

## Protonenfreie ionisierende anorganische Lösungsmittel

Von Dozent Dr. rer. nat. H. SPANDAU und Dr. techn. et phil. V. GUTMANN

Braunschweig, Anorganisch-Chemisches Institut der T.H. und Wien, Institut für Allgemeine Chemie der T. H.

Zahlreiche anorganische Verbindungen werden neuerdings als ionisierende Lösungsmittel verwendet. Die in ihnen gelösten Elektrolyte werden entsprechend ihrem Verhalten als Solvosäuren, Solvobasen und Solvosalze bezeichnet. Zwischen ihnen eintretende Ionenreaktionen stellen Solvoneutralisationen bzw. solvolytische Umsetzungen dar. Damit vermitteln diese Solvosysteme neue Erkenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz und tragen zur Klärung des Säure-Basen-Begriffes bei. Gegenüber dem Wasser ergeben ihre besonderen Eigenschaften neue Wege und grundsätzliche Vorteile für die präparative anorganische Chemie.

### 1. Einteilung der wasserähnlichen Lösungsmittel

Die ionisierenden anorganischen Solventien kann man unterteilen in die protonen-haltigen und die protonen-freien Lösungsmittel. Bei den ersteren –  $\text{H}_2\text{O}$  und den wasserfreien Flüssigkeiten  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HNO}_3$  – liefert die meist recht geringe Eigendissoziation neben wechselnden Anionen stets solvatisierte Protonen als lösungsmittelleigene Kationen. Bei den protonen-freien Solventien wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NOCl}$ ,  $\text{SeOCl}_2$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{JCl}$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{HgBr}_2$  u. a. verläuft dagegen die ebenfalls schwache Eigendissoziation in Kationen und Anionen, die beide von den Ionen des Wassers verschieden sind. Diese Klassifizierung in protonen-haltige und protonen-freie Solventien ist eine wesentliche Unterteilung, da ihr eine Trennung der Solvosäuren in den einzelnen Solvosystemen in protonen-haltige und protonen-freie Solvosäuren parallel geht.

### 2. Übersicht

#### über die protonen-haltigen Lösungsmittel<sup>1)</sup>

Einige wichtige physikalische Konstanten der protonen-haltigen Solventien sind – soweit bekannt – in Tabelle 1 zusammengestellt. Als für die Chemie in diesen Solvosystemen grundlegende Eigenschaften haben sich folgende herausgestellt:

- 1) schwaches elektr. Leitvermögen der reinen Solventien, die durch eine gewisse Eigendissoziation der Lösungsmittel-Molekeln erklärt wird;
- 2) gutes Lösungsvermögen für zahlreiche anorgan. und organ. Substanzen, für dessen Spezifität u. a. die Konstitution, die DK und das Molvolumen des Solvens von Bedeutung sind;
- 3) Tendenz zur Solvatation der gelösten Stoffe und zur Bildung fester Solvate, daneben z.T. auch eine Tendenz zur Eigenassoziation;
- 4) ionisierende Wirkung auf gelöste Elektrolyte;
- 5) Reaktionsvermögen der Elektrolyte als Solvosäuren, Solvobasen, Solvosalze<sup>2)</sup>;
- 6) der Reaktionstyp der Solvoneutralisation<sup>2)</sup>;

<sup>1)</sup> Einzelheiten vgl. G. Jander: Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln; Springer-Verlag 1949.  
<sup>2)</sup> Diese Begriffe entsprechen den folgenden Bezeichnungen von G. Jander: Säurenanaloga, Basenanaloga, Salzanaloga, neutralisationsanaloga Reaktionen.

- 7) der zu 6) inverse Reaktionstyp der solvolytischen Umsetzungen;
- 8) die Existenz amphoterer Verbindungsklassen;
- 9) die Existenz von potentiellen Elektrolyten basischer und saurer Natur (Ansolvobasen und Ansolvosäuren).

Von zentraler Bedeutung ist die Eigendissoziation der Lösungsmittelmolekeln. Sie bestimmt den Charakter der gelösten Elektrolyte als Solvosäuren, Solvobasen, Solvosalze oder als amphotere Verbindungen. Sie bestimmt ferner, welche Reaktionen als Solvoneutralisationen oder als solvolytische Umsetzungen aufzufassen sind. Die Dissoziationsschemata für die einzelnen Solventien, wie sie durch zahlreiche Untersuchungen sichergestellt sind, enthält Tabelle 2. Solvosäuren sind entspr. Stoffe, die in dem betr. Solvens infolge ihrer elektrolytischen Dissoziation oder infolge ihrer Eigenschaft als potentielle Elektrolyte die Konzentration der lösungsmittelleigenen Kationen über diejenige des Lösungsmittels hinaus erhöhen. Als Solvobasen werden Stoffe bezeichnet, die aus den gleichen Gründen die Konzentration der lösungsmittelleigenen Anionen erhöhen. Solvosalze sind Verbindungen, die bei ihrer Dissoziation in dem betr. Solvens lösungsmittelfremde Kationen und Anionen abspalten.

Solvens	Schmelzpunkt in °C	Siedepunkt in °C	Molvolumen b. Siedepunkt	Dielektrizitätskonstante (b. Meßtemp.)	Dipolmoment in $10^{-18}$ dyn <sup>1/2</sup> cm <sup>2</sup>	elektr. Eigenleitfähigkeit in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (b. Meßtemp.)	Siedepkts.-Erhöhh. °C/Mol	Gefr. pkts.-Erniedrig. °C/M
$\text{H}_2\text{O}$	0	100	18,8	81,1 (18°)	1,84	$6 \cdot 10^{-8}$ (25°)	0,51	1,86
$\text{H}_2\text{S}$	–85,5	–60,4	35,9	10,2 (–60°)	0,93	$3,7 \cdot 10^{-11}$ (–78°)	0,63	3,85
$\text{NH}_3$	–77,8	–33,5	25,0	22 (–34°)	1,46	$3 \cdot 10^{-8}$ (–37°)	0,34	0,94
$\text{HF}$	–85	19,5	20,2	83,6 (0°)		$1,4 \cdot 10^{-5}$ (–15°)	1,9	1,3
$\text{HCN}$	–13,35	25,0	39,7	123 (16°)	2,8	$5 \cdot 10^{-7}$ (0°)	0,85	1,79
$\text{HNO}_3$	–41,1	86,0	44,7			$8,9 \cdot 10^{-3}$ (0°)		

Tabelle 1. Physikalische Konstanten der protonen-haltigen Solventien

Solvens	Eigendissoziation		abgespaltene Kationen der Solvosäuren	abgespaltene Anionen der Solvobasen
$\text{H}_2\text{O}$	$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{OH}^-$
$\text{H}_2\text{S}$	$2 \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{S}^+ + \text{SH}^-$	$\text{H}_3\text{S}^+$	$\text{SH}^-$
$\text{NH}_3$	$2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_2^-$
$\text{HF}$	$3 \text{HF} \rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$	$\text{H}_2\text{F}^+$	$\text{HF}_2^-$
$\text{HCN}$	$2 \text{HCN} \rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{CN}^+ + \text{CN}^-$	$\text{H}_2\text{CN}^+$	$\text{CN}^-$
$\text{HNO}_3$	$2 \text{HNO}_3 \rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{NO}_3^+ + \text{NO}_3^-$	$\text{H}_2\text{NO}_3^+$	$\text{NO}_3^-$

Tabelle 2. Eigendissoziation der protonen-haltigen Solventien

Neben den grundsätzlichen Gemeinsamkeiten der protonenhaltigen Solventien treten auch Unterschiede auf, z. B. schon graduelle Abstufungen bei den einzelnen gemeinsamen Eigenschaften, wie die Unterschiede in den Löslichkeiten, die ja gerade die Verwendung des einen oder anderen Lösungsmittels für präparative Zwecke empfehlenswert erscheinen lassen. Unterschiedlich ist auch die ionisierende Wirkung der einzelnen Solventien auf die gelösten echten oder potentiellen Elektrolyte, mit dem einen Extrem des nur schwach dissozzierend wirkenden  $H_2S$  und dem anderen Extrem des besonders stark ionisierend wirkenden  $HF$ . Ferner zeigen die protonenhaltigen Solventien eine verschiedene Aggressivität gegenüber den in ihnen gelösten oder suspendierten Substanzen. Es läßt sich etwa folgende Abstufung feststellen: Besonders milde Solventien sind  $H_2S$  und  $NH_3$ , von denen aus die Aggressivität über  $H_2O$  zum  $HF$  stark zunimmt.

### 3. Übersicht

#### über die protonen-freien ionisierenden Solventien

Einige physikalische Konstanten protonen-freier Solventien sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die elektrische Eigenleitfähigkeit der protonen-freien Solventien ist durchweg gering und von der gleichen Größenordnung wie diejenige der protonenhaltigen ionisierenden Lösungsmittel. Die Dielektrizitätskonstanten haben mit Ausnahme des  $SeOCl_2$  kleine Werte; die Molvolumina sind durchweg größer als die der protonenhaltigen Solventien.

Solvens	Fp °C	Kp °C	Molvolumen (Meßtemp.)	Dielektrizitätskonst. (Meßtemp.)	Dipolmoment in $10^{-18}$ dyn <sup>1/2</sup> cm	elektr. Eigenleitfähigkeit in $\Omega^{-1}cm^{-1}$ (Meßtemperatur)
$SO_2$	-75,7	-10,02	44 (-10°)	13,8 (15°)	1,60	$1 \cdot 10^{-7}$ (0°)
$N_2O_4$	-11,3	21,1	61,7 (20°)	2,42 (18°)	0,4	$1,3 \cdot 10^{-12}$ (17°)
$NOCl$	-61,5	-6,5		18,2 (12°)		$2,9 \cdot 10^{-6}$ (-20°)
$COCl_2$	-126	8	69,2 (0°)	4,73 (0°)	1,18	$7 \cdot 10^{-9}$ (25°)
$SeOCl_2$	9,8	178	68,5 (20°)	46,2 (20°)	2,62	$2 \cdot 10^{-5}$ (25°)
$SOCl_2$	-104,5	75,7	72,5 (20°)	9,05 (22°)	1,58	$1 \cdot 10^{-8}$ (20°)
$J_2$	113,6	183	68,5 (183°)	11,1 (118°)	0	$9 \cdot 10^{-6}$ (140°)
$BrF_3$	9	127	48,2 (9°)			$8 \cdot 10^{-3}$ (25°)
$JF_5$	8	97	63,5 (20°)			$1,5 \cdot 10^{-5}$ (25°)
$JCl$	27,2	97,4	52,3 (29°)			$4,5 \cdot 10^{-3}$ (35°)
$JBr$	40	119	55,0 (42°)			$3 \cdot 10^{-4}$ (40°)
$AsF_3$	-8,5	63	48,8 (20°)		2,6	$2,3 \cdot 10^{-5}$ (25°)
$AsCl_3$	-18	130,2	84,0 (20°)	12,8 (20°)	2,1	$1,4 \cdot 10^{-7}$ (0°)
$HgBr_2$	238	320	74,4 (320°)	9,84	0	$1,5 \cdot 10^{-4}$ (242°)

Tabelle 3

Physikalische Konstanten der protonen-freien Solventien

Das Verhalten der protonen-freien Verbindungen als Lösungsmittel – Eigendissoziation, Klassifizierung der Elektrolyte, Umsetzungen der gelösten Stoffe usw. – wird für jedes dieser Solvosysteme gesondert behandelt, und zwar in folgender Reihenfolge: Nichtmetalloxyde ( $SO_2$ ;  $N_2O_4$ ); Säurechloride bzw. Oxychloride ( $NOCl$ ;  $COCl_2$ ;  $SeOCl_2$ ;  $SOCl_2$ ); Jod und Interhalogenverbindungen ( $J_2$ ;  $JF_5$ ;  $BrF_3$ ;  $JCl$ ;  $JBr$ ); Arsenhalogenide ( $AsF_3$ ;  $AsCl_3$ ); Halbsalze ( $HgBr_2$ ).

