J. KENNEDY und H. A. C. MCKAY, *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956) 39.

<sup>24</sup> D. DYRSSEN und D. I. PETKOVIC, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 1381.

<sup>25</sup> E. HESFORD und H. A. C. MCKAY, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 573.

misch gleich gebunden sind, während jede weitere Solvation sich davon sowohl in der Bindungsstärke als auch in der Position am Komplex unterscheiden würde. Die einzelnen Stabilitätskonstanten  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  usw., generell ausgedrückt als  $K_i$ , wo

$$K_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{TlBr}_4^- \cdot i \text{ TBP}]_o}{[\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{TlBr}_4^- \cdot (i-1) \text{ TBP}]_o \cdot [\text{TBP}]_o}, \quad (17)$$

drücken daher eine Änderung der freien Energie  $\Delta G_i$  aus, und folgende Beziehungen bestehen:

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T \cdot \Delta S_i = -R \cdot T \cdot \ln K_i, \quad (18)$$

wo  $i = 1, 2, 3$  usw. und wo  $R$  die Gaskonstante bedeutet.

Die Entropieänderung  $\Delta S_i$  kann berechnet werden über die Beziehung zur Wahrscheinlichkeit  $W_i$ , mit der Lösungsmittelmoleküle die  $i$ -te Solvationsstelle besetzen und verlassen:

$$S_i = R \cdot \ln W_i. \quad (19)$$

Da aber für die  $i$  äquivalenten Solvationsstellen die Beziehung  $\Delta H_i = \Delta H_1 = \Delta H_2 = \Delta H_3$  gilt, resultiert der Zusammenhang:

$$\frac{K_i}{K_{i+1}} = \frac{W_i}{W_{i+1}}. \quad (20)$$

Die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten lassen sich leicht berechnen. Für einen Komplex mit 2 gleichwertigen Solvationsstellen ergibt sich:

$$K_1 : K_2 = 4 : 1 \quad \text{oder} \quad K_1/K_2 = 4. \quad (21)$$

Für 3 gleichwertige Solvationsstellen resultiert

$$K_1 : K_2 : K_3 = 9 : 3 : 1 \quad \text{oder} \quad K_1/K_2 = K_2/K_3 = 3 \quad (22)$$

und für 4 gleichwertige Positionen

$$K_1 : K_2 : K_3 : K_4 = 48 : 18 : 8 : 3$$

$$\text{oder} \quad K_1/K_2 = K_3/K_4 = 2,67 \quad \text{und} \quad K_2/K_3 = 2,25. \quad (23)$$

Aus Abb. 3 können die verschiedenen Stabilitätskonstanten erhalten werden über die Beziehung  $1/K_i = [\text{TBP}]_o$ , im Schnittpunkt  $i$ . Folgende Werte werden so erhalten:

$$K_1 = 7,7 \cdot 10^2, \quad K_2 = 2,5 \cdot 10^2, \quad K_3 = 8,3 \cdot 10^1$$

$$\text{und} \quad K_4 = 1,7 \cdot 10^1.$$

Diese Werte können in gute Übereinstimmung gebracht werden mit der Beziehung, die in Gl. (22) ausgedrückt ist, nicht aber mit denjenigen von Gleichungen (21) und (23). Sie zeigen aber, daß im beobachteten Ionenpaar nur drei äquivalente Solvationsstellen existieren, die sicher der Solvathülle des Wasserstoffions zugeordnet werden müssen ( $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$ ). Das vierte

TBP-Molekül ist schwächer gebunden und kann wohl entweder der Solvatsphäre des Anions angehören oder übt auf das gesamte, dipolare Ionenpaar solvatisierende Eigenschaften aus, die durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen erklärt werden können.

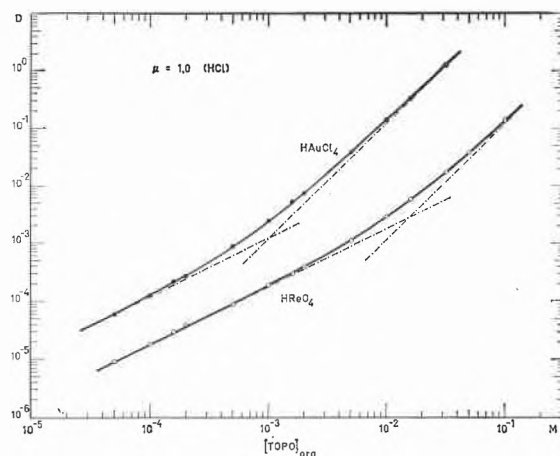


Abb. 4. Extraktion von  $\text{HAuCl}_4$  bzw.  $\text{HReO}_4$  durch TOPO in Chloroform aus einer wäßrigen 1,0-m-HCl-Lösung. Der Verteilungsquotient  $D$  ist als Funktion der TOPO-Konzentration aufgetragen

Ein Spezialfall, der in einer ersten Betrachtung nicht in die drei besprochenen Kategorien paßt, ergibt sich bei der Extraktion von gewissen komplexen Säuren mit Triäthylphosphinoxid (TOPO), wenn beispielsweise Chloroform als Verdünnungsmittel verwendet wird. In Abb. 4 ist die Extraktion von  $\text{HAuCl}_4$  und  $\text{HReO}_4$  beschrieben. In diesen Systemen lassen sich über weite TOPO-Konzentrationsbereiche die Solvationszahlen 2 beobachten. Dies ist unerklärlich auf Grund der dem Proton oder Hydroniumion zugeordneten Solvations- und Koordinationszahlen. Analytische Untersuchungen an diesen Systemen haben gezeigt, daß die extrahierten Komplexe – die beiden Säuren liegen in der organischen Phase unter den gegebenen Bedingungen als Ionenpaare vor – nicht hydratisiert sind. Zusätzlich wird festgestellt, daß die Solvationszahlen auf 1 reduziert werden, wenn die TOPO-Konzentration unterhalb etwa  $10^{-3}$  m liegt. Diese Solvationszahl bleibt bestehen über einen beachtlichen Konzentrationsbereich, und bis zur untern Grenze der im Experiment verwendeten TOPO-Konzentration ( $10^{-5}$  m) zeigen die Systeme keinerlei Anzeichen, daß sie das restliche Solvatmolekül abgeben würden.

