

Das gleiche Verfahren mit einer kleinen Variante der Fremdmetallfällung wird auch von J. V. Beall⁷⁾ beschrieben. Nach seinen Angaben war es in den letzten 10 Jahren die einzige stetige Quelle einer eigenen Kobalt-Erzeugung in den Vereinigten Staaten. Die Bethlehem-Steel-Company produzierte auf diesem Wege 1949 rund 300 t Kobalt. An einer anderen Stelle spricht der Verfasser davon, daß Pyrite etwas Kobalt, oft nur 0,05% enthalten und daß es aus Lagerstätten in Finnland, Deutschland, Griechenland, Norwegen und Spanien gewonnen worden sei. Von Deutschland sagt er im übrigen nur, daß man dort während des 2. Weltkrieges Kobalt aus Pyrit erzeugt habe.

Daß auch Japan während des 2. Weltkrieges die Kobalt-Erzeugung aus Kiesabbränden betrieben hat, geht aus einem Bericht von S. Nakabe⁸⁾ hervor. Ausgangsmaterial war ein Pyritkonzentrat, das in der Flotationsanlage der Besshi-mine durch Abtrennung von Kupferkies gewonnen wurde. Während das Rohmaterial 0,03% Co enthielt, betrug der Kobalt-Gehalt des Pyritkonzentrates 0,10% neben 0,32% Cu, 41,52% Fe und 45,05% S. Bemerkenswert ist die Feststellung, daß es notwendig wurde, ein neues Verfahren auszuarbeiten, da die Literatur keine Methode für die Kobalt-Gewinnung aus kobalt-haltigen Kupferpyriten enthielt. Die Forschungsarbeiten begannen 1939, die Versuchsanlage kam 1941 und die endgültige Anlage 1943 in Betrieb. Sie arbeitete bis zur japanischen Kapitulation im Jahre 1945 und stellte in dieser Zeit etwa 7 t metallisches Kobalt aus rund 37000 t Abbränden her. Das Verfahren, das eingehend beschrieben ist, verzichtet auf die chlorierende Röstung. Bei der oxydierenden Abbröckelung der Pyrite wurde durch Regelung der Luftzufuhr und Temperatur (Vermeidung von Ferritbildung) auf eine möglichst vollständige Bildung von Kobaltsulfat hingearbeitet, weil die anschließende Laugung trotz des etwas besseren Laugeeffektes bei Anwendung von verdünnter Säure mit Wasser durchgeführt wurde, um die Mitlösung von Eisen möglichst zu vermeiden. Die Lauge enthielt im Liter 0,2–0,3 g Co, 0,5–1,5 g Cu, 0,3–1,5 g Fe, 0,3–0,6 g Zn und 0,1–0,2 g Mn. Die Reinigung der Lauge von Eisen und Kupfer geschah in 2 Stufen, indem zunächst Soda im Überschuß angewandt wurde, um ein kobalt-armes Fällprodukt zu erhalten, welches zur Kupferverhüttung

ging. In der 2. Stufe fiel durch Zugabe von Soda im Überschuß ein kobalt-haltiger Niederschlag an, der bei der ersten Stufe wieder zugegeben wurde. Schließlich wurde mit Soda und Chlor das Kobalt als Hydrat gefällt, welches im wesentlichen durch Mangan und Zink verunreinigt war. Das Kobalthydrat mit 30–35% Co wurde getrocknet und anschließend in einem Lichtbogenofen in ähnlicher Weise wie bei der Duisburger Kupferhütte auf Metall verschmolzen. Die letzte Stufe des Verfahrens bildete die Elektrolyse des in Platten gegossenen Metalls in einem Sulfat-Elektrolyten.

Der Grund dafür, daß sich sowohl bei der Duisburger wie bei der japanischen Arbeitsweise an die Fällung des Kobalthydrats eine elektrothermische Raffination anschließt, während sie bei dem amerikanischen Verfahren wegfällt, liegt natürlich in der verschiedenartigen Zusammensetzung der verarbeiteten Kobalt-Laugen. In den beiden ersten Fällen ist der Kobalt-Gehalt der Laugen sehr gering. Eine Reinigung von den das Kobalt zum Teil weit übersteigenden Verunreinigungen ist wirtschaftlich nicht möglich, zumal Zink und Mangan in ihrem chemischen Verhalten dem Kobalt so ähnlich sind, daß die Trennung dieser Metalle sogar in der chemischen Analyse schwierig ist. Im Schmelzprozeß läßt sie sich dagegen sehr gut durchführen. Andererseits ist bei dem amerikanischen Verfahren der Kobalt-Gehalt der Laugen absolut und relativ so hoch, daß aus ihnen in ähnlicher Weise wie bei der Aufarbeitung der von Rohlegierungen und Speisen stammenden Laugen direkt ein reines Kobalthydrat abgeschieden werden kann.

