

Eine semiempirische Gleichung zur Beschreibung des Lösungsmittleinflusses auf Statik und Kinetik chemischer Reaktionen. Teil I.

Grundlagen

Von

Ulrich Mayer

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 1. September 1977)

A Semiempirical Equation for the Description of Solvent Effects on the Statics and Kinetics of Chemical Reactions. Part I. Fundamentals

A model has been developed for calculating the enthalpy, entropy and free energy change associated with the creation of cavities in a liquid the size of which corresponds to the volume occupied by a solvent molecule. The molar enthalpy change ΔH_{cav} equals the molar enthalpy of vaporization of the liquid, the free energy change ΔG_{cav} is given by $\Delta G_{\text{cav}} = -RT \ln(V_m \cdot p_{\text{eq}}/RT)$ (V_m = molar volume, p_{eq} = equilibrium vapor pressure) and is related to the standard free energy of vaporization. This relationship provides an estimate of the free energy of cavity formation required to accomodate a substrate in the liquid. It has been shown, that the free energy of solvation of a substrate can be dissected into different contributions accounting for (1) the concentration dependence of partial molar free energy quantities, (2) the formation of holes in the solvent, (3) the existence of specific, short range solute-solvent interactions and (4) the dielectric polarization of the medium. Application of this concept leads to an equation of the general form $\Delta GS - \Delta GR = a(DNS - DNR) + b(ANS - ANR) + c(\Delta G_{vp}^{\circ S} - \Delta G_{vp}^{\circ R})$, where ΔG represents the free energy of reaction or activation, DN the donor number, AN the acceptor number and ΔG_{vp}° the standard free energy of vaporization of a solvent S and a reference solvent R , resp.

1. Einleitung

Die Beobachtung, daß sich Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen bei Änderung des Mediums oft um viele Zehnerpotenzen ändern^{1, 2}, hat immer wieder zu Versuchen ge-

führt, Modelle zur Beschreibung des Lösungsmitteleinflusses auf chemische Reaktionen zu finden²⁻⁵. Eine der Hauptursachen dafür, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, ein einigermaßen allgemein anwendbares Modell zu entwickeln, war das Fehlen eines brauchbaren Konzeptes zur Charakterisierung von short range-Substrat—Lösungsmittelwechselwirkungen und vor allem geeigneter empirischer Parameter zur quantitativen Erfassung derselben. Die Solvatation von Ionen bzw. stark polarer Substrate wurde als Folge elektrostatischer Wechselwirkungen betrachtet, die man entweder theoretisch^{2, 3, 6, 7} oder mit Hilfe empirischer „Polaritätsparameter“⁵, die als Maß für das Solvations- bzw. Ionisierungsvermögen der Lösungsmittel angesehen wurden, zu erfassen trachtete. Systematische Untersuchungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln haben gezeigt⁸, daß elektrostatische Theorien die mit der Ionsolvatation verbundenen Energieänderungen nur großenordnungsmäßig richtig erfassen⁹ und daß zwischen Polarität, d. h. dem dipolaren Charakter der Lösungsmittelmoleküle, und Solvations- bzw. Ionisierungsvermögen im allgemeinen keine funktionellen Zusammenhänge bestehen.

Die meisten empirischen Lösungsmittelparameter bzw. Gleichungen¹⁰ beschreiben einen Gesamteffekt verschiedener Einflußfaktoren (Nukleophilie, Elektrophilie, dielektrische Polarisation und strukturelle Veränderungen des Mediums), deren relative Beiträge im allgemeinen mit Substrat und Lösungsmittel variieren. Es ist daher nicht überraschend, daß die erfolgreiche Anwendung solcher Parameter meist auf das Verhalten analoger Verbindungen in homologen oder eng verwandten Lösungsmittelreihen oder binären Mischungen beschränkt blieb.

Das im folgenden entwickelte Konzept geht von dem Versuch aus, die freie Solvationsenthalpie eines Substrates in individuelle Beiträge aufzuspalten, die für sich quantitativ erfaßt werden können. Damit sollte es möglich sein, die von Lösungsmittel und Art des Substrates abhängigen Beiträge der verschiedenen Lösungsmittelleigenschaften getrennt zu berechnen und damit zu einer allgemeiner gültigen Beziehung für die Lösungsmittelabhängigkeit chemischer Reaktionen zu kommen.