### 4. Nichtmetalloxyde

#### als protonen-freie ionisierende Solventien

##### a) Solvens Schwefeldioxyd

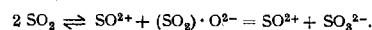
Gleich den protonenhaltigen Solventien hat das Schwefeldioxyd die Fähigkeit, Solvate zu bilden. Infolge des großen Molvolumens und der niedrigen Dielektrizitätskonstanten des  $SO_2$  ist die Anzahl der beständigen Solvate, die Zahl der angelagerten  $SO_2$ -Molekeln und die Zahl der Solvatstufen verhältnismäßig gering; die Zersetzungstemperaturen der  $SO_2$ -Solvate liegen durchweg niedrig,

allerdings in vielen Fällen oberhalb des Siedepunktes von  $SO_2$ . Die häufigsten Solvatationszahlen sind  $1/2$ , 1, 2, 3 und 4. Bei den bisher bekannten  $SO_2$ -Solvaten von Solvosalzen handelt es sich um solche, deren Kationen die der Alkalien, Erdalkalien und organischen Radikale sind, während Schwermetallsalze anscheinend keine  $SO_2$ -Solvate bilden. Die Anionen scheinen dagegen ohne nennenswerten Einfluß auf die Existenz von  $SO_2$ -Solvaten zu sein, man kennt Solvate der Chloride, Bromide, Jodide, Thiocyanate, Sulfate, Acetate, Benzoate. Auch Sulfite und Thiosulfate lagern  $SO_2$  an, werden dabei aber in Disulfite bzw. Thionate umgewandelt. Außer diesen Salzen bilden auch Ammoniak sowie die aliphatischen und aromatischen Amine mit  $SO_2$  Anlagerungs-Verbindungen. Dabei ist die Zahl der angelagerten  $SO_2$ -Molekeln höchstens gleich der Zahl der basischen Stickstoffatome in der Amin-Molekel. So existieren z. B. vom Ammoniak bzw. Diäthylamin die folgenden  $SO_2$ -Solvate:  $NH_3 \cdot SO_2$ ;  $2 NH_3 \cdot 1 SO_2$ ;  $(C_2H_5)_2NH \cdot SO_2$ ;  $2 (C_2H_5)_2NH \cdot 1 SO_2$ .

In  $SO_2$  sind von organischen Verbindungen ganze Stoffklassen gut löslich, z. B. Alkohole, Phenole, organ. Säuren, Ester, Nitro-Verbindungen, aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie stickstoff-haltige Basen. Die organischen Amine sind wie in den protonenhaltigen Solventien auch im  $SO_2$  potentielle Elektrolyte basischer Natur, während die Lösungen der übrigen organischen Substanzen in  $SO_2$  praktisch keine elektrische Leitfähigkeit zeigen. Die Löslichkeit anorganischer Salze ist

im großen und ganzen um so besser, je größer die Volumina der enthaltenen Ionen sind. Daher sind besonders gut löslich die alkyl-substituierten Ammoniumsalze (großvolumiges Kation) sowie Jodide und Thiocyanate (großvolumiges Anion). Auffallend hohe Löslichkeiten haben auch einige Acetate ( $TI \cdot CH_3COO$ ;  $NH_4 \cdot CH_3COO$ ) und einige Chloride ( $AlCl_3$ ;  $SbCl_3$ ), während die Sulfate, Perchlorate und Cyanide durchweg nur wenig löslich oder praktisch unlöslich sind. Bemerkenswerterweise nimmt – im Gegensatz zu ihrem Verhalten in  $H_2O$  – die Löslichkeit der Silberhalogenide und -pseudohalogenide zu in der Reihe:  $AgF \rightarrow AgCl \rightarrow AgBr \rightarrow AgJ \rightarrow AgSCN \rightarrow AgCN$ . Die Metallsulfite sind in  $SO_2$  wenig löslich, in der Reihe der Alkalisulfite nimmt die Löslichkeit mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls zu. Erheblich besser löslich sind die Sulfite des substituierten Ammoniums infolge ihrer großvolumigen Kationen. Thionyl-Verbindungen wie  $SOCl_2$ ,  $SOBr_2$ ,  $SO(SCN)_2$ ,  $(SO)_3 \cdot [SbCl_6]_2$  u. a. sind durchweg gut löslich.

Schwefeldioxyd besitzt noch weitere typische Merkmale eines ionisierenden Solvens; es hat eine geringe Eigenleitfähigkeit, wirkt aber auf gelöste echte und potentielle Elektrolyte dissozzierend. Die Eigenleitfähigkeit des  $SO_2$  wird zurückgeführt auf eine schwache Eigendissoziation in ein Thionyl-Kation und ein solvatisiertes Sauerstoff-Anion:

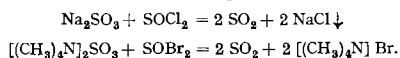


Im Solvens  $SO_2$  übernimmt das Thionyl-Ion die Funktion des Hydroxonium-Ions im Aquosystem und das Sulfite-Ion die Funktion des Hydroxyl-Ions. Als Solvosäuren fungieren also in  $SO_2$  Substanzen, die in  $SO_2$ -Lösung Thionyl-Ionen abdissozzieren, als Solvobasen Stoffe, die Sulfite-Ionen abspalten, und als Solvosalze alle übrigen Verbindungen, die in  $SO_2$ -Lösung elektrolytisch dissozzieren. Demgemäß sind „Sulfitosäuren“ alle Thionyl-Verbindungen

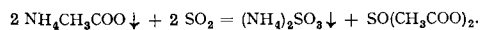
wie  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SOBr}_2$ ,  $\text{SO}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{SO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $(\text{SO})_3$ ,  $[\text{SbCl}_6]_2$  u. a.; sie sind die korrespondierenden Substanzen zu den Aquosäuren im Aquosystem, haben aber durchweg nur eine geringe „Azidität“. „Sulfitbasen“ sind die Metallsulfite und die Sulfite des substituierten Ammoniums. Die Solvobasen sind ebenfalls nur schwach bis mäßig dissoziiert, z. B. auch die substituierten Ammoniumsulfite wie  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_3$ , deren korrespondierenden Verbindungen in den übrigen Solvosystemen meist durch besonders hohe Dissoziationsgrade ausgezeichnet sind. Demgegenüber sind die „Sulfitosalze“ durchweg starke Elektrolyte. Der Lösungszustand der in  $\text{SO}_2$  gelösten Elektrolyte ist gegenüber wäßrigen Lösungen komplexer, da das  $\text{SO}_2$  auf die gelösten Stoffe nicht so stark entassoziierend wie das Wasser wirkt und daher in  $\text{SO}_2$  neben Dissoziationen auch Assoziationen, z. T. beide gleichzeitig auftreten. Die in  $\text{SO}_2$  gelösten Solvosalze sind in sehr verdünnten Lösungen nicht assoziiert und vollständig dissoziiert, während sie mit steigender Konzentration Assoziate bilden, die ihrerseits dissoziieren. Die molekulare Leitfähigkeit der Elektrolyte nimmt in  $\text{SO}_2$  mit steigender Verdünnung langsamer zu als in  $\text{H}_2\text{O}$ ; die Grenzleitfähigkeiten werden in  $\text{SO}_2$  gegenüber Wasser erst bei wesentlich kleineren Konzentrationen erreicht, übertreffen aber ihren Werten nach diejenigen in Wasser.

Der saure bzw. basische Charakter der Solvosäuren bzw. Solvobasen des  $\text{SO}_2$ -Systems kann durch einige der üblichen Farbindikatoren erkannt werden, da diese – genau wie auf die  $[\text{H}^+]$  in den protonen-haltigen Solventien – auch auf die Thionyl- bzw. Sulfitionen-Konzentration im fl.  $\text{SO}_2$  ansprechen und beim Übergang vom solvobasischen ins solvosaure Gebiet bei bestimmten Thionylionen-Konzentrationen Farbumschläge zeigen.

Solvoneutralisationen finden in  $\text{SO}_2$  immer dann statt, wenn Thionyl-Ionen und Sulfit-Ionen miteinander unter Bildung von undissoziierten Lösungsmittel-Molekeln reagieren, also bei Umsetzungen zwischen Sulfiten und Thionyl-Verbindungen; dabei entstehen neben den Solvens-Molekeln als Reaktionsprodukte lösliche oder unlösliche Solvosalze, die durch ihre präparative Gewinnung und analytische Untersuchung nachgewiesen sind, z. B.:



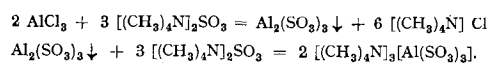
Vielfach ist der Reaktionsablauf auch durch konduktometrische Titrationsverläufe verfolgt und bestätigt worden. Auch Solvolysereaktionen sind in  $\text{SO}_2$  beobachtet worden. So solvolysieren z. B. die Acetate der Alkalien und des Ammoniums, obwohl sie in  $\text{SO}_2$  schwer löslich sind, mehr oder weniger vollständig unter Bildung der gleichfalls schwerlöslichen Sulfite und des Thionylacetates:



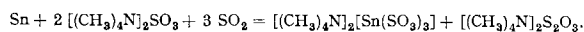
Ferner werden durch  $\text{SO}_2$  solvolytisch zerlegt die Penta-halogenide des Phosphors und Niobs unter Bildung ihrer Oxytrihalogenide, Wolframhexachlorid unter Bildung von Wolfram-oxytetrachlorid und Uranpentachlorid unter Bildung von Uranylchlorid. Demgegenüber werden die Tetrahalogenide der 4. Gruppe des Periodischen Systems nicht solvolysiert, die alle in  $\text{SO}_2$  gut löslich, oberhalb einer bestimmten Temperatur sogar völlig mischbar mit fl.  $\text{SO}_2$  sind.

Amphotere Verbindungen im Solvosystem des  $\text{SO}_2$  sind die Sulfite bzw.  $\text{SO}_2$ -Solvate der Oxyde von Al, Ga, Si, Sn, P- und Sb. Die Lösungen der Chloride dieser Elemente in  $\text{SO}_2$  geben beim Versetzen mit Solvobasen Niederschläge der entsprechenden Sulfite bzw. Oxydsolvate, die sich im Überschuß der Solvobase wieder auflösen, wo-

bei Sulfitoaluminaten, Sulfitogallaten, Sulfitosilicaten, Sulfitostannaten, Sulfitophosphiten, Sulfitoantimoniten und Sulfitoantimonaten entstehen, z. B.