Aus der deutschen Literatur der Nachkriegszeit ist eine Arbeit von W. Hilgers⁹⁾ zu nennen, in der die elektrothermische Aufarbeitung eines Kobaltmischoxydes aus Kiesabbrandlaugen mit dem Ziel der Ermittlung der günstigsten Arbeitsbedingungen untersucht wird. Diese Untersuchung wurde im Betrieb der Duisburger Kupferhütte durchgeführt. Die Kobalt-Gewinnung aus Schwefelkiesabbränden unter besonderem Hinweis auf die Erzeugung der Duisburger Kupferhütte wird schließlich in neuester Zeit in einem zusammenfassenden Aufsatz von H. Blumfeldt¹⁰⁾ erwähnt.

Eingeg. am 22. September 1951 [A 389]

⁷⁾ Cobalt, Mining Engng., New York, 190 17/24 [1951].

⁸⁾ Metallurgy of Cobalt Production from Cupriferous Pyrite, Metals, 3 445/51 [1951].

⁹⁾ Metallurgische Unters., Reduktion von Kobaltmischoxyd, Raffination Rohkobalt, Erzmetall, 3 334/41 [1950].

¹⁰⁾ Metall, 6, 405/7 [1951].

Über die Notwendigkeit eines besonderen Antibasenbegriffes

Betrachtungen zu den Vorstellungen über Säuren und Basen

Von Prof. Dr. JANNIK BJERRUM*)

Aus dem chemischen Laboratorium A der T.H. Kopenhagen

Seit den 30er Jahren ist man gewöhnt, den Begriff Säure oder Base im Sinne der Brønstedschen Theorien zu gebrauchen¹⁾. Dies änderte sich 1938, als G. N. Lewis²⁾ seine spezielle Elektronentheorie für Säuren und Basen erneuerte. Er faßt Säuren als Elektronenpaar-Acceptoren und Basen als Elektronenpaar-Donatoren auf. Es erhob sich eine lebhaft Diskussion. Es soll gezeigt werden, daß man durch Wahl einer passenden Nomenklatur (Einführung des Begriffes Antibase³⁾) all das Neue und Verdienstvolle der Lewisschen Theorie bewahren kann, ohne mit den Brønstedschen Definitionen in Konflikt zu kommen.

1. Einleitung

Nach Brønsted ist eine Säure jede Molekelart, welche in der Lage ist, ein Proton abzuspalten, und eine Base eine Molekelart, welche ein Proton zu binden vermag:



Nach G. N. Lewis ist eine Base eine Molekelart mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration, welche ein Elektronenpaar an einen Acceptor (gewöhnlich mit unvollständiger Elektronenkonfiguration) unter Bildung einer kovalenten Bindung abgeben kann. Ein solcher Acceptor ist nach Lewis eine Säure und soll all das umfassen, was unter den Säurebegriff fällt.

*) Abgekürzt nach Tidsskr. Kjemi, Bergvesen, Metallurgie 8, 129 [1948]. Aus dem Dänischen übersetzt von Bruno Sansoni, Erlangen.

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 42, 718 [1923].

²⁾ J. Franklin Inst. 226, Nr. 3 [1938].

³⁾ J. Bjerrum, Acta Chem. Scand. 1, 528 [1947]; Fysisk Tidsskr. 48, 1 [1950].

2. Kritik von Lewis' Säuredefinition. Einführung des Begriffes Antibase

Der einzige Unterschied zwischen den beiden Basendefinitionen scheint zu sein, daß Elektronen entspr.:



nach Brønsted als Basen aufgefaßt werden können, was nach Lewis ausgeschlossen ist. Wasserstoff ist nach Lewis nicht ein notwendiger Bestandteil einer Säure, und Stoffe wie SO₃ und BF₃ sind typische Säuren, weil sie sich direkt mit Basen unter Bildung einer kovalenten Bindung vereinigen können (vgl. Tab. 1, S. 528). Unglücklich ist nur, daß diejenigen Molekelarten, welche bisher als Säuren betrachtet wurden, dies nach Lewis nicht mehr sind. Gewöhnliche Säuren, wie z. B. HCl und NH₄⁺ sind ja selbst das Resultat von Donator-Acceptor-Reaktionen

$$Cl^- + H^+ \rightleftharpoons HCl \quad NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ \quad (3)$$

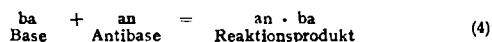
und können kaum als Acceptoren aufgefaßt werden.