2. Das Modell

Nach Gl. (1) setzt sich die freie Solvationsenthalpie eines Ions aus vier Beiträgen zusammen: einer Hohlraumbildungsarbeit ΔG_h , einem konzentrationsabhängigen, unspezifischen Beitrag ΔG_{con} , einem Beitrag ΔG_{sp} , der die spezifischen, short range-Substrat—Lösungsmittelwechselwirkungen beschreibt, und einem Beitrag ΔG_{dp} , der von der dielektrischen Polarisation des Mediums herröhrt.

$$\Delta G_{sv}(\text{Ion}) = \Delta G_h + \Delta G_{con} + \Delta G_{sp} + \Delta G_{dp} \quad (1)$$

2.1. ΔG_h -Term

Es muß primär angenommen werden, daß beim Transfer eines Substrates aus der Gasphase in ein Lösungsmittel Lösungsmittelmoleküle verdrängt, also erst Hohlräume geschaffen werden müssen, in denen das Substrat untergebracht werden kann. Über die Größe dieser Hohlräumarbeit bestehen unterschiedliche Auffassungen^{7, 11-13}. Versuche, ΔG_h aus der Oberflächenspannung der Lösungsmittel zu berechnen, erscheinen wenig realistisch, da die Oberfläche eines Hohlräumes molekularer

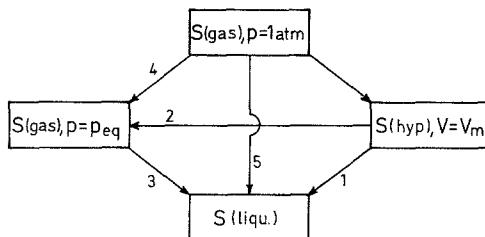


Abb. 1

Dimension schwerlich mit einer makroskopischen Flüssigkeitsoberfläche verglichen werden kann.

Es ist naheliegend anzunehmen, daß die Hohlräumarbeit ΔG_h in irgendeiner Weise mit den molaren Verdampfungsenthalpien der Flüssigkeit in Zusammenhang stehen muß. Um zu einer allgemeingültigen Relation zu kommen, wurde zunächst der Versuch unternommen, die mit der Schaffung eines Hohlräums von der Dimension eines Lösungsmittelmoleküls verbundene Enthalpie-, Entropie- und freie Enthalpieänderung zu berechnen.

Im Kreisprozeß Abb. 1 bedeutet S ein Lösungsmittel, das bei 25 °C den Gleichgewichtsdampfdruck p_{eq} , das Molvolumen V_m und die Verdampfungsenthalpie ΔH_{vp} besitzt; $S(\text{hyp})$, $V = V_m$, bezeichnet einen hypothetischen Zustand, in dem die gasförmige, als ideales Gas betrachtete Verbindung S auf ein Volumen komprimiert ist, das gleich dem Molvolumen V_m der realen Flüssigkeit ist. Im Zustand $S(\text{hyp})$ weisen die Moleküle also eine Packungsdichte auf, die der der realen Flüssigkeit entspricht, ohne daß es zu Lösungsmittel—Lösungsmittelwechselwirkungen kommt. Die mit dem Übergang von $S(\text{hyp})$ nach $S(\text{liqu.})$, Schritt 1, verbundene Enthalpieänderung ΔH_1 ist wegen $\Delta H_2 = \text{null}$ (ideales Gas!) durch $\Delta H_1 = \Delta H_3 = -\Delta H_{vp}$ gegeben. Die molare Verdampfungsenthalpie ΔH_{vp} kann demnach auf eine mittlere Wechselwirkungsenergie zwischen benachbarten Lösungsmittelmolekülen zurückgeführt werden, Gl. (2), deren Betrag pro Raumwinkeleinheit durch W gegeben sei ($N_L = \text{Loschmidtsche Zahl}$). Die ΔH_1 entsprechende Entropie-

änderung ΔS_1 ist gemäß Gl. (3) und $\Delta G_3 = -\Delta G_{vp} = \text{null}$ durch Gl. (4) gegeben. ΔS_1 ist jene Entropieabnahme, die N_L gasförmige Lösungsmittelmoleküle mit der Packungsdichte der realen Flüssigkeit beim Übergang in den realen flüssigen Zustand erleiden.

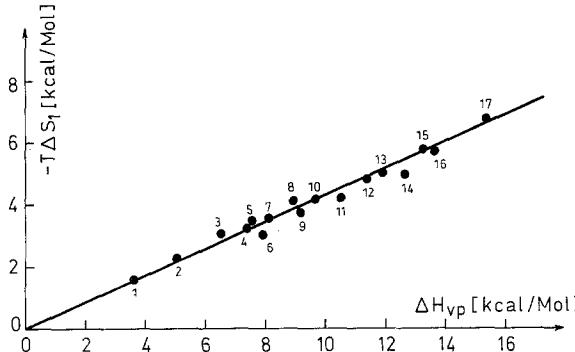


Abb. 2. 1 Propan, 2 Butan, 3 Diäthyläther, 4 Aceton, 5 n-Hexan, 6 Acetonitril, 7 Benzol, 8 Methanol, 9 Nitromethan, 10 Pyridin, 11 Wasser, 12 N,N-Dimethylformamid, 13 N,N-Dimethylacetamid, 14 Dimethylsulfoxid, 15 Benzonitril, 16 Nitrobenzol, 17 Hexamethylphosphorsäuretriamid

$$\Delta H_{vp} = (N_L/2) \cdot 4 \pi W = N_L \cdot 2 \pi W \quad (2)$$

$$\Delta G_2 = RT \ln (V_m \cdot p_{eq}/RT) \quad (3)$$

$$-T \cdot \Delta S_1 = \Delta H_{vp} + \Delta G_2 \quad (4)$$

$$-T \cdot \Delta S_1 = 0,43 \Delta H_{vp} [\text{kcal/Mol}] \quad (5)*$$

$$\Delta S_1 = -N_L \cdot \text{prop. } 4 \pi W \quad (6)$$

Nach Abb. 2 und Gl. (5) besteht zwischen ΔS_1 und ΔH_{vp} ein ausgezeichneter linearer Zusammenhang**, der zu der wichtigen Aussage