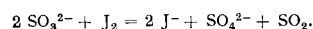


Der amphotere Charakter des Zinndioxyd-solvates zeigt sich auch im Verhalten des metallischen Zinns gegenüber der Lösung einer Solvobase in  $\text{SO}_2$ : Das Zinn geht als Sulfitostannat in Lösung, während gleichzeitig Thiosulfat entsteht:



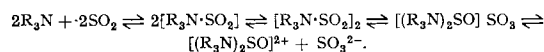
Diese Reaktion entspricht weitgehend dem Verhalten des metallischen Zinks gegenüber wäßrigen Basen bzw. Lösungen von Ammonobasen in fl.  $\text{NH}_3$ . Bei völliger Analogie sollte man an Stelle der Wasserstoff-Entwicklung in den protonen-haltigen Solventien in  $\text{SO}_2$  eine Entwicklung von Schwefelmonoxyd erwarten. Infolge Disproportionierung des Schwefelmonoxyds gemäß:  $2 \text{SO} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S}$  entsteht stattdessen elementarer Schwefel, der sich sofort mit Tetramethyl-ammoniumsulfid zum Thiosulfat umsetzt.

Oxydations-Reduktions-Reaktionen finden wie im wäßrigen Medium auch in fl.  $\text{SO}_2$  statt. Als Oxydationsmittel fungieren z. B. Eisen(III)-chlorid und Antimonpentachlorid, als Reduktionsmittel Kaliumjodid, deren Lösungen in  $\text{SO}_2$  miteinander unter Reduktion zum Eisen(II)-chlorid bzw. Antimontrichlorid unter gleichzeitiger Jod-Ausscheidung reagieren. Während das fl.  $\text{SO}_2$  gegenüber gelösten Oxydationsmitteln nicht als Reduktionsmittel wirkt, zeigen die Sulfit-Ionen der Solvobasen eine reduzierende Wirkung, z. B. gegenüber Jod-Lösungen in  $\text{SO}_2$ . Dabei werden die Sulfit-Ionen zu Sulfat-Ionen oxydiert:

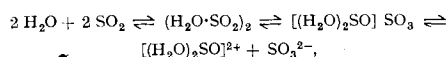


Da die geringe Sulfit-Ionen-Konzentration des reinen  $\text{SO}_2$  nicht ausreicht, um die Reaktion zu geben, bietet dieser Redox-Vorgang die Möglichkeit zur Erkennung von freien Sulfit-Ionen, also zum Nachweis von Solvobasen in  $\text{SO}_2$ .

Wie in den protonen-haltigen Solventien sind Ammoniak und organische Amine auch in  $\text{SO}_2$  potentielle Elektrolyte basischer Natur (Ansolvobasen). Sie lösen sich in  $\text{SO}_2$  mit positiver Wärmetönung und bilden Anlagerungsverbindungen, die  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ionen abspalten:



Es handelt sich hier um komplizierte, noch nicht restlos aufgeklärte Gleichgewichte unter teilweiser Bildung von Thionyl-diammonium-sulfiten, die den Charakter von schwachen Solvobasen haben. Auch das Wasser, das in  $\text{SO}_2$  bei  $-10^\circ \text{C}$  zu etwa 0,8% löslich ist und nach ebullioskopischen Messungen größtenteils bimolekular vorliegt, gehört in  $\text{SO}_2$  zu den Ansolvobasen. Die Basizität ist allerdings nur schwach. In Lösungen von  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{SO}_2$  liegen folgende Gleichgewichte vor:



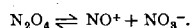
es bildet sich also z. T. Thionyl-dihydroxonium-sulfid. Die freien Elektronenpaare am O- bzw. N-Atom dieser Molekeln treten in die Elektronenlücken des Thionyl-Ions und binden letzteres, was eine Erhöhung der Sulfit-Ionen-Konzentration zur Folge hat.

In fl.  $\text{SO}_2$  bilden sich sehr leicht bestimmte Chloro-Komplexe durch gemeinsames Lösen der Komponenten. Charakteristisch ist dabei eine starke Zunahme der Löslichkeit und der Leitfähigkeit gegenüber den betr. Komponenten, infolge Bildung großvolumiger Ionen. Vor allem

sind es komplexe Chloro-Verbindungen des Antimons und Aluminiums, deren Bildung aus den Komponenten in  $\text{SO}_2$  festgestellt ist, z. B. Kalium-hexachloroantimonit, Kalium-hexachloroantimonat, Nitrosyl-tetrachloroaluminat –  $\text{NOCl} + \text{AlCl}_3 = \text{NO}[\text{AlCl}_4]^-$ , Nitrosyl-hexachloroantimonat, Acetyl-hexachloroantimonat –  $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{SbCl}_5 = \text{CH}_3\text{CO}[\text{SbCl}_6]^-$ , Benzoyl-hexachloroantimonat –  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}[\text{SbCl}_6]^-$ . Alle diese Komplexverbindungen, die in der  $\text{SO}_2$ -Chemie zu den Solvosalzen gehören, sind starke Elektrolyte. Auch Thionylchlorid bildet mit  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$  in  $\text{SO}_2$  derartige leichtlösliche komplexe Chloro-Verbindungen; in diesem Fall entstehen Solvosäuren des  $\text{SO}_2$ -Systems, deren Leitfähigkeit zwar größer ist als diejenige ihrer Komponenten, die aber im Gegensatz zu den genannten komplexen Solvosalzen nur schwache Elektrolyte sind.

### b) Solvens Distickstoff-tetroxyd

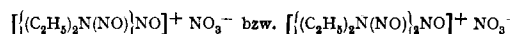
Neben der bekannten thermischen Dissoziation des fl.  $\text{N}_2\text{O}_4$  in zwei  $\text{NO}_2$ -Molekeln, die beim Siedepunkt etwa 15% und bei 0° C unter 5% beträgt, findet gleichzeitig eine elektrolytische Dissoziation des  $\text{N}_2\text{O}_4$  statt, da es eine geringe Eigenleitfähigkeit zeigt. Auf Grund aller bisher beobachteten Ionen-Reaktionen in  $\text{N}_2\text{O}_4$  scheint es gesichert, daß eine Eigendissoziation in ein Nitrosyl-Kation und ein Nitrat-Anion eintritt:



In seinem Verhalten als Solvens hat das  $\text{N}_2\text{O}_4$  mehr Ähnlichkeit zum  $\text{SO}_2$  als zum  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NH}_3$ . So sind die Additions-Verbindungen mit anorganischen Salzen nicht sehr zahlreich und haben diese  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Solvate nur eine geringe Stabilität, ähnlich den  $\text{SO}_2$ -Solvaten.  $\text{N}_2\text{O}_4$  ist zwar ein gutes Lösungsmittel für einige nichtmetallische Elemente und für gewisse Klassen organischer Verbindungen, wie Nitro-Verbindungen und Carbonsäuren, jedoch scheinen typisch anorganische Salze entweder nur wenig oder überhaupt nicht löslich zu sein. Auch sind die gelösten anorganischen Stoffe in  $\text{N}_2\text{O}_4$  vielfach kaum stärker dissoziiert als in nicht-ionisierenden Lösungsmitteln (z. B. in  $\text{CCl}_4$ ). Offenbar ist das  $\text{N}_2\text{O}_4$  kein stark ionisierend wirkendes Solvens. Leider fehlen noch systematische Untersuchungen über die Löslichkeit verschiedener Stoffklassen wie auch über den Verteilungszustand der gelösten Verbindungen.

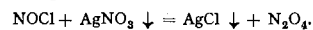
Aus dem Dissoziationsschema folgt für das Solvosystem des  $\text{N}_2\text{O}_4$ , daß Verbindungen, die Nitrosyl-Ionen abspalten, Solvosäuren sind, Stoffe, die Nitrat-Ionen abspalten, Solvobasen darstellen, und alle übrigen Elektrolyte in  $\text{N}_2\text{O}_4$  Solvosalze sind. Von den Nitrosyl-Verbindungen ist nur das Verhalten von  $\text{NOCl}$  in fl.  $\text{N}_2\text{O}_4$  untersucht. Nitrosylchlorid ist völlig mischbar mit dem Solvens und zeigt eine gewisse Dissoziation in Nitrosyl- und Chlor-Ionen, es ist also eine schwache Solvosäure. Vermutlich sind die Nitrosyl-Verbindungen mit großvolumigem Anion, wie die der Halogenokomplexe, z. B.  $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$ ,  $\text{NO}[\text{AlCl}_4]$  u. a., stärkere Solvosäuren, ihr Verhalten in  $\text{N}_2\text{O}_4$  ist aber noch nicht untersucht. In der Klasse der Solvobasen haben die Metallnitrats im allgemeinen nur eine geringe Löslichkeit in  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Während Ammoniumnitrat gleichfalls praktisch unlöslich ist, sind die substituierten Ammoniumnitrats, z. B.  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{NO}_3$ , gut löslich und schwach bis mittelstark dissoziiert. Eine Ansolvobase des  $\text{N}_2\text{O}_4$  ist das Diäthyl-nitrosamin, das auf eine oder zwei Molekeln je eine Solvensmolekel anzulagern vermag (Bindung durch das freie Elektronenpaar des Amin-Stickstoffs an die Elektronenlücken des Nitrosyl-Stickstoffs) und dabei die beiden

miteinander im Gleichgewicht stehenden Diäthylnitrosamin-nitrosonium-nitrate

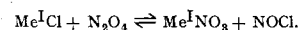


bildet. Diese Verbindungen sind die korrespondierenden Substanzen zum Diäthyl-ammoniumhydroxyd im Aquosystem. Die Leitfähigkeit ihrer Lösungen in  $\text{N}_2\text{O}_4$  ist bis zu 8 Zehnerpotenzen gegenüber derjenigen des reinen Solvens erhöht.

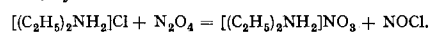
Wenn die Metallnitrats auch nur wenig löslich sind, so reagieren sie doch vielfach in  $\text{N}_2\text{O}_4$  mit Nitrosylchlorid in einer Solvoneutralisations-Reaktion, z. B. verläuft die folgende Umsetzung in kurzer Zeit vollständig:



Andererseits werden auch manche Metallchloride, z. B.  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{TiCl}_4$ , in  $\text{N}_2\text{O}_4$  partiell oder vollständig solvolysiert gemäß:



Für die Frage, in welcher Richtung die umkehrbare Solvosäure-Solvobasen-Reaktion im Einzelfall verläuft, spielen anscheinend die Löslichkeitsverhältnisse eine Rolle. Wenn die Solvosalze in  $\text{N}_2\text{O}_4$  unlöslich sind, so wird das Gleichgewicht von rechts nach links im Sinne der Neutralisation verschoben; sind dagegen die Solvosalze löslich, so stellt sich ein Gleichgewicht ein, und die Solvolyse verläuft vollständig, falls durch Erwärmen die schwache, flüchtige Solvosäure  $\text{NOCl}$  entfernt wird. Ein Beispiel für eine derartige erzwungene vollständige Solvolyse zeigt das lösliche Diäthyl-ammoniumchlorid:



Bei dieser solvolytischen Umsetzung erhält man nach Vertreiben des  $\text{NOCl}$  quantitativ die Solvobase Diäthyl-ammoniumnitrat.