Wie u. a. I. M. Kolthoff⁴⁾ hervorgehoben hat, nehmen also Protonensäuren eine Sonderstellung im Lewis'schen System ein. Darüber sind sich auch Lewis⁵⁾ und seine Anhänger⁶⁾ klar; wenn sie dennoch an der Säuredefinition festhalten, so hängt es damit zusammen, daß Lewis sich letztlich auf folgende Kriterien stützt:

- I) Wenn Säuren und Basen miteinander reagieren, verläuft der Neutralisationsvorgang gewöhnlich momentan.
- II) Eine Säure oder Base kann eine schwächere Säure oder Base aus deren Verbindungen verdrängen.
- III) Säuren und Basen können unter Verwendung geeigneter Indikatoren gegeneinander titriert werden.
- IV) Säuren und Basen wirken häufig als Katalysatoren bei chemischen Vorgängen.

Lewis' uneingeschränkte Anwendung dieser experimentellen Kriterien ist m. E. ein Hindernis, um scharfe chemische Definitionen zu erhalten³⁾.

Kolthoff hat vorgeschlagen, die Lewis'schen Säuren zur Unterscheidung von den Brønsted'schen Säuren als „proto-acids“ zu bezeichnen. Sein Vorschlag ist wenig glücklich, weil er stark „proton-acids“ ähnelt. Es scheint mir viel treffender, die Lewis'schen Säuren in Übereinstimmung mit ihrer Funktion als Basenacceptoren mit dem Namen „Antibasen“ (an) zu bezeichnen. Das führt zu:



Sind Antibasen mit Protonen identisch, so ist (4) identisch mit (1). Wir sehen nicht nur den genetischen Zusammenhang zwischen Base, Antibase und Säure klar, sondern auch die Notwendigkeit, anstatt nur mit Säure und Base, mit drei verschiedenen Begriffen zu operieren.

3. Neue Definitionen, welche die Brønsted'sche und die Lewis'sche Theorie zusammenfassen

Die folgenden Definitionen lassen in gewisser Hinsicht Brønsted's und Lewis' Theorien in einer höheren Einheit aufgehen:

Base (ba) = Protonenacceptor oder Elektronenpaar-Donator
 Antibase (an) = Basenacceptor oder Elektronenpaar-Acceptor
 Säure (baH⁺) = Protonendonator

Die beiden Basen-Definitionen können, wie bereits erwähnt, völlig nebeneinander benutzt werden, wenn wir davon absehen, Elektronen nach Gleichung (2) als Basen zu betrachten; entsprechend gilt für die beiden Antibasen-Definitionen. Die Säuredefinition ist unverändert die Brønsted'sche und eine Säure in dieser nur ein spezieller Fall einer anba-Verbindung. Es liegt nahe, noch genauer zu untersuchen, was das Reaktionsprodukt aus Base und Antibase im allgemeinen Falle ist.

	an	ba	AB	A(red)	B(ox)
1.	BF ₃	+ NH ₃	= H ₃ N—BF ₃		
1a.			R ₃ N ⁺ —O ⁻	= R ₃ N	+ O
2.	H ⁺	+ F ⁻	= HF	= H [·]	+ ·F
3.	H ⁺	+ CN ⁻	= HCN	= H [·]	+ ·CN
4.	SO ₃	+ O ²⁻	= SO ₃ ²⁻	= SO ₃ ²⁻	+ O
5.	Hg ²⁺	+ 2CN ⁻	= Hg(CN) ₂	= Hg	+ 2 ·CN
6.	Hg ²⁺	+ CN ⁻	= Hg(CN) ⁺	= Hg ⁺	+ ·CN
7.	COCl ⁺	+ Cl ⁻	= COCl ₂	= COCl [·]	+ ·Cl
8.	H ⁺	+ C ₂ H ₆ ⁻	= C ₂ H ₆	= H [·]	+ ·C ₂ H ₅
9.	CH ₃ ⁺	+ CH ₃ ⁻	= C ₂ H ₆	= CH ₃ [·]	+ ·CH ₃
10.	H ⁺	+ H ⁻	= H ₂	= H [·]	+ ·H

Tabelle 1

Einige typische Beispiele von Antibasen-Basen(anba-) und Redox-Gleichgewichten

Es zeigt sich (vgl. Tab. 1), daß anba-Verbindungen häufig Komplexe sind (H₃N·BF₃, SO₃²⁻, Hg(CN)₂ usw.). In anderen Fällen besitzen sie allgemeineren Charakter (COCl₂, C₂H₆, H₂ usw.). Trotzdem kann es zweckmäßig sein, das Reaktionsprodukt aus Base und Antibase als Komplex oder Antibasenkomples zu bezeichnen³⁾. Von anderen Namen sind nur Antibasendonator (analog Protonendonator), Basendonator oder evtl. die abgekürzte Kombination dieser Namen Anbadon zu nennen. Diese Bezeichnung wollen wir hier benutzen.