* Man beachte, daß in Einklang mit der Forderung des Modells die Gerade in Abb. 2 durch den Ursprung des Koordinatensystems geht. Gl. (5) führt zu einer semiempirischen Beziehung zwischen freier Standardverdampfungsenthalpie und Verdampfungsenthalpie eines Lösungsmittels der Form $\Delta G_{vp}^o = 0,57 \Delta H_{vp} + RT \ln (V_m/RT)$ bzw. $\Delta \Delta G_{vp}^o \approx 0,57 \Delta \Delta H_{vp}$, mit deren Hilfe die vor allem bei schwerflüchtigen Lösungsmitteln experimentell schwer zugänglichen Verdampfungsenthalpien aus den Dampfdrücken berechnet werden können¹⁴.

** Werte ΔH_{vp} und p_{eq} wurden aus Standardwerken entnommen¹⁵⁻¹⁷. Die für höher siedende Lösungsmittel angegebenen Verdampfungswärmen¹⁵ sind großteils unzuverlässig und wurden daher teils durch neueste Literaturwerte ersetzt, teils aus verlässlichen Dampfdruckmessungen neu berechnet¹⁴.

führt, daß die Entropieabnahme ΔS_1 der Wechselwirkungsenergie W direkt proportional ist, Gl. (6). Statistisch-mechanisch kann diese Beziehung auf eine der Stärke der Lösungsmittel—Lösungsmittelwechselwirkung proportionale Abnahme der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade zurückgeführt werden.

Mit Hilfe dieser Beziehungen können nun die Enthalpie-, Entropie- und freien Enthalpieänderungen ΔH_{cav} , ΔS_{cav} und ΔG_{cav} berechnet werden, die mit der Bildung von N_L Hohlräumen von der Dimension eines Lösungsmittelmoleküls verbunden sind. Transfer eines Flüssigkeitsmoleküls aus dem Flüssigkeitsverband in die Gasphase erfordert einen Energieaufwand $4\pi W$, für N_L Moleküle nach Gl. (2) somit $N_L \cdot 4\pi W = 2\Delta H_{vp}$. Kondensation der so erhaltenen N_L Gasmoleküle zu 1 Mol Flüssigkeit (die bei der Bildung der N_L Hohlräume verdrängten Flüssigkeitsmoleküle verbleiben natürlich im Flüssigkeitsverband, bilden also 1 Mol kondensierter Flüssigkeit) liefert einen Energiegewinn $-(N_L/2) \cdot 4\pi W = -\Delta H_{vp}$ und damit für ΔH_{cav} die Beziehung Gl. (7).

Die entsprechende Entropieänderung ΔS_{cav} ist gleich der Entropiezunahme der an der Peripherie der Hohlräume sitzenden Flüssigkeitsmoleküle und gemäß Gl. (6) durch Gl. (8) gegeben. Man beachte, daß die Entropie der ursprünglich in den Hohlräumen befindlichen Flüssigkeitsmoleküle beim Transfer in den Flüssigkeitsverband konstant bleibt! Aus Gl. (4), (5), (7) und (8) ergeben sich für die freie Hohlaumbildungsenthalpie ΔG_{cav} somit die Beziehungen Gl. (9).

$$\Delta H_{\text{cav}} \equiv \Delta H_{vp} \quad (7)^*$$

$$\Delta S_{\text{cav}} = N_L \cdot \text{prop. } 4\pi W = -\Delta S_1 \quad (8)$$

$$\Delta G_{\text{cav}} = \Delta H_{vp} + T \cdot \Delta S_1 = -\Delta G_2 = 0,57 \cdot \Delta H_{vp} \quad (9)^*$$

Mittels des Kreisprozesses Abb. 1 läßt sich zeigen, daß ΔG_{cav} mit der freien Standardverdampfungsenthalpie ΔG_{vp}° des Lösungsmittels in Zusammenhang steht. Es gilt: $\Delta G_{vp}^\circ = -\Delta G_5 = -\Delta G_3 - \Delta G_4$, $\Delta G_3 = \text{null}$ und $\Delta G_4 = RT \ln p_{eq}$; somit für ΔG_{vp}° Gl. (10). Kombination von Gl. (3), (9) und (10) liefert die gesuchte Beziehung Gl. (11) bzw. für die Differenz der entsprechenden Größen in zwei Lösungsmitteln S