Dies ist ein Hinweis darauf, daß das erste TOPO-Molekül sehr viel stärker gebunden ist als das zweite und daß somit im Disolvat nicht gleichwertige Solvationsstellen besetzt werden. Das Proton muß stark kovalent gebunden sein, so daß im protonierten Gebilde  $\text{HTOPO}^+$  das Wasserstoffatom nicht mehr der exklusive Träger der positiven Ladung sein kann. Das Kation ist dann in einem weiteren Schritt mit einem zweiten TOPO-Molekül solvatisiert. Diese sekundäre Solvation kann nicht so stark sein wie die primäre, und sie muß vergli-

Tabelle 1. Gleichgewichts- und Löslichkeitsdaten für das  $\{\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}\}$ -MIBK-System, gültig für 25°C

Nr.	Zugefügtes $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ g	Zugefügtes reines MIBK ml	Zugefügte MIBK-Phase von vorherigem Experiment ml	Volumen der Gleichgewichtsphasen		Gleichgewichtskonzentrationen				Mol-Verhältnisse in der organischen Phase		
				wäßrig ml	organisch ml	wäßrig [Fe] m	organisch [Fe] <sup>e</sup> m	[Cl] m	[MIBK] m	[Cl] : [Fe]	[MIBK] : [Fe]	
1.1	23,44	40,0	—	5,3 <sup>a, h</sup>	49,0	2,81	1,46	4,41	6,49 <sup>f</sup>	3,02	4,45	
1.2	22,0	—	40,0	8,5 <sup>a</sup>	45,8	4,19	2,29	6,92	5,67 <sup>f</sup>	3,03	2,48	
1.3	19,8	—	30,0	11,1 <sup>b</sup>	30,1	5,81 <sup>d</sup>	2,81	7,69	5,65 <sup>f</sup> 5,59 <sup>g</sup>	2,98	2,19 <sup>f</sup>	2,17 <sup>g</sup>
2.1	20,0	45,0	—	3,2 <sup>a, h</sup>	53,3	2,67	1,25	3,70	6,71 <sup>f</sup>	2,96	5,37	
2.2	20,0	—	45,0	7,8 <sup>a</sup>	49,0	3,73	2,05	6,14	6,17 <sup>f</sup>	3,00	3,01	
2.3	20,0	—	40,0	9,1 <sup>b</sup>	42,1	5,72 <sup>d</sup>	2,47	7,49	5,86 <sup>f</sup>	3,03	2,37	
2.4	20,0	—	35,0	10,5 <sup>b</sup>	35,6	6,31 <sup>d</sup>	2,61	7,84	5,76 <sup>f</sup>	3,00	2,21	
2.5	20,0	—	15,0	11,1 <sup>c</sup>	15,1	6,61 <sup>d</sup>	2,67	8,01	5,72 <sup>f</sup> 5,58 <sup>g</sup>	3,00	2,14 <sup>f</sup>	2,09 <sup>g</sup>

a) Homogene Lösung

b) Heterogenes Fest-flüssig-Gemisch.

c) Feste Phase.

d) Die schwere Phase wurde auf 37°C erwärmt, so daß eine homogene Lösung erhalten wurde.

e) Durchschnittswerte von acidimetrischen Titrationen von Lösungen, die eine Kationenauschersäule (H-Form) passiert hatten, und von direkten komplexometrischen Titrationen. Die Resultate stimmten innerhalb von 2% miteinander überein. Das zeigte, daß der extrahierte Komplex kein Wasserstoff enthält.

f) Berechnet aus der Volumenzunahme.

g) Experimentell bestimmt durch eine volumetrische Phasenanalyse.

h) Im ersten Schritt einer Serie (1.1 und 2.1) wurden 71,54 bzw. 66,63 Millimole  $\text{FeCl}_3$  in die organische Phase extrahiert. Dies entspricht 429,2 bzw. 399,8 Millimolen Wasser, die im ursprünglichen Festkörper gebunden waren. Wäre alles Wasser in der schweren Phase zurückgeblieben, so würden damit 7,73 bzw. 7,20 ml der schweren Phase belegt. Die Volumen der wäßrigen Gleichgewichtsphasen sind aber viel kleiner. Es kann jedoch gezeigt werden, daß nur 30 bis 33% des im Festkörper gebundenen Wassers in der schweren Phase zurückbleibt. Der extrahierte Komplex entspricht daher der Formel  $\text{FeCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{MIBK}$ .

chen werden mit der Hydratation des Hydroniumions ( $\text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ ), die unvergleichlich viel schwächer ist als die primäre Hydratation des Protons ( $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ ). Die sekundäre Solvatation des protonierten TOPO braucht nicht auf Wasserstoffbindungen zu beruhen, da es durchaus möglich erscheint, daß das Phosphoratom die positive Ladung trägt und damit mit dem negativen Ende des dipolaren TOPO in Wechselwirkung gerät. Diese Solvatation würde dann auf ähnlichen Effekten beruhen wie die Solvatation von Metallionen und positiv geladenen Metallkomplexen. Es ist bekannt, daß TOPO, aber auch weniger basische Extraktionsmittel neutrale und positiv geladene Komplexe solvatisieren können. Solche Beobachtungen werden im folgenden Abschnitt besprochen.