⁴⁾ J. Physic. Chem. 48, 51 [1944].

⁵⁾ G. N. Lewis, T. T. Magel u. D. Lipkin, J. Amer. Chem. Soc. 64, 1774 [1942].

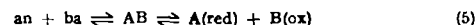
⁶⁾ W. F. Luder u. S. Zuffanti: The Electronic Theory of Acids and Bases, Wiley and Sons, Inc. New York 1946.

Ein besonderer Name kann indessen nicht verschleiern, daß eine willkürliche Molekelart AB jederzeit als Anbadon aufgefaßt werden kann: man kann sie in Hinsicht auf jede ihrer Bindungen in eine Base oder eine Antibase aufgespalten denken. Es ist hier wichtig zu betonen, daß ionogen gebaute Salze (NaCl, NH₄Cl, NaOH usw.) nicht als ein aus den betreffenden Ionen aufgebauter Anbadon aufgefaßt werden sollen. Ein Atom-Ion kann auch kein Anbadon sein. Letzteres folgt daraus, daß die Anwendung der Elektronenpaardonator-Definition es verbietet, Elektronen als Basen zu betrachten.

4. Zusammenhang zwischen Basen-Antibasen- und Redox-Reaktionen

Wie erwähnt, kann jede Molekelart AB formal in Base und Antibase aufgeteilt werden; derart, daß die Bindungselektronen alleine an den Teil wandern, den wir als Base betrachten. Aber eine Molekelart kann sich auch so spalten, daß sich die Bindungselektronen gleichmäßig auf die Dissoziationsprodukte verteilen (s. Tab. 1).

Man kann das Problem auch redoxchemisch betrachten. Hier nach ist der Teil, welcher bei Abspaltung von Elektronen die Antibase bildet, das Reduktionsmittel (A(red)), während das elektroaffine Dissoziationsprodukt das Oxydationsmittel darstellt (B(ox)). Interessant ist der Übergang vom anba-System zum A(red), B(ox)-System:



Bei dem vollständigen Übergang haben wir es zweifellos mit einer korrespondierenden Redox-Reaktion mit Elektronenübertragung von der einen abgetrennten Komponente zu der andern zu tun. Wenn wir aber bei der AB-Verbindung stehen bleiben? Dies ist eine Definitionsangelegenheit. Es ist üblich zu untersuchen, wie weit sich die sog. Oxydationsstufe für einige (evtl. alle) der auftretenden Atome (oder Atomgruppen) ändert und nur soweit dies geschieht, die Reaktion als Redoxreaktion zu bezeichnen^{7, 8)}. So gesehen, ist der Redox-Charakter der Reaktionen in Tab. 1 für die beteiligten Glieder in Nr. 1–8 alleine an den Übergang:



gebunden. Im Gegensatz hierzu hängt der Redoxcharakter der Reaktionen Nr. 9–10 vom Übergang:

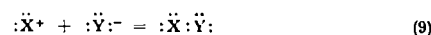


ab. Andererseits ist der Gesichtspunkt aufgeworfen worden^{7, 8)} daß der Redox-Charakter einer willkürlichen Reaktion



bestimmt ist durch die Größe der Elektronenverschiebung von B zu A bei der Bildung von AB. Daher kann man bei einer Reaktion von der Größe des Redox-Charakters sprechen, z. B. gemessen in einer Skala von 0–100%.

Somit ist scharf zu unterscheiden zwischen der rein konventionellen Frage, ob eine Reaktion ein Redoxprozeß ist, und dem mehr oder weniger großen Redox-Charakter einer willkürlichen Reaktion. Eigentliche Redox-Prozesse mit 100% Redox-Charakter sind zuerst alle Reaktionen, die in einer Aufnahme oder Abgabe freier Elektronen bestehen, samt allen korrespondierenden Reaktionen mit vollständiger Elektronenüberführung. Aber es ist bemerkenswert, daß Basen-Antibasen-Reaktionen des Types



ebenfalls Reaktionen mit 100% Redox-Charakter sind, sofern X=Y. Andererseits haben Reaktionen zwischen niedrig geladenen Kationen und Anionen mit Edelgasstruktur nur geringen Redox-Charakter. Sie dürfen nur dann als Basen-Antibasenreaktionen aufgefaßt werden, wenn sich die gebildete Ionenverbindung wie ein selbständiges chemisches Individuum verhält.

⁷⁾ C. A. Vanderwerf, A. W. Davidson u. H. H. Sisler, J. Chem. Education 22, 450 [1945].

⁸⁾ K. P. Hansen, Dansk Tidsskr. Farmaci 19, 151 [1945].