* *Buckingham*¹³ nimmt für Wasser eine Hohlaumbildungsenthalpie von rund 10 kcal/Mol an, das entspricht in Übereinstimmung mit Gl. (7) fast genau der molaren Verdampfungsenthalpie des Wassers bei 25 °C. Eine Erweiterung von Gl. (9) auf Hohlräume makroskopischer Dimensionen führt zu einer Beziehung zwischen der Oberflächenspannung σ eines Lösungsmittels und seiner molaren Verdampfungsenthalpie, die für zahlreiche Lösungsmittel bemerkenswert gut erfüllt ist¹⁴.

und R die Gl. (12). Da die Molvolumina der meisten Lösungsmittel ähnlich sind, kann (12) mit brauchbarer Näherung auch durch (13) ersetzt werden.

$$\Delta G_{vp}^\circ = -RT \ln p_{eq} \quad (p_{eq} \text{ in Atm.}) \quad (10)$$

$$\Delta G_{cav} = \Delta G_{vp}^\circ - RT \ln(V_m/RT) \quad (11)$$

$$\Delta G_{cav}^S - \Delta G_{cav}^R = \Delta \Delta G_{cav} = \Delta \Delta G_{vp}^\circ + RT \ln(V_m^R/V_m^S) \quad (12)$$

$$\Delta \Delta G_{cav} \approx \Delta \Delta G_{vp}^\circ \quad (13)$$

2.2. ΔG_{con} -Term

Dieser Beitrag ist durch die Konzentrationsabhängigkeit der partiellen molaren freien Enthalpiegrößen bedingt, sein Wert hängt vom Konzentrationsmaß und den gewählten Standardbedingungen ab. Die Frage nach Verwendung des geeignetsten Konzentrationsmaßes, also z. B. Verwendung von Molenbrüchen oder Molaritäten, ist keineswegs trivial und hängt vom verwendeten Modell ab. Nimmt man, wie hier, die Bildung oder a priori-Existenz (siehe Teil II, Mh. Chem., im Druck) von Hohlräumen im Lösungsmittel an, so ist ΔG_{con} gleich der freien Enthalpieänderung Gl. (14), die mit dem Transfer von 1 Mol idealem Gas von 1 Atm. Druck und 25 °C in 1 Mol Hohlräume der Konzentration c Mol/l verbunden ist. Entsprechend der gedanklichen Zerlegung des Solvationsprozesses in die Teilschritte der Gl. (1) werden die Ionen als inerte Partikel betrachtet, d. h. der Zustand der Ionen entspricht (wie auch beim Gesetz des osmotischen Druckes) dem eines idealen Gases, das bei 25 °C ein Volumen der Größe $V = 1/c$ (Liter) einnimmt.

$$\Delta G_{con} = -RT \ln(1/c RT) \quad (14)$$

$(R \text{ im Logarithmus in } l \cdot \text{atm} \cdot \text{grd}^{-1})$

Nach Gl. (14) ist ΔG_{con} bei Angabe der Konzentration des gelösten Stoffes in der *Molaritätsskala* von der Natur des Lösungsmittels unabhängig.

Die Gl. (14) unterscheidet sich grundsätzlich von der von *Noyes*¹² vorgeschlagenen „zero energy assumption“. Letztere steht im Widerspruch zum Phänomen des osmotischen Druckes und würde zudem bedeuten, daß ΔH_{con} (bei *Noyes*: ΔH_{neutr}) mit abnehmender Konzentration gegen $+\infty$ geht, was thermodynamisch unhaltbar ist.

2.3. ΔG_{dp} -Term

Der Transfer eines Ions aus der Gasphase in ein Lösungsmittel ist mit einer starken Abnahme der freien Enthalpie verbunden, die je nach Wertigkeit in der Größenordnung von 100 bis 1000 kcal/Grammion

liegt⁷. Rund 90% dieser Energieänderungen röhren von der dielektrischen Polarisation des Mediums her⁹. Versuche, ΔG_{dp} mit Hilfe modifizierter⁶⁻⁷ *Born*-Gleichungen zu berechnen, führen auch in dipolar aprototischen Lösungsmitteln (in strukturierten Lösungsmitteln sind die Verhältnisse noch viel komplizierter) zu keinen befriedigenden Resultaten¹⁴. Der Autor ist der Ansicht, daß den meisten dieser Gleichungen keine allgemein gültige physikalische Bedeutung zukommt und die eigentliche Ursache für das quantitative Versagen der elementaren *Born*-Gleichung auf dielektrische Sättigung zurückzuführen ist. Bedauerlicherweise gibt es bis heute keine brauchbare Theorie, die eine Berechnung der in den Feldern von Ionen auftretenden Sättigungserscheinungen ermöglicht. Die von *Booth*¹⁸ abgeleiteten und von verschiedenen Autoren¹⁹ unzulässigerweise benutzten Gleichungen sind nur für Feldstärken gültig, die weit unter den Vakuumfeldstärken der Ionen liegen.