#### Die Solvatation von ungeladenen Metallkomplexen

Die Solvatation von neutralen oder molekularen Metallverbindungen sei vorerst am Beispiel des Eisen(III)-chlorides diskutiert. Diese Verbindung ist käuflich in Form des Anhydrides  $\text{FeCl}_3$ , aber auch als Hexahydrat  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  erhältlich. Die Löslichkeit der beiden Verbindungen in organischen Lösungsmitteln sind ganz verschieden. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß die anhydrische Säure  $\text{HFeCl}_4$ , die man z.B. als Äthersolvat in fester Form herstellen kann, in Äther nahezu unlöslich ist<sup>26</sup>. Wird dagegen Wasser zugefügt, so zeigt sich, daß das sich bildende Hydrat ätherlöslich wird. Dieser Umstand kann dazu benutzt werden, die Hydratationszahl mittels einer einfachen Titration zu bestimmen. Eine klare Lösung tritt nämlich nur auf, wenn die zur Hydratation der Säure notwendige Menge Wasser zugefügt ist, während bei einem Überschuß von

Wasser ein Zweiphasensystem mit einer wäßrigen Schicht entsteht.

Versucht man das anhydrische Eisen(III)chlorid in Methyl-isobutylketon (MIBK) zu lösen, so beobachtet man eine geringe Löslichkeit, und das schwach basische organische Lösungsmittel wird zersetzt. Diese Zersetzung kann leicht umgangen werden, wenn das Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat für die Löslichkeitsbestimmungen verwendet wird. Eine Sättigung wird allerdings nicht in einem einzigen Schritt erreicht, da ein Teil des ursprünglichen Hydratwassers in der schweren Phase zurückbleibt und sich der dort verbleibende Festkörper darin auflöst. Wird aber die resultierende organische Phase dazu verwendet, um sukzessive weitere Portionen des Festkörpers zu äquilibrieren, so wird schließlich ein Fest-flüssig-Zweiphasensystem erhalten und Sättigung in der organischen Phase erreicht. Unter den Bedingungen der Sättigung entspricht die organische Phase der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{FeCl}_3 \cdot 2 \text{MIBK}$ . Aus der gesättigten Lösung kristallisieren nach einiger Zeit Kristalle dieser Zusammensetzung aus, doch zersetzen sich diese in relativ kurzer Zeit. Aus der Änderung der Phasenvolumen kann man sogar den Anteil des Wassers berechnen, der mit dem Eisenkomplex in die organische Phase extrahiert wird. Es zeigt sich, daß 4 der ursprünglich 6 Wassermoleküle in die organische Phase gehen. Es sind somit 2 der ursprünglichen Solvatmoleküle durch das organische Lösungsmittel ersetzt worden. Dies weist darauf hin, daß die 6 Wassermoleküle im Hexahydrat nicht gleichwertige Stellungen einnehmen (siehe Tabelle 1).

<sup>26</sup> A. H. LAURENE, D. E. CAMPBELL, S. E. WIBERLEY und H. M. CLARK, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 901.

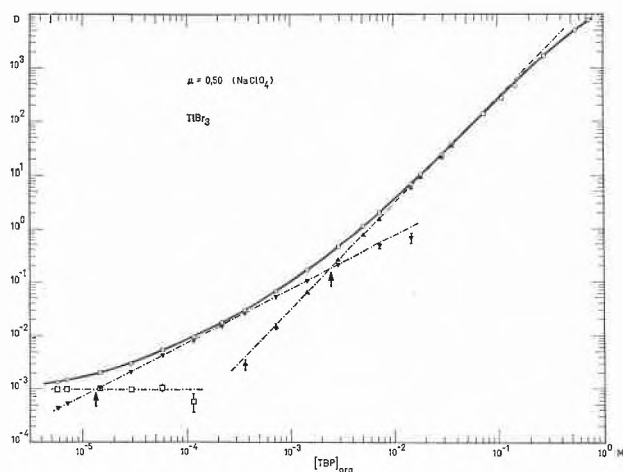


Abb. 5. Extraktion von  $\text{TlBr}_3$  aus einer wäßrigen Phase der ionalen Stärke  $\mu = 0,5$ . Der Extraktionsquotient  $D$  ist als Funktion der TBP-Konzentration in einer Oktanphase aufgetragen

In Abb. 5 ist die Extraktion des bereits früher erwähnten  $\text{TlBr}_3$  beschrieben. Die Solvataion kann beschrieben werden durch die Konstanten  $K_i$

$$K_i = \frac{[\text{TlBr}_3 \cdot i \text{TBP}]_o}{[\text{TlBr}_3 \cdot (i-1) \text{TBP}]_o \cdot [\text{TBP}]_o}, \quad (24)$$

wo  $i = 1, 2$ .

In Analogie zur Bestimmung der Solvationskonstanten der Säure  $\text{HTlBr}_4$  werden für  $\text{TlBr}_3$  die folgenden Konstanten erhalten:

$$K_1 = 8,3 \cdot 10^4 \quad \text{und} \quad K_2 = 4,0 \cdot 10^2.$$

Daraus ergibt sich das Verhältnis  $K_1/K_2 = 2,1 \cdot 10^2$ . Dieser Wert ist überraschend groß und paßt nicht ins Konzept, ausgedrückt durch Gl. (21). Die beiden TBP-Moleküle können aber trotzdem gleichwertige Stellungen einnehmen. Der große Unterschied von  $K_1$  und  $K_2$  kann dadurch entstanden sein, daß der extrahierbare Komplex in der wäßrigen Phase hydratisiert ist ( $\text{TlBr}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) und in der organischen Phase Hydratwasser verliert und somit als  $\text{TlBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{TBP}$  und  $\text{TlBr}_3 \cdot 2 \text{TBP}$  vorliegt. Die Solvataion müßte dann als Substitution aufgefaßt werden, für die die speziellen Verhältnisse, ausgedrückt in den Gleichungen (20) bis (23), nicht mehr zutreffen.

### Die Solvataion von Anionen

Von den in wäßrigen Lösungen untersuchten ionalen Hydratationen sind die Vorstellungen über die Hydratation von Anionen weit weniger vollständig als diejenigen von Kationen. Dies kann eindrücklich demonstriert werden anhand des Perchlorations, über dessen Hydratation widersprüchliche Resultate vorliegen.