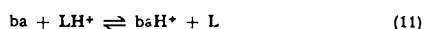
5. Basenstärke und Komplexität. Zusammengesetzte Reaktionen

In polaren Lösungsmitteln mit abgeschlossener Edelgaskonfiguration bilden Antibasen gewöhnlich chemisch definierte Solvatkomplexe. Es ist daher unmöglich, die betreffenden Aktivitäten in Bezug auf die ursprüngliche Antibasenkonzentration anzugeben, sondern nur in Bezug auf die solvatisierten Molekeln. Deshalb können die elementaren Basen-Antibasenreaktionen (und wir haben nur an diese bei den in Tab. 1 gegebenen Beispielen gedacht) gewöhnlich nur in nicht-polaren Lösungsmitteln oder als Gasreaktionen untersucht werden. Aber hieraus folgt, daß die absolute Basen-Antibasen-Affinitätskonstante

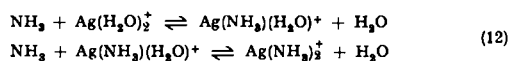
$$k_{ba,an}^{(Medium)} = \frac{a_{an} \cdot a_{ba}}{a_{an} \cdot a_{ba}} \quad (10)$$

eigentlich nur für die Reaktionen zwischen Neutralelementen in unpolaren Medien eine direkt zugängliche Größe ist. Die durch (10) definierte Massenwirkungskonstante ist so indiziert, daß die zwei miteinander reagierenden Molekelarten als Indizes unten angeschrieben werden, während die oberen Indizes dem Medium vorbehalten sind.

In einem polaren Lösungsmittel L werden speziell Protonen immer als Lyonium-Ionen LH^+ vorliegen. Es ist daher nur möglich, die relativen Affinitäten von Reaktionen des Typus



zu bestimmen. Dies ist der Kernpunkt in Brønsted's Säure-Basentheorie, gilt aber ebenso für die meisten Komplexreaktionen. Für die Reaktion der Silber-Ionen mit Ammoniak in wässriger Lösung gilt daher wegen der Hydratation des Silber-Ions



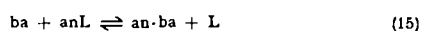
Innerhalb der Komplexchemie mißt man gewöhnlich die Stärke von Komplexen durch die sog. Komplexitätskonstanten, welche rein formal den Basen-Antibasenkonstanten (10) entsprechen (Aktivität des Lösungsmittels gleich 1 gesetzt). Der Komplexitätskonstanten entspricht in der Säure-Basenchemie die Wasserstoffionen-Bindungskonstante der Base, in wässriger Lösung:

$$k_{ba,H_2O}^{(H_2O)} = \frac{a_{baH^+}}{a_{ba} \cdot a_{H_2O}} \quad (13)$$

(13) wurde bisher nur in geringem Maße verwendet, da man traditionell die Säurestärke durch die Dissoziationskonstante gemessen hat:

$$k_{baH^+,H_2O}^{(H_2O)} = \frac{a_{H_2O} \cdot a_{ba}}{a_{baH^+}} = \frac{1}{k_{ba,H_2O}^{(H_2O)}} \quad (14)$$

Fassen wir nun eine Base allgemein als einen Elektronenpaar-Donator auf, so kann man anstatt der Basenstärke im Verhältnis zu Wasserstoff-Ionen mit ebenso großem Recht von der Basenstärke im Verhältnis zu einer willkürlichen Antibase sprechen. Ebenso kann man natürlich von der Stärke einer Antibase im Verhältnis zu verschiedenen Basen sprechen. In einem Lösungsmittel mit basischen Eigenschaften untersucht man jedoch stets Reaktionen des Typus



und es ist daher nur die Basenstärke verschiedener Basen, die man ohne weiteres vergleichen kann.

Im Gegensatz zu Lewis²⁾ meint Luder^{4, 6)}, daß die relative Basenstärke nur wenig von dem Charakter der Antibase abhängt. Diese Behauptung läßt sich aber nicht aufrecht erhalten, denn z. B. das sterische Verhalten muß eine Rolle spielen.

In Tab. 2 ist die Basenstärke für eine Reihe aliphatischer Amine durch die Wasserstoffionen-Bindungskonstante gemessen und mit der Basenstärke in Bezug auf andere Kationen in wässriger Lösung sowie mit der absoluten Basenstärke im Verhältnis zur Antibase Bortrimethyl verglichen (nach Tensionsmessungen von Brown und Mitarbeitern¹⁰⁾). Es sind die Basen-Antibasenkonstanten für das vollständige Gasgleichgewicht mit Bortrimethyl und den betreffenden Aminen bei 100° C angeführt (Ak-