Eine Aussage über die Lösungsmittelabhängigkeit von ΔG_{dp} ist auf Grund neuerer Untersuchungen über die freien Standardtransferenthalpien verschiedener einatomiger Kationen und Anionen möglich²⁰, denen zufolge ΔG_{dp} in Lösungsmitteln mittlerer bis hoher *DK* ($\epsilon \approx > 30$) praktisch konstant ist. Dieses Verhalten steht *qualitativ* mit der *Born*-Gleichung in Einklang, derzufolge ΔG_{dp} proportional ($1 - 1/\epsilon$) ist und sich demnach bei großen Werten ϵ nur wenig ändert.

Aus den experimentell bestimmten freien Standardtransferenthalpien für den Transfer von Acetonitril in protische und aprotische Lösungsmittel²⁰ kann unter Benutzung von Gl. (1) und (14) sowie des von *Randles*⁷ bestimmten Absolutwertes der freien *Hydratationsenthalpie* des Kaliumions, $\Delta G_{sv}(\text{K}^+)(\text{H}_2\text{O}) = -80,6 \text{ kcal}/\text{Grammion}$, die Größe ΔG_{dp} für einige Ionen in unstrukturierten Lösungsmitteln mittlerer bis hoher *DK* auch quantitativ berechnet werden. Für das Kaliumion ergibt sich beispielsweise $\Delta G_{dp}(\text{K}^+) = -75,1 \text{ kcal}/\text{Grammion}$, für das Chloridion $\Delta G_{dp}(\text{Cl}^-) = -59,6 \text{ kcal}/\text{Grammion}$. Dabei wird vorausgesetzt, daß ΔG_{sv} für ein Lösungsmittel mit verschwindend kleiner Donor- bzw. Akzeptorstärke null gesetzt werden kann.

Ein Vergleich mit den aus Literaturdaten²⁰ und den Absolutwerten für Wasser⁷ berechneten freien Solvatationsenthalpien $\Delta G_{sv}(\text{K}^+)(NM) = -74,1$, $\Delta G_{sv}(\text{K}^+)(HMPA) = -85,3$, $\Delta G_{sv}(\text{Cl}^-)(NM) = -68,8$ und $\Delta G_{sv}(\text{Cl}^-)(HMPA) = -63,5 \text{ kcal}/\text{Grammion}$ (*NM* = Nitromethan, *HMPA* = Hexamethylphosphorsäuretriamid) zeigt, daß die in unstrukturierten Lösungsmitteln mittlerer bis hoher *DK* beobachteten maximalen ΔG -Differenzen nur einen kleinen Bruchteil der gesamten freien Enthalpieänderung ausmachen.

In Lösungsmitteln niedriger *DK* ($\epsilon \approx < 20$) nimmt ΔG_{dp} im Sinne der *Born*-Gleichung mit abnehmender *DK* rasch ab und darf daher nicht mehr als konstant angenommen werden.

2.4. ΔG_{sp} -Term

Wie soeben gezeigt, unterscheiden sich die freien Solvatationsenthalpien eines gegebenen Ions in Lösungsmitteln mittlerer bis hoher DK nur um wenige Prozente der Gesamtenergieänderung. Diese relativ kleinen, durch elektrostatische Theorien nicht erfaßbaren und für die Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Reaktionen maßgeblichen Differenzen (siehe Teil II) sind auf spezifische, short range-Substrat—Lösungsmittelwechselwirkungen zurückzuführen. Eine Erfassung dieser Wechselwirkungen ist nach dem heutigen Stand der Theorie nur mittels geeigneter gewählter empirischer Lösungsmittelparameter möglich.

Das vorliegende Modell geht von der Annahme aus, daß alle Lösungsmittel, insbesondere also auch sogenannte Donorlösungenmittel*, sowohl nukleophile als auch elektrophile Eigenschaften besitzen **.

Ein quantitatives Maß für die nukleophilen Eigenschaften (Donoreigenschaften) von Lösungsmitteln ist die Donorzahl DN , die als negativer ΔH -Wert der 1:1-Adduktbildung zwischen dem Lösungsmittel und dem Bezugsakzeptor $SbCl_5$ in verdünnter 1,2-Dichloräthanlösung definiert wurde²².

Ein quantitatives Maß für die elektrophilen Eigenschaften (Akzeptoreigenschaften) der Lösungsmittel stellt die Akzeptorzahl AN dar, deren Definition auf der durch den elektrophilen Angriff des Lösungsmittels auf das Sauerstoffatom des Bezugsdonors $(C_2H_5)_3PO$ hervorgerufenen, NMR-spektroskopisch erfaßbaren Veränderung der Elektronendichte am Phosphoratom beruht²³.