Eingehend ist das Verhalten der Metalle in  $\text{N}_2\text{O}_4$  untersucht. Alle Alkalimetalle, ferner Calcium, Zink, Quecksilber und Kupfer reagieren mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  unter Bildung der wenig löslichen Nitrats und gleichzeitiger Entwicklung von Stickstoffmonoxyd nach der Gleichung:

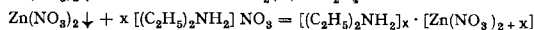
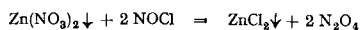


Der Vorgang entspricht völlig dem Verhalten der Metalle in protonen-haltigen Solventien: Das Lösungsmittel-Kation, das Proton bzw. das Nitrosyl-Ion, entreißt als starker Elektronen-Akzeptor dem Metall ein Elektron und entweicht als gasförmiges  $\text{H}_2$  bzw.  $\text{NO}$ . Bei Zugabe der Solvosäure  $\text{NOCl}$  zum  $\text{N}_2\text{O}_4$  tritt wegen der dadurch bedingten Erhöhung der Nitrosyl-Ionen-Konzentration ein verstärkter und schnellerer Angriff der Metalle ein; die solvosäure Lösung greift z. B. auch Eisen und Zinn an, wobei die unlöslichen Metallchloride entstehen:



Manche Metallchloride reagieren mit überschüssigem  $\text{NOCl}$  weiter unter Bildung von Nitrosyl-Verbindungen der Metallchloro-Komplexe, die im Solvosystem des  $\text{N}_2\text{O}_4$  zur Gruppe der Solvosäuren gehören.

Die schwache Solvobase Zinknitrat zeigt ein amphoteres Verhalten in  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; sie reagiert nicht nur mit  $\text{NOCl}$  in einer Solvoneutralisations-Reaktion, sondern geht auch bei Zugabe der stärkeren Solvobase Diäthyl-ammoniumnitrat als komplexes Nitratsalz in Lösung:



Als Folge der Amphoterie des Zinknitrats reagiert metallisches Zink sowohl mit solvosäuren als auch solvobasischen Lösungen in  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; und zwar in beiden sehr heftig, während es von „neutralem“  $\text{N}_2\text{O}_4$  nur sehr langsam angegriffen

wird. Im solvobasischen Gebiet, also in einer Lösung von Diäthyl-ammoniumnitrat, geht das Zink als Nitratzinkat in Lösung unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickstoffmonoxyd:

$$\text{Zn} + x[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{NO}_3 + 2\text{N}_2\text{O}_4 = [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_x[\text{Zn}(\text{NO}_3)_{2-x}] + 2\text{NO} \uparrow$$

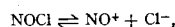
Dieses Verhalten des metallischen Zinks gegenüber solvosaurem, neutralem und solvobasischem  $\text{N}_2\text{O}_4$  entspricht völlig seinem Verhalten gegen saures, neutrales und basisches  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. ammonosaures, neutrales und ammonobasisches  $\text{NH}_3$ .

## 5. Wasserfreie Säurechloride als protonen-freie Solventien

### a) Solvens Nitrosylchlorid

Das Nitrosylchlorid bildet relativ stabile Solvate. Untersucht sind bisher die NOCl-Anlagerungsverbindungen von Chloriden, die bei Zimmertemperatur, z. T. auch noch bei erhöhter Temperatur beständig sind. Monosolvate bilden:  $\text{CuCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  und Disolvate die folgenden Chloride:  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{PdCl}_2$ .

Das Nitrosylchlorid hat innerhalb der protonen-freien Solventien eine relativ hohe DK, die vergleichbar ist mit derjenigen des  $\text{NH}_3$ . Daher sollte man erwarten, daß NOCl ein besseres Lösungsvermögen besitzt und ein stärker ionisierend wirkendes Solvens ist als  $\text{SO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Das scheint zuzutreffen nach den bisher vorliegenden, allerdings nicht sehr umfangreichen und wenig systematischen Löslichkeitsuntersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen. Nitrosylchlorid besitzt eine geringe Eigendissoziation in ein Nitrosyl-Kation und ein Chlorid-Anion:

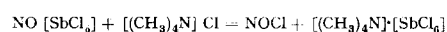


von denen das Nitrosyl-Ion solvatisiert vorliegen soll.

Aus dem Dissoziationsschema ergibt sich für das Solvosystem des NOCl folgendes: Solvosäuren sind die Nitrosyl-Verbindungen, sofern sie in NOCl-Lösung  $\text{NO}^+$ -Ionen abspalten; die Funktion von Solvobasen haben Substanzen, die Chlor-Ionen abdissoziieren; Solvosalze sind alle übrigen Elektrolyte dieses Systems. Im Nitrosylchlorid haben also die gleichen Verbindungen wie in  $\text{N}_2\text{O}_4$  den Charakter von Solvosäuren. Von diesen sind einige, z. B. Nitrosylperchlorat, Nitrosylschwefelsäure, Di-nitrosyl-hexachlorostannat, Di-nitrosyl-hexachlorotitanat und Nitrosyl-tetrafluorborat in NOCl praktisch unlöslich. Di-nitrosylpyrosulfat ist etwas löslich und zeigt eine gewisse Leitfähigkeit, so daß es als schwache Solvosäure fungiert. Eine hohe Löslichkeit und gute Leitfähigkeit in NOCl haben dagegen Nitrosyl-tetrachloroaluminat, Nitrosyl-tetrachloroferrat(III) und Nitrosyl-hexachloroantimonat. Diese drei Nitrosyl-Verbindungen sind relativ starke Solvosäuren des Systems. Daß bei ihnen tatsächlich als Kationen Nitrosyl-Ionen abgespalten werden, zeigt die Elektrolyse ihrer Lösungen in NOCl, bei der an der Kathode Nitrosyl-Ionen entladen werden und gasförmiges NO entwickelt wird. Diese genannten, starken Solvosäuren entstehen beim Lösen von  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  bzw.  $\text{SbCl}_5$  in NOCl; die Chloride von Al, Fe und Sb stellen also Ansolvosäuren im Solvens NOCl dar.

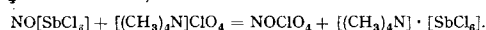
In der Klasse der Solvobasen sind die Alkalichloride in NOCl praktisch unlöslich, aber die substituierten Ammoniumchloride, z. B. Tetramethyl-ammoniumchlorid, haben eine gute Löslichkeit und Leitfähigkeit. Von Solvosalzen sind anscheinend bisher nur zahlreiche Tetramethyl-ammoniumsalze untersucht, die durchweg in NOCl gut löslich sein sollen. Wasser löst sich in NOCl als Nichtelektrolyt, ohne dabei auf die Solvens-Molekeln hydrolysierend einzuwirken.

Solvoneutralisationen sind bisher nicht systematisch untersucht worden. Als einzige ist bisher sichergestellt diejenige zwischen der Solvosäure  $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$  und der Solvobase Tetramethyl-ammoniumchlorid, bei der das lösliche Solvosalz Tetramethyl-ammonium-hexachloroantimonat entsteht:

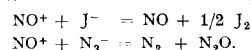


Das Verhalten der schwerlöslichen Solvobase KCl gegenüber  $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$  in NOCl ist noch nicht restlos aufgeklärt; dabei geht das Kaliumchlorid nicht in Lösung, vermutlich weil sich ein schützender Überzug von gleichfalls schwerlöslichem  $\text{K}[\text{SbCl}_6]$  bildet und dadurch die Solvoneutralisation zum Stillstand kommt.

Von gewissem Interesse für die präparative Chemie sind andere Ionenreaktionen in NOCl, nämlich Umsetzungen zwischen der starken Solvosäure  $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$  und den Tetramethyl-ammoniumsalzen schwacher Solvosäuren, die zur Ausfällung der letzteren wie  $\text{NOClO}_4$ ,  $\text{NOHSO}_4$ ,  $\text{NOBF}_4$  u. a. führen, z. B.:

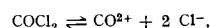


Diese Fällungsreaktionen, insbes. die Perchlorat-Reaktion können auch zum Nachweis von Nitrosyl-Ionen benutzt werden, allerdings nur für relativ hohe  $\text{NO}^+$ -Ionenkonzentrationen, wie sie in Lösungen starker Solvosäuren vorliegen. Geringe  $\text{NO}^+$ -Ionenkonzentrationen, z. B. bereits die des Solvens selbst, lassen sich durch die „Jodid-Reaktion“ oder „Azid-Reaktion“ anzeigen:

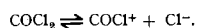


### b) Solvens Carbonylchlorid

Die geringe Eigenleitfähigkeit des fl. Phosgens wird von Germann (1925) auf eine Eigendissoziation in ein Carbonyl-Kation und zwei Chlorid-Anionen zurückgeführt:



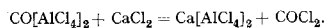
da bei der Elektrolyse des reinen  $\text{COCl}_2$  an der Kathode eine Kohlenmonoxyd-Entwicklung und an der Anode eine Chlor-Entwicklung stattfindet. Diese Folgerung ist aber nicht zwingend und steht auch nicht im Einklang mit den heutigen Vorstellungen über die Eigendissoziation der anderen ionisierenden Solventien, bei denen allgemein die primäre Dissoziationsstufe als entscheidend angesehen wird. Man hätte daher die Eigendissoziation des  $\text{COCl}_2$  – abgesehen von evtl. Ionen-Solvatationen – wohl richtiger folgendermaßen zu formulieren:



Die Deutung der in  $\text{COCl}_2$  beobachteten Umsetzungen soll hier indessen entsprechend den Literaturangaben referiert werden, zumal da die Klassifizierung der Elektrolyte in Solvosäuren, Solvobasen und Solvosalze dadurch nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

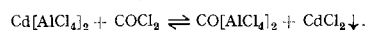
Als Phosgenbasen fungieren Verbindungen, die in  $\text{COCl}_2$ -Lösung Chlorid-Ionen abspalten, während Phosgenosäuren Stoffe sind, deren Dissoziation in  $\text{COCl}_2$  unter Abspaltung von  $\text{CO}^{2+}$ -Ionen (bzw.  $\text{COCl}^+$ -Ionen) erfolgt. Solvobasen sind also die heteropolaren Metallchloride, von denen vor allem die der Alkalien und Erdalkalien für Umsetzungen benutzt sind. Potentieller Elektrolyt saurer Natur ist Aluminiumchlorid, das neben einer großen Löslichkeit in  $\text{COCl}_2$  auch eine um etwa 5 Zehnerpotenzen größere Leitfähigkeit als das reine Solvens aufweist. Die beim Lösen von  $\text{AlCl}_3$  entstehende Solvosäure wird als Carbonyl-di-tetrachloroaluminat  $\text{CO}[\text{AlCl}_4]_2$  bezeichnet. Andere schwach polare Chloride wie Bortrichlorid, Arsentrichlorid, die Chloride des Antimons und

Schwefels, die in Phosgen löslich sind, sind vermutlich gleichfalls potentielle Elektrolyte saurer Natur und könnten beim Lösen in  $\text{COCl}_2$  Phosgenosäuren liefern. Ihr Dissoziationsverhalten ist aber bisher noch nicht geprüft. Infolgedessen sind Solvoneutralisationen nur durchgeführt worden mit der Solvosäure Carbonyl-di-tetrachloroaluminat, die mit Alkali- und Erdalkalichloriden lösliche Solvosalze bildet, z. B.:

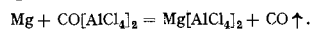


Die entstandenen Solvosalze haben eine größere Leitfähigkeit als ihre Solvosäure; beim Verdunsten des Lösungsmittels kristallisieren diese Salze meist als  $\text{COCl}_2$ -Solvate aus.