Gewisse physikalisch-chemische Untersuchungen, zu denen u. a. die kernmagnetische Resonanz gehört, müs-

sen in konzentrierten Lösungen vorgenommen werden, damit auswertbare Signale erhalten werden. Sie zeigen, daß das Perchloration nicht wesentlich hydratisiert ist. Andere Resultate dagegen deuten unmißverständlich darauf hin, daß das Perchloration in verdünnten wäßrigen Lösungen mit einer außerordentlich großen Zahl von Wassermolekülen hydratisiert sein muß. Verschiedene Hinweise sind gefunden worden, die zeigen, daß die Hydratation dieses Ions nicht nur stark konzentrationsabhängig ist, sondern auch von der Temperatur beeinflusst wird. So ist es nicht verwunderlich, daß unter verschiedenen experimentellen Bedingungen auch unterschiedliche Resultate erhalten werden. Dies kann dahin interpretiert werden, daß das Perchloration zwar zahlreiche Moleküle an sich binden kann, diese aber nur relativ schwach gebunden sind. Dieser Befund kontrastiert mit dem Phänomen der Hydratation von kleinen, monatomaren Anionen, wo die Wassermoleküle stärker gebunden sind, die primäre Hydratschale aber weniger Moleküle aufweist. Offenbar liegen bei der Hydratation von Anionen mindestens 2 verschiedene Hydratationsmechanismen vor<sup>2, 27, 28</sup>, was sich auch in andern Eigenschaften der entsprechenden Elektrolyte zeigt. Abb. 6 macht diese Unterschiede anschaulich durch die Hydratationsmodelle a), b) und c), wobei auch die strukturformenden und -brechenden Eigenschaften verständlich werden. Die Anordnung in Abb. 6a entspricht einem strukturformenden, diejenigen in Abb. 6b und 6c einem strukturbrechenden Elektrolyten. Das unterschiedliche Verhalten zeigt sich auch in Extraktionsprozessen und sei an den Beispielen der Verteilungskonstanten von Salzsäure, Perchlorsäure und der komplexen Säure  $\text{HFeCl}_4$  demonstriert. Die dabei erwähnten Zahlen beziehen sich auf das  $\text{H}_2\text{O}$ -MIBK-System bei 25°C (Tabelle 2).

Der enorme Unterschied in den Verteilungskonstanten von Salz- und Perchlorsäure muß im wesentlichen auf den Unterschieden in der Hydratation und der Größe der zwei Anionen beruhen, da ja beide Säuren in der wäßrigen Phase komplett dissoziiert sind und sich in den Extraktionssystemen das gleiche Kation (Wasserstoffion) befindet. Das hydratisierte Chlorion besitzt struk-

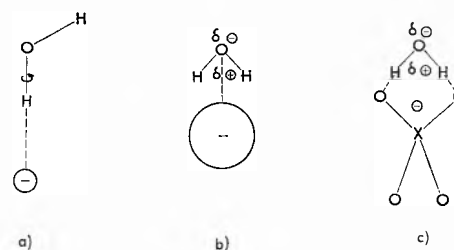


Abb. 6. Modell der Hydratation von Anionen

- Struktur gemäß BERNAL und FOWLER<sup>27</sup>: energetisch günstig<sup>29</sup>
- Struktur beschrieben durch AZZAM<sup>2</sup> und BUCKINGHAM<sup>28</sup>: energetisch ungünstig<sup>29</sup>
- Struktur b stabilisiert durch Wasserstoffbrücken: energetisch günstig



Tabelle 2. Verteilungskonstanten verschiedener Säuren, ermittelt für das H<sub>2</sub>O-MIBK-Extraktionssystem, gültig für 25 °C

Betrachtete Teilchen in der organischen Phase	Verteilungskonstanten	HCl	HClO <sub>4</sub>	HFeCl <sub>4</sub> <sup>d</sup>	
				e	f
Dissoziierte Ionen H <sup>+</sup> und X <sup>-</sup>	log K <sub>D1</sub> <sup>a</sup>	-9,85	-3,92	-3,3	-0,1
Ionenpaar HX	log K <sub>D2</sub> <sup>b</sup>	-3,79	-0,87	-1,0	2,2
Tripelion HX <sub>2</sub> <sup>-</sup> und H <sup>+</sup>	log K <sub>D3</sub> <sup>c</sup>	-11,9	-3,1	-2,4	3,9

$$a) K_{D1} = \frac{[H^+]_o \cdot [X^-]_o}{a_{HX}^2}, \text{ wo } a_{HX} \text{ die Aktivität der Säure in der wäßrigen Phase bedeutet:}$$

$$a_{HX}^2 = [H^+]_w \cdot [X^-]_w \cdot \gamma_{\pm}^2.$$

$$b) K_{D2} = \frac{[HX]_w}{a_{HX}^2}.$$

$$c) K_{D3} = \frac{[H^+]_o \cdot [HX_2^-]_o}{a_{HX}^4}.$$

d) Die Aktivität von HFeCl<sub>4</sub> in der wäßrigen Phase ist experimentell nicht zugänglich, da FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> in wäßrigen Lösungen nicht als vorherrschendes Teilchen auftreten kann. Die Verteilungskonstanten müssen daher anders definiert werden. Zwei Möglichkeiten sind in e) und f) besprochen. Die angegebenen Zahlen sind daher nur bedingt für Vergleiche mit HCl und HClO<sub>4</sub> heranzuziehen.

e) [FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] ist ersetzt durch [Fe]<sub>w,total</sub>. Dies ist erlaubt, weil die ionale Stärke konstant gehalten wurde (die Extraktion des Eisens erfolgte aus einer 2,0-m-HCl-Lösung). Es gilt [FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] = α<sub>4</sub> · [Fe]<sub>w,total</sub>, wo α<sub>4</sub> für die gegebenen Verhältnisse eine Konstante darstellt. Der Aktivitätskoeffizient γ<sub>±</sub> von HFeCl<sub>4</sub> ist mit dem Wert 1,0 angesetzt. Dies ist nicht unrealistisch, da auch HCl und HClO<sub>4</sub> in diesem Bereich der Ionenstärke Aktivitätskoeffizienten um 1,0 besitzen.

