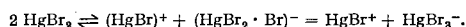


## 8. Geschmolzenes Quecksilber(II)-bromid als protonen-freies Solvens

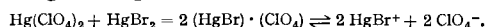
Geschmolzenes  $\text{HgBr}_2$  zeigt alle Eigenschaften eines protonen-freien, wasserähnlichen Solvens. Als Vertreter der Halbsalze hat es nur eine kleine spezifische Leitfähigkeit, wirkt aber stark dissoziierend auf die meisten der in der Schmelze löslichen anorganischen Verbindungen. Die Eigenleitfähigkeit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



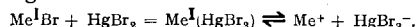
U. a. spricht hierfür, daß das  $\text{HgBr}^+$ -Kation bei der Elektrolyse von  $\text{HgBr}_2$  – im Solvens Essigsäureanhydrid wie auch in geschmolzenem Aluminiumbromid – an der Kathode entladen und als Quecksilber(I)-bromid abgeschieden wird. Der Wert des Ionenproduktes von reinem geschmolzenem 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

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

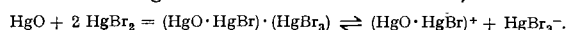
Aus dem Dissoziationsschema ergibt sich für das Solvosystem der Verbindungen in  $\text{HgBr}_2$ , daß alle löslichen Substanzen, die  $\text{HgBr}^+$ -Ionen abspalten, Solvosäuren sind, während alle Verbindungen, die  $\text{Br}^-$ -Ionen abspalten bzw.  $\text{HgBr}_3^-$ -Ionen liefern, als Solvobasen 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:

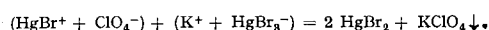


Die „Basizität“ der Metallbromide nimmt in folgender Reihenfolge ab:  $\text{TlBr}$ ;  $\text{NH}_4\text{Br}$ ; Alkalibromide;  $\text{AgBr}$ ;  $\text{CuBr}$ ;  $\text{PbBr}_2$ ;  $\text{ZnBr}_2$ ;  $\text{AsBr}_3$ ;  $\text{SbBr}_3$ ;  $\text{BiBr}_3$ . Ferner sind die Quecksilber(II)-chalkogenide 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.:



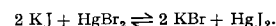
Quantitative Löslichkeitsbestimmungen liegen bisher nicht vor; als gut löslich werden bezeichnet viele Quecksilber(II)-salze und zahlreiche Metallbromide sowie aus der Gruppe der Solvosalze die Alkalihalogenide, die Halogenide von  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ti}^{\text{I}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sb}^{\text{II}}$ , 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 ( $c < 0,1$  mol) findet keine Assoziation statt, sondern nur elektrolytische Dissoziation, die mit der Verdünnung entsprechend mittelstarken oder schwachen Elektrolyten zunimmt. In konzentrierten Lösungen ( $c > 0,1$  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.:

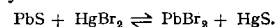


Dabei ist der Reaktionsverlauf durch präparativ-analytische Untersuchung des Reaktionsproduktes sowie durch konduktometrische und potentiometrische Titration sichergestellt. Die Titrations mehrbasischer Solvosäuren bzw. mehrsauriger Solvobasen liefern meist mehrere Leitfähigkeits-Knickpunkte oder Potentialsprünge 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.:

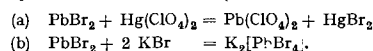


Die löslichen Metallchalkogenide, wie  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , werden durch Reaktion mit den Lösungsmittel-Molekeln zu den entspr. Metallbromiden und Quecksilber(II)-Chalkogeniden solvolysiert:



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,

J. Amer. Chem. Soc. 65, 1068 [1943]. J. E. Wildisch, J. Amer. Chem. Soc. 42, 2607 [1920]. C. R. Wise, J. Amer. Chem. Soc. 45, 1233 [1923]. 1572 [1931]; 54, 3902 [1932]; 56, 870 [1934]. E. C. Franklin, J. physik. Chem. 15, 675 [1911]; J. Amer. Chem. Soc. 46, 2139 [1924]. K. Gleu, W. Breuel u. K. Rehm, Z. anorg. allg. Chem. 235, 201 [1938]. A. E. Hill u. T. B. Fitzgerald, J. Amer. Chem. Soc. 53, 2598 [1931]; 57, 20 [1935]. G. Jander, Naturwiss. 26, 779, 793 [1938]; 32, 177 [1944]; — u. H. Mesech, Z. physik. Chemie A 183, 121 [1938]; A 183, 255, 277 [1939]; — u. W. Ruppolt, Z. phys. Chem. A 179, 43 [1937]; — H. Knöll u. H. Immig, Z. anorg. allg. Chem. 232, 229 [1937]; — u. H. Immig, Z. anorg. allg. Chem. 233, 295 [1937]; — u. D. Ullmann, Z. anorg. allg. Chem. 230, 405 [1937]; — K. Wickert u. H. Immig, Z. physik. Chem. A 178, 57 [1936]; — u. H. Hecht, Z. anorg. allg. Chem. 250, 287, 304 [1943]; — H. Wendt u. H. Hecht, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 698 [1944]; — u. K. Wickert, Z. physik. Chem. A 178, 57 [1936]; G. Janell, Dissert. Greifswald 1939. H. Mesech, Dissert. Greifsw. 1938. A. J. Schattstein u. M. M. Wiktorow, Acta phys.-chim. URSS. 5, 45 [1936]; 7, 401 [1937]. F. Seel, Z. anorg. Chem. 250, 331 [1943]; 252, 24 [1943]; 261, 75 [1950]. F. Seel u. H. Bauer, Z. Naturforsch. 2b, 397 [1947]. F. Straus u. A. Düttmann, J. prakt. Chem. 103, 1 [1921]. H. Ulich, Z. Elektrochem. 39, 487 [1933]; P. Walden u. M. Centnerswer, Z. anorg. Chem. 30, 145 [1902]; Z. physik. Chem. 42, 432 [1903]; 43, 385 [1903]; M. Werth, Dissert. Greifswald 1939; K. Wickert Z. Elektrochem. 44, 411 [1938]; — u. G. Jander, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 251 [1937].

**Solvns N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:** Addison, C. C. u. R. Thompson, J. Chem. Soc. [London] 1949, 211, 218. C. C. Addison, J. Allen, H. C. Bolton u. J. Lewis, J. Chem. Soc. [London] 1951, 1289. C. C. Addison, H. C. Bolton u. J. Lewis, J. Chem. Soc. [London] 1951, 1294. C. C. Addison, C. P. Conduit u. R. Thompson, J. Chem. Soc. [London] 1951, 1298, 1303. G. Bruni u. P. Berti, Gazz. chim. ital. 30, II, 151 [1900]. Atti R. Accad. naz. Lincei Rend. [5] 9, I, 321 [1900]. P. F. Frankland u. R. C. Farmer, J. chem. Soc. [London] 79, 1356 [1901]; Proc. Chem. Soc. 17, 201 [1901]; 18, 47 [1902]. C. K. Ingold, Nature [London] 159, 743 [1947]. J. A. A. Ketelaar u. K. J. Palmer, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2629 [1937]. Longuet-Higgins, Nature [London] 153, 408 [1944]. F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. 261, 75 [1950].

**Solvns NOCl:** A. B. Burg u. G. W. Campbell, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1964 [1948]. J. A. A. Ketelaar, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 62, 289 [1943]; — u. K. J. Palmer, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2629 [1937]. J. R. Partington u. A. L. Whyne, J. Chem. Soc. [London] 1948, 1952; 1949, 3125. F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. 261, 75 [1950].

**Solvns COCl<sub>2</sub>:** E. Baud, R. hebd. Séances Acad. Sci 140, 1688 [1905]. E. Beckmann u. F. Junker, Z. anorg. allg. Chem. 55, 371 [1907]. A. F. O. Germann, J. physik. Chem. 28, 879 [1924]; 29, 138, 1148 [1925]; Science [New York] 61, 70, 71 [1925]; J. Amer. Chem. Soc. 47, 2461 [1925]; — u. K. Gages, J. physik. Chem. 28, 965 [1924]; — u. G. H. McIntyre, J. physik. Chem. 29, 102 [1925]; — u. Ch. R. Timpany, J. Amer. Chem. Soc. 47, 2275 [1925]; J. physik. Chem. 29, 1423 [1925]; — u. D. M. Brossel, J. physik. Chem. 29, 1469, 1528 [1925]; — u. Q. M. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 48, 1154 [1926]; — u. Jersev, Science [New York] 53, 582 [1921]. Schlundt, H. u. A. F. O. Germann, J. physik. Chem. 29, 353 [1925].