	$k_{ba, B(CH_3)_3}^{(Gas)}$	$k_{ba, H_3O^+}^{(H_2O)}$	$k_{ba, Hg^{2+}}^{(H_2O)}$	$k_{ba, Ag^+}^{(H_2O)}$
NH ₃	0,217	0,164 · 10 ¹⁰	5,6 · 10 ⁸	40,8 · 10 ⁸
CH ₃ NH ₂	28,6	4,37 · 10 ¹⁰	8,9 · 10 ⁸	21,9 · 10 ⁸
(CH ₃) ₂ NH	46,7	5,25 · 10 ¹⁰		16 · 10 ⁸
(CH ₃) ₃ N	2,12	0,55 · 10 ¹⁰		~1 · 10 ⁸
C ₂ H ₅ NH ₂	14,2	5,13 · 10 ¹⁰		41,7 · 10 ⁸
(C ₂ H ₅) ₂ NH	0,82	9,55 · 10 ¹⁰		12,6 · 10 ⁸
(C ₂ H ₅) ₃ N	<< 1	7,41 · 10 ¹⁰	0,6 · 10 ⁸	2,3 · 10 ⁸
n-C ₃ H ₇ NH ₂	16,7	4,1 · 10 ¹⁰		
n-C ₄ H ₉ NH ₂	21,3	4,2 · 10 ¹⁰	11,2 · 10 ⁸	55,0 · 10 ⁸
n-C ₆ H ₁₃ NH ₂	23,8	4,4 · 10 ¹⁰		
n-C ₇ H ₁₅ NH ₂		4,6 · 10 ¹⁰		93 · 10 ⁸

Tabelle 2

Vergleich der Basenstärke aliphatischer Amine gegenüber Bortrimethyl sowie verschiedenen Kationen (H⁺, Hg²⁺, Ag⁺) in wässriger Lösung

tivitäten in Atmosphären) und für die betreffenden solvatisierten Kationen die relative mittlere Komplexitätskonstante¹¹⁾

$$k_{ba,M} = \frac{1}{\frac{1}{a_M^{(ba)_N}} \cdot a_{ba}} \quad (16)$$

wobei Silber- und Quecksilber-Ionen mit der charakteristischen Koordinationszahl N = 2 zwei Basenmolekeln gleichartig binden.

Alkyl ist ein elektropositiver Substituent, und man sollte deshalb eine gleichmäßig ansteigende Basenstärke vom Ammoniak über Mono- zu Di- und Trialkylamin erwarten, was aber nicht der Fall ist. Meistens setzt sich der Anstieg bis zu einem gewissen Punkt fort und fällt dann wieder ab; für Silber-Ionen ist die Reihenfolge sogar umgekehrt. Es ist charakteristisch, daß die absolute Basenstärke der Äthylamine, gegenüber der des sehr viel Raum erfordernden Bortri-t-butyls, nach qualitativen Messungen von Brown und Mitarbeitern ebenfalls vom Ammoniak zum Trialkylamin abfällt. Die ganz oder teilweise umgekehrte Reihenfolge kann danach in rein räumlichen Gründen zu suchen sein.

Betrachten wir nun ganz verschiedene Basentypen, so werden auch andere Ursachen von Einfluß sein. Einiges deutet auf einen Zusammenhang zwischen dem Redox-Charakter der anba-Reaktionen und der Reihenfolge, in welcher sich die Basenstärke der verschiedenen Basen ändert.

Tabelle 3¹¹⁾ zeigt die relativen Affinitäten verschiedener Basentypen zu verschiedenen Kationen in wässriger Lösung. Als Maß für die Affinität ist der Logarithmus der mittleren Komplexitätskonstanten (16) oder genauer $\log k_{ba,M} + \log 55$ angegeben, wobei die Aktivität des Wassers gleich der molaren Konzentration des Wassers in Wasser gesetzt ist. Diese Verschiebung der Affinitätsskala bringt rein formal den Vorteil, daß bei einer Affinität gleich 0 die betreffenden Basen unter den gegebenen Umständen die gleiche Basenstärke besitzen wie die Wassermolekeln. Die mit Fragezeichen versehenen Daten wurden rein empirisch erhalten.

Die Halogen-Ionen (Tab. 3) verhalten sich gegenüber Metall-Ionen ganz verschieden, je nach deren Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe. An elektropositive Kationen geben Halogen-Ionen nur in geringerem Grade Elektronen ab; es wird daher die rein elektrostatische Anziehung entscheidend sein. Fluor-Ionen sind dementsprechend die stärksten Basen. Ebenso wächst die Fähigkeit der Halogen-Ionen, die Wassermolekeln der Hydrathülle zu verdrängen, im großen und ganzen mit der Ladungsdichte z/r^2 der Kationen. Aber demgegenüber finden sich in der elektronegativen Gruppe von Metall-Ionen Cu⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Au⁺, Prozesse mit bedeutendem Redox-Charakter. So ist charakteristisch, daß Jod-Ionen – die am stärksten polarisierbaren Halogen-Ionen – auch die stärksten Basen sind und dies um so mehr, je elektronegativer die Metall-Ionen.