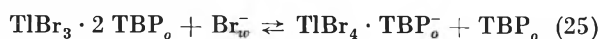
f) α<sub>4</sub> ist auf 7 · 10<sup>-4</sup> geschätzt, und γ<sub>±</sub> ist auf 1,0 angesetzt. Die so erhaltenen Verteilungskonstanten eignen sich besser für Vergleiche mit HCl und HClO<sub>4</sub>.

turformende Eigenschaften und ist offensichtlich in der energetisch günstigeren Form a) hydratisiert<sup>29</sup>, wo das Hydratwasser sowohl über das noch ungebundene Wasserstoff- als auch über das Sauerstoffatom Bindungen mit dem strukturierten, freien Wasser eingehen kann, so daß die Struktur des Lösungsmittels infolge der induzierenden Wirkung der negativen Ladung verstärkt wird. In dieser Hydratform besitzt das solvatisierende Wasser größere Beweglichkeit (freie Rotation um die OH-Bindung) als in der Form b) oder c), und es kann sich infolge dieser größeren Freiheit nach den bestehenden unbesetzten Bindungsstellen des freien Wassers ausrichten. Um ein derart hydratisiertes und mit dem freien Wasser stark verknüpft Anion aus dem Wasserverband herauszulösen (Extraktionsprozeß), müssen verschiedene primäre und starke sekundäre Bindungen gebrochen werden, so daß der Elektrolyt schlecht extrahierbar ist.

Im zweiten Modell b) ist die Stellung des Hydratwassers mehr oder weniger fixiert. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die beiden dem Anion zugekehrten Wasserstoffatome in Wechselwirkung mit stark elektronegativen Atomen eines komplexen Anions geraten können (in Abb. 6 c z. B. Sauerstoffatome). Gemäß EVERETT und COULSON<sup>29</sup> ist zwar diese Anordnung (Modell b) an

sich weniger günstig als die Modellvorstellung a), doch tritt durch die Ausbildung der Wasserstoffbindungen (Modell c, das offenbar dem Perchloration entspricht) eine Stabilisierung ein. Infolge der starren Lage des Sauerstoffatoms im hydratisierenden Molekül ist die Bindung zur Struktur des freien Lösungsmittels sehr erschwert, und das Hydrat paßt nicht in den bestehenden Wasserverband und wirkt als Strukturbrecher. Das relativ große Anion ist ein Hindernis und kann relativ leicht aus einer wäßrigen Phase in ein organisches Lösungsmittel extrahiert werden, ohne daß starke sekundäre Bindungen gelöst werden müssen. Natürlich ist ein großes nicht hydratisiertes Anion, wie etwa FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, wo nur schwache Wasserstoffbindungen zwischen dem Wasser und dem weniger elektronegativen Chloratom betätigt werden können, noch viel besser extrahierbar. Dies zeigt sich in den Zahlen, die in Tabelle 2 wiedergegeben sind.

Anionische Metallkomplexe können prinzipiell auch noch mit einem dritten Mechanismus solvatisiert werden. Wir haben bereits früher gesehen, daß neutrale Moleküle, wie etwa TlBr<sub>3</sub>, TlCl<sub>3</sub> und FeCl<sub>3</sub>, mit 2 Molekülen eines basischen Lösungsmittels solvatisiert werden können. Offensichtlich betätigt der basische Sauerstoff (wohl in der Enolform) kovalente Kräfte gegenüber dem zentralen Metallion des extrahierten Komplexes, und es ist daher nicht ganz von der Hand zu weisen, daß auch höhere Komplexe, wie TlBr<sub>4</sub><sup>-</sup>, bei gleichbleibender Koordinationszahl auf diese Art solvatisiert werden können. In einem solchen Solvatkomplex würde das Lösungsmittel als zusätzlicher Ligand im heterogenen Komplex auftreten. Dieser Ansicht tritt bloß die Erfahrung entgegen, daß oft beobachtet wird, daß die Koordinationszahl eines Komplexes beim Übergang eines kationischen Komplex abnimmt und des neutralen zum anionischen Komplex abnimmt. Eine solche Solvation entspräche der Substitution



und würde ohne weiteres die bereits vorher besprochene zusätzliche Solvationszahl von HTlCl<sub>4</sub> und HTlBr<sub>4</sub> im H<sub>2</sub>O-TBP/Oktan-System erklären.

#### Einfluß der Solvation auf die Komplexbildung und ionische Assoziation

Eine Betrachtung über die ionische Solvation wäre unvollständig, würde man nicht die Effekte der Hydratation und Solvation auf die Komplexbildung von Metallionen und die Ionenassoziation einschließen. Wird die Solvation als Alternative und Konkurrenzreaktion zur Komplexbildung aufgefaßt, so wird es klar, daß die

<sup>27</sup> J. D. BERNAL und R. H. FOWLER, *J. Chem. Physics* 1 (1933) 515.

<sup>28</sup> A. D. BUCKINGHAM, *Disc. Faraday Soc.* 24 (1957) 151.

<sup>29</sup> D. H. EVERETT und C. A. COULSON, *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940) 633.

Metallionen mit starker Tendenz zur Hydratation in wäßrigen Lösungen nur dann höhere Komplexe bilden, wenn die freie Ligandkonzentration relativ groß ist. Dabei spielt natürlich auch die Hydratation des Liganden, vor allem bei monoatomaren Anionen, eine wichtige Rolle. Die gleichen höheren Komplexe können aber in einem organischen Lösungsmittel bereits unter weit weniger drastischen Bedingungen vorherrschen, falls dieses die Ionen nur schwach oder überhaupt nicht solvatisieren kann. In Extraktionssystemen steht aber eine solche organische Phase im Gleichgewicht mit einer wäßrigen Phase, in der der extrahierbare Komplex nur in Mikrokonzentrationen vorzuliegen braucht, während bei der gewählten Ligandkonzentration die hydratisierten Formen der Ionen oder niedrigeren Komplexe dominant auftreten. Extraktionschemische Untersuchungen können aus diesem Grunde zum analytischen Nachweis von Metallionen und auch zur bequemen Bestimmung von Stabilitätskonstanten herangezogen werden. Ein Beispiel für den analytischen Nachweis von Metallionen ist das Erscheinen des blauen  $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$ -Komplexes in der organischen Phase (z. B. Amylalkohol) eines Zweiphasensystems, in dem das Kobalt in der wäßrigen Phase als Hydrat  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  auftritt. Beispiele für die einfache Bestimmung von Stabilitätskonstanten (Thaliumhalogenide) sind schon erwähnt worden, und diese sind anderswo ausführlicher besprochen<sup>20-22</sup>.