**Solvns SeOCl<sub>2</sub>:** J. Jackson u. G. B. L. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 62, 543, 544 [1940]. A. P. Julien, J. Amer. Chem. Soc. 47, 1799 [1925]. V. Lenher, J. Amer. Chem. Soc. 43, 29 [1921]; 44, 1664 [1922]. W. F. Luder, Chem. Rev. 27, 547 [1940]. C. W. Muehlberger u. V. Lenher, J. Amer. Chem. Soc. 47, 1842 [1925]. W. S. Peterson, C. J. Heimerzheim u. G. B. L. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 65, 2403 [1943]. W. L. Ray, J. Amer. Chem. Soc. 45, 2090 [1923]. G. B. L. Smith, Chem. Rev. 23, 165 [1938]. Waring, Steingiser u. Hyman,

**Solvns SOCl<sub>2</sub>:** R. A. Hubbard u. W. F. Luder, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1327 [1951]. H. Schlundt, J. physik. Chem. 5, 513 [1901]. H. Spandau u. E. Brunneck, unveröffentl. Versuche. P. Walden, Z. anorg. allg. Chem. 25, 209 [1900].

**Solvns J<sub>2</sub>:** E. Beckmann, Z. anorg. allg. Chem. 63, 63 [1909]; 77, 200, 275 [1912]. T. R. Briggs, J. physik. Chem. 34, 2260 [1930]; — u. W. F. Geigle, J. physik. Chem. 34, 2250 [1930]; — u. E. S. Patterson, J. physik. Chem. 36, 2621 [1932]; — J. A. Greenawald u. W. F. Leonard, J. physik. Chem. 34, 1951 [1930]. F. Ephraim, Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 1039 [1917]; A. Jagielsky, Bull. int. Acad. poln. Svi. Lettr. A 1932, 327. G. Jander u. K. H. Bandlow, Z. physik. Chem. A 191, 321 [1943]. R. Kreman u. V. Borjanovics, Mh. Chemie 36, 923 [1915]. G. N. Lewis u. P. Wheeler, Z. physik. Chem. 56, 179 [1906]. W. A. Plotnikow, J. A. Fialkow u. W. P. Tschalij, Z. physik. Chem. A 172, 304, [1935]. M. Rabinowitsch, Z. physik. Chem. 119, 82 [1920]. N. Rae, J. physik. Chem. 35, 1800 [1931]. A. Stähler u. B. Denk, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 2614 [1905].

**Solvns BrF<sub>3</sub>:** A. A. Banks, H. J. Emelüs u. A. A. Woolf, J. Chem. Soc. [London] 1949, 2861. H. J. Emelüs u. A. A. Woolf, J. Chem. Soc. [London] 1950, 164. H. J. Emelüs u. V. Gutmann, J. Chem. Soc. [London] 1949, 2979; 1950, 2115. V. Gutmann, diese Ztschr. 62, 312 [1950]; Dissert. Cambridge 1950; — u. H. J. Emelüs, J. Chem. Soc. [London] 1950, 1046. A. G. Sharpe, J. Chem. Soc. [London] 1949, 2901; 1950, 2907 u. 3440. A. G. Sharpe u. H. J. Emelüs, J. Chem. Soc. [London] 1948, 2135. A. G. Sharpe u. A. A. Woolf, J. Chem. Soc. [London] 1951, 798. A. A. Woolf, J. Chem. Soc. [London] 1950, 1043. — u. H. J. Emelüs, J. Chem. Soc. [London] 1949, 2865.

**Solvns JF<sub>3</sub>:** Emelüs, H. J. u. A. G. Sharpe, J. Chme. Soc. [London] 1949, 2206. A. A. Woolf, J. Chem. Soc. [London] 1950, 3678. A. A. Woolf u. N. N. Greenwood, J. Chem. Soc. [London] 1950, 2200.

**Solvns JCl<sub>3</sub>:** J. Cornog u. R. A. Karges, J. Amer. Chem. Soc. 54, 1882 [1932]. J. A. Fialkow u. K. J. Kaganakaja, Zhur. Obschei Khim. 16, 1691 [1946]; 18, 289 [1948]. J. A. Fialkow u. A. A. Kuzmenko, Zhur. Obschei Khim. 19, 812, 1645 [1949]. N. N. Greenwood u. H. J. Emelüs, J. Chem. Soc. [London] 1950, 987. V. Gutmann, Research 3, 337 [1950]. Mh. Chemie 81, 1155 [1950]; Z. anorg. allg. Chem. 264, 156 u. 169 [1951]. O. Ruff, J. Zedner u. L. Hecht, Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 2038 [1915].