Hydroxyl-Ionen, Cyanid-Ionen, Ammoniak und Pyridin verhalten sich in höherem Grade als die Halogen-Ionen gegenüber allen Kationen gleich; vermutlich wirken die induzierte Elektronenverschiebung (Redox-Charakter) und die rein elektrostatische Anziehung hier in derselben Richtung.

⁹⁾ N. Bjerrum, Chem. Rev. 16, 287 [1935].

¹⁰⁾ H. C. Brown u. M. D. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1332 [1947].

¹¹⁾ J. Bjerrum, Chem. Rev. 46, 381 [1950].

r(Å)	E(Volt)	N	/	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	OH ⁻	CN ⁻	NH ₃	Py
0,57	0	1	H ⁺	5,3	-4,4	(-6)	(-7)	17,5	11,1	10,9	6,9
0,65	(-1,7)	6 (4)	Al ³⁺	5,1				(~7,5)			
0,65	-0,51	6	Cr ³⁺		(-1)			(8,0)			
0,67	-0,04	6	Fe ³⁺	4,2	1,5	(0,6)		(9,3)	~7?	~4?	~2?
0,66	+0,42	6	Co ³⁺					12,4	12,4	7,6	~4?
0,83	-0,44	6 (4)	Fe ²⁺		(1,0)			(5,0)	~2?	~1?	0,6
0,82	-0,27	6 (4)	Co ²⁺		(0,0)	(-0,5)			<4,9	2,6	1,1
0,78	-0,24	6 (4)	Ni ²⁺			(-0,3)			4,7	3,2	1,7
0,80	+0,35	4	Cu ²⁺		(0,6)	(0,1)	~0?	5,8	~8?	5,0	3,2
0,83	-0,76	4	Zn ²⁺	~2?	1,5	1,1	(0,4)	5,6	6,5	4,1	1,9
1,03	-0,40	4	Cd ²⁺	1,5	2,3	2,7	3,4	4,2	6,4	3,6	2,2
1,12	+0,85	2	Hg ²⁺	<4	8,7	10,6	14,2	13,1	(19,2)	10,5	6,7
0,96	+0,53	2	Cu ⁺		4,5	4,7	6,2		(13,2)	7,2	~4
1,13	+0,80	2	Ag ⁺	<1	4,7	(6,2)	(8,7)	3,8	11,0	5,3	3,8
1,37	(+2,14)	2	Au ⁺		(10,3)				(25,5)	~15?	~9?

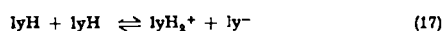
Tabelle 3

Die mittlere Affinitätskonstante $\log k_{ba, M}^{(H_2O)} + \log 55$ für eine Reihe von Komplexsystemen.

r = Radius des wasserfreien Metallions in Å, E = Normalpotential Metall-Metallion in wässriger Lösung, N = charakteristische Koordinationszahl des Metallions, Py = Pyridin

6. Über saure, basische und antibasische Reaktion

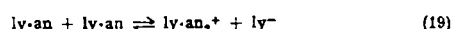
In einem wasserstoff-haltigen Lösungsmittel (L = lyH) von nur schwach amphoterem Charakter



sind die Begriffe saure, basische oder neutrale Reaktion nur gebunden an lyH₂⁺ und ly⁻, die man auf Vorschlag von N. Bjerrum¹³⁾ als Lyonium- bzw. Lyat-Ionen bezeichnet. Aber wie verhalten sich die hierhergehörenden Begriffe in einem protonen-freien Lösungsmittel (ly-an), welche wie COCl₂, SO₂ usw. eine schwache Leitfähigkeit besitzen und in welchen daher eine Eigendissoziation angenommen werden muß nach:



oder bei solvatisierten Antibasen etwa:



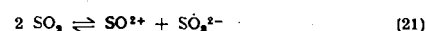
Zusatz einer willkürlichen Base zu einem Lösungsmittel vergrößert die Konzentration des Basenanions ly⁻, da die eine Base die andere mehr oder weniger verdrängt; das Anion des Lösungsmittels kann natürlich auch vergrößert werden durch Zusatz eines Salzes, welches ly⁻ enthält, oder durch Zusatz eines Anbadon, der imstande ist, dieses Anion abzuspalten. Die Konzentration von ly⁻ stimmt vollständig mit der Lyatkonzentration in dem protonenhaltigen Lösungsmittel überein und es erscheint daher zweckmäßig, Lösungen, in denen C_{ly-} > C_{an+} + C_{ly-an₂⁺} als basisch zu bezeichnen. Entsprechend nimmt an⁺ (oder ly-an₂⁺) als lösungsmittelleigenes Kation eine ähnliche Sonderstellung ein wie die Lyoniumion-Konzentration in dem protonenhaltigen Lösungsmittel. Der Verfasser möchte daher vorschlagen, Lösungen, in denen C_{an+} + C_{ly-an₂⁺} > C_{ly-}, als antibasisch und Lösungen, in denen C_{an+} + C_{ly-an₂⁺} ≈ C_{ly-}, natürlich als neutral zu bezeichnen. Die Stärke der antibasischen Reaktion wird hier nach der Konzentration des Lösungsmittels an eigenen Kationen gemessen; sie wird jederzeit vergrößert durch Zusatz einer willkürlichen Antibase, welche mehr oder weniger stark an⁺ aus dem Lösungsmittel verdrängen kann. Man kann eine Lösung auch antibasisch machen durch Zusatz eines Anbadon mit dem gleichen Antibasenkation wie das des Lösungsmittels. Das Verhalten gleicht also einem amphoteren protonenhaltigen Lösungsmittel, dessen saure Reaktion man ebensogut durch Zusatz einer willkürlichen Antibase wie durch Zusatz einer Säure herstellen kann.

Bereits vor mehr als 20 Jahren führte Germann¹²⁾ neutralisationsanaloge Reaktionen in Carbonylchlorid durch, ein Lösungsmittel, das infolge seines Verhaltens nach



¹³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 47, 2461 [1925].

dissoziiert angenommen werden muß. Seither sind säure-basen-analoge Reaktionen in nicht-protonenabspaltenden Lösungsmitteln von zahlreichen Forschern studiert worden; unter anderen z. B. von G. Jander und Mitarbeitern¹⁴⁾ in Schwefeldioxyd, dessen Dissoziationsschema als



angenommen wird; ferner von G. B. L. Smith¹⁴⁾ in SeOCl₂. In enger Anknüpfung an solche Untersuchungen haben Germann, Cady und Elsey¹⁵⁾, Wickert¹⁶⁾ und Smith eine Reihe mehr oder weniger verwandter Säure-Basentheorien aufgestellt, die in Fortsetzung von Franklins Vorstellungen den Säure-Basenbegriff eng an das Lösungsmittel sowie die klassische Gleichung



anschließen. Diese Theorien sind überflüssig geworden, wenn man – wie hier – mit Brønsted und Lewis Säure, Base und Antibase ganz unabhängig vom Lösungsmittel definiert. Indirekt hatten jedoch die Lösungsmittel-abhängigen Theorien große Bedeutung bei der Klärung der abgeleiteten Begriffe saure, basische und antibasische Reaktion.

7. Abschließende Bemerkungen

Bei sehr hohen Temperaturen liegen gewöhnlich immer protonen-freie Systeme vor. Speziell zur Beschreibung des Verhaltens in Oxydschmelzen hat Lux¹⁷⁾ eine besondere Säure-Basentheorie aufgestellt, nach der Säuren Molekelarten sind, welche Sauerstoff-Ionen binden können, und Basen Molekelarten, die Sauerstoff-Ionen abzuspalten vermögen. Die Luxschen Säuren (SiO₂, B₂O₃, CO₂ usw.) entsprechen der hier vorgeschlagenen Formulierung Antibase, weil die Luxschen Basen entweder salzartige Verbindungen (ionogen gebaute Metalloxyde) oder Anbadonen (z. B. CO₃²⁻, SiO₄⁴⁻ usw.) sind. Er betrachtet also Sauerstoff-Ionen nicht selbst als Basen, aber der Aktivität des Sauerstoff-Ions wird, als bestimmend für die Acidität des Systemes, eine ähnliche Bedeutung wie die Protonenaktivität in der Brønstedschen Theorie erteilt. Nicht zuletzt in Floods¹⁸⁾ Händen hat sich die Luxsche Theorie innerhalb ihrer Grenzen gut bewährt. Aber es soll doch nicht verschwiegen werden, daß die in der vorliegenden Arbeit verwendete allgemeine Formulierung (nach welcher Sauerstoff-Ionen die einzige Base in derartigen Systemen bleiben) mit ebenso großem Vorteil angewendet werden kann und eine spezielle Theorie überflüssig macht.

Eingeg. am 8. September 1951 [A 384]

¹⁴⁾ G. Jander u. H. Mesech, Z. physik. Chem. A. 183, 255 [1938].

¹⁵⁾ Chem. Rev. 23, 165 [1938].

¹⁶⁾ H. P. Cady u. H. M. Elsey, J. Chem. Education 5, 1425 [1928].

¹⁷⁾ Z. physik. Chem. A. 178, 361 [1937].

¹⁸⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 303 [1939].

¹⁹⁾ H. Flood u. T. Førlund, Acta Chem. Scand. 1, 592, 790 [1947].