Wird die Hydratation und Solvataion als Alternative und Konkurrenzreaktion zur ionischen Assoziation aufgefaßt, so eröffnen sich einige verheißungsvolle Perspektiven zum Studium der ionischen Assoziation. Durch die Solvataion nehmen die freien Ionen einen weit größeren effektiven Radius ein, als in Festkörpern gefunden wird, wo die Ionen gewöhnlich nackt auftreten (Kristallradius). Der in der Lösung wirksame Ionenradius, aber auch die hohe dielektrische Konstante des Wassers sind schuld daran, daß unter normalen Bedingungen die Ionenassoziate von einfach geladenen Ionen in wäßrigen Lösungen kaum beobachtet und studiert werden können. Solche Assoziate müssen jedoch in konzentrierten Elektrolytlösungen auftreten, weil das zur Verfügung stehende Wasser nicht ausreicht, die vorhandenen Ionen vollständig zu hydratisieren. Der effektive Radius nähert sich deshalb bei der Erhöhung der Elektrolytkonzentration mehr und mehr dem Kristallradius an. Zusätzlich muß es infolge der kleinen interionischen Abstände auch zum Zusammenbruch der effektiven Dielektrizitätskonstanten kommen<sup>30</sup>, so daß die Coulomb-Kräfte, die verantwortlich für die Bildung der Ionenassoziate sind, viel wirkungsvoller werden. Für einen einfach geladenen Elektrolyten muß diese Reduktion der dielektrischen Konstante dann erfolgen, wenn die Elektrolytkonzentrationen Werte zwischen 6- und 12-m annehmen, wo die durchschnittlichen Ionenabstände nur noch 5,2 bzw. 4,1 Å betragen und gemäß LANDIS und SCHWARZENBACH<sup>30</sup> die effektiven dielektrischen Konstanten bei etwa 20 bzw. 10 liegen. Diese Werte sind vergleichbar

mit den Konstanten einiger organischer Lösungsmittel wie MIBK, das im trockenen Zustand bei 25°C eine dielektrische Konstante von 12,8 aufweist, die jedoch eine Erhöhung auf rund 19 erfährt, wenn das MIBK mit Wasser gesättigt ist. Es ist daher verlockend, gewisse Phänomene der ionischen Assoziation in der MIBK-Phase eines Zweiphasensystems zu untersuchen, wo bei einer idealen Konzentration gewisse Kationen und Anionen in mehr oder weniger hydratisiertem Zustande auftreten, also in einer Form existieren, die einer konzentrierten wäßrigen Lösung entspricht. Salzsäure und Perchlorsäure, neben komplexen Säuren wie  $\text{HFeCl}_4$  und  $\text{HTlCl}_4$ , sind besonders geeignet für solche Untersuchungen, da die Anionen dieser Säuren verschiedene Hydratationsmodelle repräsentieren. Die komplexen Anionen  $\text{FeCl}_4^-$  und  $\text{TlCl}_4^-$  werden unhydratisiert extrahiert, neigen jedoch infolge ihrer Größe nur bei erhöhten Konzentrationen zur Bildung von Ionenpaaren. Das relativ kleine Chlorion gelangt mit einer stark dezimierten Hydrathülle in die MIBK-Phase und weist deshalb eine große Tendenz auf zur Bildung von Ionenpaaren. Diese treten in der organischen Phase bereits bei sehr kleinen Konzentrationen ( $10^{-6}$ -m) auf. Das Perchlorat ion koextrahiert eine ansehnliche Menge Hydratwasser in die MIBK-Phase und nimmt dort eine Mittelstellung ein in der Neigung, Ionenpaare zu bilden, obwohl es in der effektiven Größe als Hydrat den komplexen Anionen  $\text{FeCl}_4^-$  und  $\text{TlCl}_4^-$  kaum nachsteht. Es wird jedoch beobachtet, daß Perchlorsäure ein Ionenpaar bildet, das weniger Solvatmoleküle aufweist, als der Summe der Solvatationszahlen des freien Wasserstoff- und Perchlorations entspricht.

Die Ionenpaarbildung ist aber nicht der einzige Ionenassoziationsprozeß, der beobachtet werden kann. Alle von uns untersuchten Säuren waren charakterisiert durch die asymmetrische Bildung von Tripel-Anionen, die am einfachsten symbolisiert werden durch den Ausdruck  $\text{HX}_2^-$ , wo  $\text{X}^-$  das einfache Anion verkörpert, während  $\text{HX}$  das entsprechende Symbol des Ionenpaares  $\text{H}^+\text{X}^-$  beschreibt. Es ist an anderer Stelle gezeigt worden, unter welchen Bedingungen das negativ geladene Tripelion  $\text{HX}_2^-$  gegenüber dem positiv geladenen Tripelion  $\text{H}_2\text{X}^+$  vorherrschen muß<sup>1</sup>. Bei den komplexen Metallsäuren ( $\text{HFeCl}_4$  oder  $\text{HTlBr}_4$ ) wird das Tripel-Anion sogar von größerer Wichtigkeit als das entsprechende Ionenpaar, wenn die totale Metallkonzentration in Betracht gezogen wird (siehe Abb. 7). Dies ist um so mehr der Fall, wenn die totale Elektrolytkonzentration in der wäßrigen und organischen Phase groß ist und den Sättigungswert erreicht. Bei der Bildung von Tripelionen wird erneut festgestellt, daß im Ionenassoziat eine geringere Anzahl von Solvatmolekülen auftritt als im Ionenpaar, oder als der Summe der entsprechenden freien Ionen entspricht. Die relative Solvatationsinstabilität des Anions zeigt sich in der relativen Größe der entsprechenden Ionenpaar-Bildungskonstanten. Das Wasserstoffion besitzt gewöhnlich eine größere Hydratations-