Eine Solvolyse-Reaktion ist an dem entspr. Cadmiumsalz, dem Cadmium-ditetrachloroaluminat, festgestellt worden. Es ist in  $\text{COCl}_2$ -Lösung nur in Gegenwart der Solvosäure beständig. Versetzt man eine solche Lösung des Cadmiumsalzes in „solvosauere“ Phosgen mit einem Überschuß des reinen Lösungsmittels, so nimmt infolge der Verringerung der „Azidität“ der Lösung die Solvolyse zu und es fällt die schwache und wenig lösliche Solvobase Cadmiumchlorid aus:

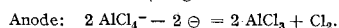
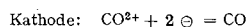


Die meisten Metalle, selbst die Alkali- und Erdalkalimetalle, werden von  $\text{COCl}_2$  nicht angegriffen und behalten ihre blanken Oberflächen. Nur Aluminium löst sich langsam in  $\text{COCl}_2$  auf unter Bildung von Carbonyl-di-tetrachloroaluminat. In Gegenwart dieser Phosgenosäure werden auch andere Metalle wie K, Mg, Ca, Zn, Cd gelöst unter Bildung von Phosgenosalzen und unter gleichzeitiger CO-Entwicklung, z. B.:



Diese Reaktionen liefern – wegen ihrer Analogie zum Verhalten der unedlen Metalle gegenüber neutralem und saurem Wasser – einen weiteren Beweis für den Solvosäure-Charakter des Carbonyl-dichloroaluminats im Phosgenosystem.

Untersuchungen der Elektrolyse der Phosgenosäure und ihrer Salze in  $\text{COCl}_2$ -Lösung bestätigen gleichfalls die Richtigkeit der entwickelten Vorstellungen. Bei der Elektrolyse einer Lösung von  $\text{CO}[\text{AlCl}_4]_2$  in  $\text{COCl}_2$  wird an der Kathode CO und an der Anode  $\text{Cl}_2$  entwickelt:



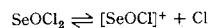
Die Elektrolyse von  $\text{Ca}[\text{AlCl}_4]_2$  in  $\text{COCl}_2$  liefert an der Anode gleichfalls eine Chlor-Entwicklung, an der Kathode dagegen keine CO-Entwicklung, sondern eine Abscheidung von Calcium, das sich allerdings später in der bei der Elektrolyse entstandenen freien Solvosäure wieder löst.

### c) Solvens Selenoxychlorid.

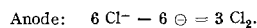
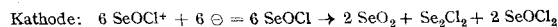
Innerhalb der Gruppe der bisher untersuchten protonenfreien Solventien hat das Selenoxychlorid die größte DK und ein hohes Dipolmoment. Daher zeigt  $\text{SeOCl}_2$  eine ausgesprochene Tendenz zur Eigenassoziation und zur Bildung von relativ beständigen Solvaten sowie ein recht gutes Lösungsvermögen für zahlreiche anorganische und organische Substanzen. Von den  $\text{SeOCl}_2$ -Solvaten seien genannt die Mono-Solvate von KCl; RbCl;  $\text{SbCl}_5$ ;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ ; und die Di-Solvate von  $\text{FeCl}_3$ ;  $\text{SnCl}_4$ ;  $\text{TiCl}_4$ ;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ ; sowie die Tri-Solvate von  $\text{CaCl}_2$ ;  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{Ca}[\text{SnCl}_6]$ .

Die geringe spezifische Leitfähigkeit des wasserfreien  $\text{SeOCl}_2$  wird erklärt durch eine schwache Eigendissoziation gemäß der primären Dissoziationsstufe in ein Chlorid-Ion

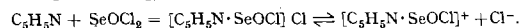
und ein – möglicherweise solvatisiertes –  $\text{SeOCl}^+$ -Kation:



Diese Vorstellung wird bestätigt durch die Erscheinungen bei der Elektrolyse von  $\text{SeOCl}_2$ , die an der Anode eine Chlor-Entwicklung liefert, während die Flüssigkeit im Kathodenraum durch gebildetes  $\text{SeOCl}$  braun gefärbt wird. Letzteres zersetzt sich in Selendioxyd und Selenmonochlorid.



Als Solvobasen fungieren im System des  $\text{SeOCl}_2$  die polaren Metallchloride, die zwar mehr oder weniger gut löslich, aber nur schwache Elektrolyte sind, also nur eine geringe „Basizität“ besitzen. Zu den Solvobasen gehören ferner das Wasser, Ammoniak und organische Amine, wie Pyridin und Chinolin, die als potentielle Elektrolyte basischer Natur durch ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffs bzw. Stickstoffs das Lösungsmittel-Kation binden, wodurch die Chlor-Ionen-Konzentration in ihren Lösungen gegenüber der des reinen Solvens erhöht wird, z. B.:



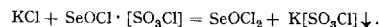
Die bisher untersuchten organischen Basen sind viel stärkere Solvobasen als die Metallchloride, und zwar steigt die „Basizität“ in der Reihenfolge:  $\text{KCl} \rightarrow \text{Pyridin} \rightarrow \text{Chinolin} \rightarrow \text{Isochinolin}$ .

Als Solvosäuren wirken Substanzen, welche die  $\text{SeOCl}^+$ -Ionen-Konzentration der Lösung erhöhen. Das sind die Ansolvosäuren wie  $\text{SO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  und evtl. andere homöopolare Chloride, die ein oder mehrere Chlor-Ionen der Solvens-Molekeln unter Bildung von Chloro-Komplexen zu binden vermögen. So reagiert  $\text{SO}_3$  beim Lösen mit einer Molekel  $\text{SeOCl}_2$ :

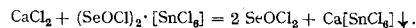


es bildet sich also die korrespondierende Solvosäure zur Chlorsulfonsäure des Aquosystems.  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  bzw.  $\text{TiCl}_4$  lösen sich zu den Solvosäuren  $(\text{SeOCl})$ ,  $[\text{FeCl}_4]$  bzw.  $(\text{SeOCl})_2$   $[\text{SnCl}_6]$  bzw.  $(\text{SeOCl})_2$   $[\text{TiCl}_6]$ . Die „Azidität“ dieser Solvosäuren nimmt ab in der Reihe  $\text{SO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ .

Zahlreiche Solvoneutralisationen sind durch die analytische Untersuchung der dabei entstandenen Solvosalze wie auch durch konduktometrische bzw. potentiometrische Verfolgung des Reaktionsablaufes aufgeklärt worden. So fällt z. B. bei Zugabe einer Lösung von  $\text{SO}_3$  in Selenylchlorid zu einer Lösung von KCl in  $\text{SeOCl}_2$  ein Niederschlag des chlorsulfonsauren Kaliums aus:



Beim Mischen der Lösungen von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{SnCl}_4$  in  $\text{SeOCl}_2$  entsteht eine Fällung von Calciumhexachlorostannat:



Beide Salze fallen als  $\text{SeOCl}_2$ -Solvate aus. Die Umsetzungen der genannten organischen Basen (z. B. Pyridin) mit  $\text{SO}_3$  in Selenoxychlorid führen zu einer Salzbildung im stöchiometrischen Verhältnis 1:1. Bei den konduktometrischen Titrations solcher Solvoneutralisationen ( $\text{KCl} + \text{SnCl}_4$ ;  $\text{CaCl}_2 + \text{SnCl}_4$ ;  $\text{Pyridin} + \text{SnCl}_4$ ;  $\text{Pyridin} + \text{FeCl}_3$ ;  $\text{Pyridin} + \text{SO}_3$ ) werden vielfach 2 oder 3 Knickpunkte im Kurvenverlauf erhalten, von denen jeweils einer bei dem für die Salzbildung zu fordernden Molverhältnis liegt, während die anderen auf die Bildung von solvobasischen bzw. solvosäuren Solvosalzen hindeuten.

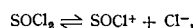
Die meisten Metalle werden von  $\text{SeOCl}_2$  unter Bildung der Metallchloride angegriffen, wobei gelegentlich als Zwischenprodukte die Metallselenide entstehen. Dabei wird das Lösungsmittel-Kation entladen, und das gebildete, un-

beständige  $\text{SeOCl}$  zersetzt sich – wie bereits besprochen – in Selendioxyd und Selenmonochlorid.  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$  werden sehr schnell gelöst, während  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  und  $\text{Pt}$  nur langsam angegriffen werden. Recht beständig gegen  $\text{SeOCl}_2$  sind  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Ti}$  und  $\text{Ta}$ . Auffälligerweise soll Natrium von  $\text{SeOCl}_2$  selbst beim Siedepunkt nicht angegriffen werden, während andererseits Kalium bereits in der Kälte explosionsartig reagiert. Lösungen von Solvosäuren, z. B. von  $\text{SnCl}_4$  in  $\text{SeOCl}_2$ , wirken infolge der Erhöhung der  $\text{SeOCl}^+$ -Ionen-Konzentration viel stärker auf Metalle ein als das reine Solvens – ein weiterer Beweis für den Säurecharakter dieser Verbindungen.

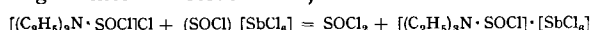
Von den Nichtmetallen werden Brom, Jod, Schwefel, Selen und Tellur von  $\text{SeOCl}_2$  gelöst, Bor, Silicium und Kohlenstoff dagegen nicht angegriffen. Die Lösungen von Schwefel und Tellur werden beim Erhitzen zersetzt in  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{TeCl}_4$ . Roter und weißer Phosphor reagieren sehr energisch mit Selenoxychlorid unter Bildung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  und den Selenchloriden  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SeCl}_4$ .