Weiters wird vorausgesetzt, daß gegenüber beliebigen Akzeptoren (Donoren) dieselbe Reihung relativer Donorstärken (Akzeptorstärken) der Lösungsmittel wie gegenüber dem Bezugsakzeptor (Bezugsdonor) $SbCl_5$ [bzw. $(C_2H_5)_3PO$] besteht, d. h. die Gl. (15) und (16) gelten (A = Akzeptorsubstrat, D = Donorsubstrat, S = Lösungsmittel; A bzw. D kann ein Ion, ein Neutralmolekül, aber auch ein Übergangskomplex sein). Die Gültigkeit dieser Annahme wurde in mehreren Fällen experimentell verifiziert^{20, 21, 23}.

$$\Delta E_{sp}(A) = f_a \cdot DNS \quad (15)$$

$$\Delta E_{sp}(D) = f_b \cdot ANS \quad (16)$$

$$\Delta E_{sp} = f_a \cdot DNS + f_b \cdot ANS \quad (17)$$

* Aprotonische Lösungsmittel, deren Moleküle freie Elektronenpaare enthalten und demnach als *Lewis-Basen* fungieren können, wurden als Donorlösungenmittel klassifiziert²¹. Die meisten dipolar aprotischen organischen Lösungsmittel sind solche Donorlösungenmittel.

** Wegen einer ausführlichen Darstellung des Donor—Akzeptor-Konzeptes chemischer Wechselwirkungen siehe Lit.⁸.

Da Donor- bzw. Akzeptorzahl ΔH - bzw. ΔH -proportionale Größen sind, ist zunächst zu erwarten, daß die Gl. (15) und (16) nur für die Wechselwirkungsenthalpien gelten. Die Tatsache, daß die freien Standardtransferenthalpien verschiedener Anionen und Kationen linear von den Akzeptor- bzw. Donorzahlen abhängen²⁰, beweist, daß die Gl. (15) und (16) auch für die freien Enthalpieänderungen gelten. Dies bedeutet, daß die Entropieänderungen entweder konstant sind, oder — wahrscheinlicher — linear mit der Wechselwirkungenthalpie variieren.

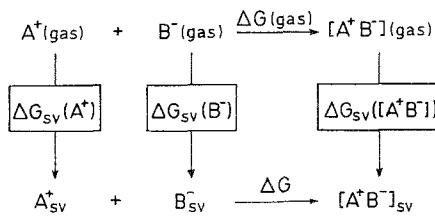


Abb. 3

Abweichungen von Gl. (15) und (16) sind dann zu erwarten, wenn zwischen Substrat und Lösungsmittelmolekülen spezifische Bindungsmechanismen bestehen, die durch die Bezugsverbindungen SbCl_5 bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$ modellmäßig nicht erfaßt werden können²⁰.

Die Faktoren f_a bzw. f_b stellen ein Maß für die Akzeptorstärke bzw. Donorstärke der Substrate A bzw. B relativ zu den Bezugsverbindungen SbCl_5 bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$ dar*. Für die Absolutwerte $|f_a|$, $|f_b|$ dieser Faktoren sei die Bezeichnung relativer Aciditätsfaktor bzw. relativer Basizitätsfaktor vorgeschlagen. [Man beachte, daß f_a bzw. f_b in Gl. (15) und (16) negativ sind.] Wesentlich ist, daß die Gl. (15) und (16) nicht nur für symmetrische Ionen, sondern auch für Substrate gelten, die sowohl Donor- als auch Akzeptorfunktionen betätigen können. Ein Beispiel ist das Komplexion $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ (en = Äthylendiamin), Gl. (17), in der $f_a \cdot \text{DNS}$ den von den sauren Äthylendiaminwasserstoffen und $f_b \cdot \text{ANS}$ den von den basischen Chloridionen herrührenden Beitrag zur spezifischen freien Wechselwirkungenthalpie bedeutet.

3. Die Gleichung

Die grundsätzliche Vorgangsweise zur Berechnung von Gleichgewichts- oder Geschwindigkeitsgrößen mit Hilfe des hier entwickelten Modells sei an Hand des Kreisprozesses Abb. 3, Gl. (18) demonstriert.

$$\Delta G = \Delta G(\text{gas}) + \Delta G_{sv}([A^+ B^-]) - \Delta G_{sv}(A^+) - \Delta G_{sv}(B^-) \quad (18)$$

* Diese Aussage gilt *exakt* nur für die Wechselwirkungenthalpien. Variiert ΔS linear mit ΔH , so enthalten die Faktoren f_a bzw. f_b in den Gl. (15) bis (17) entsprechenden freien Enthalpierelationen noch ein „Entropieglied“.

In Gl. (18) bedeutet ΔG (gas) die freie Bildungsenthalpie des Ionenpaars in der Gasphase für den Standardzustand 1 atm Druck und 25 °C, ΔG bzw. ΔG_{sv} die freie Standardbildungsenthalpie in Lösung bzw. die freien Standardsolvationsenthalpien für den Standardzustand der hypothetisch einmolaren idealen Lösung. Die Größe ΔG (gas) ist unbekannt, kann aber dadurch eliminiert werden, daß statt ΔG die entsprechende Differenz $\Delta\Delta G = \Delta G^S - \Delta G^R$ im Lösungsmittel S und einem beliebigen Bezugslösungsmittel R betrachtet wird.