Tabelle 3. Assoziationskonstanten verschiedener Säuren in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen, gültig für 25 °C

	HIO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>b</sup>	HF <sup>c</sup>	HOAc <sup>d</sup>	Verschiedene Säuren <sup>e</sup>	HCl <sup>f</sup>	HClO <sub>4</sub> <sup>g</sup>	HFeCl <sub>4</sub> <sup>h</sup>
log K <sub>A</sub>	0,79	0,12	3,17	5,01	5,5 bis 8,9	6,1	3,1	2,3
log K <sub>T</sub>	0,60	0,48	0,59	− 0,34	2,2 bis 3,0	1,8	1,7	1,7
Medium	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Acetonitril	MIBK	MIBK	MIBK
Dielektrikum	78,5	78,5	78,5	μ = 3,0 NaClO <sub>4</sub>	37,5 bei 20 °C	etwa 19	etwa 19	etwa 19
Gurney-Hammett Modell	keine Kovalenz	keine Kovalenz	keine Kovalenz	25% Kovalenz				

- a) Siehe Literaturstelle 34.
- b) Siehe Literaturstelle 35.
- c) Siehe Literaturstelle 36.
- d) Siehe Literaturstelle 37.

- e) Beschrieben sind HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> und HCl (siehe Literaturstelle 38).
- f) Siehe Literaturstelle 6.
- g) Siehe Literaturstelle 19.
- h) Siehe Literaturstelle 22.

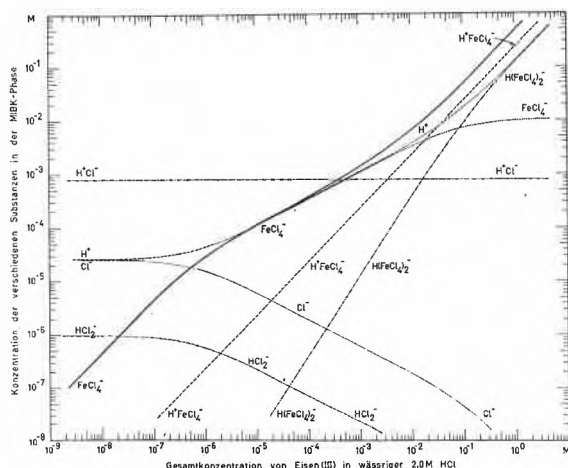


Abb. 7. Konzentration der verschiedenen Teilchen und Ionen, die in der MIBK-Phase auftreten, wenn Fe(III) aus einer wäßrigen 2,0-m HCl-Lösung extrahiert wird

und Solvatationsenergie als die zugehörigen Anionen. Die Ionenpaarbildung ist daher in den meisten Fällen eine Folge des Abbaues der Solvathülle des Anions, während das Wasserstoffion die gesamte Hydrat- und Solvathülle im Ionenpaar beibehält (Ausnahmen sind beobachtet worden). Erst in einem weiteren Schritt, nämlich der Tripelionbildung, werden Solvatmoleküle aus der Solvatationssphäre des Wasserstoffions entfernt, das dann im Tripelion wohl als unhydratisiertes und unsolvatisiertes Hydroniumion oder als Proton (Festkörper) vorliegt und nun gewissermaßen mit zwei Anionen an Stelle der in Schalen angelagerten Lösungsmittel (H<sub>2</sub>O und S) solvatisiert ist. Es ist dabei ohne weiteres verständlich, daß der Abbau der Solvathülle des Wasserstoffions bevorzugt am Ionenpaar und nicht am freien Wasserstoffion erfolgt, weil dort durch die induzierende Wirkung des Anions die Solvatationsbindungen polarisiert und daher geschwächt werden.

Es wird ferner beobachtet, daß die Tripelionen-Bildungskonstante K<sub>T</sub>, beschrieben durch Gl. (26),

$$K_T = \frac{[HX_2]}{[HX] \cdot [X^-]}, \quad (26)$$

im Gegensatz zur Ionenpaar-Bildungskonstante K<sub>A</sub>, beschrieben durch Gl. (27),

$$K_A = \frac{[HX]}{[H^+] \cdot [X^-]}, \quad (27)$$

für alle im gleichen Lösungsmittel untersuchten Säuren von gleicher Größenordnung ist. Diese Beobachtung ist nicht auf MIBK beschränkt, sondern ergibt sich auch in andern Lösungsmitteln und wäßrigen Lösungen. In Tabelle 3 sind solche K<sub>T</sub>- und K<sub>A</sub>-Werte wiedergegeben. In wäßriger Lösung weichen nur Essigsäure und die übrigen Carbonsäuren vom erwarteten K<sub>T</sub>-Wert etwas ab. Diese Abweichung kann aber dadurch erklärt werden, daß in den entsprechenden Ionenpaaren ein kovalenter Anteil in der Wasserstoffbindung besteht, wie mit dem Gurney-Hammett-Modell<sup>31-33</sup> ohne weiteres gezeigt werden kann, und damit bei der Anlagerung des zweiten Anions an das Ionenpaar nicht die volle Protonladung zur Geltung kommt, so daß die Tripelionbildung schwächer ausfallen muß.

Zwischen dem Ionenpaar und dem Tripelion besteht folgendes Gleichgewicht:



das durch die entsprechende Gleichgewichtskonstante K<sub>eq</sub> ausgedrückt werden kann:

$$K_{eq} = K_T / K_A = \frac{[H^+] \cdot [HX_2^-]}{[HX]^2}. \quad (28)$$

Aus dieser Beziehung ist ersichtlich, daß die Konzentrationen des Tripelions und des Ionenpaares in konstantem Verhältnis zueinander stehen, wenn das Wasserstoffion als einzig wichtiges Gegenion das Tripelion (und nicht etwa das einfache Anion X<sup>-</sup>) zugeordnet hat. Die beiden assoziierten Teilchen besitzen dann die gleiche Assoziationsordnung<sup>1</sup>.

<sup>30</sup> TH. LANDIS und G. SCHWARZENBACH, *Chimia* 23 (1969) 146, mit verschiedenen Literaturstellen zu älteren Arbeiten.

<sup>31</sup> R. W. GURNEY, *Ionic Processes in Solution*, McGraw-Hill, 1953.

<sup>32</sup> L. P. HAMMETT, *J. Chem. Physics* 4 (1936) 613.

<sup>33</sup> G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1856.

Tabelle 4. Extraktion von  $\text{HFeCl}_4$  mit MIBK bei  $25^\circ\text{C}$  zur Bestimmung der begrenzenden Konzentrationsverhältnisse<sup>a</sup>

Nr.	HFeCl <sub>4</sub> - MIBK Lösung		MIBK von vorher ml	Volumen der Phasen		Gleichgewichtskonzentrationen						Mol-Verhältnisse in der organischen Phase			
	ml	ml		wäßrig ml	organisch ml	[Fe] m	[Cl] m	[H] m	organisch [Fe] m	[Cl] m	[H] m	[MIBK] m	[Fe] : [H] : [Cl] : [MIBK]		
3.1 <sup>b</sup>	24,0	30,0	–	14,2	39,1	1,97	9,22	3,37	1,50	6,01	1,56	6,10	1,0 : 1,04 : 4,02 : 4,08		
3.2	25,0	–	30,0	19,0	36,0	2,89	12,56	4,03	2,25	8,96	2,34	5,09	1,0 : 1,04 : 3,99 : 2,27		
3.3	25,0	–	25,0	20,8	29,3	3,31	14,18	4,26	2,69	10,86	2,82	4,34	1,0 : 1,05 : 4,03 : 1,61		
3.4	23,0	–	25,0	22,9	25,1	3,50	14,84	4,38	2,91	11,74	2,83	4,32	1,0 : 0,98 : 4,04 : 1,49		
3.5	20,0	–	20,0	20,0	20,0	3,60	15,25	4,53	2,92	11,75	2,91	4,32	1,0 : 1,00 : 4,03 : 1,48		
4.1 <sup>c</sup>	25,0	25,0	–	16,2	33,8	2,74	10,95	2,42	1,69	6,81	1,60	5,88	1,0 : 0,95 : 4,04 : 3,49		
4.2	25,0	–	25,0	20,5	29,5	3,47	13,85	3,30	2,40	9,63	2,36	4,99	1,0 : 0,99 : 4,02 : 2,08		
4.3	25,0	–	25,0	23,0	27,0	3,76	15,12	3,69	2,69	10,72	2,77	4,62	1,0 : 1,03 : 3,98 : 1,71		
4.4	23,0	–	23,0	21,9	24,1	3,90	15,58	3,84	2,86	11,51	2,89	4,41	1,0 : 1,01 : 4,02 : 1,54		
4.5	20,0	–	20,0	19,9	20,1	3,93	15,65	3,88	2,89	11,58	2,85	4,38	1,0 : 0,99 : 4,01 : 1,52		

- a) Die begrenzenden Konzentrationsverhältnisse wurden in zwei verschiedenen Versuchsserien bestimmt, durch sukzessive Extraktionen mit Lösungen in b) und c) beschrieben.  
 b) Die ursprüngliche wäßrige Lösung bestand formal aus 3,63-m  $\text{HFeCl}_4$  in 1,0-m HCl.

- c) Die ursprüngliche Lösung wurde hergestellt durch das Lösen einer äquivalenten Menge  $\{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$  in konzentrierter HCl. Die Lösung bestand formal aus 3,96-m  $\text{HFeCl}_4$ .

In der obigen Gleichgewichtskonstanten (Gl. 28) sind natürlich die Aktivitäten des Lösungsmittels und von Wasser weggelassen. Sie wird aber stark beeinflusst von den Änderungen der Lösungsmittelaktivitäten. Die Produkte (Stoffe, die in Gl. (28) im Zähler auftreten) besitzen eine geringere gesamte Solvatationszahl als die Edukte (Stoffe, die in Gl. (28) im Nenner auftreten). Je höher die Konzentration der Elektrolyte ausfällt, um so geringer werden die Lösungsmittelaktivitäten, so daß eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des Tripelions auftritt. Daß in ganz konzentrierten Lösungen von  $\text{HFeCl}_4$  das Tripelion fast exklusiv auftritt, geht aus der Stöchiometrie der extrahierten Verbindung hervor (siehe Tabelle 4). Es kann gezeigt werden, daß bei der Sättigungskonzentration in der organischen Phase gegenüber MIBK eine Solvatationszahl von 1,5 auftritt, unabhän-

gig von der Zusammensetzung (Verhältnis von  $\text{FeCl}_3$  zu HCl) der konzentrierten wäßrigen Phase. Dies weist darauf hin, daß das neben dem Tripelion auftretende freie Wasserstoffion immer noch voll solvatisiert ist, das Wasserstoffion im Tripelion aber kein MIBK-Molekül mehr trägt und das Ionenpaar unter diesen Konzentrationsbedingungen nur noch eine untergeordnete Rolle spielen kann.

<sup>34</sup> A. D. PETHYBRIDGE und J. E. PRUE, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 2019.

<sup>35</sup> M. SELVARATNAM und M. SPIRO, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 360.

<sup>36</sup> H. H. BROENE und T. DE VRIES, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 1644.

<sup>37</sup> D. L. MARTIN und F. J. C. ROSSOTTI, *Proc. Chem. Soc.* 1959, 60.

<sup>38</sup> I. M. KOLTHOFF, S. BRUCKENSTEIN und M. K. CHANTOONI, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 3927.