#### d) Solvens Thionylchlorid

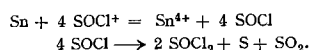
Die Eigenleitfähigkeit des Thionylchlorids von  $1 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (bei  $20^\circ$ ) wird durch folgende Eigendissoziation erklärt:



wenn man von einer evtl. Solvation des  $\text{SOCl}^+$ -Kations absieht. Als Solvosäuren dieses Systems reagieren demgemäß Stoffe, welche die  $\text{SOCl}^+$ -Ionen-Konzentration erhöhen, als Solvobasen solche Elektrolyte, die in  $\text{SOCl}_2$ -Lösung Chlor-Ionen abspalten. Die typisch heteropolaren Metallchloride sind in  $\text{SOCl}_2$  nur geringfügig oder gar nicht löslich, so daß sie bestenfalls äußerst schwache Solvobasen darstellen. Den Charakter von stärkeren Solvobasen zeigen dagegen die Chloride des substituierten Ammoniums, z. B. Triäthylammoniumchlorid, die in  $\text{SOCl}_2$  eine hohe Löslichkeit und starke Leitfähigkeit besitzen. Die gut löslichen organischen Amine, z. B. Triäthylamin, Pyridin, Chinolin, Diäthylanilin, sind – wie in den anderen ionisierenden Solventien – auch in  $\text{SOCl}_2$  Ansolvobasen, sie erhöhen die Leitfähigkeit des reinen Solvens um etwa 3 Zehnerpotenzen. Demgegenüber reagieren als Ansolvosäuren die Chloride von  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$  und  $\text{Sb}^{\text{V}}$ , die beim Lösen mit den Solvens-Molekeln unter Bildung der Chlorosäuren des Systems wie  $(\text{SOCl}) \cdot [\text{FeCl}_4]$ ,  $(\text{SOCl})_2 [\text{SnCl}_6]$ ,  $(\text{SOCl}) [\text{SbCl}_6]$  reagieren. Ihre Säurestärke nimmt ab in der Reihe  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_3$ . Der solvosäure bzw. solvobasische Charakter im Solvosystem des  $\text{SOCl}_2$  kann durch einige der üblichen Farbindikatoren erkannt werden. Solvoneutralisationen sind beobachtet und konduktometrisch verfolgt worden bei Umsetzungen zwischen einerseits Lösungen der genannten Solvobasen bzw. Ansolvobasen und andererseits Lösungen der genannten Ansolvosäuren, z. B.:



Zum Verhalten der Metalle gegenüber fl.  $\text{SOCl}_2$  liegen folgende Beobachtungen vor: Mit siedendem  $\text{SOCl}_2$  reagieren  $\text{Sb}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Na}$  unter Bildung ihrer Chloride mit abnehmender Intensität in der angegebenen Reihenfolge. Gleichzeitig entsteht dabei aus dem entladenen Lösungsmittel-Kation Schwefel und Schwefeldioxyd, z. B. nach:



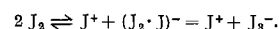
Solvosäure Lösungen wirken infolge Erhöhung der  $\text{SOCl}^+$ -Ionen-Konzentration stärker auf die Metalle ein als das

reine Solvens. Weitere eingehendere Untersuchungen über das ionisierende Solvens  $\text{SOCl}_2$  werden z. Zt. noch durchgeführt.

## 6. Jod und Interhalogenverbindungen als ionisierende Solventien

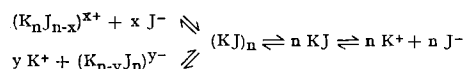
### a) Geschmolzenes Jod als Solvens

Die spezifische Leitfähigkeit des geschmolzenen Jods ist durch ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen einer geringen metallischen Leitfähigkeit und einer elektrolytischen Leitfähigkeit bedingt. Die letztere wird erklärt durch eine schwache Eigendissoziation der  $\text{J}_2$ -Molekeln in positiv und negativ geladene Jod-Ionen, von denen die Jod-Anionen solvatisiert sind:



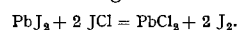
Die elektrolytische Dissoziation des fl.  $\text{J}_2$  ist offenbar sehr klein, da nach einer vorläufigen Abschätzung das Ionenprodukt des fl. Jods nur etwa den Wert  $1 \cdot 10^{-42}$  hat. In diesem Solvosystem haben die Metalljodide bzw. -polyjodide die Funktion der Solvobasen, während die Jodhalogenide und -pseudohalogenide Solvosäuren darstellen.

Viele Metalljodide, z. B. die der Alkalimetalle sowie  $\text{TlJ}$ ,  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{AlJ}_3$ ,  $\text{FeJ}_3$ ,  $\text{AsJ}_3$ ,  $\text{SbJ}_3$ ,  $\text{BiJ}_3$ ,  $\text{SnJ}_4$  sind in fl.  $\text{J}_2$  löslich; praktisch unlöslich sind dagegen die Erdalkalijodide sowie  $\text{AgJ}$ ,  $\text{CuJ}$ ,  $\text{ZnJ}_2$ ,  $\text{CdJ}_2$ ,  $\text{PbJ}_2$ ,  $\text{NiJ}_2$ ,  $\text{CrJ}_3$ . Von den Metallen lösen sich  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$  und  $\text{Sn}$  unter Bildung ihrer löslichen Jodide, während sich diejenigen Metalle, deren Jodide in  $\text{J}_2$  schwerlöslich sind, mit einer zusammenhängenden, schützenden Jodid-Schicht überziehen und daher nicht weiter angegriffen werden. Von den Nichtmetallen werden Schwefel, Selen und Tellur gelöst. Aus Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich, daß sich bei den gelösten Stoffen vielfach Assoziation und elektrolytische Dissoziation überlagern. So sind z. B. die Alkalijodide assoziiert und – mit Ausnahme des  $\text{NaJ}$  – zugleich starke Elektrolyte, es liegen komplizierte, konzentrations- und temperaturabhängige Gleichgewichte vor, z. B. für  $\text{KJ}$ :



Mit zunehmender Verdünnung und steigender Temperatur verschieben sich die Gleichgewichte von links nach rechts. Ferner macht sich mit zunehmender Verdünnung die Solvation – Bildung von Polyjodid-Ionen – bemerkbar.  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{AsJ}_3$ ,  $\text{SbJ}_3$  und  $\text{SnJ}_4$  sind praktisch Nichtelektrolyte und monomolekular gelöst;  $\text{AlJ}_3$  und  $\text{FeJ}_3$  bilden in  $\text{J}_2$ -Lösung Doppelmolekeln mit dem Charakter schwacher Elektrolyte.

In der Gruppe der Solvobasen nimmt die „Basizität“ ab von den starken Basen  $\text{KJ}$ ,  $\text{RbJ}$ ,  $\text{LiJ}$  über die mittelstarke Base  $\text{NaJ}$  zu den schwachen Basen  $\text{AlJ}_3$ ,  $\text{FeJ}_3$  und den übrigen Metalljodiden. Die Solvosäuren ( $\text{JCl}$ ,  $\text{JBr}$ ,  $\text{JCN}$ ) sind durchweg sehr schwache Elektrolyte, ihre „Azidität“ nimmt in der angegebenen Reihenfolge ab. Lösungen oder auch Suspensionen der Metalljodide reagieren mit Lösungen der Jodhalogenide in Solvoneutralisations-Reaktionen, wobei als Reaktionsprodukte die Solvosalze, die entspr. Metallhalogenide entstehen, z. B.:



Zahlreiche solcher Solvoneutralisations-Reaktionen sind durch analytische Untersuchung der entstandenen Solvosalze und durch konduktometrische oder potentiometrische Titrations nachgewiesen. Das Jodcyan ist eine derart schwache Solvosäure, daß es nicht merklich mit den Metalljodiden reagiert. Damit steht in Übereinstimmung,

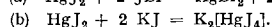
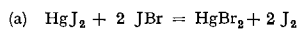


daß die Metallcyanide in fl.  $J_2$  eine praktisch vollständig verlaufende Solvolyse erleiden unter Bildung der Solvobase – des entspr. Metalljodids – und des Jodcyans:



Diese Solvolyse-Reaktionen der Cyanide verlaufen vollständig, weil das entstandene Jodcyan nicht nur eine äußerst schwache Solvosäure ist, sondern auch in  $J_2$  nur eine geringe Löslichkeit besitzt und aus der Lösung heraus-sublimiert.

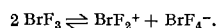
Gewisse sehr schwache Solvobasen wie  $HgJ_2$ ,  $PbJ_2$  und  $BiJ_2$  zeigen amphoterer Verhalten im fl. Jod. Während sie gegenüber Lösungen der Jodhalogenide einen solvobasischen Charakter zeigen (a), reagieren sie wie Solvosäuren gegenüber den Lösungen starker Solvobasen unter Bildung komplexer Solvosalze (b):



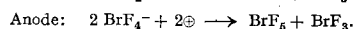
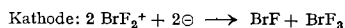
## b) Solvens Bromtrifluorid

Bromtrifluorid ist ein ausgezeichnet ionisierendes Lösungsmittel. Sein Lösevermögen für Fluoride gleicht etwa dem des Wassers oder des wasserfreien HF für dieselbe Stoffgruppe. So vielseitig die in seinen Lösungen ablaufenden Ionenreaktionen für die Chemie des Fluors sind, so setzt sein ausgeprägtes Fluorierungs- und Oxydationsvermögen seiner Anwendbarkeit aber auch Grenzen. In seinen Lösungen sind fast ausschließlich Fluoride beständig und diese vielfach in der höchsten Wertigkeitsstufe des betr. Elementes. Andererseits ist die Kombination seiner ionisierenden Eigenschaften mit seinem starken Fluorierungsvermögen zur Darstellung von Fluorokomplexen von hervorragender Bedeutung.

Seine Eigenleitfähigkeit von  $8 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ist durch folgende Eigendissoziation bedingt:



Bei der Elektrolyse von  $BrF_3$  an Platin-Elektroden wird keine Gasentwicklung beobachtet, vielmehr färbt sich die Flüssigkeit im Kathodenraum braun, während das hellgelbe Bromtrifluorid in nächster Umgebung der Anode entfärbt wird. Es tritt also offenbar kathodische Abscheidung des  $BrF_2^+$ -Ions unter Bildung von gefärbtem Brommonofluorid ein, während anodisch farbloses Brompentafluorid entsteht:



Substanzen, die in  $BrF_3$ -Lösung die  $BrF_2^+$ -Ionen-Konzentration erhöhen, sind Solvosäuren, solche, welche die  $BrF_4^-$ -Ionen-Konzentration in der Lösung erhöhen, Solvobasen in Bromtrifluorid. Den Charakter von Solvobasen haben die erstmalig von *Sharpe* und *Emeléus* dargestellten Tetrafluorobromite ( $Me^I BrF_4$ ), die mit Solvosäuren zur Neutralisation gebracht werden können. Der Ablauf der Solvoneutralisationen wurde sowohl durch konduktometrische Titrationen als auch durch zahlreiche präparative Versuche sichergestellt. Als Solvosäuren fungieren die Difluorobromonium-Säuren:  $BrF_2 SbF_6$ ,  $(BrF_2)_2 SnF_6$ ,  $BrF_2 AuF_4$ ,  $BrF_2 NbF_6$ ,  $BrF_2 TaF_6$ ,  $BrF_2 BiF_6$ ,  $(BrF_2)_2 PtF_6$ , sowie die folgenden Fluoride, die keine isolierbaren Difluorobromonium-Verbindungen bilden und demnach als Ansolvosäuren aufzufassen sind:  $BF_3$ ,  $SiF_4$ ,  $GeF_4$ ,  $TiF_4$ ,  $PF_5$ ,  $AsF_5$ ,  $VF_5$ . Sie nehmen in Bromtrifluorid dieselbe Stellung ein wie etwa die schweflige Säure in Wasser.

Solvobasen sind in Bromtrifluorid:  $KBrF_4$ ,  $NaBrF_4$ ,  $AgBrF_4$  und  $Ba(BrF_4)_2$ , sowie die Ansolvobasen:  $LiF$ ,  $RbF$ ,  $CsF$ ,  $CaF_2$  und  $NOF$ . Die zahlreichen Kombinations-

möglichkeiten aus sauren und basischen Anteilen gestatten die Durchführung vieler in präparativer Hinsicht interessanter Reaktionen.