Anwendung der Gl. (1) und (14) bis (18) liefert für $\Delta\Delta G$ die Beziehung (19) unter Berücksichtigung, daß sich die Terme ΔG_{dp} in Lösungsmitteln mittlerer bis hoher DK und ΔG_{con} bei Angabe der freien Bildungsenthalpien im *Molaritätsmaß* wegkürzen. Die einzelnen Faktoren in Gl. (19) sind durch die Gl. (20) und (21) definiert.

$$\begin{aligned}\Delta\Delta G = & (f_a' - f_a) (DN^S - DN^R) + (f_b' - f_b) (AN^S - AN^R) + \\ & + (g'' - g' - g) (\Delta G_{cav}^S - \Delta G_{cav}^R)\end{aligned}\quad (19)$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{sp}(A^+) = & f_a \cdot DN \quad \Delta G_{sp}(B^-) = f_b \cdot AN \\ \Delta G_{sp}([A^+B^-]) = & f_a' \cdot DN + f_b' \cdot AN\end{aligned}\quad (20)^*$$

$$\begin{aligned}\Delta G_h(A^+) = & g \cdot \Delta G_{cav} \quad \Delta G_h(B^-) = g' \cdot \Delta G_{cav} \\ \Delta G_h([A^+B^-]) = & g'' \cdot \Delta G_{cav}\end{aligned}\quad (21)$$

Die Gl. (21) folgen aus der Überlegung, daß die aufzuwendende Hohlraumarbeit dann ein Minimum ist, wenn die ursprüngliche, energetisch günstigste Packungsart der Flüssigkeitsmoleküle weitgehendst erhalten bleibt, d. h. die Hohlraumarbeiten bestimmte Bruchteile oder Vielfache der elementaren Hohlraumarbeit ΔG_{cav} sind. Letztere Verhältnisse hängen vom Verhältnis des Raumbedarfes des Substrates zum mittleren Raumbedarf der Lösungsmittelmoleküle ab und werden für ein gegebenes Substrat als annähernd konstant betrachtet. Diese Annahme erscheint insofern plausibel, als die meisten Flüssigkeiten ähnliche Molvolumina, die ein Maß für den mittleren Raumbedarf der Lösungsmittelmoleküle darstellen, besitzen. Ferner ist zu bedenken, daß das Lösungsmittel kein Kontinuum ist und daher das Vorliegen bestimmter „Packungsmuster“ auch dann wahrscheinlich ist, wenn das erwähnte Raumverhältnis innerhalb gewisser Toleranzgrenzen

* Theoretisch sollten die Gl. (15)–(17) und (20) noch (numerisch kleine) Konstante enthalten, die den (sehr schwachen) Donor- bzw. Akzeptoreigenschaften der Bezugslösungsmittel 1,2-Dichloräthan bzw. *n*-Hexan Rechnung tragen. Da hier stets ΔG -Differenzen betrachtet werden, wurden diese Konstanten der Einfachheit halber weggelassen.

variiert*. Damit reduziert sich Gl. (19) unter Berücksichtigung von Gl. (13) auf die allgemeingültige Form der Gl. (22).

$$\Delta\Delta G = a \cdot \Delta DN + b \cdot \Delta AN + c \cdot \Delta\Delta G_{vp}^{\circ} \quad (22)$$

Anwendung, Gültigkeitsbereich und Grenzen der Beziehung (22) sollen an Hand verschiedener Beispiele in einer folgenden Arbeit diskutiert werden.

4. Schlußfolgerung

Das vorliegende Modell gestattet, die freie Solvatationsenthalpie eines Substrates in verschiedene Komponenten aufzuspalten, denen definierte physikalisch-chemische Prozesse zugrunde liegen und die teils theoretisch, teils mit Hilfe empirischer Parameter getrennt erfaßt werden können. Damit wird, im Gegensatz zu den heute bekannten empirischen Gleichungen oder Lösungsmittelparametern (die stets Summeneffekte verschiedener Einflußfaktoren wiedergeben), die Voraussetzung für eine weitgehend allgemeingültige Anwendbarkeit des Modells geschaffen. Die Kenntnis der physikalischen Bedeutung der einzelnen Beiträge ermöglicht eine klare Aussage über Gültigkeitsbereich und Grenzen des Modells, was vor allem für eine korrekte Interpretation der komplizierten Verhältnisse in den strukturierten Lösungsmitteln (siehe Teil II) von Bedeutung ist.

Eine Berechnung von thermodynamischen Funktionen chemischer Reaktionen auf Basis *rein* elektrostatischer Modelle ist prinzipiell nicht möglich. Auf Grund unserer heutigen Kenntnisse über thermodynamische Solvatationsgrößen von Ionen ist der von der dielektrischen Polarisation des Mediums herrührende Anteil der freien Solvatationsenthalpie in dipolar aprotischen Lösungsmitteln mittlerer bis hoher *DK* praktisch konstant, so daß der Ablauf der Reaktionen weitgehend durch die spezifischen, durch elektrostatische Theorien nicht erfaßbaren, short range-Substrat—Lösungsmittelwechselwirkungen bestimmt wird.