**Solvns JBr<sub>3</sub>:** L. Bruner u. L. Bekier, Z. Elektrochem. 18, 369 [1912]. V. Gutmann, Mh. Chemie. 82, 156, 280 [1951].

**Solvns A-F<sub>3</sub>:** A. A. Woolf u. N. Greenwood, J. chem. Soc. [London] 1950, 2200.

**Solvns AsCl<sub>3</sub>:** V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem., im Druck, Mh. Chemie, im Druck. M. Ussanowitsch, Z. physik. Chem. A 140, 429 [1929].

**Solvns HBrF<sub>2</sub>:** E. Beckmann, Z. anorg. allg. Chem. 55, 175 [1907]. A. G. Bergmann, Z. anorg. allg. Chem. 157, 109 [1926]. M. Guinchant, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 149, 479 [1909]. E. Hayeck, Z. anorg. allg. Chem. 223, 382 [1935]. W. Izbekow, Z. physik. Chem. 116, 304 [1925]. G. Jander, diese Ztschr. 62, 264 [1950]. G. Jander u. K. Brodersen, Z. anorg. allg. Chem. 261, 261 [1950]; 262, 33 [1950]; 264, 57, 76, 92 [1951]. G. Jander, H. Schmidt u. I. Wittkopf, Z. anorg. allg. Chem. 256, 113 [1948]. L. Losana, Gazz. chim. Ital. 56, 301 [1926]. E. Olivari, Atti R. Accad. naz. Lincei Rend. (5) 21, I, 718 [1912]. N. V. Sathe, N. L. Thalnikar, B. V. Bhide, J. Indian. Chem. Soc. 22, 29 [1945].

Eingegangen am 2. Oktober 1951 [A 397]

## Aluminiumoxyde für die chromatographische Analyse und Versuche zu ihrer Standardisierung

Von Prof. Dr. G. HESSE, Freiburg/Br.,

unter Mitarbeit von Dipl.-Chem. IRMGARD DANIEL u. G. WOHLLEBEN

Für die wichtigsten Eigenschaften chromatographischer Adsorptionsmittel werden Kennzahlen vorgeschlagen und Methoden zu ihrer Messung angegeben. Mit ihrer Hilfe werden 3 Arten von Aluminiumoxyd entwickelt, deren Eigenschaften in engen Grenzen konstant sind. Die Fa. M. Woelm in Eschwege hat die Herstellung übernommen.

Mehr als andere chemische Arbeitsverfahren hat die Chromatographie mit Reproduktionsschwierigkeiten zu kämpfen. Von den drei Teilen, die ihren Verlauf bestimmen, muß das Substanzgemisch im allgemeinen als gegeben hingenommen werden. Das Lösungsmittel und die Entwicklerflüssigkeiten können bei einiger Sorgfalt leicht konstant gehalten werden. Während der wenig Erfahrene mit der Verwendung chemisch reiner Stoffe vollkommen sicher geht, lernt der Praktiker bald beurteilen, welche Verunreinigungen tragbar sind und welche er unter allen Umständen vermeiden muß. So bleibt schließlich das Adsorptionsmittel als große Unbekannte übrig. Liest man z.B. in der ausführlichen Monographie von F. Krczil<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> F. Krczil: Aktive Tonerde, ihre Herstellung und Anwendung. Stuttgart 1938, S. 114—119; vgl. auch P. H. Monaghan, H. A. Suter u. A. L. Le Rosen, Analyt. Chemistry 22, 811 [1950].

über das Aluminiumoxyd den Abschnitt über sein Verhalten zu Farbstofflösungen, so verzweifelt man an der Aufgabe, bestimmte Eigenschaften dieses Stoffes anzugeben. Einige Autoren schreiben ihm eine bevorzugte Affinität zu basischen Farbstoffen zu; andere nicht weniger zuverlässige Bearbeiter betonen, daß es gerade saure Stoffe besser adsorbiere. Das eine Präparat ist fein wie Staub und unbrauchbar in Säulen; ein anderes sieht wie feiner Sand aus und filtriert hervorragend, adsorbiert aber schlecht. Es ist durchaus notwendig, alle Eigenschaften, die für eine chromatographische Verwendung wesentlich sind, der Messung zuzuführen, um Adsorptionsmittelpreparate konstanthalten und untereinander vergleichen zu können.