So wurden z.B. Hexafluorovanadate, Tetrafluoroaurate und Hexafluorowismutate, sowie verschiedene komplexe Nitrosonium- und Nitronium-Fluorokomplexe auf diese Weise erstmalig dargestellt. Die präparativen Vorteile bestehen vor allem in der großen Freizügigkeit in der Wahl der Reaktionspartner. Da Metalle, Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Carbonate, Jodate, vielfach auch Oxyde und andere Salztypen meist durch Bromtrifluorid quantitativ in die entspr. solvosäuren bzw. solvobasischen Fluoride übergeführt werden, genügt es, um z.B.  $AgAuF_4$  darzustellen, äquivalente Mengen der beiden Metalle mit  $BrF_3$  zur Reaktion zu bringen und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abzudestillieren. Mit Hilfe der Ansolvobasen Nitrosylfluorid und Stickstoffdioxid gelingt es, zahlreiche komplexe Nitrosonium- und Nitroniumfluoride darzustellen.

Die Erscheinung der Solvolyse in  $BrF_3$  wurde kürzlich am Beispiel der Hexafluorotitanate sichergestellt. Hingegen konnte die sonst für ionisierende Lösungsmittel allgemein charakteristische Erscheinung der Amphoterie noch nicht nachgewiesen werden.

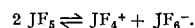
Zahlreiche Elemente reagieren sehr heftig mit  $BrF_3$ , wobei Fluoride der höchsten Wertigkeitsstufe der betr. Elemente entstehen, z. B. Rheniumhexafluorid aus Rhenium:



Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Kombination des hervorragenden Fluorierungsvermögens und der ausgezeichneten Eigenschaften als ionisierendes Lösungsmittel dem  $BrF_3$  präparativ ein weites Anwendungsgebiet in der anorganischen Fluor-Chemie sichern dürften.

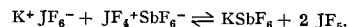
## c) Solvens Jodpentafluorid

Auch die geringe Eigenleitfähigkeit des bei Raumtemperatur flüssigen Jodpentafluorids geht auf Eigendissoziation zurück, bei der das Anion solvatisiert in Lösung vorliegen dürfte:



Kalium-hexafluorjodat, das man aus einer Lösung von  $KF$  in Jodpentafluorid durch Entfernen des Lösungsmittels unter 2 bis 5 Torr bei Zimmertemperatur als reines Salz gewinnen kann, hat erwartungsgemäß in Lösung von Jodpentafluorid basischen Charakter. Durch Lösen von  $SbF_5$  in Jodpentafluorid entsteht eine Solvosäure,  $SbF_5 \cdot JF_5$ , die als  $JF_4^+ SbF_6^-$  (Tetrafluorjodonium-hexafluoroantimonat) formuliert werden kann.

Zwischen basischem Hexafluorjodat und der solvosäuren Komponente verläuft die Solvoneutralisation nur unvollständig, was auf ein Solvolys-Gleichgewicht schließen läßt:



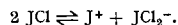
Bortrifluorid verhält sich als Ansolvosäure und kann mit der Solvobase unter Bildung von Kaliumtetrafluoroborat vollständig reagieren. Zahlreiche andere Versuche haben aber gezeigt, daß einerseits die Löslichkeit zahlreicher Fluoride, andererseits Solvolys- oder Koordinationsercheinungen der Anwendbarkeit von  $JF_5$  eine empfindliche Beschränkung auferlegen.

Andere Halogenfluoride wie  $ClF_3$  oder  $JF_7$  wurden als Lösungsmittel nicht untersucht, doch bilden sie unter ähnlichen Bedingungen wie bei  $BrF_3$  und  $JF_5$  keine Verbindungen mit Alkalifluoriden. *Woolf* und *Greenwood* weisen darauf hin, daß die bisher als ionisierende Solventien erkannten kovalenten Fluoride ( $BrF_3$ ,  $JF_5$ ,  $HF$ ,  $AsF_3$ ) alle ein Leitvermögen von über  $10^{-5}$  rez. Ohm besitzen, und schließen daraus, daß bei den anderen Halogenfluoriden, deren Leitfähigkeiten um mehrere Zehnerpotenzen kleiner sind, keine ionisierenden Eigenschaften zu erwarten sein werden.



#### d) Geschmolzenes Jodmonochlorid als Solvens

Ähnlich dem Bromtrifluorid ist auch Jodmonochlorid ein relativ guter Leiter des elektrischen Stromes. Seine Eigenleitfähigkeit, die  $4,5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $30^\circ$  beträgt, ist bedingt durch eine Eigendissoziation gemäß:

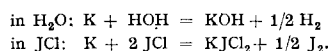


JCl löst zahlreiche Salze. Die Polyhalogenide vom Typus  $\text{KJCl}_2$  bilden Lösungen, deren Leitfähigkeit etwa der verdünnter wäßriger Salzlösungen entspricht. Die Überführungszahl des in der Lösung vorhandenen  $\text{JCl}_2^-$ -Ions wurde bestimmt. Diese Verbindungen, die Dichlorohypoiodite, sind auch im freien Zustand bekannt ( $\text{KJCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{JCl}_2$ ,  $\text{RbJCl}_2$  und  $\text{CsJCl}_2$ ) und weisen in JCl-Lösung solvobasische Eigenschaften auf.

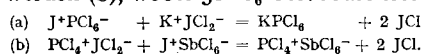
Als Solvosäure erwies sich nach konduktometrischen Titrationen die Verbindung  $\text{JPCl}_6$ . Ihre Lösungen in JCl sind relativ gute elektrische Leiter. Im Solvosystem des JCl sind ferner folgende Chloride als Ansolvosäuren zu bezeichnen:  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$  und  $\text{SbCl}_5$ .

Solvoneutralisationen führen zu Chloro-Komplexen wie  $\text{KSbCl}_6$  und  $\text{K}_2\text{SnCl}_6$ . Sehr verbreitet ist im Solvens JCl die Erscheinung der Solvolyse anzutreffen, so daß nur wenige Umsetzungen für die präparative Chemie von Interesse sein dürften.

Mit zahlreichen Elementen reagiert JCl mitunter sehr heftig. Dabei entstehen unter Entladung des positiven Lösungsmittelbestandteiles (Abscheidung von Jod) ausschließlich Chloride der höchsten Wertigkeitsstufe der betr. Elemente. Die Reaktion mit Vanadin-Pulver liefert Vanadintrichlorid. Auch hier besteht eine enge Analogie zu den Reaktionen in Wasser:



Amphoterie wurde am  $\text{JPCl}_6$  nachgewiesen. Diese schwache Solvosäure reagiert einerseits mit Solvobasen in einer Solvoneutralisation (a). Sie kann aber andererseits auch mit der stärkeren Ansolvosäure  $\text{SbCl}_5$  zur Reaktion gebracht werden (b), wobei  $\text{JPCl}_6$  Solvobase ist:

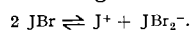


Solvate existieren in JCl, wie z. B. die Verbindungen  $\text{SbCl}_5 \cdot 2 \text{ JCl}$ ,  $\text{SbCl}_5 \cdot 3 \text{ JCl}$  und  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{JCl}$ .

Präparativ unangenehm sind nicht nur die physiologische Reizwirkung des Solvens, sondern auch das zur Isolierung der Reaktionsprodukte erforderliche Extraktionsverfahren. So waren zahlreiche Versuche zur Isolierung der in Lösung vorliegenden Hexachlorophosphate, Hexachloroniobate und Hexachlorotantalate bisher erfolglos.

#### e) Solvens Jodbromid

Unter den vier untersuchten Interhalogenverbindungen sind die hier zu besprechenden Eigenschaften beim Jodbromid am wenigsten ausgeprägt. Das Solvosystem des JBr bildet mit seiner Armut an Solvosäuren die Brücke zum geschmolzenen Jod. Auch in vielen anderen Eigenschaften steht Jodbromid zwischen Jodmonochlorid und Jod. Seine Eigenleitfähigkeit von  $3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $55^\circ$  beruht auf folgender Eigendissoziation:



Die Lösungen der Dibromhypoiodite in JBr zeigen ein recht gutes Leitvermögen. Sie werden als Solvobasen in diesem System aufzufassen sein. Auch andere Bromide werden von JBr gelöst, deren Lösungen mehr oder minder elektrolytisch dissoziiert sind. Die Armut an Solvosäuren gestattete bis jetzt nicht, eine einzige Solvoneutralisation präparativ nachzuweisen, doch sprechen konduktometri-

sche Titrationen dafür, daß sich z. B.  $\text{SnBr}_4$  als schwache Ansolvosäure in diesem Solvens verhalten dürfte.

Das Verhalten verschiedener Elemente in JBr ist ähnlich wie in anderen Interhalogenverbindungen, z. B. in Jodmonochlorid. Es entstehen dabei ausschließlich Bromide, doch sind die Reaktionen häufig träger und unvollständiger als in allen anderen Interhalogenverbindungen.

### 7. Arsenhalogenide als ionisierende Solventien

#### a) Solvens Arsentrifluorid

Die Eigenleitfähigkeit des bei Raumtemperatur flüssigen Arsentrifluorids beträgt  $2,5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $25^\circ$  und wird durch Eigendissoziation erklärt:

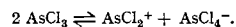


Beim Lösen von Kaliumfluorid entsteht die Solvobase Kaliumtetrafluoroarsenit, deren Lösungen mäßig dissoziiert sind. Als Solvosäure fungiert die Verbindung  $\text{AsF}_2 \cdot \text{SbF}_6$  (Difluoroarsenium-hexafluoroantimonat), die durch Lösen von  $\text{SbF}_5$  in  $\text{AsF}_3$  entsteht. Bortrifluorid wird in Bezug auf Arsentrifluorid als Ansolvosäure charakterisiert und bildet mit der Solvobase  $\text{KAsF}_4$  Kaliumtetrafluoroborat  $\text{KBF}_4$ .

Die einzige, bisher vorliegende Arbeit hatte sich allerdings offenbar nicht zum Ziele gesetzt, die Verhältnisse in  $\text{AsF}_3$  als Lösungsmittel im einzelnen aufzuklären. Sie zeigt jedenfalls so viel, daß auch in  $\text{AsF}_3$  Solvoneutralisationen unter Bildung komplexer Fluoride eintreten können. Mit hin ist anzunehmen, daß auch in anderer Hinsicht die Ausarbeitung der Chemie in fl.  $\text{AsF}_3$  keine besonderen Überraschungen bringen wird.

#### b) Solvens Arsentrichlorid

Das bei Zimmertemperatur flüssige Arsentrichlorid verhält sich ähnlich  $\text{AsF}_3$ . Seine sehr geringe Eigenleitfähigkeit von  $1,4 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  wird durch das Gleichgewicht wiedergegeben:

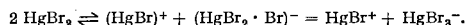


Alkali-tetrachloroarsenite konnten wegen der Schwerlöslichkeit der Alkalichloride in diesem Solvens nicht erhalten werden. Tetramethyl-ammoniumchlorid ist hingegen leicht löslich und bildet das in Lösung dissoziierte Tetramethyl-ammonium-tetrachloroarsenit, das eine Solvobase darstellt. Als Solvosäure wirkt das nur unbeständige Dichloro-arsenium-hexachloroantimonat  $\text{AsCl}_2 \cdot \text{SbCl}_6$ . Ansolvosäuren sind  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TeCl}_4$  und  $\text{VCl}_4$ , deren Solvoneutralisation mit der genannten Solvobase zu teilweise bisher unbekannten Chloro-Komplexen führt. Von diesen sind die Pentachloro-Komplexe des vierwertigen Titans und Vanadins bemerkenswert. Es ist möglich, Pentachloro-titanat vollkommen frei und Pentachloro-vanadit fast frei von solvolytischen Zerfallsprodukten zu isolieren. Es gelang nicht, Hexachloro-vanadite zu isolieren. Die Solvoneutralisationen von  $\text{SnCl}_4$  bzw.  $\text{TeCl}_4$  verlaufen in 2 Stufen, in deren erster die „solvosauren“ Salze  $[(\text{CH}_3)_4][\text{AsCl}_2][\text{SnCl}_6]$  bzw.  $[(\text{CH}_3)_4][\text{AsCl}_2][\text{TeCl}_6]$  gebildet werden.

Die Umsetzungen in wasserfreiem Arsentrichlorid haben also für die Chemie komplexer Verbindungen des Chlors eine ähnliche Bedeutung wie die in Bromtrifluorid für die Fluor-Chemie, wenngleich die geringe Löslichkeit zahlreicher Chloride ersterem wesentlich engere Grenzen setzt. Es ist zu hoffen, daß Umsetzungen in  $\text{SbCl}_3$  oder anderen Chloriden, die durch ein besseres Lösevermögen vor allem für Alkalichloride ausgezeichnet sind, auch diese Lücke füllen werden, wodurch das Gebiet der komplexen Chloride weiteren Untersuchungen offen stehen dürfte.

## 8. Geschmolzenes Quecksilber(II)-bromid als protonen-freies Solvens

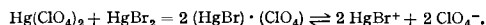
Geschmolzenes  $\text{HgBr}_2$  zeigt alle Eigenschaften eines protonen-freien, wasserähnlichen Solvens. Als Vertreter der Halbsalze hat es nur eine kleine spezifische Leitfähigkeit, wirkt aber stark dissoziierend auf die meisten der in der Schmelze löslichen anorganischen Verbindungen. Die Eigenleitfähigkeit wird erklärt durch eine geringe Eigen-dissoziation der Solvens-Molekeln in ein  $\text{HgBr}^+$ -Kation und ein Bromid-Anion, von denen letzteres als solvatisiert angenommen wird:



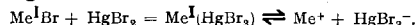
U. a. spricht hierfür, daß das  $\text{HgBr}^+$ -Kation bei der Elektrolyse von  $\text{HgBr}_2$  – im Solvens Essigsäureanhydrid wie auch in geschmolzenem Aluminiumbromid – an der Kathode entladen und als Quecksilber(I)-bromid abgeschieden wird. Der Wert des Ionenproduktes von reinem geschmolzenem  $\text{HgBr}_2$  ist bei  $250^\circ \text{C}$  bestimmt worden zu:

$$[\text{HgBr}^+] \cdot [\text{HgBr}_3^-] = 2 \cdot 10^{-8}.$$

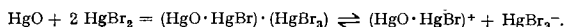
Aus dem Dissoziationsschema ergibt sich für das Solvosystem der Verbindungen in  $\text{HgBr}_2$ , daß alle löslichen Substanzen, die  $\text{HgBr}^+$ -Ionen abspalten, Solvosäuren sind, während alle Verbindungen, die  $\text{Br}^-$ -Ionen abspalten bzw.  $\text{HgBr}_3^-$ -Ionen liefern, als Solvobasen fungieren. Zur Klasse der Solvosäuren gehören alle löslichen Quecksilber(II)-salze, da sie als Ansolvosäuren mit den Solvens-Molekeln Additions-Verbindungen (Solvosäuren) bilden, die unter Abspaltung von  $\text{HgBr}^+$ -Ionen dissoziieren, z. B.:



Die „Azidität“ der bisher untersuchten Solvosäuren nimmt ab in der Reihe:  $(\text{HgBr})\text{ClO}_4$ ;  $(\text{HgBr})\text{NO}_3$ ;  $(\text{HgBr})_2\text{SO}_4$ ;  $(\text{HgBr})_3\text{PO}_4$ . Ansolvobasen sind die löslichen Metallbromide, die nach Reaktion mit dem Solvens zu Solvobasen folgendermaßen dissoziieren:

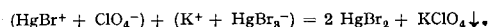


Die „Basizität“ der Metallbromide nimmt in folgender Reihenfolge ab:  $\text{TlBr}$ ;  $\text{NH}_4\text{Br}$ ; Alkalibromide;  $\text{AgBr}$ ;  $\text{CuBr}$ ;  $\text{PbBr}_2$ ;  $\text{ZnBr}_2$ ;  $\text{AsBr}_3$ ;  $\text{SbBr}_3$ ;  $\text{BiBr}_3$ . Ferner sind die Quecksilber(II)-chalkogenide in  $\text{HgBr}_2$  Ansolvobasen mit steigender Basizität in der Reihe  $\text{HgO}$ ;  $\text{HgS}$ ;  $\text{HgSe}$ ;  $\text{HgTe}$ , da deren Molekeln mit dem  $\text{HgBr}^+$ -Ion eine feste Bindung eingehen und dadurch die Konzentration der freien Lösungsmittel-Anionen erhöht wird, z. B.:



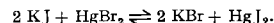
Quantitative Löslichkeitsbestimmungen liegen bisher nicht vor; als gut löslich werden bezeichnet viele Quecksilber(II)-salze und zahlreiche Metallbromide sowie aus der Gruppe der Solvosalze die Alkalihalogenide, die Halogenide von  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ti}^{\text{I}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sb}^{\text{II}}$ , die Nitrate von  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ti}^{\text{I}}$ , die Sulfate und Perchlorate von  $\text{Ti}^{\text{I}}$ ,  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]$ , die Orthophosphate von  $\text{K}$ ,  $\text{Ti}^{\text{I}}$  sowie Schwefel, Selen und Tellur. Der Lösungszustand ist durch kryoskopische Molegewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen an zahlreichen Beispielen untersucht. Während Nichtelektrolyte (organ. Substanzen) und äußerst schwache Elektrolyte molekulardispers gelöst sind, wird bei den Elektrolyten vielfach eine Überlagerung von Assoziation und Dissoziation festgestellt, die von der Konzentration abhängig ist. In verdünnten Lösungen ( $c < 0,1 \text{ mol}$ ) findet keine Assoziation statt, sondern nur elektrolytische Dissoziation, die mit der Verdünnung entsprechend mittelstarken oder schwachen Elektrolyten zunimmt. In konzentrierten Lösungen ( $c > 0,1 \text{ mol}$ ) bilden sich dagegen – mit steigender Konzentration zunehmend – Assoziate, die aber durchweg weitgehend und stärker als ihre Einfachmolekeln dissoziiert sind.

Zwischen den genannten Solvosäuren und Solvobasen sind viele Solvoneutralisationen untersucht worden, bei denen sich stets die Kationen der Solvosäure mit den Anionen der Solvobase zu undissoziierten Solvensmolekeln vereinigen unter gleichzeitiger Bildung eines löslichen oder unlöslichen Solvosalzes. Z. B.:

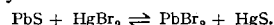


Dabei ist der Reaktionsverlauf durch präparativ-analytische Untersuchung des Reaktionsproduktes sowie durch konduktometrische und potentiometrische Titration sichergestellt. Die Titrations mehrbasischer Solvosäuren bzw. mehrsauriger Solvobasen liefern meist mehrere Leitfähigkeits-Knickpunkte oder Potentialsprünge bei Molverhältnissen, die neben der Bildung des normalen Solvosalzes der Bildung „solvosaurer“ bzw. „solvobasischer“ Solvosalze entsprechen –  $\text{K}(\text{HgBr})\text{SO}_4$  bzw.  $\text{Pb}(\text{HgBr}_3)\text{ClO}_4$ .

Da  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{HgCl}_2$  zu den schwächsten Solvosäuren in  $\text{HgBr}_2$  gehören, werden deren Solvosalze, die Metalljodide und die Metallchloride, soweit sie in  $\text{HgBr}_2$  löslich sind, beim Lösungsvorgang weitgehend solvolytisch gespalten, z. B.:

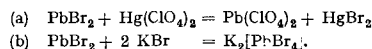


Die löslichen Metallchalkogenide, wie  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , werden durch Reaktion mit den Lösungsmittel-Molekeln zu den entspr. Metallbromiden und Quecksilber(II)-Chalkogeniden solvolysiert:



Diese letzteren Solvolysen, bei denen zwei Solvobasen entstehen, sind wesensgleich der Hydrolyse von Kaliumamid im Aquosystem, der Spaltung in die beiden Basen  $\text{KOH}$  und  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Amphoterer Verhalten in  $\text{HgBr}_2$  zeigen einige schwache Solvobasen, also Metallbromide wie  $\text{PbBr}_2$ . Sie reagieren nicht nur mit Solvosäuren nach Art von Solvoneutralisationen (a), sondern auch mit stärkeren Solvobasen unter Bildung komplexer Bromosalze (b). Z. B.:



Die Chemie in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid ist also weitgehend analog derjenigen in den typischen nichtwäßrigen ionisierenden Solventien und derjenigen in Wasser.

## 9. Schlußbemerkungen

Obwohl die Anzahl der protonen-haltigen und protonen-freien, ionisierenden Lösungsmittel recht groß geworden ist und die Untersuchungen nach verschiedenen Richtungen hin beachtlich ausgedehnt worden sind, ist man von einer Systematik derselben noch weit entfernt. Man weiß, daß gewisse Faktoren wie Eigenleitfähigkeit, Molvolumen, DK und andere physikalische Konstanten die ionisierenden Eigenschaften einer Verbindung neben der Voraussetzung des guten Lösevermögens wesentlich beeinflussen können. Aus der Kenntnis dieser Daten für eine bestimmte Verbindung allein kann man aber noch keine sicheren Voraussetzungen über ihre ionisierenden Eigenschaften machen. Weitere systematische Untersuchungen unter weitgehender Heranziehung der Hilfsmittel der physikalischen Chemie werden daher notwendig sein.

## Literatur-Verzeichnis

- Solvans  $\text{SO}_2$ : Bateman, L. C., E. D. Hughes u. C. K. Ingold, J. Chem. Soc. [London] 1944, 243. Beckmann, E. u. F. Junker, Z. anorg. allg. Chem. 55, 381 [1907]. Behne, W. Dissert. Greifswald 1945. Bond, P. A. u. W. R. Stephens, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2910 [1929]. Bond, P. A. u. H. T. Beach, J. Amer. Chem. Soc. 48, 348 [1926]. P. A. Bond u. E. B. Crone, J. Amer. Chem. Soc. 56, 2028 [1934]. L. Bruner u. E. Bekier, Z. physik. Chem. 84, 570 [1913]. H. P. Cady, u. H. M. Elsey, J. chem. Educat. 5, 1425 [1928]. K. Cruse, Z. Elektrochem. 46, 571 [1940]. P. Dutoit u. E. Gyr, J. Chim. physique 7, 189 [1909]. F. Ephraim u. J. Kornblum, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 2007 [1916]. H. W. Foote u. J. Fleischer, J. Amer. Chem. Soc. 53,