Mit abnehmender Dielektrizitätskonstante tritt zunehmend der Einfluß der dielektrischen Polarisation („*Born*-Solvatation“) in Erscheinung. Im Prinzip ist das vorliegende Modell auch in diesen Lösungsmitteln anwendbar, doch setzt eine quantitative Berechnung eine brauchbare Theorie zur Erfassung des elektrostatischen Anteils der freien Solvatationsenthalpie voraus.

* Man vergleiche mit der bekannten Existenz bestimmter Typen von Kristallgittern innerhalb gewisser Toleranzgrenzen der Radienverhältnisse der Gitterbausteine,

Herrn Professor *A. J. Parker*, Murdoch University, Murdoch, Western Australia, bin ich für die Durchsicht des Manuskriptes zu Dank verpflichtet.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich wird für die Unterstützung der Arbeit im Rahmen des Projektes 2277 gedankt.

Literatur

- ¹ *A. J. Parker*, Chem. Rev. **69**, 1 (1969).
- ² *M. H. Abraham*, Progr. Phys. Organ. Chem. **11**, 1 (1974).
- ³ *E. S. Amis*, Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms. New York-London: Academic Press. 1966.
- ⁴ *E. S. Amis* und *J. F. Hinton*, Solvent Effects on Chemical Phenomena. New York-London: Academic Press. 1973.
- ⁵ *Ch. Reichardt*, Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie. Weinheim: Verlag Chemie. 1969.
- ⁶ *B. E. Conway* und *J. O. M. Bockris*, in: Modern Aspects of Electrochemistry (*J. O. M. Bockris* und *B. E. Conway*, Hrsg.). London: Butterworth. 1954; *J. E. Desnoyers* und *C. Jolicoeur*, in: Modern Aspects of Electrochemistry, Bd. 5 (*J. O. M. Bockris* und *B. E. Conway*, Hrsg.). New York: Plenum Press. 1969.
- ⁷ *D. R. Rosseinsky*, Chem. Rev. **65**, 467 (1965).
- ⁸ *V. Gutmann*, The Donor Acceptor Approach to Molecular Interactions. New York: Plenum Publishing Corp. 1978.
- ⁹ *U. Mayer*, Pure Appl. Chem. **41**, 291 (1975); *A. J. Parker*, Electrochim. Acta **21**, 671 (1976).
- ¹⁰ *E. Grunwald* und *S. Winstein*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 846 (1948); *S. Winstein*, *E. Grunwald* und *H. W. Jones*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2700 (1951); *S. G. Smith*, *A. H. Fainberg* und *S. Winstein*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 618 (1961); *C. G. Swain* und *C. G. Scott*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 141 (1953); *C. G. Swain*, *R. B. Mosley* und *D. E. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3731 (1955); *E. M. Kosower*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3253 (1958); *Ch. Reichardt* und *K. Dimroth*, Topics in Current Chem. **11**, 1 (1968/69); *T. W. Bentley*, *F. L. Schadt* und *P. von R. Schleyer*, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 992 (1972); *J. F. Coetzee* und *C. D. Ritchie*, Solute—Solvent Interactions, 281. New York-London: Marcel Dekker. 1969.
- ¹¹ *D. D. Eley* und *M. G. Evans*, Trans. Farad. Soc. **34**, 1093 (1938); *R. M. Noyes*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 971 (1964); *W. A. Millen* und *D. W. Watts*, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6051 (1967); *C. L. De Ligny* und *M. Alje-naar*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **84**, 81 (1965).
- ¹² *R. M. Noyes*, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 513 (1962).
- ¹³ *A. D. Buckingham*, Discussions Faraday Soc. **24**, 151 (1957).
- ¹⁴ *U. Mayer*, in Vorbereitung.
- ¹⁵ *J. A. Riddick* und *W. B. Bunker*, Techniques of Chemistry (*A. Weiss-berger*, Hrsg.), Vol. II. New York-Toronto: Wiley-Interscience. 1970.
- ¹⁶ *T. Boublík*, *V. Fried* und *E. Hala*, The Vapour Pressures of Pure Substances. Amsterdam-New York: Elsevier. 1973.
- ¹⁷ American Petroleum Institute, Research Project 44, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds. Pittsburgh: Carnegie Press. 1953.
- ¹⁸ *F. Booth*, J. Chem. Physics **19**, 391, 1615 (1951).
- ¹⁹ *K. J. Laidler* und *C. Pegis*, Proc. Roy. Soc. A **241**, 80 (1957); *E. Glueckauf*, Trans. Faraday Soc. **60**, 572 (1964).

- ²⁰ *U. Mayer*, Mh. Chem. **108**, 1479 (1977).
²¹ *V. Gutmann*, Chemische Funktionslehre. Wien-New York: Springer. 1971.
²² *V. Gutmann* und *E. Wychera*, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **2**, 257 (1966).
²³ *U. Mayer*, *V. Gutmann* und *W. Gerger*, Mh. Chem. **106**, 1235 (1975).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. U. Mayer
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich