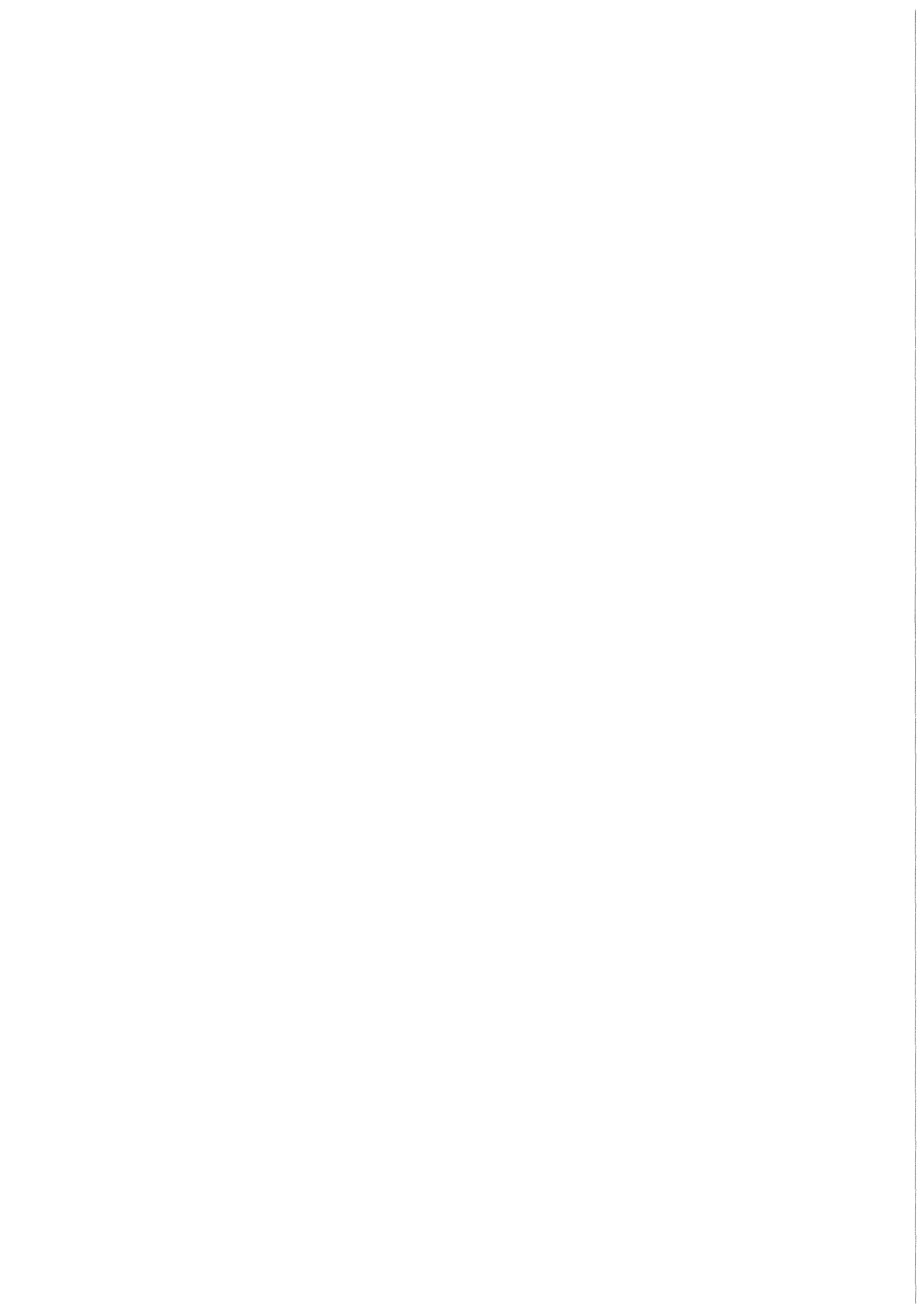


KfK 3998  
November 1985

**Über die Löslichkeit und  
Extraktion von  
Tetraphenylarsoniumpertechnetat,  
 $(C_6H_5)_4AsTcO_4$ ;  
thermodynamische  
Untersuchungen**

V. Neck, B. Kanellakopoulos, J. I. Kim  
Institut für Heiße Chemie

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie

KfK 3998

Über die Löslichkeit und Extraktion von Tetraphenylarsonium-  
pertechnetat,  $(C_6H_5)_4AsTcO_4$ ; thermodynamische Untersuchungen

V. Neck, B. Kanellakopulos, J.I. Kim \*

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

\*Institut für Radiochemie, Technische Universität München

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  wurde in einer Vielzahl von Lösungsmitteln ermittelt. Die unterschiedlichen Löslichkeiten in Wasser und organischen Lösungsmitteln werden mit der thermodynamischen Größe der freien Standardüberführungsenthalpie beschrieben.

Mit Hilfe der  $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$  - Annahme, sowie der Kenntnis der Werte für das  $\text{Ph}_4\text{As}^+$  - Ion, konnten auch die freien Standardüberführungsenthalpien für das  $\text{TcO}_4^-$  - Ion bestimmt werden.

Die freien Lösungs- und Überführungsenthalpien von Elektrolyten bestehen aus elektrostatischen Anteilen und Neutralanteilen.

Die Neutralanteile können durch die Werte der Neutralanalogen der Ionen,  $\text{Ph}_4\text{Ge}$  für  $\text{Ph}_4\text{As}^+$  und  $\text{CH}_4$  für  $\text{TcO}_4^-$ , beschrieben werden.

Die Ion - Dipol Wechselwirkung stellt den wichtigsten elektrostatischen Anteil dar ; sowohl die Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  als auch die freien Überführungsenthalpien der Einzelionen  $\text{Ph}_4\text{As}^+$  und  $\text{TcO}_4^-$  zeigen eine regelmäßige Abhängigkeit vom Dipolmoment und effektiven Durchmesser der Lösungsmittelmoleküle.

Einen weiteren wesentlichen elektrostatischen Beitrag liefert die Ion - Quadrupol Wechselwirkung, besonders die des  $\text{TcO}_4^-$  - Ions.

Über die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  wurden die Lösungsenthalpien und daraus die Überführungsenthalpien und -entropien bestimmt und versucht, in einigen Lösungsmitteln auftretende Besonderheiten zu deuten.

Der thermodynamische Zusammenhang zwischen Löslichkeiten und Verteilungskoeffizienten konnte bei der Extraktion von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  experimentell bestätigt werden, wobei die Dissoziation, bzw. Assoziation von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in den beiden Phasen für die Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten verantwortlich ist.

Für das  $\text{Ph}_4\text{As}^+$  - Ion erhält man aufgrund eines Entropieeffektes negative  $\Delta_w^{\text{S.G.}^\circ}$  -Werte bei der Überführung von Wasser in ein organisches Lösungsmittel, für das  $\text{TcO}_4^-$  - Ion positive wegen seiner starken elektrostatischen Wechselwirkungen mit den Wassermolekülen.

Die Überführbarkeit und damit der Verteilungskoeffizient von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  hängt davon ab, welcher der beiden Werte überwiegt.

Solubility and Extraction Behaviour of Tetraphenylarsoniumpertechnetate,  
 $(C_6H_5)_4AsTcO_4$ ; Thermodynamic Investigations

ABSTRACT

The solubility of  $Ph_4AsTcO_4$  has been determined in a large number of solvents. The difference between the solubilities in water and organic solvents is described by the standard free energy of transfer.

Accepting the  $Ph_4AsBPh_4$  assumption and knowing the values for  $Ph_4As^+$ , the standard free energies of transfer for the  $TcO_4^-$  ion could be determined.

Free energies of solution and free energies of transfer are considered to consist of electrostatic and neutral contributions.

The neutral contributions can be replaced by the values for  $Ph_4Ge$  and  $CH_4$ , the neutral analogues of the  $Ph_4As^+$  and  $TcO_4^-$  ion, respectively.

The ion-dipole interaction represents the most important part of the electrostatic contributions. The solubilities of  $Ph_4AsTcO_4$  as well as the free energies of transfer for the single ions  $Ph_4As^+$  and  $TcO_4^-$  are strongly depending on the dipole moment and the effective diameter of the solvent molecules.

Considering the  $TcO_4^-$  ion, the ion-quadrupole interaction represents also an essential electrostatic contribution.

By investigating the temperature dependence of the  $Ph_4AsTcO_4$  solubility, the enthalpy of solution, the enthalpy of transfer, and the entropy of transfer has been determined in order to interpret particular effects appearing in some solvents.

The thermodynamic relation between solubilities and distribution coefficients could be confirmed by the experimental results.

An entropy effect causes negative  $\Delta_w^s G^\circ$  values for the  $Ph_4As^+$  ion, whereas strong electrostatic interactions with the water molecules are the reason for positive values for the  $TcO_4^-$  ion. These values determine the distribution coefficients of  $Ph_4AsTcO_4$ .

The concentration dependence of the distribution coefficient depends on dissociation or association of  $Ph_4AsTcO_4$  in the two phases.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretische Einführung	2
2.1 Allgemeine Thermodynamik der Extraktion	2
2.2 Freie Standardüberführungsenthalpie $\Delta_{\text{w}}^{\text{SG}^\circ}$ für Einzelionen	5
2.2.1 Die $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ - Annahme	5
2.2.2 Aufspaltung der freien Standardüberführungsenthalpie in einen Neutralanteil und einen elektrostatischen Anteil	6
2.2.3 Der elektrostatische Anteil $\Delta_{\text{w}}^{\text{SG}^\circ}_{\text{el}}$	7
2.2.4 Der Neutralanteil $\Delta_{\text{w}}^{\text{SG}^\circ}_{\text{neut}}$	10
2.2.4.1 Die " Scaled Particle Theorie "	10
2.3 Standardüberführungsenthalpie $\Delta_{\text{w}}^{\text{SH}^\circ}$ und - entropie $\Delta_{\text{w}}^{\text{SS}^\circ}$	12
3. Experimenteller Teil	14
3.1 Darstellung von $\text{Ph}_4\text{As TcO}_4$ , $\text{Cs TcO}_4$ und $\text{Ph}_4\text{As BPh}_4$	14
3.2 Analytik zur Bestimmung der Löslichkeiten	16
3.2.1 Bestimmung der Tc - Konzentration über Flüssigszintillation	16
3.2.2 Bestimmung der Löslichkeiten von $\text{Ph}_4\text{As TcO}_4$ und $\text{Cs TcO}_4$	18
3.2.3 Zeitabhängigkeit der Löslichkeit von $\text{Ph}_4\text{As TcO}_4$	18
3.2.4 Bestimmung der Löslichkeit von $\text{Ph}_4\text{As BPh}_4$ über UV - Spektroskopie	20
3.3 Durchführung der Extraktionen von $\text{Ph}_4\text{As TcO}_4$	21
4. Diskussion der Ergebnisse	22
4.1 Löslichkeit von $\text{Ph}_4\text{As TcO}_4$	22
4.1.1 Beschreibung und Interpretation der Ergebnisse	23
4.1.2 Elektrostatische und Neutralanteile der molaren freien Lösungsenthalpie von $\text{Ph}_4\text{As TcO}_4$	28
4.2 Löslichkeiten von $\text{Cs TcO}_4$ und $\text{Ph}_4\text{As BPh}_4$	31
4.3 Freie Standardüberführungsenthalpien von $\text{Ph}_4\text{As TcO}_4$ , $\text{Cs TcO}_4$ und $\text{Ph}_4\text{As BPh}_4$	31
4.4 Bestimmung der Standardüberführungsenthalpien und - entropien von $\text{Ph}_4\text{As TcO}_4$ über die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeiten	32
4.4.1 Lösungsenthalpien von $\text{Ph}_4\text{As TcO}_4$	32
4.4.2 Standardüberführungsenthalpien und - entropien von $\text{Ph}_4\text{As TcO}_4$ und dem $\text{TcO}_4^-$ - Ion	34
4.5 Verteilungskoeffizienten von $\text{Ph}_4\text{As TcO}_4$	37

	Seite
5. Freie Standardüberführungsenthalpien der Einzelionen	42
5.1 Experimentell bestimmte $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}$ -Werte von $\text{Ph}_4\text{As}^+$ , $\text{TcO}_4^-$ und $\text{Cs}^+$	42
5.2 Berechnung des elektrostatischen Anteils der freien Standardüberführungsenthalpie des $\text{TcO}_4^-$ - Ions	45
5.2.1 Experimentell ermittelte Werte für $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{G}_{\text{el}}^{\circ}(\text{TcO}_4^-)$	45
5.2.2 Theoretisch berechnete Werte für $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{G}_{\text{el}}^{\circ}(\text{TcO}_4^-)$	45
5.2.3 Vergleichende Betrachtung der aus experimentellen Daten ermittelten und theoretisch berechneten Werten für $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{G}_{\text{el}}^{\circ}(\text{TcO}_4^-)$	48
6. Literaturverzeichnis	50
7. Anhang ( Tabellen )	52



## 1. EINLEITUNG

Die vorliegende Arbeit stellt den Versuch dar, mit Hilfe bekannter Annahmen und Theorien aus der Literatur, die in der theoretischen Einführung noch näher beschrieben werden, die Löslichkeiten von Elektrolyten am speziellen Beispiel von Tetraphenylarsoniumpertechnetat  $(C_6H_5)_4AsTcO_4$  in einer Vielzahl von Lösungsmitteln zu verstehen.

Dazu ist es erforderlich, den Einfluß der physikalischen Parameter der Lösungsmittel auf die Löslichkeit zu untersuchen. Solche physikalischen Parameter sind z.B. die Molekülgröße, die Polarität und einige weitere elektrostatische Eigenschaften der Lösungsmittelmoleküle.

$(C_6H_5)_4AsTcO_4$ , eine stabile, sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln relativ schwerlösliche Verbindung, eignet sich für Löslichkeitsuntersuchungen besonders gut, da die Flüssigszintillation für  $\beta$ -aktive Nuklide wie Tc-99 (3,73 Zerfälle pro Minute und Picomol) eine ausgezeichnete analytische Bestimmungsmethode darstellt, mit der Konzentrationsmessungen bis zu einer unteren Grenze von  $10^{-8}$  Mol/l möglich sind.

Eine Anwendung der aus den Löslichkeiten erhaltenen Erkenntnisse, ist deren Übertragung auf die Überführung von  $(C_6H_5)_4AsTcO_4$  von Wasser in ein organisches Lösungsmittel und somit auf die bei den Extraktionen ermittelten Verteilungskoeffizienten.

Das Lösungsverhalten eines Elektrolyten wird thermodynamisch erfaßt durch seine freie Lösungsenthalpie, seine Lösungsenthalpie und -entropie; sein Verhalten bei der Extraktion durch die eng mit diesen Größen verknüpfte freie Überführungsenthalpie, Überführungsenthalpie und -entropie.

Mit der Kenntnis dieser thermodynamischen Größen von  $(C_6H_5)_4AsTcO_4$ , sowie aus der Literatur bekannten Werten für das  $(C_6H_5)_4As^+$ -Ion wird desweiteren versucht, quantitative Aussagen über das Pertechnetat zu treffen.

Die in dieser Arbeit ermittelten Löslichkeiten von Tetraphenylarsonium-tetraphenylborat  $(C_6H_5)_4AsB(C_6H_5)_4$  und Cäsiumpertechnetat  $CsTcO_4$  dienen zur Vertiefung bzw. zur Erweiterung der Erkenntnisse über das thermodynamische Verhalten von Einzelionen.

## 2. THEORETISCHE EINFÜHRUNG

### 2.1 Allgemeine Thermodynamik der Extraktion

Die thermodynamische Erfassung der Extraktion beruht auf einem Phasengleichgewicht, das sich mit Hilfe des chemischen Potentials  $\mu_i$  der auf beide Phasen verteilten Substanz beschreiben läßt /34, 35, 36/.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} = G_i \quad (1)$$

$G_i$  = partielle molare freie Enthalpie der Substanz i

Für das chemische Potential eines gelösten Stoffes in der Lösung gilt:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (2)$$

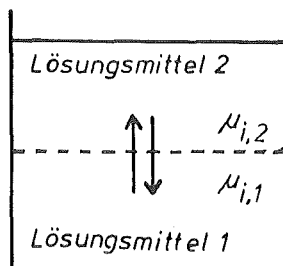
mit  $a_i = c_i \cdot f_i$

$\mu_i^\circ$  = Standardzustand des chem. Potentials; für Lösungen i.a. der Zustand unendlicher Verdünnung des Stoffes i

$a_i$  = Aktivität des Stoffes i in der Lösung

$f_i$  = Aktivitätskoeffizient, mit  $f_i \rightarrow 1$ , für  $c_i \rightarrow 0$

Ist die gelöste Substanz auf zwei nicht mischbare Lösungsmittel verteilt, so ist ihr chemisches Potential im Phasengleichgewicht in beiden Phasen gleich.



$$\mu_{i,1} = \mu_{i,1}^\circ + RT \ln a_{i,1} = \mu_{i,2} = \mu_{i,2}^\circ + RT \ln a_{i,2} \quad (3a)$$

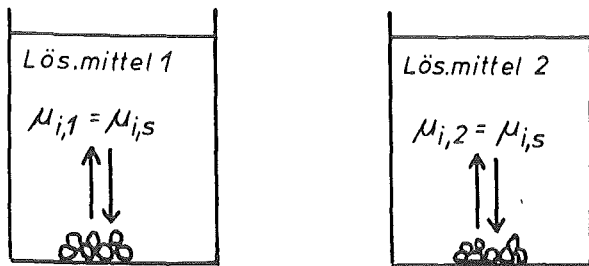
( Die Indices 1 und 2 bezeichnen die Lösungsmittel-Phasen )

Daraus folgt :

$$\frac{a_{i,2}}{a_{i,1}} = \exp \frac{\mu_{i,1}^{\circ} - \mu_{i,2}^{\circ}}{RT} = K \quad (4)$$

( Nernst'scher Verteilungssatz )

Stehen die beiden Lösungsmittel im Gleichgewicht mit der reinen, in ihnen gelösten Substanz, d.h. sind beide Phasen gesättigt, so gilt :



$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2} = \mu_{i,s} \quad (3b)$$

$\mu_{i,s}$  = chem. Potential des festen Stoffes

Das Verteilungsverhältnis wird somit durch das Verhältnis der Löslichkeiten der Substanz  $i$  in den beiden Lösungsmitteln bestimmt.

Für neutrale Moleküle ( $f_i = 1$ ,  $a_i = c_i$ ) gilt also :

$$\frac{c_{s,2}}{c_{s,1}} = \exp \frac{\mu_{i,1}^{\circ} - \mu_{i,2}^{\circ}}{RT} = K \quad (5)$$

$c_s$  = Sättigungskonzentration = Löslichkeit =  $L$

Die FREIE STANDARDÜBERFÜHRUNGSENTHALPIE  $\Delta_1^2 G_i^{\circ}$  ist definiert als die Differenz der molaren freien Lösungsenthalpien

$$\Delta_1^2 G_i^{\circ} = G_{i,2}^{\circ} - G_{i,1}^{\circ} \quad (6)$$

und läßt sich physikalisch interpretieren als die molare Änderung der freien Enthalpie der Substanz  $i$  beim Überführen von Lösungsmittel 1 in Lösungsmittel 2 im Standardzustand.

Aus den Gleichungen (1), (5) und (6) folgt :

$$\Delta_1^2 G_i^{\circ} = RT \ln \frac{L_1}{L_2} \quad (7)$$

Für Elektrolyten des Typs  $A^+B^-$  gilt für das chemische Potential :

$$\mu_{AB} = \mu_{AB}^{\circ} + RT \ln a_{A^+} + RT \ln a_{B^-} \quad (8)$$

und damit für die freie Standardüberführungsenthalpie von Wasser ( Index w ) in ein organisches Lösungsmittel ( Index s ) :

$$\Delta_w^S G^{\circ}(AB) = RT \ln \frac{(K_{LP})_w}{(K_{LP})_s} \quad (9)$$

$K_{LP}$  = Löslichkeitsprodukt

$$K_{LP} = a_s(A^+) a_s(B^-) = (c_s(AB) f_{\pm})^2 \quad (10)$$

$a_s, c_s$  = Sättigungsaktivität, bzw. -konzentration

$f_{\pm} = (f_{A^+} f_{B^-})^{1/2}$  mittlerer Aktivitätskoeffizient

Die Aktivitätskoeffizienten für verdünnte Lösungen können nach der Debye-Hückel - Theorie berechnet werden.

$$\lg f_i = - \frac{z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + B \sigma_i \sqrt{I}} \quad (11)$$

$z_i$  = Ladungszahl

$\sigma_i$  = Durchmesser des Ions [Å]

$$A = 1,825 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$$

$$B = 50,3 (\epsilon T)^{-1/2}$$

$\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2 = c_i, \text{ für } z_i = 1 \quad (\text{Ionenstärke})$$

Eine in der Literatur oft anstelle der freien Standardüberführungsenthalpie benutzte Größe, speziell für Einzelionen, ist der Medium-Effekt ( ${}_m \gamma_i$ ), der die Ionenaktivitäten in nicht-wässrigen Lösungsmitteln mit denen in Wasser verknüpft.

$$a_{i,w} = a_{i,s} {}_m \gamma_i$$

Der Medium-Effekt beschreibt die Differenz der freien Lösungsenthalpien und läßt sich direkt in  $\Delta_w^S G^{\circ}$  - Werte umrechnen.

$$RT \ln {}_m \gamma_i = G_{i,s}^{\circ} - G_{i,w}^{\circ} = \Delta_w^S G_i^{\circ} \quad (12)$$

Zur Berechnung von  $\Delta_w^S G_i^{\circ}$  ( oder  ${}_m \gamma_i$  ) nach Glg. (7) oder Glg. (9) werden üblicherweise Molalitäten  $m_i$  [Mol/kg LM] eingesetzt. Für verdünnte Lösungen erhält man diese aus den Molaritäten  $c_i$  [Mol/l Lsg.] durch Division durch die Dichte des Lösungsmittels.

## 2.2 Freie Standardüberführungsenthalpie $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}G^{\circ}$ für Einzelionen

---

Die freie Standardüberführungsenthalpie eines Elektrolyten  $A^+B^-$  setzt sich additiv aus den Werten der Einzelionen zusammen.

$$\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}G^{\circ}(\text{AB}) = \Delta_{\text{W}}^{\text{S}}G^{\circ}(\text{A}^+) + \Delta_{\text{W}}^{\text{S}}G^{\circ}(\text{B}^-) \quad (13)$$

Die  $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}G^{\circ}$  - Werte lassen sich für den gesamten Elektrolyten, nicht jedoch für einzelne Ionen, direkt experimentell bestimmen, da aus Gründen der Elektroneutralität für jedes Ion gleichzeitig auch ein entgegengesetzt geladenes Ion mitüberführt wird.

### 2.2.1 Die $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ - Annahme

---

Eine Methode, mit der die freien Standardüberführungsenthalpien von Ionen bestimmt werden können, beruht auf der Annahme, daß man den Wert eines REFERENZELEKTROLYTEN in gleich große Teile für Anion und Kation aufspalten kann. Kennt man die Überführungsenthalpie eines Referenzions, so lassen sich die Werte anderer Ionen ermitteln, indem man die Überführungsenthalpie von Kombinationen dieser Ionen mit einem Referenzion bestimmt.

Die Anforderungen an einen Referenzelektrolyten sind gleiche Größe und Struktur von Anion und Kation. Die Zentralatome sollten von möglichst großen organischen Gruppen umgeben sein, damit die Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen gering und unspezifisch und für Anion und Kation gleich sind /4/.

Als Referenzelektrolyten wurden in der Literatur vorgeschlagen :

- Tetraphenylphosphoniumtetraphenylborat  $\text{Ph}_4\text{PBPPh}_4$  /8/,
- Tetraphenylarsoniumtetraphenylborat  $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$  /9,10/ und
- Triisooamyl-n-butylamintetraphenylborat  $\text{TABBPh}_4$  /4 - 7/

Die  $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$  - Annahme wurde von J.I. Kim intensiv untersucht /1,2,3/. Dabei konnte festgestellt werden, daß  $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}G^{\circ}(\text{Ph}_4\text{As}^+)$  etwas größer ist als  $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}G^{\circ}(\text{Ph}_4\text{B}^-)$ . Für 13 untersuchte Lösungsmittel /3/ ergab sich folgendes Verhältnis für die beiden Werte :

$$\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}G^{\circ}(\text{Ph}_4\text{As}^+) / \Delta_{\text{W}}^{\text{S}}G^{\circ}(\text{Ph}_4\text{B}^-) = 1,052 \pm 0,031 \quad (14)$$

### 2.2.2 Aufspaltung der freien Standardüberführungsenthalpie in einen Neutralanteil und einen elektrost. Anteil

Die freie Lösungsenthalpie eines Ions wird in der Literatur /1-5, 11-15/ häufig formuliert als die Summe aus einem elektrostatischen Anteil, der sich aus den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Ion und Lösungsmittelmolekülen ergibt und einem nicht-elektrostatischen (neutralen) Anteil, welcher dem Wert eines in Größe und Struktur dem Ion analogen Teilchens entspricht.

Somit läßt sich auch die freie Standardüberführungsenthalpie eines Ions aufspalten in einen Neutralanteil und einen elektrostatischen Anteil :

$$\Delta_{\text{w}}^{\text{S}G^{\circ}} = \Delta_{\text{w}}^{\text{S}G^{\circ}}_{\text{neut}} + \Delta_{\text{w}}^{\text{S}G^{\circ}}_{\text{el}} \quad (15)$$

Zur Veranschaulichung kann man den Vorgang der Überführung eines Ions von Wasser in ein anderes Lösungsmittel gedanklich in folgende Teilvorgänge aufgliedern :

- 1) Das in Wasser vorliegende Ion "wird seiner Ladung enthoben"; die elektrost. Wechselwirkungen mit den H<sub>2</sub>O-Molekülen gehen verloren.
- 2) Das dem Ion analoge ungeladene Teilchen wird von Wasser in das Lösungsmittel überführt.
- 3) Es "bekommt seine Ladung zurück" und geht mit den Lösungsmittelmolekülen elektrost. Wechselwirkungen ein.

Die Teilvorgänge 1) und 3) werden durch  $\Delta_{\text{w}}^{\text{S}G^{\circ}}_{\text{el}}$ , Teilvorgang 2) durch  $\Delta_{\text{w}}^{\text{S}G^{\circ}}_{\text{neut}}$  beschrieben.

Als Neutralanaloge für Ionen werden in der Literatur benutzt :

- die Edelgase He, Ne, Ar, Kr und Xe für die Alkalimetallionen Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> und Cs<sup>+</sup> /11-15/ ( Inertgas-Annahme ).
- die Tetraphenyl-Moleküle Ph<sub>4</sub>C für Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup> und Ph<sub>4</sub>B<sup>-</sup> bzw.
- Ph<sub>4</sub>Ge für Ph<sub>4</sub>As<sup>+</sup> /1-5,8/

Als Neutralanaloges für TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> wird das CH<sub>4</sub>-Molekül vorgeschlagen /16/, da es einen ähnlichen effektiven Durchmesser besitzt :

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{eff}} (\text{TcO}_4^-) &= 3,85 \text{ \AA} \quad (\text{s. 5.2.2}) \\ \sigma_{\text{eff}} (\text{CH}_4) &= 3,81 \text{ \AA} \quad /29/ \end{aligned}$$

### 2.2.3 Der elektrostatische Anteil $\Delta_w^S G_{el}^\circ$

---

Zunächst seien die wichtigsten Effekte, die beim Lösen einer Substanz auftreten und einen Beitrag zur freien Lösungsenthalpie  $G^\circ$  liefern, aufgeführt.

A) Elektrostat. Wechselwirkungen zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen.

Die elektrostat. Beiträge zu  $G^\circ$  aufgrund der Wechselwirkungen eines gelösten Ions mit den Lösungsmittelmolekülen lassen sich als Potenzreihe von  $1/R$  beschreiben /1-3, 19, 20, 22/.

$R$  ist der Abstand von Zentrum zu Zentrum der wechselwirkenden Teilchen, die als harte Kugeln aufgefaßt werden.

A1) Der Beitrag sich abstoßender ionischer Ladungen wird durch die Born'sche Gleichung /21/ erfaßt.

$$G_{Lad}^\circ = C_1 \frac{q^2}{2r} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (16)$$

A2) Beitrag durch Ion-Dipol Wechselwirkung

$$G_{ion-dip}^\circ = C_2 \frac{q \mu}{R^2} \quad (17)$$

A3) Beitrag durch Ion-Quadrupol Wechselwirkung

$$G_{ion-quad}^\circ = C_3 \frac{q \Theta}{R^3} \quad (18)$$

A4) Beitrag durch die Wechselwirkung zwischen dem Ion und dem von ihm im Lösungsmittelmolekül induzierten Dipolmoment

$$G_{ion-ind}^\circ = C_4 \frac{q^2 \alpha}{R^4} \quad (19)$$

$r$  = Ionenradius

$q$  = effektive Ladung des Ions

$\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante

$\mu$  = Dipolmoment des Lösungsmittels

$\Theta$  = Quadrupolmoment des Lösungsmittels

$\alpha$  = Polarisierbarkeit des Lösungsmittels

$C_1, C_2, C_3, C_4$  = Konstanten

A5) Weitere Beiträge zur freien Lösungsenthalpie liefern folgende elektrostatische Wechselwirkungen zwischen gelöstem Teilchen und Lösungsmittelmolekülen :

- Dipol-Dipol Wechselwirkung ( $\sim 1/R^3$ ),
- Dipol-Quadrupol Wechselwirkung ( $\sim 1/R^4$ ) und
- London'sche Dispersionswechselwirkungen zwischen momentanem Dipol und dem dadurch im Lösungsmittelmolekül induzierten Dipol ( $\sim 1/R^6$ )

Da diese Wechselwirkungen auch beim Neutralanalogon auftreten, gehen ihre Beiträge zur freien Lösungsenthalpie in den Neutralanteil ein.

B) Veränderte Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen

Führt man ein Ion oder sein Neutralanalogon in ein Lösungsmittel ein, so wird die Lösungsmittelstruktur in dessen Umgebung verändert. Das hat zur Folge, daß elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittelmolekülen verloren gehen oder um die Oberfläche des Ions neue entstehen /17, 18, 33/.

Diese Effekte sollten für ein Ion und sein Neutralanalogon gleich sein und deshalb keinen Beitrag zu  $G_{el}^{\circ}$  und  $\Delta_w^S G_{el}^{\circ}$  liefern.

C) Spezifische Wechselwirkungen zwischen dem Ion und Lösungsmittelmolekülen

Chemische Effekte, wie kovalente Komplexbildung, Lewis Säure-Base Wechselwirkung oder die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ion und Lösungsmittelmolekülen /17, 18/ können nicht quantitativ erfaßt und müssen deshalb von Fall zu Fall gesondert diskutiert werden.

Damit kann man den elektrostatischen Anteil der freien Standardüberführungsenthalpie eines Ions

$$\Delta_w^S G_{el}^{\circ} = G_{el,s}^{\circ} - G_{el,w}^{\circ} \quad (20)$$

aus folgenden Anteilen zusammensetzen /2, 3/ :

$$\Delta_w^S G_{el}^{\circ} = \Delta_w^S G_{Lad}^{\circ} + \Delta_w^S G_{ion-dip}^{\circ} + \Delta_w^S G_{ion-quad}^{\circ} + \Delta_w^S G_{ion-ind}^{\circ} \quad (21)$$



Unter der Annahme der Buckingham - Theorie /22/, nach der sphärisch symmetrische Ionen, wie z.B. einatomige oder tetraedrisch aufgebaute Ionen, in der ersten Sphäre tetraedrisch solvatisiert sind, erhält man für die Beiträge zu  $\Delta_w^{SG^\circ}$  eines Ions /2,3/ :

$$\Delta_w^{SG^\circ} \text{Lad} = \frac{N_L q^2 z^2}{2 r_{\text{ion}}} \left( \frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \quad (22)$$

$$\Delta_w^{SG^\circ} \text{ion-dip} = - 4 N_L q |z| \left( \frac{\mu_s}{R_s^2} - \frac{\mu_w}{R_w^2} \right) \quad (23)$$

$$\Delta_w^{SG^\circ} \text{ion-quad} = 8 N_L q z \left( \frac{\theta_s}{R_s^3} - \frac{\theta_w}{R_w^3} \right) \quad (24)$$

$$\Delta_w^{SG^\circ} \text{ion-ind} = - 2 N_L q^2 z^2 \left( \frac{\alpha_s}{R_s^4} - \frac{\alpha_w}{R_w^4} \right) \quad (25)$$

$$R_s = r_{\text{ion}} + r_s, \quad R_w = r_{\text{ion}} + r_w$$

$r_{\text{ion}}, r_s, r_w$  = effektive Radien des Ions, des Lösungsmittel- und des H<sub>2</sub>O-Moleküls

$z = \pm 1$  für einwertige Ionen

$N_L$  = Loschmidt - Zahl

alle anderen Parameter wie schon beschrieben

#### 2.2.4 Der Neutralanteil $\Delta_w^s G_{\text{neut}}^\circ$

Der Neutralanteil der freien Standardüberführungsenthalpie eines Ions läßt sich aus den Löslichkeiten des Neutralanalogen experimentell bestimmen und nach Glg. (7) aus 2.1 berechnen.

$$\Delta_w^s G_{\text{neut}}^\circ = R T \ln \frac{L_w}{L_s} \quad (26)$$

$L_w$  und  $L_s$  sind die (molalen) Löslichkeiten des Neutralanalogen in Wasser, bzw. in dem organischen Lösungsmittel.

Für Gase als Neutralanaloge folgt aus dem Henry'schen Gesetz für die Gaslöslichkeit,

$$p_g = K_H x_g \quad (27)$$

sowie der Umrechnung vom Molenbruch  $x_g$  des Gases auf seine molale Konzentration

$$m_g = x_g \frac{1000}{M_{LM}} \quad (28)$$

die Gleichung zur Berechnung von  $\Delta_w^s G_{\text{neut}}^\circ$  :

$$\Delta_w^s G_{\text{neut}}^\circ = R T \ln \frac{K_{H,s} M_s}{K_{H,w} M_w} \quad (29)$$

$K_H$  = Henry - Konstante

$M$  = Molmasse des Lösungsmittels

#### 2.2.4.1 Die " Scaled Particle Theorie " ( SPT )

Eine Möglichkeit zur theoretischen Berechnung des Neutralanteiles  $\Delta_w^s G_{\text{neut}}^\circ$  bietet die " Scaled Particle Theorie " /23-28/, mit der die freien Lösungsenthalpien  $\Delta G_s^\circ$  von inerten Molekülen und die Henry - Konstanten für Inertgase abgeschätzt werden können.

Die SPT nimmt an, daß jedes Molekül in der Lösung eine kugelförmige Gestalt besitzt. Der effektive Durchmesser  $\sigma_{\text{eff}}$  der Lösungsmittelmoleküle kann durch folgende Beziehung berechnet werden /3/ :

$$\sigma_{\text{eff}} = 0,9275 \sigma_0 - 0,8465 \quad (30)$$

$\sigma_0$  stammt aus dem molaren Volumen  $V_0 = M / \rho$ ,  $\sigma_0 = \left( \frac{6 V_0}{\pi N_L} \right)^{1/3}$   
 $\rho = \text{Dichte}$

Die Korrektur von  $\sigma_0$  erfaßt das Leerraumvolumen in der Flüssigkeit.

Der Lösungsprozeß wird als aus zwei Schritten bestehend betrachtet. Im ersten wird im Lösungsmittel ein Loch passender Größe für das gelöste Teilchen geschaffen. Die dazu notwendige partielle molare freie Enthalpie  $\bar{G}_c$  wird über statistisch-mechanische Überlegungen berechnet und hängt bei gegebenem Druck und Temperatur nur von der Dichte des Lösungsmittels und den effektiven Hartkugel-Durchmessern des Lösungsmittels, bzw. der gelösten Substanz ab.

Im zweiten Schritt wird das zu lösende Teilchen in das Loch eingeführt und geht mit dem Lösungsmittel Dipol-Dipol, Dispersions- und induktive Wechselwirkungen ein ( $\bar{G}_i$ ).

Für die gesamte partielle molare freie Lösungsenthalpie, bzw. die Henry-Konstante, ergibt sich dann :

$$\Delta G_S^\circ = R T \ln K_H = \bar{G}_c + \bar{G}_i + R T \ln \frac{R T}{V_1} \quad (31)$$

Der letzte Term mit  $V_1$ , dem molaren Volumen des Lösungsmittels, beschreibt den Übergang des Gelösten vom Gaszustand (bzw. vom Kristall) in den gelösten Zustand und ist für die meisten Lösungsmittel ungefähr gleich.

Für zahlreiche Inertgase stimmen die von Kim und Brückl anhand der SPT berechneten Gaslöslichkeiten mit experimentellen Werten in vielen Lösungsmitteln gut überein /29, 30/.

2.3 Standardüberführungsenthalpie  $\Delta_W^S H^\circ$   
und Standardüberführungsentropie  $\Delta_W^S S^\circ$

Die Standardüberführungsenthalpie  $\Delta_W^S H^\circ$  einer Substanz ist die Differenz zwischen deren Lösungsenthalpien in Wasser ( $\Delta H_W^\circ$ ) und in einem organischen Lösungsmittel ( $\Delta H_S^\circ$ ).

Die Lösungsenthalpien lassen sich aus der Temperatur - Abhängigkeit der Löslichkeiten bestimmen.

Wendet man die Helmholtz - Gibbs'sche Gleichung /35/

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{R T^2} \quad (32)$$

(K = thermodyn. Gleichgewichtskonst.)

auf das Lösungsgleichgewicht eines Elektrolyten  $A^+B^-$  an ( $K_{LP} = a_{A^+} a_{B^-}$ ), so erhält man :

$$\Delta H^\circ = R T^2 \frac{\partial \ln K_{LP}}{\partial T} = 2 R T^2 \frac{\partial \ln L}{\partial T} \quad (33)$$

$K_{LP}$  = Löslichkeitsprodukt

L = Löslichkeit

Die Standardüberführungsentropie kann man aus Glg.( 34 ) bestimmen /17, 32/ :

$$\Delta_W^S G^\circ = \Delta_W^S H^\circ - T \Delta_W^S S^\circ \quad (34)$$

Um  $\Delta_W^S H^\circ$  - und  $\Delta_W^S S^\circ$  -Werte für Einzelionen zu erhalten, wird auch für diese thermodynamischen Größen die  $Ph_4AsBPh_4$  - Annahme formuliert /17, 31/ :

$$\Delta_W^S X^\circ ( Ph_4AsBPh_4 ) = \Delta_W^S X^\circ ( Ph_4As^+ ) + \Delta_W^S X^\circ ( Ph_4B^- ) \quad (35a)$$

$$\Delta_W^S X^\circ ( Ph_4As^+ ) = \Delta_W^S X^\circ ( Ph_4B^- ) \quad (35b)$$

X = G, H, S

Aus den Standardüberführungsenthalpien und -entropien lassen sich qualitative Aussagen treffen über die Solvation der Ionen /17, 33/.

Enthalpieänderungen werden durch die in 2.2.3 aufgeführten Wechselwirkungen der Ionen mit den Lösungsmittelmolekülen, bzw. durch deren Änderungen bei der Überführung von Ionen, hervorgerufen.

Die Entropie ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes. Geordnete Zustände sind weniger wahrscheinlich als ungeordnete; sie besitzen eine niedrigere Entropie.

Größe und Vorzeichen der  $\Delta_w^S$  - Werte hängen also davon ab, ob bei der Überführung eines Ions geordnete Lösungsmittel - Strukturen zerstört oder gebildet werden.

### 3. EXPERIMENTELLER TEIL

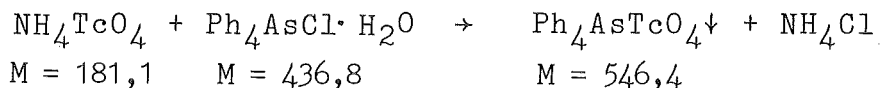
Alle Arbeiten mit Technetium wurden mit dem Nuklid Tc-99 durchgeführt, einem niederenergetischen  $\beta^-$ -Strahler (  $E_{\max} = 290$  keV ) mit der spezifischen Aktivität von 3,73 Zerfällen pro Minute und Picomol (  $6,29 \cdot 10^8$  Bq/g ).

Kleine Volumina von Pertechmetat-Lösungen kann man außerhalb der Handschuhbox handhaben, während die Arbeiten mit festen Tc-Verbindungen, wie die Darstellung von Tetraphenylarsoniumpertechmetat, sowie deren Aufbewahrung, in einer Handschuhbox erfolgen müssen.

#### 3.1 Darstellung von $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$ , $\text{CsTcO}_4$ und $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$

##### 3.1.1 $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$

Die Darstellung von Tetraphenylarsoniumpertechmetat wurde nach einer Methode von R.A. Pacer /42/ zur quantitativen gravimetrischen Bestimmung von  $\text{TcO}_4^-$ , leicht abgeändert, durchgeführt. Dabei nutzt man die Schwerlöslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in Wasser aus (  $K_{\text{LP}} = 8,63 \cdot 10^{-10}$  bei 24-25°C ).



A) 2,01 g (  $1,11 \cdot 10^{-2}$  Mol ) Ammoniumpertechmetat wurden in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit je 1 ml 30%iger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung und konzentriertem  $\text{NH}_3$  versetzt, um eventuell vorhandene Spuren von Tc niedrigerer Oxidationsstufen zu Tc(VII) zu oxidieren; anschließend wurden  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NH}_3$  durch Kochen der Lösung verdrängt.

B) 5,02 g (  $1,15 \cdot 10^{-2}$  Mol ) Tetraphenylarsoniumchlorid-monohydrat ( 3,6 % Überschuß ) wurden in 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und unter Rühren zur heißen, unter A) beschriebenen,  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ -Lösung zugegebenen, wobei das  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  als feiner weißer Niederschlag ausfiel. Dieser wurde über Nacht stehen gelassen, danach mit Wasser gewaschen, abfiltriert und 4 Stunden lang bei 90°C getrocknet.

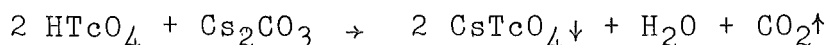
Um grobe Kristalle zu erhalten, wurde das pulvrige  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in N,N-DMF

aufgelöst und durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden über Nacht bei 100°C und anschließend 2 Stunden lang im Vakuum ( ca.  $10^{-2}$  Torr ) bei 80°C getrocknet.

Die Ausbeute betrug 5,87 g ( 96,9 % ). Die  $\beta$ -Messung der Tc-99 Aktivität und die spektroskopische Bestimmung von  $\text{Ph}_4\text{As}^+$  bestätigten das Vorliegen eines analysenreinen Tetraphenylarsoniumpertechnetats.

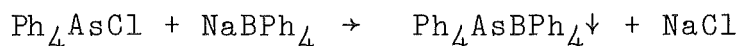
### 3.1.2 CsTcO<sub>4</sub>

Auf bereits vorhandenes, von J. Vida /IHCH dargestelltes, kristallines Cäsiumpertechnetat konnte zurückgegriffen werden. Die Darstellung erfolgte durch die Neutralisation einer wässrigen Lösung von Cäsiumcarbonat mit Pertechnetatsäure, die aus Ammoniumpertechnetat durch Ionenaustausch mittels eines  $\text{H}^+$ -beladenen Kationenaustauschers ( Dowex 50x8, 100-200 mesh ) erhalten wurde.



### 3.1.3 Ph<sub>4</sub>AsBPh<sub>4</sub>

Auch auf analysenreines Tetraphenylarsoniumtetraphenylborat konnte zurückgegriffen werden. E. Dornberger /IHCH hatte dieses aus wässrigen Lösungen von Tetraphenylarsoniumchlorid und Natriumtetraphenylborat durch Fällung und Umkristallisation in N,N-DMF dargestellt.



### 3.2 Analytik zur Bestimmung der Löslichkeiten

#### 3.2.1 Bestimmung der Tc-Konzentration über Flüssigszintillation

Die Bestimmung der Konzentrationen von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  und  $\text{CsTcO}_4$  erfolgte über die Messung der  $\beta$ -Aktivität des Tc-99 mit einem Flüssigszintillationszähler ( Typ: "Betaszint BF 5000" ) der Firma Berthold-Frieseke.

Als Szintillationsflüssigkeit wurden zu allen Messungen jeweils 6 ml des "Instant Scint. Gel" der Firma Packard benutzt, eine Xylol-Lösung, die sowohl für wässrige als auch für organische Proben geeignet ist.

Die Eichung erfolgte mit 0,1 ml - Proben von wässrigen  $\text{RbTcO}_4$ -Lösungen bekannten Tc-Gehalts bei Benutzung der Kanäle 50 bis 1000.

Eichlsg.	Tc [Mol/l]	$\bar{I}$ [cpm]	s [cpm]	s [%]
1	$2,857 \cdot 10^{-3}$	2159960	60661	2,81
2	$2,857 \cdot 10^{-4}$	204849	668	0,33
3	$1,143 \cdot 10^{-4}$	81003	174	0,21
4	$5,713 \cdot 10^{-5}$	40749	135	0,33
5	$2,857 \cdot 10^{-5}$	20009	193	0,96
6	$2,857 \cdot 10^{-6}$	2026	17,3	0,85
7	$1,143 \cdot 10^{-6}$	816	14,3	1,75
8	$5,713 \cdot 10^{-7}$	407	13,6	3,34
9	$2,857 \cdot 10^{-7}$	202	8,0	3,95
10	$2,857 \cdot 10^{-8}$	22,7	6,0	26,43
11	$1,143 \cdot 10^{-8}$	8,3	3,8	45,78

$I$  = Netto-Impulsrate = Gesamtimpulse - Nullrate

$s$  = Standardabweichung ( ermittelt aus jeweils 3 Proben pro Eichlösung, wobei jede Probe 3 mal gemessen wurde )

$[\text{Tc}]_{\text{abs}}$  = absolute Menge Tc [mMol] in der Probe

Aus der Eichgeraden  $\lg I = m \lg [\text{Tc}]_{\text{abs}} + y$  wurden die Konstanten  $m$  und  $y$  über lineare Regression ermittelt ( Abbildung 1 ).

Die Eichlösungen 10 und 11 wurden aufgrund der großen Messungenauigkeit nicht zur Eichung berücksichtigt.



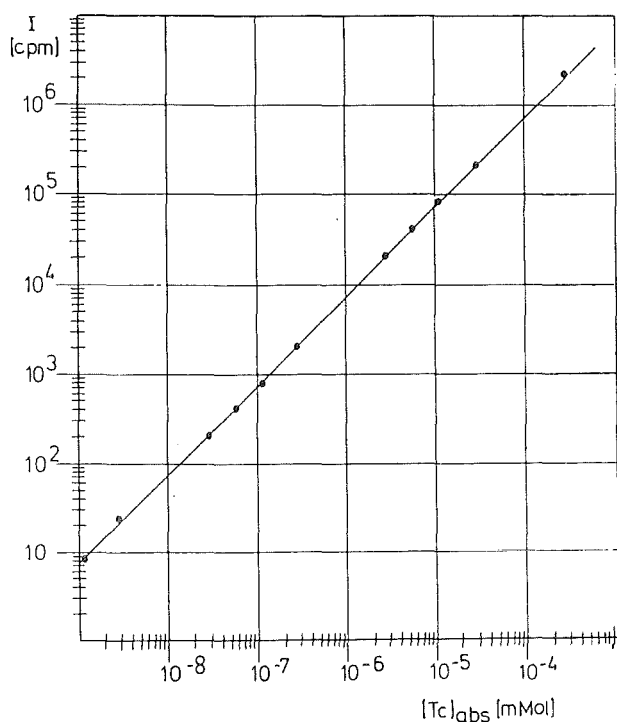


Abb. 1  
Eichkurve zur Flüssigszintillation

$$\lg I = m \lg [Tc]_{\text{abs}} + y$$

$$m = 1,0003$$

$$y = 9,853$$

### Löscheffekte

Von allen untersuchten Lösungsmitteln wurden die Quench-Effekte bestimmt, indem die bei Probeentnahmen zur Bestimmung der Löslichkeit jeweils benutzten Volumina in Form von reinem Lösungsmittel zu bekannten Eichproben hinzupipettiert wurden.

Folgende Quench-Effekte wurden festgestellt und bei der Berechnung der Tc-Konzentrationen berücksichtigt:

100 µl CCl <sub>4</sub>	8,1 %	100 µl 1-Propanol	1,6 %
100 µl CHCl <sub>3</sub>	3,0 %	100 µl 2-Propanol	1,5 %
20 µl CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,6 %	100 µl 1-Butanol	1,9 %
100 µl CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	5,0 %	100 µl 2-Butanol	1,8 %
20 µl CH <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	4,6 %	100 µl iso-Amylalkohol	2,0 %
20 µl Nitrobenzol	7,7 %	100 µl 1-Hexanol	2,0 %
20 µl Benzaldehyd	2,3 %	100 µl 1-Oktanol	2,1 %
100 µl Brombenzol	2,1 %		
100 µl o-Dichlorbenzol	2,8 %		
100 µl m-Dichlorbenzol	1,9 %		
100 µl Jodbenzol	5,1 %		

### 3.2.2 Bestimmung der Löslichkeiten von $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$ und $\text{CsTcO}_4$

In 5 ml - Schraubdeckelgläschen wurden 10 - 50 mg  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  ( 1 oder 2 Kristalle ) bzw.  $\text{CsTcO}_4$  mit 2 - 4 ml Lösungsmittel versetzt und bei Raumtemperatur (  $20 \pm 2$  °C ) stehen gelassen.

Die organischen Lösungsmittel waren vom Reinheitsgrad "zur Analyse" oder "zur UV-Spektroskopie" der Firmen Merck, Fluka und Roth und wurden nach geeigneten Methoden durch Destillation getrocknet; das Wasser war bidestilliert.

#### Fehlerbetrachtung

Der Fehler bei einer Konzentrationsbestimmung setzt sich zusammen aus:

- Pipettierfehler:  $\pm 1 - 5$  %, je nach Lösungsmittel ( unter Verwendung von Eppendorf - Pipetten )
- Standardabweichung des Gerätes bei der jeweiligen Tc-Konzentration
- Standardabweichung aus mehreren Bestimmungen

In einigen Diagrammen wird der Fehler durch einen Fehlerbalken über dem Messpunkt dargestellt.

### 3.2.3 Zeitabhängigkeit der Löslichkeit von $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$

Die Löslichkeiten in den verschiedenen Lösungsmitteln wurden über einen Zeitraum von 40 - 100 Tagen 5 - 10 mal gemessen, um die Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes zu verfolgen. Dies ist in Abb. 2 für einige Lösungsmittel graphisch dargestellt.

Die Einstellung des Gleichgewichtes hängt hauptsächlich von der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen ab.

Aus dem Stokes-Einstein'schen Diffusionsgesetz /35/

$$D_i = kT / 6\pi\eta r_i$$

$D_i$  = Diffusionskoeffizient  
 $r_i$  = Ionenradius  
 $\eta$  = Viskosität

folgt, daß die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtes mit der Viskosität des Lösungsmittels ansteigt.

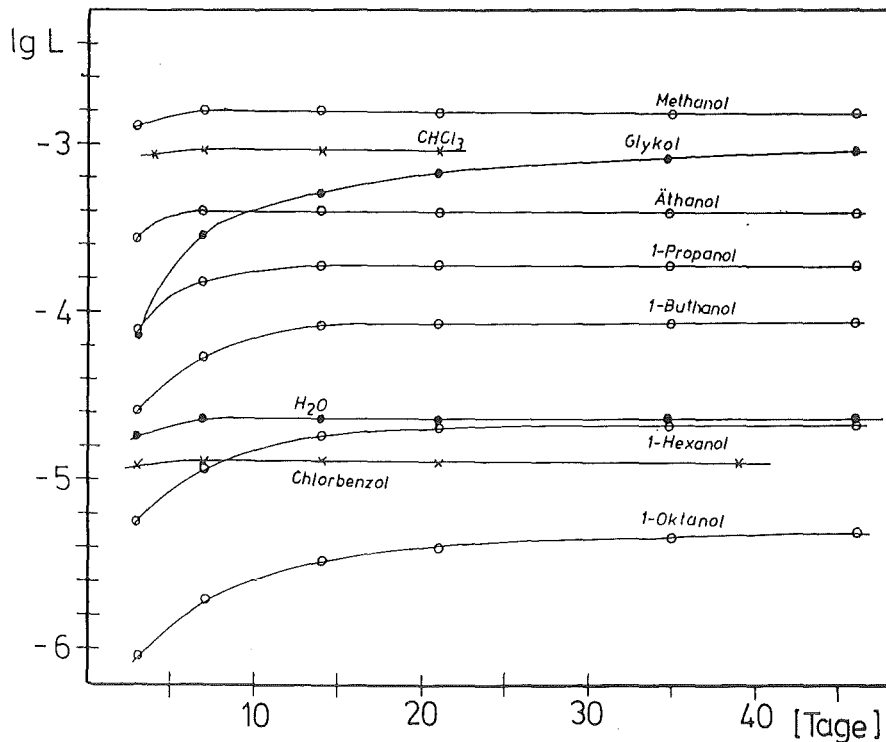


Abb. 2 Zeitabhängigkeit der Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in einigen Lösungsmitteln

So blieb die Konzentration von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in Lösungsmitteln mit niedriger Viskosität, wie z.B.

Methanol ( $\eta = 0,59$  Centipoise bei  $20^\circ\text{C}$ ),  $\text{CHCl}_3$  (  $0,58$  cP ),  
 Chlorbenzol (  $0,80$  cP ) und  $\text{H}_2\text{O}$  (  $1,00$  cP )

nach 5 - 10 Tagen konstant, während die Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes in Lösungsmitteln mit höherer Viskosität länger dauerte:

- 1-Propanol (  $2,02$  cP ) : 20 Tage
- 1-Butanol (  $2,95$  cP ) : 30 Tage
- 1-Hexanol (  $5,44$  cP ) : 35 Tage
- 1-Oktanol (  $8,39$  cP ) : 80 Tage

In Lösungsmitteln mit sehr hoher Viskosität, wie Glykol (  $19,9$  cP ) und Cyclohexanol (  $41,1$  cP bei  $30^\circ\text{C}$  ) wurde die Gleichgewichtseinstellung dadurch erreicht, daß die Proben im Rotator 3 Wochen lang ständig durchmischt wurden.

Bei der Bestimmung der Temperatur-Abhängigkeit der Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in einigen Lösungsmitteln wurden die Probegläschen im Thermostaten in Bewegung gehalten, so daß nach 2 Wochen bei  $5^\circ\text{C}$  und jeweils einer Woche bei  $11,6$  ,  $20$  ,  $25$  und  $30^\circ\text{C}$  das Löslichkeitsgleichgewicht erreicht war.

### 3.2.4 Bestimmung der Löslichkeit von $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$ über UV-Spektroskopie

Die Messungen wurden mit einem Spektrometer der Firma Cary Instruments (Modell "Cary 17") durchgeführt.

Das Spektrum von  $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$  zeigt 2 charakteristische Absorptionsbanden bei 264,5 und 272 nm, wobei die erste einen größeren Extinktionskoeffizienten besitzt und deshalb zur quantitativen Bestimmung benutzt wurde.

Zur Ermittlung des Extinktionskoeffizienten mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes wurden 10 Eichlösungen von  $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$  in Acetonitril hergestellt und im Spektrometer gegen reines Acetonitril in der Vergleichsküvette gemessen.

Lambert-Beer'sches Gesetz:

$$E = \epsilon c d$$

E = Extinktion  
 $\epsilon$  = molarer Extinktionskoeffizient  
d = Schichtdicke der Küvette ( 1 cm )

Eichlsg.	c [ Mol/l ]	$E_{264,5\text{nm}}$	Fehler [ % ]
1	$1,316 \cdot 10^{-4}$	$0,863 \pm 0,005$	0,6
2	$8,773 \cdot 10^{-5}$	$0,573 \pm 0,005$	0,9
3	$6,580 \cdot 10^{-5}$	$0,427 \pm 0,005$	1,2
4	$4,387 \cdot 10^{-5}$	$0,284 \pm 0,005$	1,8
5	$3,290 \cdot 10^{-5}$	$0,218 \pm 0,005$	2,3
6	$1,548 \cdot 10^{-5}$	$0,102 \pm 0,003$	2,9
7	$8,225 \cdot 10^{-6}$	$0,054 \pm 0,002$	3,7
8	$4,245 \cdot 10^{-6}$	$0,027 \pm 0,002$	7,4
9	$1,732 \cdot 10^{-6}$	$0,012 \pm 0,002$	16,7
10	$8,715 \cdot 10^{-7}$	$0,007 \pm 0,002$	28,6

Der Extinktionskoeffizient ergibt sich aus der Geradensteigung der Eichkurve in Abbildung 3 zu  $\epsilon_{264,5\text{nm}} = 6544$ .

Zur Bestimmung der Löslichkeiten wurden 10 - 20 mg kristallines Tetraphenylarsoniumtetraphenylborat in 10 ml - Schraubdeckelgläschen mit 7 - 8 ml Lösungsmittel versetzt und bei Raumtemperatur 3 Wochen lang ständig durchmischt.

Da die verwendeten organischen Lösungsmittel ( mit Ausnahme von Äthanol und Oktanol ) im Bereich von 265 nm stark absorbieren, wurden jeweils

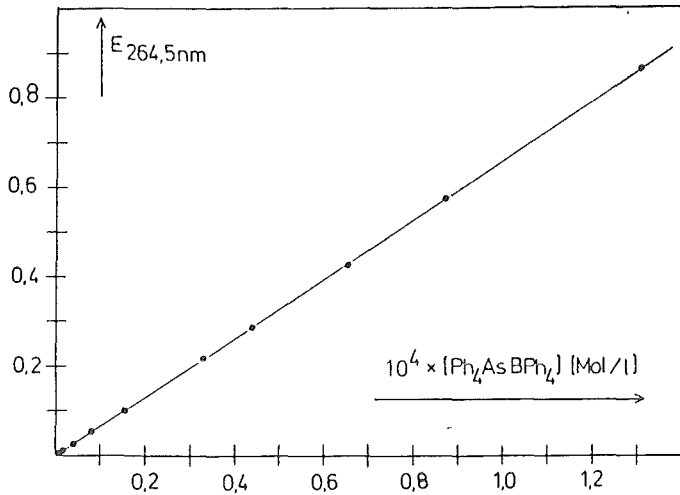


Abb. 3  
Eichkurve zur Bestimmung  
von  $[\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4]$  über  
UV-Spektroskopie

1 - 3 ml - Proben in die Quarzküvetten pipettiert, das Lösungsmittel verdunstet und der  $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$ -Rückstand zur Messung in Acetonitril aufgenommen.

### 3.3 Durchführung der Extraktionen von $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$

Die Extraktionen wurden in 5 ml - Schraubdeckelgläschen durchgeführt, wobei immer 2 ml organische und 2 ml wässrige Phase zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes 1 - 1,5 Stunden durch intensives Schütteln innig durchmischt und anschließend zur vollständigen Entmischung der beiden Phasen mindestens 2 Stunden ruhen gelassen wurden, bevor aus beiden Phasen die Messproben abpipettiert wurden.

Alle Extraktionen mit Benzol, Brombenzol und m-Dichlorbenzol wurden aus gesättigten, bzw. verdünnten wässrigen Lösungen durchgeführt. Bei der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und Lösungsmitteln, in denen die Löslichkeit größer als in Wasser ist, wie z.B.  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Nitrobenzol und o-Dichlorbenzol, wurde bei höheren Konzentrationen mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus verdünnten organischen Lösungen extrahiert ( Rückextraktion ).

Zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen gesättigter wässriger und gesättigter organischer Phase wurde festes  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  im Überschuß zugegeben und die Proben eine Woche lang geschüttelt.

#### 4. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

##### 4.1 Löslichkeit von $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$

Die Lösungsmittel, in denen die Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  gemessen wurde, können wie folgt klassifiziert werden :

- A) Protische Lösungsmittel mit Elektronen - Donor und Akzeptor-Eigenschaften
- A1) Lösungsmittel mit einer durch Wasserstoffbrückenbindungen stark beeinflussten Struktur ( $\epsilon > 70$ ) :
- $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCONH}_2$  (Formamid)
- A2) Alkohole ( $\epsilon < 40$ ), mit einer geringeren, in folgender Reihe abnehmender Tendenz, Wasserstoffbrücken auszubilden :
- Glykol ( $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ) > Methanol > Äthanol > ... > Oktanol
- B) Aprotische Lösungsmittel mit Donor- und / oder Akzeptor-Eigenschaften
- B1) Stark polare Lösungsmittel ( $\mu > 2,5 \text{ Deb}$ )
- N,N-disubstituierte Amide, Nitrile, Ketone, Benzaldehyd, Nitrobenzol
- B2) Polare Lösungsmittel ( $1 \text{ Deb} < \mu < 2 \text{ Deb}$ )
- halogenierte Aromaten
- halogenierte Methanderivate ( $\text{CH}_2\text{X}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ )
- B3) Schwach bis unpolare Lösungsmittel ( $\mu < 0,5 \text{ Deb}$ )
- $\text{CCl}_4$ , Dioxan
- C) Inerte, unpolare Lösungsmittel
- C1) Alkane, Cycloalkane
- C2) aromatische Kohlenwasserstoffe

Die experimentellen Meßdaten der Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  bei  $20 \pm 2^\circ \text{C}$  in den ausgewählten Lösungsmitteln sind in Tabelle 1 (Anhang), zusammen mit einigen wichtigen physikalischen Parametern der Lösungsmittel, aufgelistet.

#### 4.1.1 Beschreibung und Interpretation der Ergebnisse

Zur Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in den verschiedenen Lösungsmittelklassen wurden folgende Beobachtungen gemacht :

- 1) Die Löslichkeit steigt mit steigendem Dipolmoment des Lösungsmittels stark an. ( Abb. 4 ).
- 2) Die Löslichkeit sinkt mit steigender Größe der Lösungsmittelmoleküle ( Abb. 5a und 5b ).

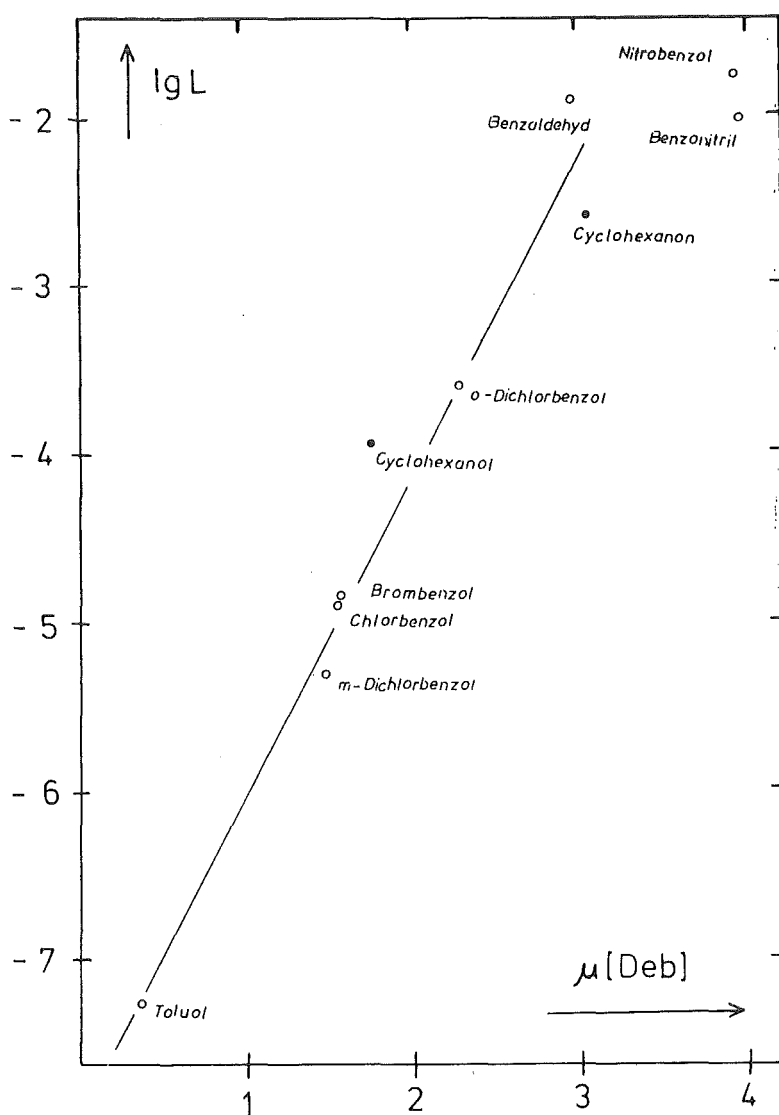


Abb. 4 Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in Abhängigkeit vom Dipolmoment der Lösungsmittelmoleküle ähnlicher Größe ( $\sigma_{\text{eff}} = 5,51 - 5,76 \text{ \AA}$ )

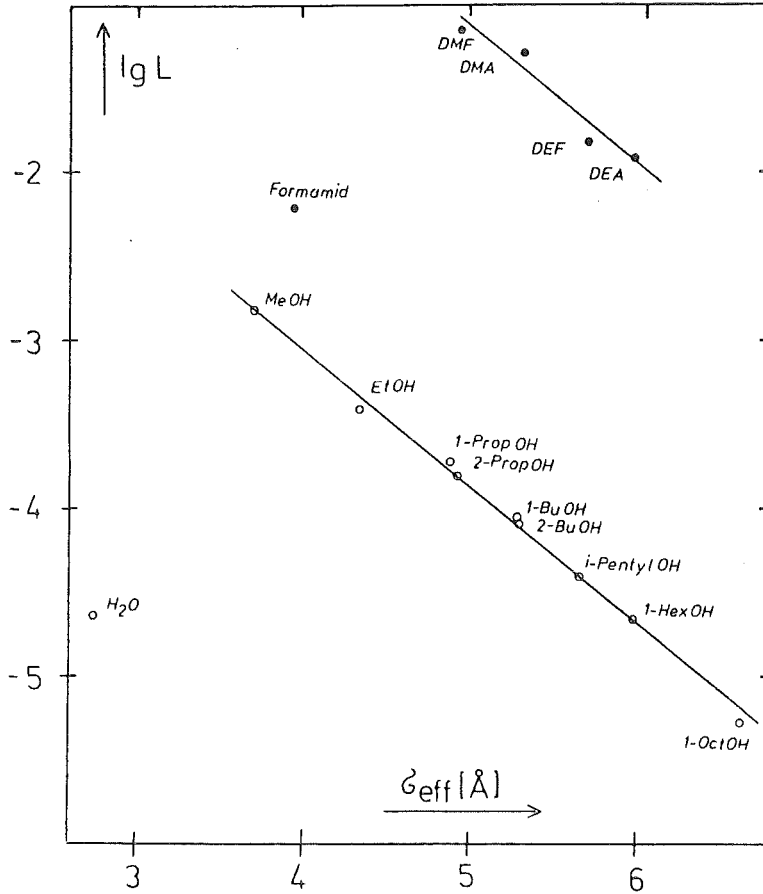


Abb. 5a

Löslichkeiten von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in Abhängigkeit vom effektiven Durchmesser der Lösungsmittelmoleküle

Abb. 5a :

- in H<sub>2</sub>O ( $\mu = 1,85$  Deb) und Alkoholen ( $\mu = 1,60 - 1,70$  Deb)
- in Formamid und N,N-disubst. Amiden ( $\mu = 3,70 - 3,85$  Deb)

Abb. 5b :

- in unpolaren Lösungsmitteln

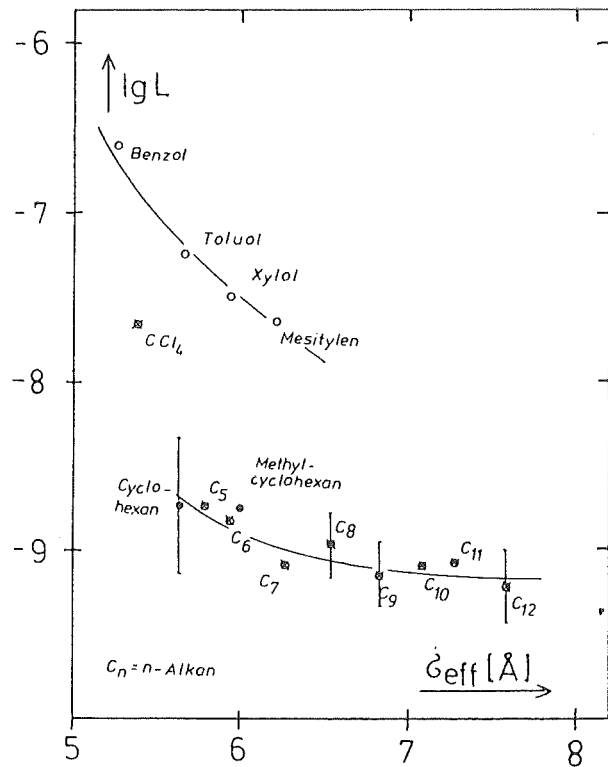


Abb. 5b



- 3) Besonders auffällig ist die (im Vergleich zu chemisch ähnlichen Lösungsmitteln) niedrige Löslichkeit in den protischen Lösungsmitteln  $H_2O$  und Formamid (Abb. 5a).
- 4) Die Löslichkeiten in Benzolderivaten liegt in der gleichen Größenordnung wie die in nicht-aromatischen Lösungsmitteln mit ähnlichem effektiven Durchmesser und Dipolmoment.

Dies sei am Beispiel zweier Lösungsmittel - Paare verdeutlicht :

Lösungsmittel	$\sigma_{\text{eff}} [\text{Å}]$	$\mu [\text{Deb}]$	lg L
Chlorbenzol	5,61	1,54	- 4,88
Isoamylalkohol	5,66	1,62	- 4,40
Nitrobenzol	5,65	3,93	- 1,74
N,N - Diäthylformamid	5,71	3,75	- 1,81

In den unpolaren Aromaten ist die Löslichkeit sehr niedrig ( $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  Mol/l ); sie liegt allerdings noch etwa eine Größenordnung über der in den Alkanen gleicher Molekülgröße (Abb. 5b).

Aufgrund dieser Ergebnisse kann man davon ausgehen, daß keine oder nur sehr geringe Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen des  $Ph_4As^+$  - Ions und den aromatischen Lösungsmittelmolekülen stattfinden.

Der Einfluß von Dipolmoment und Größe der Lösungsmittelmoleküle auf die Löslichkeit von  $Ph_4AsTcO_4$  läßt vermuten, daß die Löslichkeit sehr stark von der Wechselwirkung zwischen den  $Ph_4As^+$  - bzw.  $TcO_4^-$  - Ionen und den Lösungsmittel - Dipolen beeinflusst wird.

Dieser Zusammenhang ist in den Abbildungen 6a, 6b und 6c dargestellt.

$R_+$  und  $R_-$  sind die Wechselwirkungs - Abstände zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den Ionen.

$$R_+ = 1/2 (\sigma_{LM} + \sigma_{Ph_4As^+}) ; \quad \sigma_{Ph_4As^+} = 8,56 \text{ Å} / 1/$$

$$R_- = 1/2 (\sigma_{LM} + \sigma_{TcO_4^-}) ; \quad \sigma_{TcO_4^-} = 3,85 \text{ Å} \text{ (s.5.2.2)}$$

Die gesamte Ion - Dipol Wechselwirkungsenergie ist somit nach Glg. (17) aus 2.2.3 proportional zu

$$\mu ( 1/R_+^2 + 1/R_-^2 ) .$$

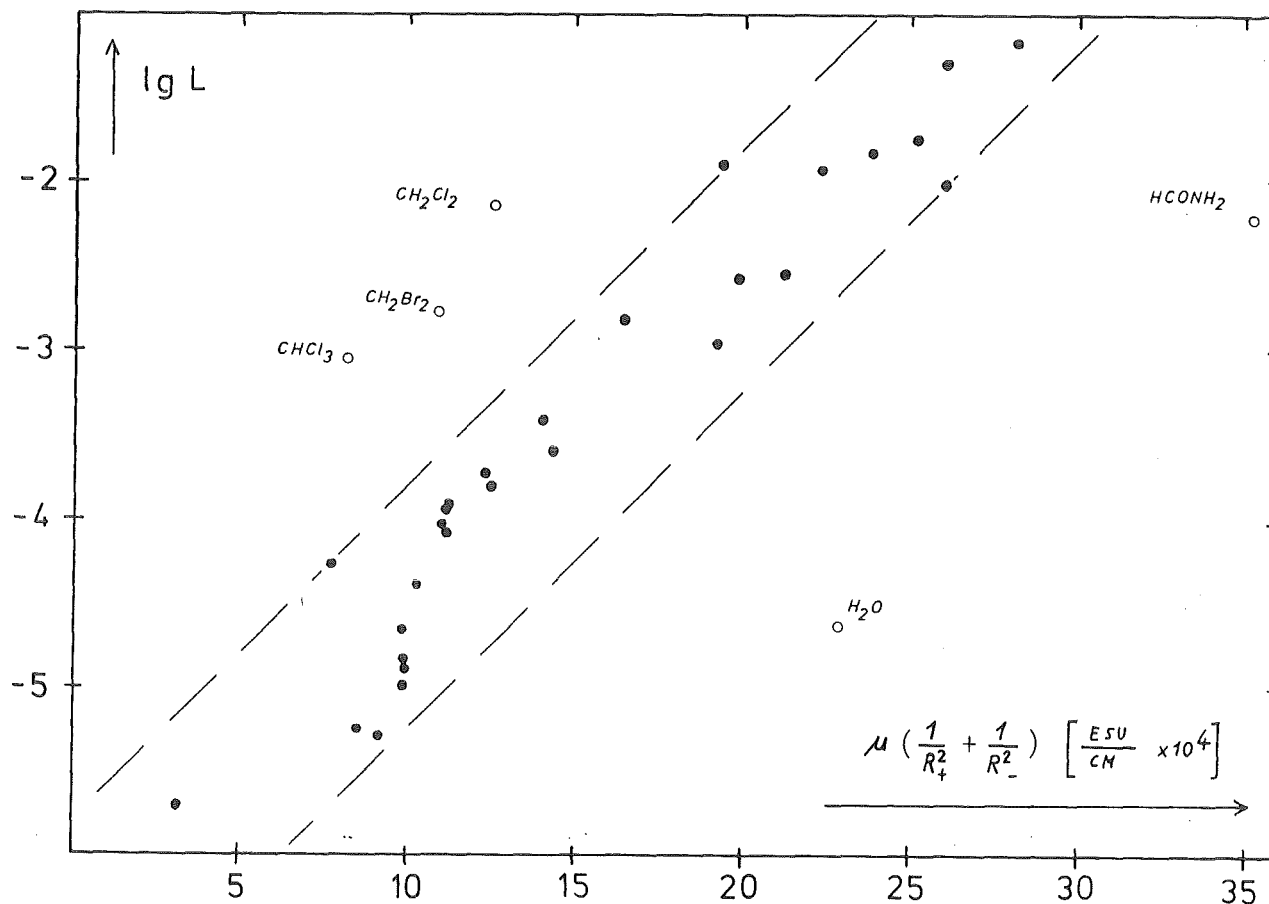


Abb. 6a Löslichkeit von  $Ph_4AsTcO_4$  in Abhängigkeit von der Ion - Dipol Wechselwirkungsenergie zwischen  $Ph_4As^+$  und  $TcO_4^-$  und den Lösungsmittel - Dipolen

Aus Abb. 6a erkennt man, daß die Löslichkeiten direkt von der Ion - Dipol Wechselwirkungsenergie abhängen.

Bis auf wenige, noch zu diskutierende Ausnahmen, liegen die Löslichkeiten alle in einem relativ schmalen Bereich, der proportional zur Ion - Dipol Wechselwirkungsenergie ist.

Innerhalb der einzelnen Lösungsmittel - Klassen steigt die Löslichkeit zumeist linear an mit der Ion - Dipol Wechselwirkungsenergie ( Abb. 6b, 6c ).

Die hohe Löslichkeit ( im Vergleich zu Lösungsmitteln mit gleich starker Ion - Dipol Wechselwirkung ) in den halogenierten Methanderivaten, besonders in  $CHCl_3$  ( Abb. 6a, 6b ), könnte auf eine, die Löslichkeit begünstigende, Lewis Säure - Base Koordination dieser Lösungsmittel an das  $Ph_4As^+$  - Ion zurückzuführen sein.

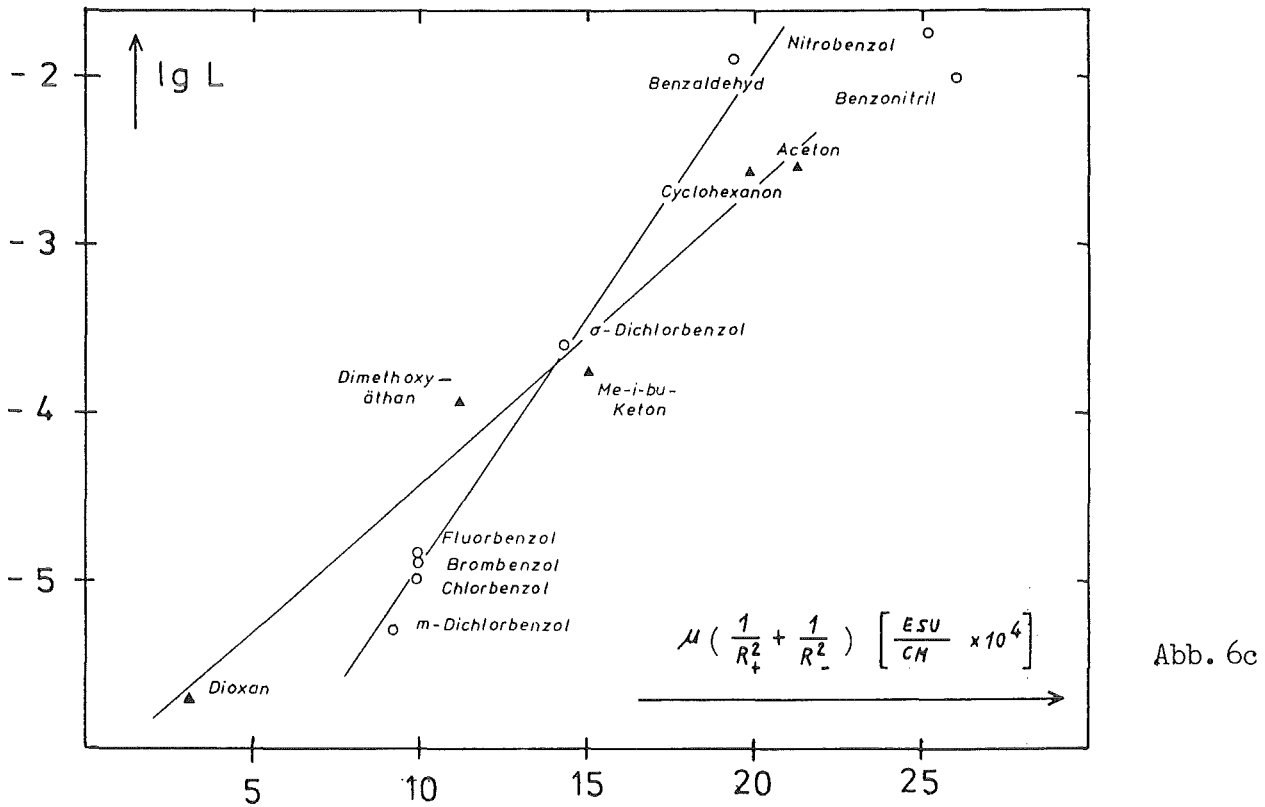
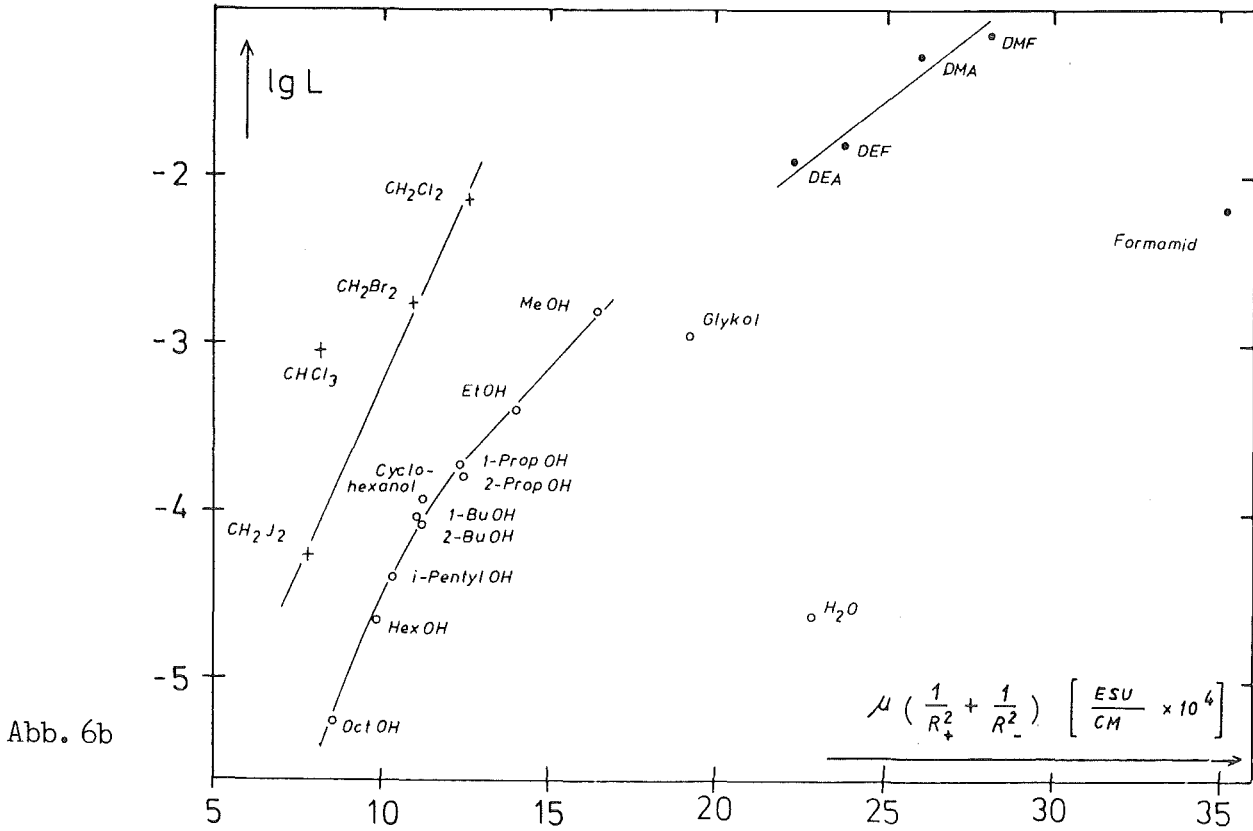


Abb. 6b, 6c Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in Abhängigkeit von der Ion-Dipol Wechselwirkungsenergie, aufgliedert in die einzelnen Lösungsmittel-Klassen

Besonders auffällig in den Abbildungen 6a und 6b ist wiederum die relativ niedrige Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in den protischen Lösungsmitteln  $\text{H}_2\text{O}$  und Formamid.

Die Ursache dafür muß in den strukturellen Veränderungen, die im Lösungsmittel beim Lösen eines Ions auftreten, zu suchen sein. Es muß sich also um einen Entropieeffekt handeln, der besonders bei Lösungsmitteln auftritt, deren Struktur stark durch Wasserstoffbrückenbindungen geprägt ist.

Der gleiche Effekt ist, wenn auch in geringerem Ausmaß, bei den Alkoholen zu beobachten, deren Kurve gekrümmt verläuft (Abb. 6b).

Je kleiner der Alkylrest (d.h. je größer die Tendenz, H-Brücken auszubilden), desto stärker wird die Löslichkeit zu kleineren Werten hin verschoben.

Am deutlichsten ist dies bei Äthylenglykol, das pro Molekül zwei Wasserstoffbrücken ausbilden kann, zu beobachten.

Dieser Entropieeffekt tritt jedoch nicht nur beim Lösen der  $\text{Ph}_4\text{As}^+$ - und  $\text{TcO}_4^-$ -Ionen auf, sondern auch beim Lösen deren Neutralanalogen,  $\text{Ph}_4\text{Ge}$  bzw.  $\text{CH}_4$ .

Deshalb werden nun im nächsten Schritt die Löslichkeiten, bzw. die damit verknüpften freien Lösungsenthalpien, nach der Subtraktion der Neutralanteile betrachtet.

#### 4.1.2 Elektrostatische und Neutralanteile der molaren freien Lösungsenthalpie von $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$

Nach Kapitel 2 gilt für die freie Lösungsenthalpie  $\Delta G^\circ$  :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{LP}} \quad \text{für } \text{Ph}_4\text{AsTcO}_4 \quad \text{und}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln L \quad \text{für } \text{Ph}_4\text{Ge} \quad \text{und } \text{CH}_4, \text{ sowie}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{\text{el}}^\circ + \Delta G_{\text{neut}}^\circ$$

Daraus folgt für den elektrostatischen Anteil der freien Lösungsenthalpie von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  :

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{el}}^\circ (\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4) &= \Delta G^\circ (\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4) - \Delta G^\circ (\text{Ph}_4\text{Ge}) - \Delta G^\circ (\text{CH}_4) \\ &= -RT \ln K_{\text{LP}} (\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4) + RT \ln L (\text{Ph}_4\text{Ge}) + RT \ln L (\text{CH}_4) \end{aligned}$$

Für die Löslichkeiten von  $\text{Ph}_4\text{Ge}$  (aus /3/) und  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  wurden molale Konzentrationen benutzt und bei der Berechnung des Löslichkeitsproduktes von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  die nach der Debye - Hückel Gleichung (Glg. (11) aus 2.1 ) ermittelten Aktivitätskoeffizienten eingesetzt.

Zur Bestimmung der Löslichkeiten von  $\text{CH}_4$  wurden die Henry - Konstanten aus /29/ auf molale Konzentrationen ( bei  $p = 1 \text{ atm}$  ) umgerechnet :

$$\ln L_{\text{CH}_4} = - \ln K_{\text{H}} + \ln \frac{1000}{M}$$

Für o - und m - Dichlorbenzol wurde der  $K_{\text{H}}$ -Wert von  $\text{CH}_4$  in Brombenzol, das ungefähr die gleiche Größe besitzt ( s. Tab. 1 ), eingesetzt.

Die beschriebenen Daten zur Berechnung der elektrostatischen und neutralen Anteile der freien Lösungsenthalpie von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  sind in Tabelle 2 ( Anhang ) zusammengefaßt.

Der elektrostatische Anteil ist in Abbildung 7 in Abhängigkeit von der Ion - Dipol Wechselwirkungsenergie graphisch dargestellt für die Lösungsmittel, in denen die Löslichkeiten von  $\text{Ph}_4\text{Ge}$  und  $\text{CH}_4$  aus der Literatur bekannt sind.

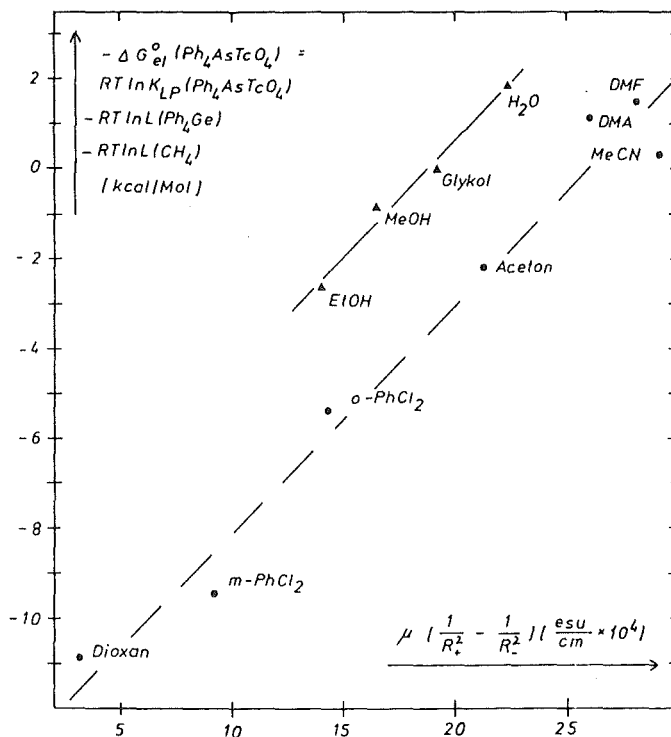


Abb. 7 Elektrostat. Anteil der freien Lösungsenthalpie von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in Abhängigkeit von der Ion - Dipol Wechselwirkungsenergie

Vergleicht man Abbildung 7 mit den Abbildungen 6 a,b,c, so erkennt man, daß die Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4^-$ , bzw. die freie Lösungsenthalpie, nach der Eliminierung der Neutralanteile ein wesentlich einheitlicheres Bild ergibt.

Innerhalb einer gewissen Streuung sind die Werte direkt proportional zur Ion-Dipol Wechselwirkungsenergie, ohne daß einzelne Lösungsmittel-Klassen gesondert betrachtet werden müßten.

Das bedeutet, daß spezifische Effekte, wie sie z.B. beim Lösevorgang in den protischen Lösungsmitteln auftreten, in den Neutralanteilen erfaßt werden.

Damit kann man auch die Wahl des  $\text{CH}_4$ -Moleküls als Neutralanaloges für das  $\text{TcO}_4^-$ -Ion /16/ als gerechtfertigt betrachten.

Abbildung 7 verdeutlicht jedoch auch, daß der elektrostatische Anteil der freien Lösungsenthalpie nicht ausschließlich aus der Ion-Dipol Wechselwirkung stammen kann, denn in diesem Fall müßten alle Lösungsmittel auf einer Geraden liegen.

Es müssen also noch andere signifikante Beiträge zum elektrostatischen Anteil der freien Lösungsenthalpie existieren.

An dieser Stelle sei aus Kapitel 5.2 vorweggenommen, daß diese Beiträge hauptsächlich aus der Ion-Quadrupol Wechselwirkung zwischen dem  $\text{TcO}_4^-$ -Ion und den Lösungsmittelmolekülen stammen. Die Ion-Quadrupol Wechselwirkung des  $\text{Ph}_4\text{As}^+$ -Ions liefert wesentlich kleinere Beiträge, da sie proportional  $1/R^3$  und das  $\text{Ph}_4\text{As}^+$ -Ion mit einem effektiven Durchmesser von  $8,56 \text{ \AA}$  /1,3/ sehr groß ist.

Die Ion-Quadrupol Wechselwirkung zwischen  $\text{TcO}_4^-$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , Glykol, Methanol bzw. Äthanol ist ähnlich stark (Vgl. Kap. 5.2.2), weshalb diese Lösungsmittel in Abb. 7 auf einer Geraden liegen, während die Ion-Quadrupol Wechselwirkung zwischen  $\text{TcO}_4^-$  und z.B. Aceton einen wesentlich kleineren Betrag liefert.

#### 4.2 Löslichkeiten von CsTcO<sub>4</sub> und Ph<sub>4</sub>AsBPh<sub>4</sub>

Die bei Zimmertemperatur (20 ± 2°C) ermittelten Löslichkeiten von CsTcO<sub>4</sub> und Ph<sub>4</sub>AsBPh<sub>4</sub> dienen zur Bestimmung von freien Standardüberführungsenthalpien der Einzelionen Cs<sup>+</sup>, TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> und Ph<sub>4</sub>As<sup>+</sup> (s. Kap. 5.1) und werden nun nicht näher diskutiert.

In Tab. 3a sind die Löslichkeiten von CsTcO<sub>4</sub>, in Tab. 3b die Löslichkeiten von Ph<sub>4</sub>AsBPh<sub>4</sub> in einigen Lösungsmitteln aufgelistet. (Beide Tabellen befinden sich im Anhang.)

#### 4.3 Freie Standardüberführungsenthalpien von

#### Ph<sub>4</sub>AsTcO<sub>4</sub>, CsTcO<sub>4</sub> und Ph<sub>4</sub>AsBPh<sub>4</sub>

Die freien Standardüberführungsenthalpien von Elektrolyten lassen sich nach Glg. (9) und Glg. (10) aus 2.1 aus den (molalen) Löslichkeiten, unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten (Glg. (11) aus 2.1), folgendermaßen berechnen :

$$\Delta_{\text{w}}^{\text{S}}G^{\circ} = 2 RT \ln \frac{(L \cdot f_{\pm})_{\text{w}}}{(L \cdot f_{\pm})_{\text{s}}} \quad ; R = 1,987 \text{ cal K}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$$

Die so berechneten freien Standardüberführungsenthalpien von Wasser in ein organisches Lösungsmittel für Ph<sub>4</sub>AsTcO<sub>4</sub>, CsTcO<sub>4</sub> und Ph<sub>4</sub>AsBPh<sub>4</sub> sind in Tab. 4 (Anhang) zusammengefaßt.

Da die  $\Delta_{\text{w}}^{\text{S}}G^{\circ}$ -Werte proportional zu log L sind, ist leicht einzusehen, daß für die freien Standardüberführungsenthalpien von Ph<sub>4</sub>AsTcO<sub>4</sub> die gleichen Abhängigkeiten vom effektiven Durchmesser und vom Dipolmoment des organischen Lösungsmittels bestehen wie bei den Löslichkeiten von Ph<sub>4</sub>AsTcO<sub>4</sub>.

4.4 Bestimmung der Standardüberführungsenthalpien und  
-entropien von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  über die Temperaturabhängigkeit  
der Löslichkeiten

4.4.1 Lösungsenthalpien von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$

Aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit läßt sich die Lösungsenthalpie  $\Delta H^\circ$  ermitteln.

Durch Integration der Glg. (33) aus 2.3 erhält man :

$$\lg L = - \frac{\Delta H^\circ}{2,303 \cdot 2 R} \frac{1}{T} + \text{const}$$

Aus der Geradensteigung der graphischen Darstellung dieser Gleichung (Abb. 8a,b,c) erhält man die Lösungsenthalpie.

Die T-Abhängigkeit der Löslichkeiten von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in einigen Lösungsmitteln, sowie die daraus berechneten  $\Delta H^\circ$ -Werte sind in Tab. 5 (im Anhang) zusammengefaßt.

Abb. 8a,b,c T-Abhängigkeit der Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in einigen Lösungsmitteln

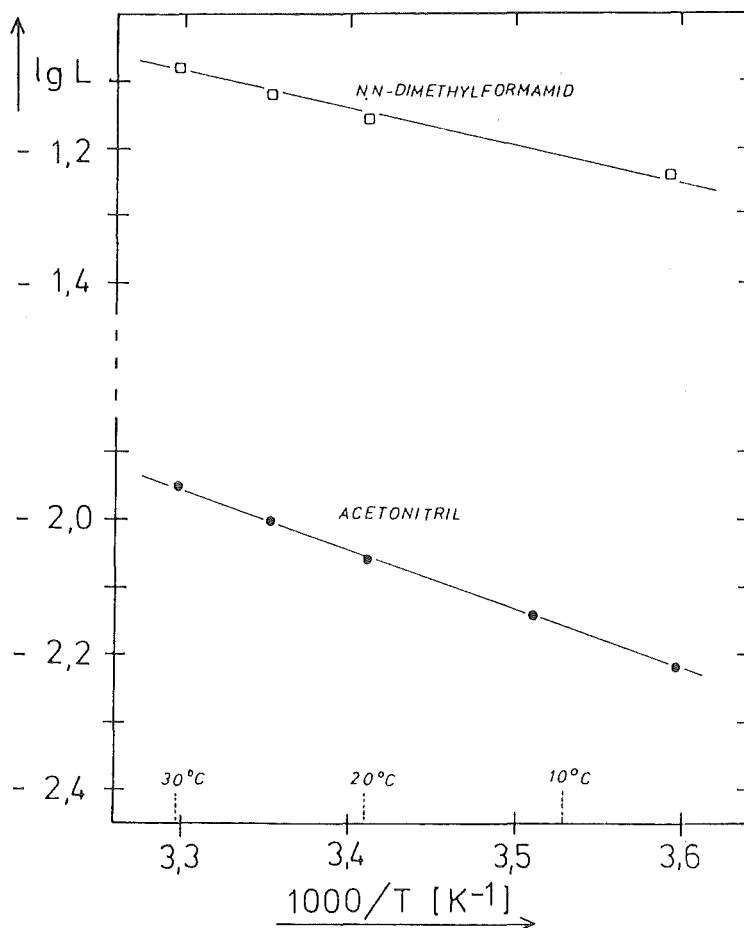


Abb. 8a



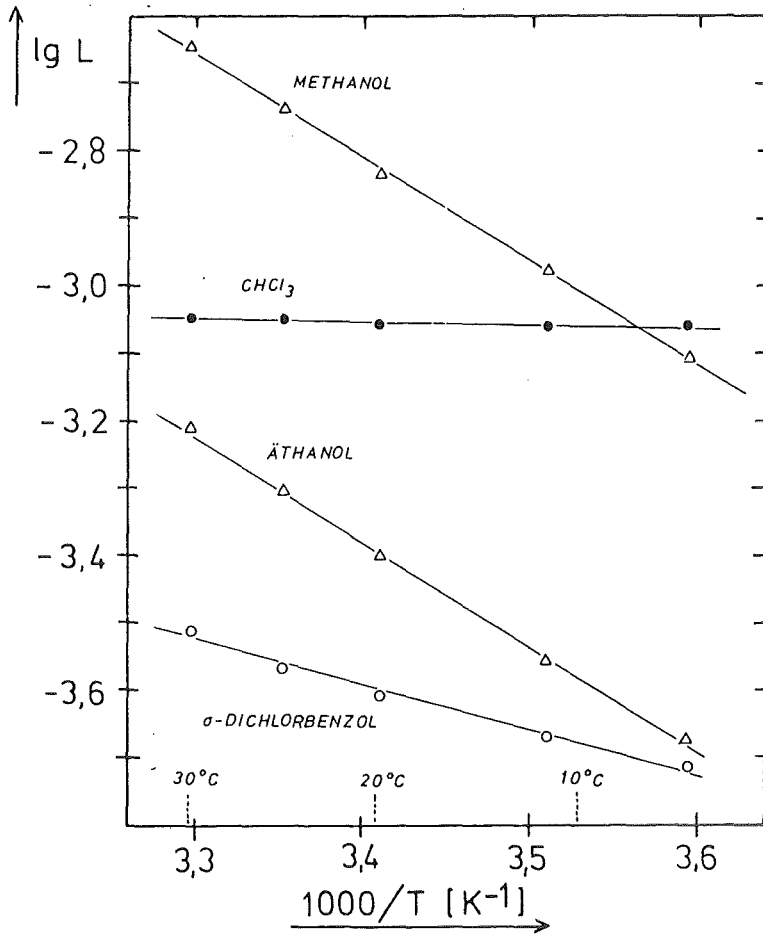


Abb. 8b

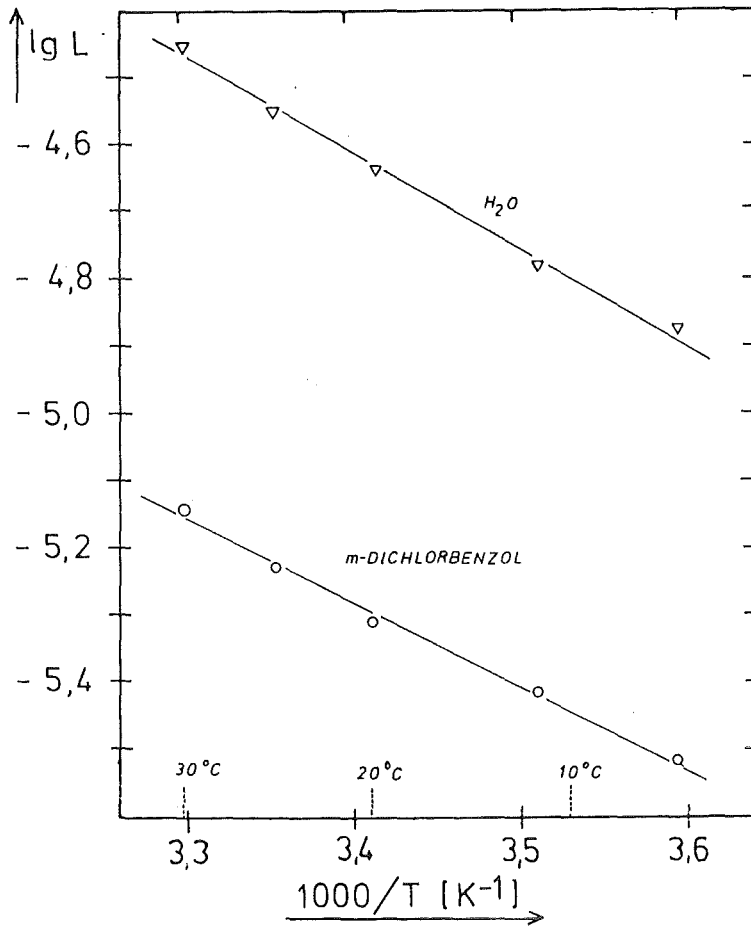


Abb. 8c

4.4.2 Standardüberführungsenthalpien und -entropien  
von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  und dem  $\text{TcO}_4^-$  - Ion

Die Standardüberführungsenthalpien  $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{H}^\circ$  von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  sind die Differenzen zwischen den Lösungsenthalpien in Wasser und dem organischen Lösungsmittel.

$$\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{H}^\circ = \Delta\text{H}_{\text{S}}^\circ - \Delta\text{H}_{\text{W}}^\circ$$

Die Standardüberführungsentropien  $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{S}^\circ$  lassen sich anhand der Glg. (34) aus 2.3 berechnen.

$$T \Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{S}^\circ = \Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{H}^\circ - \Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{G}^\circ$$

( Die  $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{G}^\circ$  -Werte wurden in Kap. 4.3 berechnet. )

Somit ergeben sich folgende Werte ( Tab. 6a ) :

Tabelle 6a  
 Lösungsenthalpien, Überführungsenthalpien und Überführungsentropien von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$ ; alle Werte in [kcal/Mol]

	$\Delta\text{H}^\circ$	$\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{H}^\circ$	$\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{G}^\circ$	$T \Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{S}^\circ$
$\text{H}_2\text{O}$	13,03	0	0	0
Methanol	14,07	+1,04	-4,95	+5,95
Äthanol	14,28	+1,25	-3,40	+4,65
Acetonitril	8,17	-4,86	-6,86	+2,00
DMF	4,80	-8,23	-8,72	+0,49
o-Dichlorbenzol	6,04	-6,99	-2,08	-4,91
m-Dichlorbenzol	11,20	-1,83	+2,20	-4,03
$\text{CHCl}_3$	0,31	-12,72	-1,94	-10,78

Betrachtet man die Lösungsmittel Äthanol ( $\mu = 1,68$  Deb), Methanol (1,70 Deb),  $\text{H}_2\text{O}$  (1,85 Deb), Acetonitril (3,38 Deb) und DMF (3,82 Deb), so streben die Lösungsenthalpien (1. Spalte in Tab. 6a) in dieser Reihenfolge, d.h. mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels, zu kleineren und die Überführungsenthalpien (2. Spalte) zu negativeren Werten.

Die gleiche Tendenz ist bei o- und m-Dichlorbenzol zu beobachten; hier erhält man für das stärker polare o-Dichlorbenzol die niedrigere Lösungsenthalpie, bzw. den negativeren  $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{H}^\circ$  -Wert.

Das bedeutet, daß die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  und den Lösungsmittelmolekülen nicht nur für die freie Lösungs- und Über-

führungsenthalpie, sondern auch für die  $\Delta H$ -Werte eine entscheidende Rolle spielen.

Besonders auffällig ist die sehr niedrige Lösungsenthalpie von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in Chloroform.

Die Überführungsentropien von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  von Wasser in Methanol, Äthanol, Acetonitril und DMF sind alle positiv ( $\Delta_w^{\text{S}^\circ} > 0$ ), was einem Gewinn an Entropie, bzw. einem Verlust an geordneten Strukturen entspricht.

Dafür verantwortlich ist der Beitrag durch das  $\text{Ph}_4\text{As}^+$ -Ion, das stark positive  $\Delta_w^{\text{S}^\circ}$ -Werte besitzt /17/.

Die Ursache liegt darin, daß um die Oberfläche großer Ionen (mit hydrophoben organischen Resten und einer geringen Ladungsdichte) in  $\text{H}_2\text{O}$  aufgrund dessen Oberflächenspannung geordnete Strukturen vorliegen /17/.

Die negativen Überführungsentropien in die chlorierten organischen Lösungsmittel, besonders in  $\text{CHCl}_3$ , bedeuten einen Gewinn an Ordnung, d.h. in diesen Lösungsmitteln müssen geordnete Strukturen entstehen. Eine starke Koordination dieser Lösungsmittel an das  $\text{Ph}_4\text{As}^+$ -Ion, bzw. (besonders in  $\text{CHCl}_3$ ) die schon bei der Deutung der Löslichkeiten in Kap. 4.1.1 vermutete Ausbildung eines Lewis Säure-Base-Komplexes würde sowohl die negativen  $\Delta_w^{\text{S}^\circ}$ -Werte als auch die niedrige Lösungsenthalpie und den stark negativen  $\Delta_w^{\text{S}^\circ}$ -Wert in  $\text{CHCl}_3$  erklären.

Unter Verwendung der  $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$ -Annahmen (Glg. (35a) und (35b)), sowie Literaturwerten für  $\Delta_w^{\text{S}^\circ}$  und  $\Delta_w^{\text{S}^\circ}$  des  $\text{Ph}_4\text{As}^+$ -Ions, lassen sich für das  $\text{TcO}_4^-$ -Ion Überführungsenthalpien und -entropien berechnen.

Diese Werte sind in Tabelle 6b, zusammen mit Literaturwerten für das  $\text{Ph}_4\text{As}^+$ - und das  $\text{Br}^-$ -Ion /17/, das eine ähnliche Größe besitzt wie das  $\text{TcO}_4^-$ -Ion ( $r_{\text{TcO}_4^-} = 1,92 \text{ \AA}$  ;  $r_{\text{Br}^-} = 1,96 \text{ \AA}$  /40/), zusammengefaßt.

Tabelle 6b

Standardüberführungsenthalpien und -entropien der Ionen  $\text{Ph}_4\text{As}^+$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{TcO}_4^-$  alle Werte in [kcal/Mol]; die Werte von  $\text{Ph}_4\text{As}^+$  und  $\text{Br}^-$  sind aus /17/.

	$\Delta_w^{\text{S}^\circ}$			$T \Delta_w^{\text{S}^\circ}$		
	$\text{Ph}_4\text{As}^+$	$\text{Br}^-$	$\text{TcO}_4^-$	$\text{Ph}_4\text{As}^+$	$\text{Br}^-$	$\text{TcO}_4^-$
Methanol	-0,4	+1,1	+1,4	+5,2	-1,6	+0,8
Acetonitril	-2,5	+2,0	-2,4	+5,3	-5,6	-3,3
DMF	-4,7	+0,8	-3,5	+4,4	-6,4	-3,9

Wasser besitzt eine durch Wasserstoffbrückenbindungen hochgeordnete Struktur. Darin gelöste Ionen zerstören diese Struktur teilweise, besonders dann, wenn sie H-Brücken mit den  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen eingehen.

Beim Überführen eines Ions von Wasser in ein aprotisches Lösungsmittel, dessen Struktur weniger geordnet ist, resultiert ein Gewinn an Ordnung ( $\Delta_w^S \circ < 0$ ) /17/.

Sowohl bei  $\text{Br}^-$  als auch bei  $\text{TcO}_4^-$  ist dies der Fall; die Besonderheiten bei Ionen wie  $\text{Ph}_4\text{As}^+$  wurden schon beschrieben.

Der Entropieverlust beim Überführen des  $\text{TcO}_4^-$ -Ions ist jeweils um ungefähr 2,4 kcal/Mol geringer als beim  $\text{Br}^-$ -Ion, d.h. um das  $\text{TcO}_4^-$ -Ion müssen in  $\text{H}_2\text{O}$  geordnetere Strukturen vorliegen als um das  $\text{Br}^-$ -Ion.

Da auch die  $\Delta_w^S \circ$ -Werte für  $\text{TcO}_4^-$  niedriger sind als die für  $\text{Br}^-$ , kann man annehmen, daß das  $\text{TcO}_4^-$ -Ion eine geringere Tendenz besitzt, H-Brücken mit den  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen auszubilden, als das  $\text{Br}^-$ -Ion.

#### 4.5 Verteilungskoeffizienten von $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$

Die Verteilungskoeffizienten  $D_{\text{Tc}}$  von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  zwischen wässriger und organischer Phase wurden in Abhängigkeit von der Pertechnetat-Konzentration in der wässrigen Phase für 7 organische Lösungsmittel bestimmt. Die Ergebnisse der einzelnen Extraktionen sind in Tabelle 7a (Anhang) zusammengefaßt.

Bei der doppelt-logarithmischen Auftragung von  $D_{\text{Tc}}$  gegen  $[\text{TcO}_4^-]_{\text{aq}}$  ergaben sich für 5 Lösungsmittel Geraden mit der Steigung von 1 (Abb. 9a).

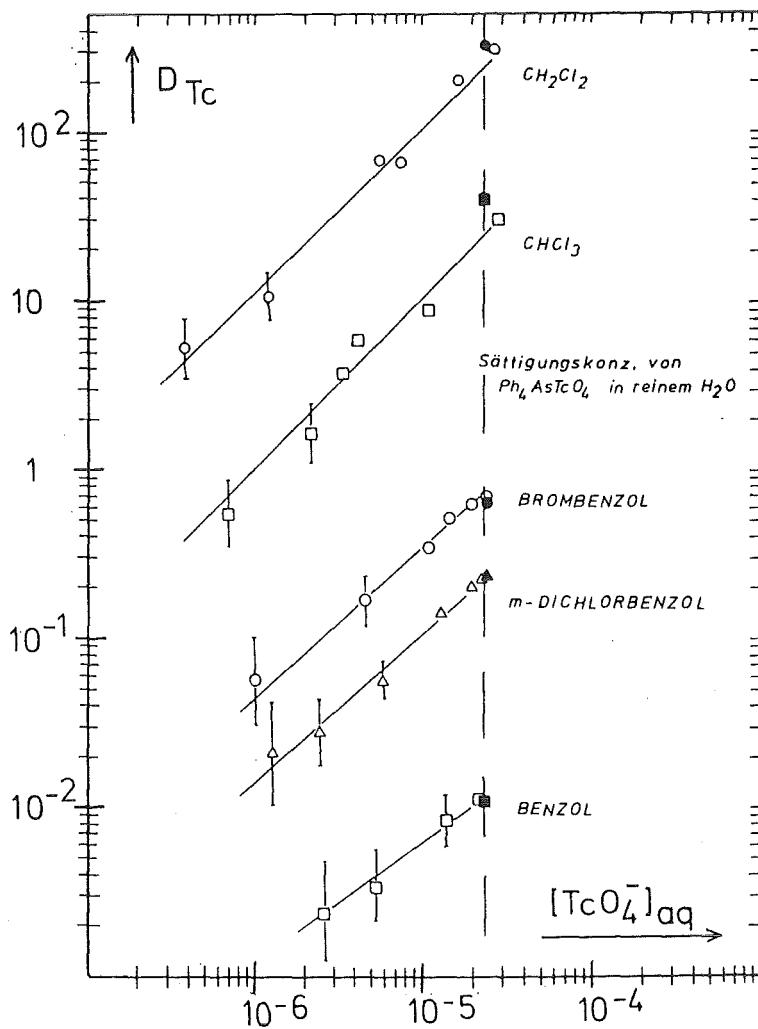
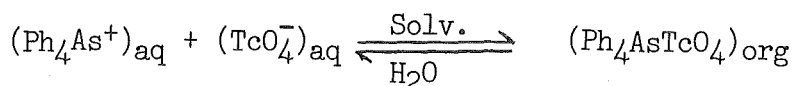


Abb. 9a Verteilungskoeffizienten von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in Abhängigkeit von der Konzentration in der wässrigen Phase ; die dunklen Punkte sind die Quotienten der Löslichkeiten in reinem Wasser, bzw. reinem organischen Lösungsmittel.

Man kann deshalb vermuten, daß das  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in Wasser überwiegend dissoziiert, in diesen organischen Lösungsmitteln dagegen zum größten Teil undissoziiert (als Ionenpaar) vorliegt.

Dann nämlich stellt sich folgendes Gleichgewicht ein :



mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4]_{\text{org}}}{[\text{Ph}_4\text{As}^+]_{\text{aq}} [\text{TcO}_4^-]_{\text{aq}}} \quad (1^*)$$

Der Verteilungskoeffizient ist definiert als

$$D_{\text{Tc}} = \frac{[\text{TcO}_4^-]_{\text{org}}}{[\text{TcO}_4^-]_{\text{aq}}}$$

In der wässrigen Phase gilt :

$$[\text{Ph}_4\text{As}^+]_{\text{aq}} = [\text{TcO}_4^-]_{\text{aq}} \quad (2^*)$$

Aus (1\*) und (2\*) folgt :

$$[\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4]_{\text{org}} = K [\text{TcO}_4^-]_{\text{aq}}^2$$

Für den Verteilungskoeffizienten ergibt sich somit folgende Beziehung :

$$D_{\text{Tc}} = K [\text{TcO}_4^-]_{\text{aq}} \quad , \text{ bzw.}$$

$$\lg D_{\text{Tc}} = \lg [\text{TcO}_4^-]_{\text{aq}} + \lg K$$

Daraus resultiert für die Auftragung  $\lg D_{\text{Tc}}$  gegen  $\lg [\text{TcO}_4^-]_{\text{aq}}$  eine Geradensteigung von 1 , wie in Abb. 9a .

Die Extraktionen mit o-Dichlorbenzol und Nitrobenzol lieferten andere Ergebnisse ( Abb. 9b ) .

Bei der Extraktion von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  mit o-Dichlorbenzol wurde eine geringere Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Pertechnetat - Konzentration festgestellt als bei den bisher beschriebenen.

Diese Erkenntnis könnte dadurch erklärt werden, daß  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in dem stärker polaren o-Dichlorbenzol teilweise dissoziiert vorliegt. Wäre es auch in der organischen Phase vollständig dissoziiert, so müßte, nach dem Nernst'schen Verteilungssatz, der  $D_{\text{Tc}}$  unabhängig von  $[\text{TcO}_4^-]_{\text{aq}}$  sein.

Die Unabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4^-$  Konzentration hätte man für das stark polare Nitrobenzol ( $\mu = 3,93 \text{ Deb}$  ;  $\epsilon = 34,8$ ) als organische Phase erwarten dürfen.

Doch im Gegensatz dazu wurde eine sehr starke Abhängigkeit des  $D_{\text{Tc}}$  von  $[\text{TcO}_4^-]_{\text{aq}}$  gefunden (Abb. 9b). Diese Abhängigkeit ist sogar wesentlich stärker als bei den 5 Lösungsmitteln der Abb. 9a.

Man muß daraus schließen, daß  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4^-$  in Nitrobenzol Assoziate von drei oder mehr Ionen vorliegen.

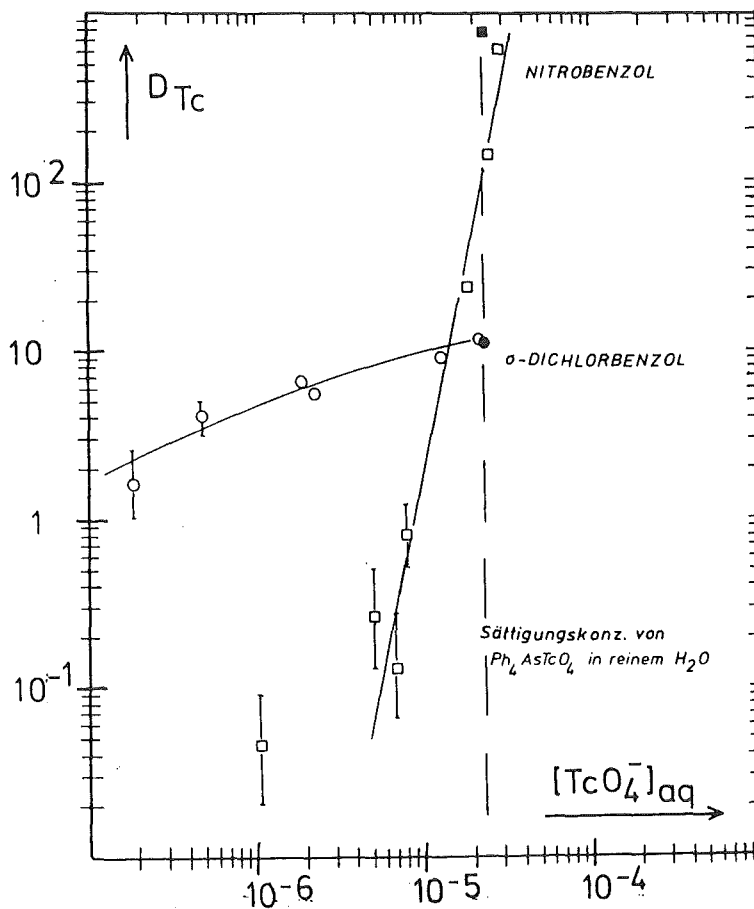


Abb. 9b Verteilungskoeffizienten von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4^-$  in o-Dichlorbenzol und Nitrobenzol in Abhängigkeit von der Konzentration in der wässrigen Phase ; die dunklen Punkte sind die Quotienten der Löslichkeiten in reinem Wasser, bzw. reinem organischen Lösungsmittel.

Der Wert des bei Sättigung beider Phasen experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten sollte nach Kap. 2.1 dem Quotienten der Löslichkeiten von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in reinem Wasser, bzw. reinem organischen Lösungsmittel entsprechen.

Sieht man von z.T. auftretenden leichten Abweichungen ab, so ist dies auch der Fall.

Die Abweichungen haben ihre Ursache in der teilweisen Mischbarkeit der organischen Lösungsmittel mit Wasser.

Besteht die organische Phase aus einem Lösungsmittel, in dem sich  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  besser löst als in Wasser (z.B. aus Chloroform oder Nitrobenzol), so wird die Löslichkeit in der wässrigen Phase dadurch erhöht, daß sich das organische Lösungsmittel teilweise in  $\text{H}_2\text{O}$  löst.

Je unterschiedlicher die Löslichkeiten in reinem  $\text{H}_2\text{O}$  und dem reinen organischen Lösungsmittel sind, desto größer wird dieser Effekt.

Das in der organischen Phase gelöste Wasser erniedrigt dort zusätzlich die Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$ , allerdings nur unwesentlich.

Der umgekehrte Effekt, die Erhöhung des  $D_{\text{Tc}}$ , tritt auf, wenn die Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  besser ist als im organischen Lösungsmittel (z.B. in Benzol).

Dann nämlich wird in der organischen Phase durch das darin gelöste Wasser die Löslichkeit erhöht.

Unter Berücksichtigung der teilweisen Mischbarkeit der organischen Lösungsmittel mit Wasser wurden die Löslichkeiten von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in der organischen Phase ( $L_{\text{org}}$ ) und der wässrigen Phase ( $L_{\text{aq}}$ ) berechnet:

$$L_{\text{org}} = x_{\text{s,org}} L_{\text{s}} + x_{\text{w,org}} L_{\text{w}}$$

$$L_{\text{aq}} = x_{\text{s,aq}} L_{\text{s}} + x_{\text{w,aq}} L_{\text{w}}$$

$L_{\text{s}}, L_{\text{w}}$  : Löslichkeiten von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in reinem organischen Lösungsmittel, bzw. in reinem  $\text{H}_2\text{O}$

$x_{\text{s}}, x_{\text{w}}$  : Molenbruch des organ. Lösungsmittels, bzw. von  $\text{H}_2\text{O}$  in der jeweiligen Phase (Indices org bzw. aq)

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 7b zusammengefaßt.

Der Anteil des organischen Lösungsmittels in der wässrigen Phase, bzw. der  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteil in der organischen Phase (bei sich im Gleichgewicht befindlichen Phasen) wurde der Literatur /36, 37/ entnommen.



Tabelle 7b

Verteilungskoeffizienten von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  zwischen gesättigter organ. und wässriger Phase ;  
 Quotienten der Löslichkeiten in den reinen Lösungsmitteln ( $L_S/L_W$ ) und unter Berücksichtigung der teilweisen Mischbarkeit von  $\text{H}_2\text{O}$  mit den organ. Lösungsmitteln ( $L_{\text{org}}/L_{\text{aq}}$ )

organ. Phase	$L_S/L_W$	$D_{\text{Tc,exp}}$	Mol% org. LM in $\text{H}_2\text{O}$	Mol% $\text{H}_2\text{O}$ im org. LM	$L_{\text{org}}/L_{\text{aq}}$
Nitrobenzol	765	590	0,028	1,71	618
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	306	303	0,043		270
$\text{CHCl}_3$	38,4	29,7	0,107	0,48	36,7
o-Dichlorbenzol	10,9	11,0	0,002		10,9
Brombenzol	0,628	0,695	0,005		0,629
m-Dichlorbenzol	0,224	0,223	0,002		0,224
Benzol	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	0,043	0,31	$1,11 \cdot 10^{-2}$

An den Beispielen Nitrobenzol, Chloroform und Benzol (Tab. 7b) erkennt man, daß der ( unter Berücksichtigung der teilweisen Mischbarkeit der organischen Lösungsmittel mit Wasser berechnete ) Quotient  $L_{\text{org}}/L_{\text{aq}}$  besser mit dem experimentell bei Sättigung beider Phasen gefundenen Verteilungskoeffizienten übereinstimmt als der reine Löslichkeitsquotient  $L_S/L_W$  .

Bei Lösungsmitteln mit geringer Mischbarkeit mit  $\text{H}_2\text{O}$ , bzw. solchen, in denen die Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in der gleichen Größenordnung liegt wie die in  $\text{H}_2\text{O}$ , spielt der beschriebene Effekt keine Rolle, d.h.  $D_{\text{Tc}}$  und Löslichkeitsquotienten stimmen überein . Beispiele hierfür sind o- und m-Dichlorbenzol und Brombenzol ( Tab. 7b ) .

## 5. Freie Standardüberführungsenthalpien der Einzelionen

### 5.1 Experimentell bestimmte $\Delta_W^{\text{S}G^\circ}$ - Werte von $\text{Ph}_4\text{As}^+$ , $\text{TcO}_4^-$ und $\text{Cs}^+$

Die freien Standardüberführungsenthalpien des  $\text{Ph}_4\text{As}^+$  - Ions wurden aus der Literatur übernommen /3/, bzw. aus Werten für  $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$ , unter Berücksichtigung der Aufspaltung in nicht ganz gleichgroße Anteile, berechnet :

$$\Delta_W^{\text{S}G^\circ}(\text{Ph}_4\text{As}^+) / \Delta_W^{\text{S}G^\circ}(\text{Ph}_4\text{B}^-) = 1,052 \quad /3/$$

$$\Delta_W^{\text{S}G^\circ}(\text{Ph}_4\text{As}^+) = 1/1,950 \quad \Delta_W^{\text{S}G^\circ}(\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4)$$

Die Werte für das  $\text{TcO}_4^-$  - bzw. für das  $\text{Cs}^+$  - Ion wurden nach folgenden Gleichungen berechnet :

$$\Delta_W^{\text{S}G^\circ}(\text{TcO}_4^-) = \Delta_W^{\text{S}G^\circ}(\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4) - \Delta_W^{\text{S}G^\circ}(\text{Ph}_4\text{As}^+)$$

$$\Delta_W^{\text{S}G^\circ}(\text{Cs}^+) = \Delta_W^{\text{S}G^\circ}(\text{CsTcO}_4) - \Delta_W^{\text{S}G^\circ}(\text{TcO}_4^-)$$

Tabelle 8

Freie Standardüberführungsenthalpien der Ionen

$\text{Ph}_4\text{As}^+$ ,  $\text{TcO}_4^-$  und  $\text{Cs}^+$

	$\Delta_W^{\text{S}G^\circ} [\text{kcal/Mol}]$		
	$\text{Ph}_4\text{As}^+$	$\text{TcO}_4^-$	$\text{Cs}^+$
$\text{H}_2\text{O}$	0	0	0
Methanol	-6,19	+1,24	+1,70
Äthanol	-5,35	+1,95	+3,09
Oktanol	-3,55 <sup>1</sup>	+5,12	
Glykol	-5,06	+0,82	
Aceton	-8,22	+2,81	+0,01
Acetonitril	-8,33	+1,47	+0,55
DMF	-9,48	+0,76	-2,79
DMA	-9,65	+1,18	
Formamid	-6,00	-0,30	
Dioxan	-3,81 <sup>1</sup>	+7,15	
o-Dichlorbenzol	-6,64 <sup>1</sup>	+4,56	
m-Dichlorbenzol	-5,38 <sup>1</sup>	+7,58	
Chlorbenzol	-4,68 <sup>1</sup>	+5,71	
Brombenzol	-4,63 <sup>1</sup>	+5,87	

<sup>1</sup> berechnet aus den Werten von  $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$  unter Berücksichtigung von Beziehung (14) aus 2.2.1

In Abbildung 10 sind die freien Standardüberführungsenthalpien von  $\text{Ph}_4\text{As}^+$  und  $\text{TcO}_4^-$  in Abhängigkeit von  $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}^\circ} \text{G}^\circ_{\text{ion-dip}}$ , d.h. der Differenz der Wechselwirkungsenergien zwischen dem Ion und den Lösungsmittel-Dipolen, dargestellt.

$$\left( R_{\text{S}} = 1/2 (\sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{S}}) ; R_{\text{W}} = 1/2 (\sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{W}}) \right)$$

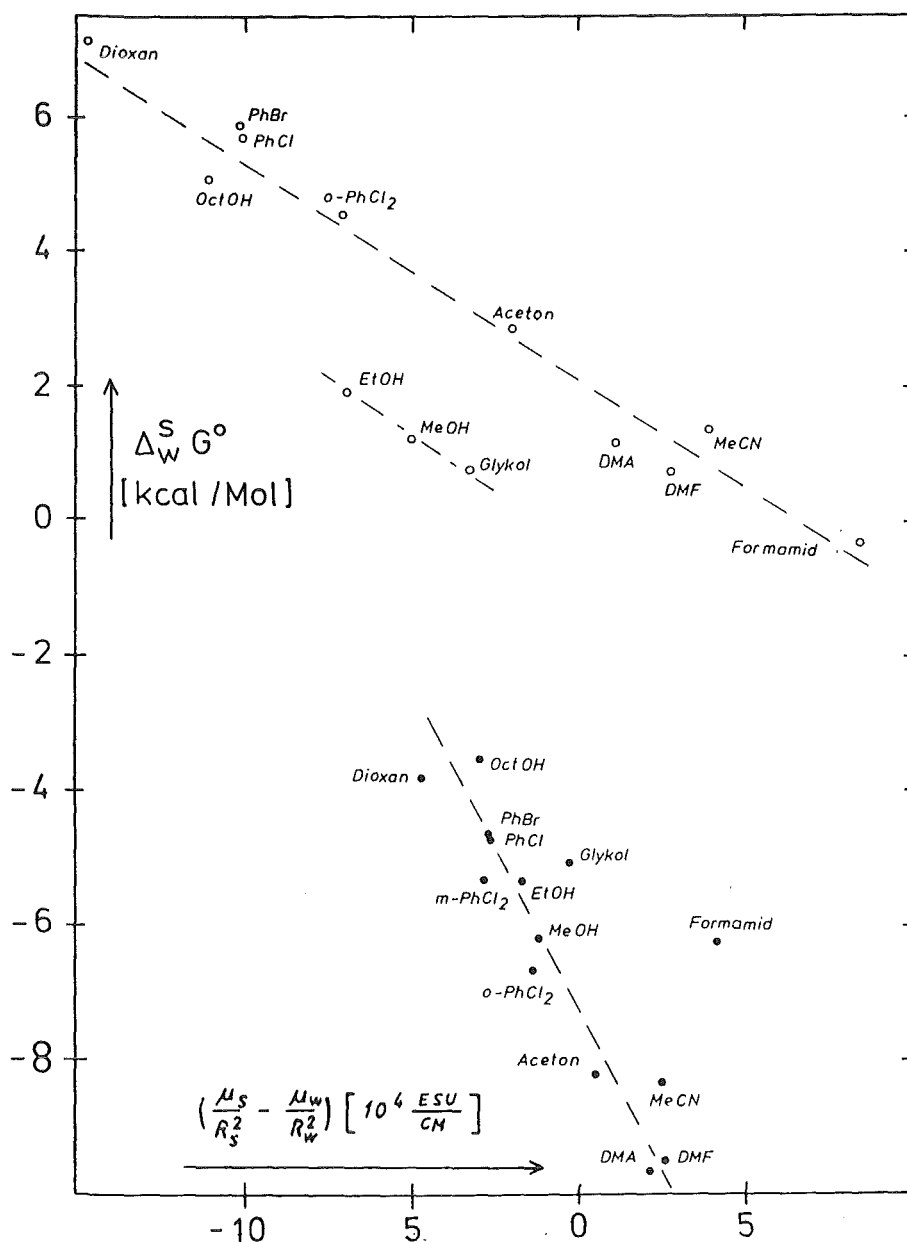


Abb. 10 Freie Standardüberführungsenthalpien von  $\text{Ph}_4\text{As}^+$  und  $\text{TcO}_4^-$  in Abhängigkeit von  $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}^\circ} \text{G}^\circ_{\text{ion-dip}}$  ;  
 ● :  $\text{Ph}_4\text{As}^+$  , ○ :  $\text{TcO}_4^-$

Bei der Überführung des  $\text{Ph}_4\text{As}^+$ - Ions von Wasser in ein organisches Lösungsmittel resultiert für alle Lösungsmittel ein  $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}G^{\circ} > 0$ , wobei die freie Überführungsenthalpie umso negativer wird, je größer die Ion-Dipol Wechselwirkungsenergie mit dem organischen Lösungsmittel ist ( Abb. 10 ).

Der Grund für die gute Überführbarkeit des  $\text{Ph}_4\text{As}^+$  - Ions ist der in Kap.4.4.2 beschriebene Entropieeffekt bei der Solvation des  $\text{Ph}_4\text{As}^+$  - Ions in protischen Lösungsmitteln, speziell in  $\text{H}_2\text{O}$ .

In geringerem Ausmaß tritt dieser Effekt auch in Formamid und in Glykol auf.

Die freien Standardüberführungsenthalpien von  $\text{TcO}_4^-$  und  $\text{Cs}^+$  sind positiv, was mit dem großen Beitrag der elektrostatischen Wechselwirkungen dieser Ionen mit den sehr kleinen  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen zu erklären ist.

Die  $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}G^{\circ}$  -Werte sinken mit steigender Wechselwirkungsenergie zwischen dem Ion und dem organischen Lösungsmittel, in welches das Ion aus Wasser überführt wird. In Formamid, das den größten  $\mu/R^2$  -Wert besitzt, findet man sogar eine negative freie Überführungsenthalpie für das Pertechnetation.

Entropieeffekte, wie bei dem  $\text{Ph}_4\text{As}^+$  - Ion in den protischen Lösungsmitteln, sind nicht zu beobachten.

Dagegen fällt wiederum auf, daß die freien Überführungsenthalpien in Lösungsmitteln mit kleinem effektiven Durchmesser, wie Methanol, Äthanol und Glykol, die starke Ion-Quadrupol Wechselwirkungen mit den Ionen eingehen (s. Kap. 5.2), deutlich unterhalb den  $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}G^{\circ}$  -Werten in andere Lösungsmittel liegen ( Abb. 10 ).

## 5.2 Berechnung des elektrostatischen Anteils der freien Standardüberführungsenthalpie des $\text{TcO}_4^-$ - Ions

### 5.2.1 Experimentell ermittelte Werte für $\Delta_{\text{w}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}_{\text{el}}(\text{TcO}_4^-)$

Aus den experimentell ermittelten Daten für  $\Delta_{\text{w}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}(\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4)$  (Tab. 4, Anhang 4),  $\Delta_{\text{w}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}(\text{Ph}_4\text{As}^+)$  (Tab. 8, Anhang) und  $\Delta_{\text{w}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}(\text{CH}_4)$ , berechnet nach Glg.(29) aus 2.2.4 (mit  $\ln K_{\text{H}}$  aus /29/), läßt sich der elektrostatische Anteil der freien Überführungsenthalpie des Pertechnetations berechnen :

$$\Delta_{\text{w}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}_{\text{el}}(\text{TcO}_4^-) = \Delta_{\text{w}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}(\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4) - \Delta_{\text{w}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}(\text{Ph}_4\text{As}^+) - \Delta_{\text{w}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}(\text{CH}_4)$$

Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 11 (Anhang).

### 5.2.2 Theoretisch berechnete Werte für $\Delta_{\text{w}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}_{\text{el}}(\text{TcO}_4^-)$

Theoretisch berechnen kann man den elektrostatischen Anteil der freien Überführungsenthalpie des Pertechnetations mit Hilfe der Glg. (21) aus 2.2.3 :

$$\Delta_{\text{w}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}_{\text{el}}(\text{TcO}_4^-) = \Delta_{\text{w}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}_{\text{ion-dip}} + \Delta_{\text{w}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}_{\text{ion-quad}} + \Delta_{\text{w}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}_{\text{ion-ind}} + \Delta_{\text{w}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}_{\text{Lad}} ,$$

wobei die einzelnen Terme durch die Gleichungen (22) bis (25) aus 2.2.3 beschrieben sind.

Dazu notwendig ist jedoch die Kenntnis folgender physikalischer Größen :

- effektive Hartkugel - Durchmesser der Lösungsmittelmoleküle und des  $\text{TcO}_4^-$  - Ions
- Dipolmomente, Quadrupolmomente, Polarisierbarkeit und Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel
- effektive Ladungsdichte des  $\text{TcO}_4^-$  - Ions

Die physikalischen Parameter der Lösungsmittel sind in Tabelle 9 (Anhang) zusammengefaßt.

Der effektive Durchmesser des  $\text{TcO}_4^-$ -Ions wurde wie folgt zu  $3,85 \text{ \AA}$  berechnet :

$$V_c(\text{TcO}_4^-) = V_c(\text{MTcO}_4) - V_c(\text{M}^+) \quad ; \text{ M = K , Cs}$$

$$V_c \cdot d = \pi/6 \sigma_{\text{eff}}^3$$

$$V_c = \text{Kristallvolumen [cm}^3/\text{Mol]}$$

$$d = \text{Packungsdichte}$$

Die verwendeten Ionenradien und Kristall-Dichten wurden der Literatur entnommen /40, 41/.

Die effektive Ladungsdichte des  $\text{TcO}_4^-$ -Ions wurde folgendermaßen bestimmt :

Durch Gleichsetzen des aus experimentellen Daten und des theoretisch zu berechnenden Wertes für  $\Delta_w^{\text{S}^\circ} G_{\text{el}}(\text{TcO}_4^-)$  resultiert eine quadratische Gleichung für die effektive Ladungsdichte q.

Für die Überführung von  $\text{TcO}_4^-$  aus Wasser in Methanol, Äthanol und Aceton sind alle anderen, zur Berechnung der einzelnen elektrostatischen Beiträge ( nach Glg. (22) bis (25) aus 2.2.3 ) benötigten physikalischen Parameter bekannt ( Tab. 9, Anhang ), so daß q daraus ermittelt werden kann (s. Tab. 10).

Tabelle 10

Ion-Dipol und Ion-Quadrupol Wechselwirkung des  $\text{TcO}_4^-$ -Ions mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Methanol, Äthanol und Aceton, sowie die elektrost. Beiträge zu  $\Delta_w^{\text{S}^\circ} G_{\text{el}}(\text{TcO}_4^-)$  und  $\Delta_w^{\text{S}^\circ} G_{\text{el,exp}}$  zur Berechnung von q.

	$\Delta G_{\text{ion-dip}}^{\text{S}^\circ}$ ( $10^{21}q$ ) <sup>-1</sup> [erg/Mol]	$\Delta G_{\text{ion-quad}}^{\text{S}^\circ}$ ( $10^{21}q$ ) <sup>-1</sup> [erg/Mol]	$\Delta_w^{\text{S}^\circ} G_{\text{ion-dip}}$ ( $10^{21}q$ ) <sup>-1</sup> [erg/Mol]	$\Delta_w^{\text{S}^\circ} G_{\text{ion-quad}}$ ( $10^{21}q$ ) <sup>-1</sup> [erg/Mol]	$\Delta_w^{\text{S}^\circ} G_{\text{ion-ind}}$ ( $10^{29}q^2$ ) <sup>-1</sup> [erg/Mol]	$\Delta_w^{\text{S}^\circ} G_{\text{lad}}$ ( $10^{29}q^2$ ) <sup>-1</sup> [erg/Mol]	$\Delta_w^{\text{S}^\circ} G_{\text{el,exp}}$ [kcal/Mol]*
$\text{H}_2\text{O}$	-4,093	-2,869	0	0	0	0	0
Methanol	-2,874	-2,531	+1,219	+0,338	-4,406	+2,791	+3,00
Äthanol	-2,414	-2,603	+1,679	+0,266	-7,001	+4,379	+3,72
Aceton	-3,614	-0,725	+0,479	+2,144	-7,619	+5,564	+4,66

\* 1 kcal/Mol =  $4,184 \cdot 10^{10}$  erg/Mol

Für  $q(\text{TcO}_4^-)$  ergaben sich folgende Werte aus den drei Lösungsmittelpaaren :

$\text{H}_2\text{O} / \text{Methanol} : q = 0,817 \cdot 10^{-10} \text{esu}$

$\text{H}_2\text{O} / \text{Äthanol} : q = 0,792 \cdot 10^{-10} \text{esu}$

$\text{H}_2\text{O} / \text{Aceton} : q = 0,739 \cdot 10^{-10} \text{esu}$

Mit dem Mittelwert der effektiven Ladungsdichte des Perotechnetations ( $\bar{q} = 0,783 \cdot 10^{-10} \text{esu}$ ) wurden dann die einzelnen Beiträge zu  $\Delta_{\text{w}}^{\text{SG}^{\circ}} \text{el}(\text{TcO}_4^-)$  berechnet.

Diese Werte sind in Tabelle 11 (Anhang) zusammen mit der Summe der einzelnen Beiträge,  $\Delta_{\text{w}}^{\text{SG}^{\circ}} \text{el,theor}$  aufgelistet.

Aus Tab. 10 erkennt man, daß die Ion-Quadrupol Wechselwirkung des  $\text{TcO}_4^-$  - Ions mit den Lösungsmittelmolekülen z.T. genauso große Beiträge zum elektrostatischen Anteil der freien Lösungsenthalpie, bzw. der freien Überführungsenthalpie liefert wie die Ion-Dipol Wechselwirkung.

Dagegen sind der Born'sche Ladungsbeitrag zur freien Überführungsenthalpie, sowie der Beitrag durch die Wechselwirkung des  $\text{TcO}_4^-$  - Ions mit dem in den Lösungsmittelmolekülen induzierten Dipolmoment wesentlich geringer (ca. 1 - 10% der Beiträge durch die Ion-Dipol Wechselwirkung ; s.Tab.11)

Tabelle 11

Elektrostat. Beiträge zu  $\Delta_{\text{w}}^{\text{SG}^{\circ}} \text{el}(\text{TcO}_4^-)$ , deren Summe  $\Delta_{\text{w}}^{\text{SG}^{\circ}} \text{el,theor}$  und der aus experim. Daten ermittelte Wert  $\Delta_{\text{w}}^{\text{SG}^{\circ}} \text{el,exp}$   
(Alle Werte in [kcal/Mol])

	$\Delta_{\text{w}}^{\text{SG}^{\circ}} \text{ion-dip}$	$\Delta_{\text{w}}^{\text{SG}^{\circ}} \text{ion-quad}$	$\Delta_{\text{w}}^{\text{SG}^{\circ}} \text{ion-ind}$	$\Delta_{\text{w}}^{\text{SG}^{\circ}} \text{lad}$	$\Delta_{\text{w}}^{\text{SG}^{\circ}} \text{el,theor}$	$\Delta_{\text{w}}^{\text{SG}^{\circ}} \text{el,exp}$
$\text{H}_2\text{O}$	0	0	0	0	0	0
Methanol	+2,28	+0,63	-0,06	+0,04	+2,89	+3,00
Äthanol	+3,14	+0,50	-0,10	+0,06	+3,60	+3,72
Oktanol	+5,03		-0,16	+0,19	+5,06	+6,71
Glykol	+1,94		-0,14	+0,03	+1,39	+1,23
Aceton	+0,90	+4,01	-0,11	+0,08	+4,88	+4,66
Acetonitril	-1,75		-0,08	+0,03	-1,79	+3,27
DMF	-1,24		-0,16	+0,03	-1,36	+2,10
DMA	-0,49		-0,16	+0,03	-0,63	+2,55
Dioxan	+6,66		-0,15	+1,01	+7,50	+8,60
o-Dichlorbenzol	+3,21		-0,27	+0,20	+3,14	+5,76
m-Dichlorbenzol	+4,79		-0,27	+0,43	+4,95	+8,78
Chlorbenzol	+4,56		-0,22	+0,38	+4,72	+7,23
Brombenzol	+4,61		-0,23	+0,40	+4,77	+7,03

5.2.3 Vergleichende Betrachtung der aus experimentellen Daten  
 und theoretisch berechneten Werte für  $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{G}_{\text{el}}^{\circ}(\text{TcO}_4^-)$

Die in Kap. 5.2.1, bzw. 5.2.2 aus experimentellen Daten, bzw. theoretisch berechneten und in Tabelle 11 zusammengefaßten Werte für den elektrostatischen Anteil der freien Standardüberführungsenthalpie des  $\text{TcO}_4^-$ -Ions,  $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{G}_{\text{el},\text{exp}}^{\circ}$  und  $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{G}_{\text{el},\text{theor}}^{\circ}$ , sollen nun miteinander verglichen werden.

Man kann feststellen, daß die beiden Werte für diejenigen Lösungsmittel gut übereinstimmen, deren Quadrupolmoment bekannt ist, d.h. wenn es möglich war,  $\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{G}_{\text{ion-quad}}^{\circ}$  zu berücksichtigen (Abb. 11).

Auch für Glykol stimmen die beiden Werte gut überein. Das bedeutet, daß die Ion-Quadrupol Wechselwirkung des  $\text{TcO}_4^-$ -Ions mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Glykol ungefähr gleich stark ist.

Für alle anderen Lösungsmittel liegen die theoretisch berechneten Werte 1 - 5 kcal/Mol tiefer als die aus experimentellen Daten bestimmten Werte.

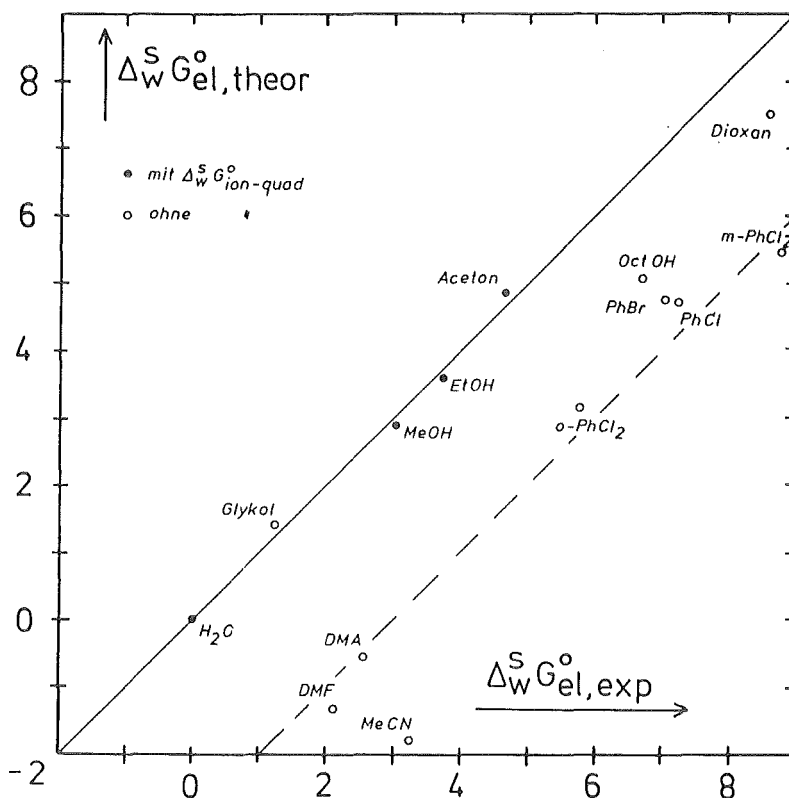


Abb. 11 Vergleichende Betrachtung des aus experimentellen Daten und des theoretisch berechneten elektrostatischen Anteils der freien Standardüberführungsenthalpie des Pertechnetations



Die Differenz zwischen  $\Delta_{\text{w}}^{\text{S}^{\circ}} \text{el,exp}$  und  $\Delta_{\text{w}}^{\text{S}^{\circ}} \text{el,theor}$  beträgt für die meisten Lösungsmittel ca. 3 kcal/Mol ( Abb. 11, gestrichelte Linie 3 kcal/Mol unterhalb der Diagonalen ).

Das bedeutet, daß die Ion - Quadrupol Wechselwirkung des  $\text{TcO}_4^-$  - Ions mit den  $\text{H}_2\text{O}$  - Molekülen stärker ist als mit den anderen Lösungsmittelmolekülen.

( Nur mit den relativ kleinen Methanol-, Äthanol- und Glykol-Molekülen ist sie ähnlich stark. )

Dies ist damit zu verstehen, daß die Ion - Quadrupol Wechselwirkung proportional  $1/R^3$  und die organischen Lösungsmittelmoleküle deutlich größer als das  $\text{H}_2\text{O}$  - Molekül ist.

Die bei Acetonitril sehr große und bei Dioxan relativ kleine Differenz zwischen  $\Delta_{\text{w}}^{\text{S}^{\circ}} \text{el,exp}$  und  $\Delta_{\text{w}}^{\text{S}^{\circ}} \text{el,theor}$  deutet auf ein kleines Quadrupolmoment von  $\text{CH}_3\text{CN}$ , bzw. auf ein großes Quadrupolmoment von Dioxan hin.

Damit ist ein Problem bei der theoretischen Berechnung des elektrostatischen Anteils der freien Standardüberführungsenthalpie eines Ions aufgegriffen; es sind nur von wenigen Lösungsmitteln die Quadrupolmomente bekannt und die vorhandenen Literaturwerte unterscheiden sich z.T. recht deutlich.

Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß die effektive Ladungsdichte eines Ions wie  $\text{TcO}_4^-$  nicht vorhergesagt werden kann.

Ihre Berechnung beruhte auf experimentellen Daten, bei deren Auswertung die Gültigkeit sämtlicher, in der Einführung beschriebenen, Annahmen vorausgesetzt wird.

Außerdem wurde die Annahme, daß sphärisch symmetrische Ionen tetraedrisch von 4 Lösungsmittelmolekülen solvatisiert sind /22/, für dissoziierte Ionen getroffen. Ob  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  in den untersuchten stark polaren Lösungsmitteln tatsächlich vollständig dissoziiert, bleibt eine offene Frage. In nur schwach polaren Lösungsmitteln ist dies, wie bei der Bestimmung der Verteilungskoeffizienten gefunden wurde, ganz bestimmt nicht der Fall. Auch bei bifunktionellen Lösungsmitteln wie Äthylenglykol und  $\text{CH}_2\text{X}_2$  besteht die Möglichkeit einer anderen als der oben angenommenen Solvation.

6. LITERATURVERZEICHNIS

- / 1/ J.I.Kim, J.Physic.Chem. 82 (1978), 191
- / 2/ J.I.Kim, A.Cecal, H.-J.Born and E.A.Gomaa,  
Z.Physik.Chem.N.F. 110 (1978), 209
- / 3/ J.I.Kim, Z.Physik.Chem.N.F. 113 (1978), 129
- / 4/ O.Popovych, Crit.Rev.Anal.Chem. 1 (1970), 73
- / 5/ D.H.Berne and O.Popovych, Anal.Chem. 44 (1972), 817
- / 6/ O.Popovych, Anal.Chem. 38 (1966), 558
- / 7/ O.Popovych, A.Gibofsky and D.H.Berne, Anal.Chem. 44 (1972), 811
- / 8/ E.Grunwald, G.Baughman and G.J.Kohnstam,  
J.Amer.Chem.Soc. 82 (1960), 5801
- / 9/ R.Alexander and A.J.Parker, J.Amer.Chem.Soc. 89 (1967), 5539
- /10/ A.J.Parker and R.Alexander, J.Amer.Chem.Soc. 90 (1968), 3313
- /11/ N.Bjerrum and E.Larsson, Z.Physik.Chem. 127 (1927), 358
- /12/ G.R.Haugen and K.L.Friedman, J.Physic.Chem. 72 (1968), 4549
- /13/ M.Alfenaar and C.L.De Ligny, Rec.Trav.Chim.,Pays Bas, 86 (1967),929
- /14/ C.L.De Ligny, M.J.Denessen and M.Alfenaar,  
Rec.Trav.Chim.,Pays Bas, 90 (1971), 1265 ; 91 (1972), 454
- /15/ R.M.Noyes, J.Amer.Chem.Soc. 84 (1962), 513
- /16/ B.Kanellakopulos and J.I.Kim, Int.Conf.Nucl.and Radiochem.  
Lindau, BRD, Oct 8-12 (1984), Page 6/29
- /17/ B.G.Cox, A.J.Parker and D.W.Watts, Aust.J.Chem. 27 (1974), 477
- /18/ A.J.Parker, Chem.Rev. 69 (1969), 1
- /19/ J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss, R.B.Bird,  
Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1954
- /20/ J.S.Muirhead-Gould and K.J.Laidler,  
Chemical Physics of Ionic Solutions (Chapter 6),  
B.E.Conway and R.G.Barradas, Ed.Wiley, New York, 1966
- /21/ M.Born, Z.Physik, 1 (1920), 45

- /22/ A.D.Buckingham, Discuss.Faraday Soc. 24 (1957), 151
- /23/ R.A.Pierotti, Chem.Rev. 76 (1976), 717
- /24/ R.A.Pierotti, J.Physic.Chem. 67 (1963), 1840
- /25/ R.A.Pierotti, J.Physic.Chem. 69 (1965), 281
- /26/ H.Reiss, M.L.Frisch and J.L.Lebowitz, J.Chem.Physics 31 (1959), 369
- /27/ H.Reiss, M.L.Frisch,E.Helfand and J.L.Lebowitz,  
J.Chem.Physics 32 (1960), 119 ; 33 (1960), 1379
- /28/ J.L.Lebowitz, E.Helfand and E.Praestgaard, J.Chem.Ph.43 (1965), 774
- /29/ N.Brückl and J.I.Kim, Z.Physik.Chem.N.F. 126 (1981), 133
- /30/ J.I.Kim and N.Brückl, Z.Physik.Chem.N.F. 110 (1978), 197
- /31/ B.G.Cox and A.J.Parker, J.Amer.Chem.Soc. 95 (1973), 402 and 6879
- /32/ E.A.Gomaa, Thermochemica Acta 80 (1984), 355
- /33/ H.G.Hertz, Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 9 (1970), 124
- /34/ G.M.Barrow, Physikalische Chemie, Bohmann-Verlag, Wien, 1976
- /35/ E.A.Moelwyn-Hughes, Phys. Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970
- /36/ Y.Marcus, A.S.Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of  
Metal Complexes, Wiley-Interscience, 1969
- /37/ R.C.Weast Ed.,Handbook of Chemistry and Physics, CRC-Press,  
Cleveland, Ohio, 1978 and 1961
- /38/ J.A.Riddick and W.B.Bunger, Organic Solvents, Wiley-Interscience,  
New York, 1970
- /39/ A.L.Mc.Clellan, Tables of Experimental Dipole Moments, Freeman,  
San Francisco, 1963 ; Vol.2, Rahara Enterprises, USA, 1974
- /40/ R.D.Shannon, Acta Cryst. A32 (1976), 751
- /41/ Gmelin Handbook of Inorg.Chem. (Ed.C.Keller), 8.Ed., Suppl.Vol.2,  
"Technetium", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1983
- /42/ R.A.Pacer, Talanta 27 (1980), 689

## 7. ANHANG

Tabelle 1

Löslichkeiten von  $\text{Ph}_4\text{AsF}_6\text{ClO}_4$  bei 20 °C und einige physikalische Parameter der Lösungsmittel: Molmassen M und Dichten  $\rho$  aus /37/ und /38/; Dipolmomente  $\mu$  aus /38/ und /39/; eff. Durchmesser aus /3/ und /29/ bzw. den darin zitierten Literaturstellen (so weit möglich exp. best. Werte, ansonsten berechnet nach Glg. (30) aus 2.2.4.1, mit + gekennzeichnet)

Lösungsmittel	M [g/Mol]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\sigma_{\text{eff}}$ [10 <sup>8</sup> cm]	$\mu$ [10 <sup>18</sup> esu]	L [Mol/l]	-lgL
1 H <sub>2</sub> O	18,01	0,998	2,75	1,85	$2,37 \cdot 10^{-5}$	$4,63 \pm 0,01$
2 Methanol	32,04	0,796	3,70	1,70	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$2,81 \pm 0,01$
3 Äthanol	46,07	0,789	4,34	1,68	$3,98 \cdot 10^{-4}$	$3,40 \pm 0,02$
4 1-Propanol	60,10	0,804	4,89 <sup>+</sup>	1,66	$1,97 \cdot 10^{-4}$	$3,71 \pm 0,02$
5 2-Propanol	60,10	0,785	4,93 <sup>+</sup>	1,69	$1,57 \cdot 10^{-4}$	$3,80 \pm 0,02$
6 1-Butanol	74,12	0,810	5,29 <sup>+</sup>	1,61	$9,04 \cdot 10^{-5}$	$4,04 \pm 0,02$
7 2-Butanol	74,12	0,807	5,30 <sup>+</sup>	1,64	$8,40 \cdot 10^{-5}$	$4,08 \pm 0,02$
8 iso-Amylalkohol	88,15	0,809	5,66 <sup>+</sup>	1,62	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \pm 0,02$
9 1-Hexanol	102,18	0,814	5,98 <sup>+</sup>	1,64	$2,22 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \pm 0,02$
10 1-Ok tanol	130,23	0,827	6,62	1,60	$5,39 \cdot 10^{-6}$	$5,27 \pm 0,03$
11 Cyclohexanol	100,16	0,962	5,60 <sup>+</sup>	1,74	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$3,92 \pm 0,02$
12 Äthylenglykol	62,07	1,114	4,37 <sup>+</sup>	2,31	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$2,96 \pm 0,02$
13 Formamid	45,04	1,133	3,94	3,85	$6,32 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \pm 0,02$
14 N,N-Dimethylformamid	73,10	0,949	4,95 <sup>+</sup>	3,82	$6,94 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \pm 0,02$
15 N,N-Dimethylacetamid	87,12	0,940	5,33 <sup>+</sup>	3,81	$5,23 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \pm 0,02$
16 N,N-Diäthylformamid	101,15	0,908	5,71 <sup>+</sup>	3,75	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$1,81 \pm 0,02$
17 N,N-Diäthylacetamid	115,18	0,915	5,98 <sup>+</sup>	3,70	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$1,91 \pm 0,02$
18 Acetonitril	41,05	0,782	4,20	3,38	$8,88 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \pm 0,01$
19 Benzonitril	103,13	1,005	5,53 <sup>+</sup>	3,97	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \pm 0,02$
20 Nitrobenzol	123,11	1,204	5,65	3,93	$1,81 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \pm 0,02$
21 Benzaldehyd	106,13	1,045	5,51 <sup>+</sup>	2,94	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$1,89 \pm 0,02$
22 Aceton	58,08	0,790	4,76	2,78	$2,97 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \pm 0,02$
23 Cyclohexanon	98,15	0,948	5,55 <sup>+</sup>	3,04	$2,70 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \pm 0,02$
24 Methylisobutylketon	100,16	0,801	5,97 <sup>+</sup>	2,50	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$3,75 \pm 0,02$
25 Dimethoxyäthan	90,12	0,863	5,57 <sup>+</sup>	1,72	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$3,84 \pm 0,01$
26 Fluorbenzol	96,11	1,023	5,30	1,43	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$4,98 \pm 0,01$
27 Chlorbenzol	112,56	1,106	5,61	1,54	$1,32 \cdot 10^{-5}$	$4,88 \pm 0,02$
28 o-Dichlorbenzol	147,01	1,305	5,74 <sup>+</sup>	2,27	$2,58 \cdot 10^{-4}$	$3,59 \pm 0,01$
29 m-Dichlorbenzol	147,01	1,288	5,76 <sup>+</sup>	1,47	$5,31 \cdot 10^{-6}$	$5,28 \pm 0,02$
30 Brombenzol	157,02	1,495	5,72	1,55	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$4,83 \pm 0,02$
31 Jodbenzol	204,01	1,831	5,92	1,35	$2,97 \cdot 10^{-5}$	$4,53 \pm 0,02$
32 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84,93	1,327	4,60 <sup>+</sup>	1,59	$7,24 \cdot 10^{-3}$	$2,14 \pm 0,03$
33 CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	173,85	2,497	4,76 <sup>+</sup>	1,43	$1,71 \cdot 10^{-3}$	$2,77 \pm 0,03$
34 CH <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	267,84	3,325	5,04 <sup>+</sup>	1,08	$5,46 \cdot 10^{-5}$	$4,26 \pm 0,03$
35 CHCl <sub>3</sub>	119,40	1,483	5,04 <sup>+</sup>	1,13	$9,10 \cdot 10^{-4}$	$3,04 \pm 0,03$
36 CCl <sub>4</sub>	153,80	1,594	5,38 <sup>+</sup>	0,10	$2,20 \cdot 10^{-8}$	$7,66 \pm 0,11$
37 Dioxan	88,11	1,034	5,16 <sup>+</sup>	0,45	$1,98 \cdot 10^{-6}$	$5,70 \pm 0,02$
38 n-Pentan	72,15	0,626	5,79 <sup>+</sup>	0	$1,80 \cdot 10^{-9}$	$8,74 \pm 0,20$
39 n-Hexan	86,18	0,659	5,94	0	$1,50 \cdot 10^{-9}$	$8,82 \pm 0,16$
40 n-Heptan	100,21	0,684	6,26	0	$8,11 \cdot 10^{-10}$	$9,09 \pm 0,18$
41 n-Octan	114,23	0,703	6,54	0	$1,05 \cdot 10^{-9}$	$8,98 \pm 0,14$
42 n-Nonan	128,26	0,718	6,83	0	$7,08 \cdot 10^{-10}$	$9,15 \pm 0,20$
43 n-Decan	142,29	0,730	7,08	0	$8,01 \cdot 10^{-10}$	$9,10 \pm 0,10$
44 n-Undecan	156,32	0,740	7,27 <sup>+</sup>	0	$8,30 \cdot 10^{-10}$	$9,08 \pm 0,30$
45 n-Dodecan	170,34	0,749	7,58	0	$5,97 \cdot 10^{-10}$	$9,22 \pm 0,22$
46 Cyclohexan	84,16	0,779	5,64	0	$1,81 \cdot 10^{-9}$	$8,74 \pm 0,87$
47 Methylcyclohexan	98,19	0,769	6,00	0	$1,74 \cdot 10^{-9}$	$8,76 \pm 0,27$
48 Benzol	78,11	0,879	5,26	0	$2,53 \cdot 10^{-7}$	$6,60 \pm 0,03$
49 Toluol	92,14	0,867	5,64	0,36	$5,81 \cdot 10^{-8}$	$7,24 \pm 0,04$
50 m-Xylol	106,17	0,864	5,94 <sup>+</sup>	0,31	$3,24 \cdot 10^{-8}$	$7,49 \pm 0,08$
51 Mesitylen	120,20	0,865	6,21 <sup>+</sup>	0	$2,89 \cdot 10^{-8}$	$7,54 \pm 0,08$

Tabelle 2

Berechnung des elektrost. Anteils der freien Lösungswärme von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$ ;  
 Löslichkeiten von  $\text{Ph}_4\text{Ge}$  aus /3/ ,  
 Henry - Konstanten von  $\text{CH}_4$  aus /29/

Lösungsmittel	$L_{\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4}$ [Mol/kg]	$f_{\pm}$	$RT \ln K_{LP}$ [kcal/Mol]	$L_{\text{Ph}_4\text{Ge}}$ [Mol/kg]	$RT \ln L_{\text{Ph}_4\text{Ge}}$ [kcal/Mol]	$\ln K_H(\text{CH}_4)$	$RT \ln L_{\text{CH}_4}$ [kcal/Mol]	$-\Delta G_{\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4}^0$ [kcal/Mol]
$\text{H}_2\text{O}$	$2,37 \cdot 10^{-5}$	0,994	-12,40	$1,69 \cdot 10^{-8}$	-10,42	10,59	-3,83	+1,85
Methanol	$1,96 \cdot 10^{-3}$	0,844	-7,42	$4,71 \cdot 10^{-4}$	-4,46	7,05	-2,10	-0,86
Äthanol	$5,04 \cdot 10^{-4}$	0,870	-8,97	$6,42 \cdot 10^{-4}$	-4,28	6,66	-2,09	-2,60
Glycol	$9,92 \cdot 10^{-4}$	0,903	-8,16	$2,91 \cdot 10^{-4}$	-4,74	8,66	-3,42	0,00
Aceton	$3,76 \cdot 10^{-3}$	0,652	-6,88	$1,00 \cdot 10^{-2}$	-2,68	6,30	-2,01	-2,19
Acetonitril	$1,14 \cdot 10^{-2}$	0,750	-5,53	$1,57 \cdot 10^{-3}$	-3,76	6,72*	-2,05	+0,28
Dioxan	$1,91 \cdot 10^{-6}$	0,713	-15,72	$1,46 \cdot 10^{-2}$	-2,46	6,56*	-2,40	-10,86
o-Dichlorbenzol	$1,98 \cdot 10^{-4}$	0,711	-10,32	$1,86 \cdot 10^{-2}$	-2,32	6,46+	-2,64	-5,36
m-Dichlorbenzol	$4,12 \cdot 10^{-6}$	0,866	-14,60	$1,32 \cdot 10^{-2}$	-2,52	6,46+	-2,64	-9,44
DMF	$7,31 \cdot 10^{-2}$	0,577	-3,67	$1,07 \cdot 10^{-2}$	-2,64	6,92*	-2,51	+1,48
DMA	$5,56 \cdot 10^{-2}$	0,613	-3,91	$1,23 \cdot 10^{-2}$	-2,56	6,70*	-2,48	+1,13

\* in /29/ theoretisch berechnet anhand der SPT

+  $\ln K_H$  von  $\text{CH}_4$  in Brombenzol

Tabelle 3a  
 Löslichkeit von  $\text{CaTcO}_4$  in einigen Lösungsmitteln bei  $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Lösungsmittel	L [Mol/l]	- lg L
$\text{H}_2\text{O}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$1,81 \pm 0,02$
Methanol	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \pm 0,02$
Äthanol	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$3,81 \pm 0,01$
Aceton	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$2,87 \pm 0,02$
Acetonitril	$2,26 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \pm 0,02$
N,N-DMF	$1,87 \cdot 10^{-1}$	$0,73 \pm 0,03$

Tabelle 3b  
 Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$  in einigen Lösungsmitteln bei  $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Lösungsmittel	L [Mol/l]	- lg L
Äthanol	$6,19 \cdot 10^{-6}$	$5,21 \pm 0,18$
Oktanol	$5,70 \cdot 10^{-7}$	$6,24 \pm 0,10$
Chlorbenzol	$5,64 \cdot 10^{-6}$	$5,25 \pm 0,05$
Brombenzol	$7,09 \cdot 10^{-6}$	$5,15 \pm 0,05$
$\text{CHCl}_3$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$4,89 \pm 0,08$

Tabelle 4

Freie Standardüberführungsenthalpien von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$ ,  $\text{CsTcO}_4$  und  $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$ 

	$\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$			$\text{CsTcO}_4$			$\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$		
	L [Mol/kg]	$f_{\pm}$	$\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}$ [kcal/Mol]	L [Mol/kg]	$f_{\pm}$	$\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}$ [kcal/Mol]	L [Mol/kg]	$f_{\pm}$	$\Delta_{\text{W}}^{\text{S}}\text{G}^{\circ}$ [kcal/Mol]
$\text{H}_2\text{O}$	$2,37 \cdot 10^{-5}$	0,994	0	$1,56 \cdot 10^{-2}$	0,880	0	$1,76 \cdot 10^{-9} +$	1,00	0
Methanol	$1,96 \cdot 10^{-3}$	0,844	-4,95	$1,27 \cdot 10^{-3}$	0,864	+2,94			-11,91 <sup>+</sup>
Äthanol	$5,04 \cdot 10^{-4}$	0,870	-3,40	$1,98 \cdot 10^{-4}$	0,912	+5,04	$7,85 \cdot 10^{-6}$	0,982	-9,76 / -10,37 <sup>+</sup>
Oktanol	$6,52 \cdot 10^{-6}$	0,940	+1,57				$6,89 \cdot 10^{-7}$	0,980	-6,93
Glykol	$9,92 \cdot 10^{-4}$	0,903	-4,24						-9,79 <sup>+</sup>
Aceton	$3,76 \cdot 10^{-3}$	0,652	-5,41	$1,71 \cdot 10^{-3}$	0,721	+2,81			-15,94 <sup>+</sup>
Acetonitril	$1,14 \cdot 10^{-2}$	0,750	-6,86	$2,89 \cdot 10^{-3}$	0,839	+2,02			-16,28 <sup>+</sup>
DMF	$7,31 \cdot 10^{-2}$	0,577	-8,72	$1,97 \cdot 10^{-1}$	0,397	-2,03			-18,46 <sup>+</sup>
DMA	$5,56 \cdot 10^{-2}$	0,613	-8,47						-18,78 <sup>+</sup>
Dioxan	$1,91 \cdot 10^{-6}$	0,713	+3,32						-7,46 <sup>+</sup>
Chlorbenzol	$1,19 \cdot 10^{-5}$	0,814	+1,03				$5,10 \cdot 10^{-6}$	0,873	-9,12
Brombenzol	$9,97 \cdot 10^{-6}$	0,818	+1,24				$4,74 \cdot 10^{-6}$	0,871	-9,04
o-Dichlorbenzol	$1,98 \cdot 10^{-4}$	0,711	-2,08						-12,95 <sup>+</sup>
m-Dichlorbenzol	$4,12 \cdot 10^{-6}$	0,866	+2,20						-10,50 <sup>+</sup>
$\text{CHCl}_3$	$6,14 \cdot 10^{-4}$	0,203	-1,94				$8,63 \cdot 10^{-6}$	0,802	-9,64

<sup>+</sup> aus/3/

Tabelle 5

T - Abhängigkeit der Löslichkeit von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  und daraus berechnete Lösungsenthalpien

Lösungsmittel	L [Mol/l]					$\Delta H^\circ$ [kcal/Mol]
	5° C	11,6° C	20° C	25° C	30° C	
H <sub>2</sub> O	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$2,80 \cdot 10^{-5}$	$3,51 \cdot 10^{-5}$	13,03
Methanol	$7,84 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	$2,26 \cdot 10^{-3}$	14,07
Äthanol	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$	$3,96 \cdot 10^{-4}$	$4,95 \cdot 10^{-4}$	$6,18 \cdot 10^{-4}$	14,28
Acetonitril	$6,03 \cdot 10^{-3}$	$7,22 \cdot 10^{-3}$	$8,71 \cdot 10^{-3}$	$9,93 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	8,17
DMF	$5,77 \cdot 10^{-2}$	-	$6,91 \cdot 10^{-2}$	$7,62 \cdot 10^{-2}$	$8,34 \cdot 10^{-2}$	4,80
o-Dichlorbenzol	$1,94 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$2,70 \cdot 10^{-4}$	$3,08 \cdot 10^{-4}$	6,04
m-Dichlorbenzol	$3,06 \cdot 10^{-6}$	$3,84 \cdot 10^{-6}$	$4,85 \cdot 10^{-6}$	$5,90 \cdot 10^{-6}$	$7,20 \cdot 10^{-6}$	11,20
CHCl <sub>3</sub>	$8,80 \cdot 10^{-4}$	$8,70 \cdot 10^{-4}$	$8,86 \cdot 10^{-4}$	$8,90 \cdot 10^{-4}$	$8,96 \cdot 10^{-4}$	0,31

Tabelle 6a

Lösungsenthalpien, Überführungsenthalpien und Überföhrungs-entropien von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$ ; alle Werte in [kcal/Mol]

	$\Delta H^\circ$	$\Delta_w^s H^\circ$	$\Delta_w^s G^\circ$	T $\Delta_w^s S^\circ$
H <sub>2</sub> O	13,03	0	0	0
Methanol	14,07	+1,04	-4,95	+5,95
Äthanol	14,28	+1,25	-3,40	+4,65
Acetonitril	8,17	-4,86	-6,86	+2,00
DMF	4,80	-8,23	-8,72	+0,49
o-Dichlorbenzol	6,04	-6,99	-2,08	-4,91
m-Dichlorbenzol	11,20	-1,83	+2,20	-4,03
CHCl <sub>3</sub>	0,31	-12,72	-1,94	-10,78

Tabelle 6b

Standardüberföhrungsenthalpien und -entropien der Ionen  $\text{Ph}_4\text{As}^+$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{TcO}_4^-$  alle Werte in [kcal/Mol]; die Werte von  $\text{Ph}_4\text{As}^+$  und  $\text{Br}^-$  sind aus /17/.

	$\Delta_w^s H^\circ$			T $\Delta_w^s S^\circ$		
	$\text{Ph}_4\text{As}^+$	$\text{Br}^-$	$\text{TcO}_4^-$	$\text{Ph}_4\text{As}^+$	$\text{Br}^-$	$\text{TcO}_4^-$
Methanol	-0,4	+1,1	+1,4	+5,2	-1,6	+0,8
Acetonitril	-2,5	+2,0	-2,4	+5,3	-5,6	-3,3
DMF	-4,7	+0,8	-3,5	+4,4	-6,4	-3,9



Tabelle 7 a

Ergebnisse der Extraktionen ; Verteilungskoeffizienten von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$

In der ersten Spalte befinden sich jeweils die Ergebnisse aus den mit überschüssigem festen  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  durchgeführten Extraktionen, in den weiteren Spalten die Ergebnisse bei steigender Verdünnung.

1) $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{H}_2\text{O}$							
$[\text{TcO}_4^-]_{\text{org}} [\text{Mol/l}]$	$7,48 \cdot 10^{-3}$	$3,29 \cdot 10^{-3}$	$4,83 \cdot 10^{-4}$	$3,71 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$	$3,44 \cdot 10^{-7}$
$[\text{TcO}_4^-]_{\text{aq}} [\text{Mol/l}]$	$2,47 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$	$7,49 \cdot 10^{-6}$	$5,65 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$3,81 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$
$D_{\text{Tc}}$	303	198	64,5	65,6	10,3	5,24	1,76
2) $\text{CHCl}_3 / \text{H}_2\text{O}$							
$[\text{TcO}_4^-]_{\text{org}} [\text{Mol/l}]$	$8,66 \cdot 10^{-4}$	$9,62 \cdot 10^{-5}$	$2,40 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$3,34 \cdot 10^{-6}$	$3,61 \cdot 10^{-7}$	
$[\text{TcO}_4^-]_{\text{aq}} [\text{Mol/l}]$	$2,92 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$4,10 \cdot 10^{-6}$	$3,36 \cdot 10^{-6}$	$2,09 \cdot 10^{-6}$	$6,86 \cdot 10^{-7}$	
$D_{\text{Tc}}$	29,7	8,74	5,85	3,66	1,60	0,526	
3) Brombenzol / $\text{H}_2\text{O}$							
$[\text{TcO}_4^-]_{\text{org}} [\text{Mol/l}]$	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	$7,27 \cdot 10^{-6}$	$3,74 \cdot 10^{-6}$	$7,37 \cdot 10^{-7}$	$5,51 \cdot 10^{-8}$	
$[\text{TcO}_4^-]_{\text{aq}} [\text{Mol/l}]$	$2,36 \cdot 10^{-5}$	$1,96 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$4,55 \cdot 10^{-6}$	$9,90 \cdot 10^{-7}$	
$D_{\text{Tc}}$	0,695	0,607	0,498	0,343	0,162	0,056	
4) m-Dichlorbenzol / $\text{H}_2\text{O}$							
$[\text{TcO}_4^-]_{\text{org}} [\text{Mol/l}]$	$5,24 \cdot 10^{-6}$	$3,77 \cdot 10^{-6}$	$1,82 \cdot 10^{-6}$	$2,58 \cdot 10^{-7}$	$6,70 \cdot 10^{-8}$	$2,55 \cdot 10^{-8}$	
$[\text{TcO}_4^-]_{\text{aq}} [\text{Mol/l}]$	$2,35 \cdot 10^{-5}$	$1,93 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$4,81 \cdot 10^{-6}$	$2,44 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$	
$D_{\text{Tc}}$	0,223	0,196	0,142	$5,36 \cdot 10^{-2}$	$2,75 \cdot 10^{-2}$	$2,07 \cdot 10^{-2}$	
5) Benzol / $\text{H}_2\text{O}$							
$[\text{TcO}_4^-]_{\text{org}} [\text{Mol/l}]$	$2,58 \cdot 10^{-7}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	$1,61 \cdot 10^{-8}$	$5,87 \cdot 10^{-9}$			
$[\text{TcO}_4^-]_{\text{aq}} [\text{Mol/l}]$	$2,35 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$	$5,22 \cdot 10^{-6}$	$2,60 \cdot 10^{-6}$			
$D_{\text{Tc}}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$8,18 \cdot 10^{-3}$	$3,25 \cdot 10^{-3}$	$2,26 \cdot 10^{-3}$			
6) o-Dichlorbenzol / $\text{H}_2\text{O}$							
$[\text{TcO}_4^-]_{\text{org}} [\text{Mol/l}]$	$2,54 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$1,91 \cdot 10^{-6}$	$3,13 \cdot 10^{-7}$	
$[\text{TcO}_4^-]_{\text{aq}} [\text{Mol/l}]$	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-6}$	$2,30 \cdot 10^{-6}$	$4,82 \cdot 10^{-7}$	$1,91 \cdot 10^{-7}$	
$D_{\text{Tc}}$	11,0	9,16	6,60	5,48	3,97	1,64	
7) Nitrobenzol / $\text{H}_2\text{O}$							
$[\text{TcO}_4^-]_{\text{org}} [\text{Mol/l}]$	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$3,69 \cdot 10^{-3}$	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$7,19 \cdot 10^{-6}$	$8,87 \cdot 10^{-7}$	$1,34 \cdot 10^{-7}$	$4,88 \cdot 10^{-8}$
$[\text{TcO}_4^-]_{\text{aq}} [\text{Mol/l}]$	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$2,61 \cdot 10^{-5}$	$2,88 \cdot 10^{-5}$	$8,10 \cdot 10^{-6}$	$6,95 \cdot 10^{-6}$	$5,14 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$
$D_{\text{Tc}}$	590	141	24,3	0,888	0,128	0,261	$4,56 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 7b

Verteilungskoeffizienten von  $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$  zwischen gesättigter organ. und wässriger Phase ;  
 Quotienten der Löslichkeiten in den reinen Lösungsmitteln ( $L_s/L_w$ ) und unter Berücksichtigung der teilweisen Mischbarkeit von  $\text{H}_2\text{O}$  mit den organ. Lösungsmitteln ( $L_{\text{org}}/L_{\text{aq}}$ )

organ. Phase	$L_s/L_w$	$D_{\text{Tc,exp}}$	Mol% org. LM in $\text{H}_2\text{O}$	Mol% $\text{H}_2\text{O}$ im org. LM	$L_{\text{org}}/L_{\text{aq}}$
Nitrobenzol	765	590	0,028	1,71	618
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	306	303	0,043		270
$\text{CHCl}_3$	38,4	29,7	0,107	0,48	36,7
o-Dichlorbenzol	10,9	11,0	0,002		10,9
Brombenzol	0,628	0,695	0,005		0,629
m-Dichlorbenzol	0,224	0,223	0,002		0,224
Benzol	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	0,043	0,31	$1,11 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 8  
Freie Standardüberführungsenthalpien der Ionen

	$\Delta_w^s G^0$ [kcal/Mol]		
	$\text{Ph}_4\text{As}^+$	$\text{TcO}_4^-$	$\text{Cs}^+$
H <sub>2</sub> O	0	0	0
Methanol	-6,19	+1,24	+1,70
Äthanol	-5,35	+1,95	+3,09
Oktanol	-3,55 <sup>1</sup>	+5,12	
Glykol	-5,06	+0,82	
Aceton	-8,22	+2,81	+0,01
Acetonitril	-8,33	+1,47	+0,55
DMF	-9,48	+0,76	-2,79
DMA	-9,65	+1,18	
Formamid	-6,00	-0,30	
Dioxan	-3,81 <sup>1</sup>	+7,15	
o-Dichlorbenzol	-6,64 <sup>1</sup>	+4,56	
m-Dichlorbenzol	-5,38 <sup>1</sup>	+7,58	
Chlorbenzol	-4,68 <sup>1</sup>	+5,71	
Brombenzol	-4,63 <sup>1</sup>	+5,87	

<sup>1</sup> berechnet aus den Werten von  $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$  unter Berücksichtigung von Beziehung (14) aus 2.2.1

Tabelle 9  
Physikalische Parameter der Lösungsmittel

Lösungsmittel	$\sigma_{\text{eff}}$ [10 <sup>8</sup> cm]	$\mu$ [10 <sup>18</sup> esu]	$\epsilon$	$\alpha$ [10 <sup>24</sup> cm <sup>3</sup> ]	$\theta$ [10 <sup>26</sup> esu]
H <sub>2</sub> O	2,75	1,85	78,54	1,47	2,3/2,4/1,95/1,9
Methanol	3,70	1,70	32,70	3,26	1,78/2,70
Äthanol	4,34	1,68	24,55	5,12	3,82/3,60
Oktanol	6,62	1,60	10,3	16,20	
Glykol	4,37	2,31	37,7	5,72	
Aceton	4,76	2,78	20,7	6,43	1,2
Acetonitril	4,20	3,38	37,5	4,42	
DMF	4,95	3,82	36,71	8,01	
DMA	5,33	3,81	37,78	9,64	
Dioxan	5,16	0,45	2,21	8,59	
o-Dichlorbenzol	5,74	2,27	9,93	14,66	
m-Dichlorbenzol	5,76	1,47	5,04	14,62	
Chlorbenzol	5,61	1,54	5,62	12,37	
Brombenzol	5,72	1,55	5,40	13,46	

Die eff. Durchmesser  $\sigma_{\text{eff}}$  und Dipolmomente  $\mu$  sind Tab. 1 entnommen, die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  aus /37/ und /38/, die Polarisierbarkeit  $\alpha$  aus /3/ und /29/ und die Quadrupolmomente  $\theta$  aus /1/ und /3/, bzw. den darin zitierten Literaturstellen. (Bei den Rechnungen wurde der Mittelwert von  $\theta$ , bzw. 2,70 für Methanol eingesetzt.)

Tabelle 10

Ion-Dipol und Ion-Quadrupol Wechselwirkung des  $\text{TeO}_4^-$ -Ions mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
Methanol, Äthanol und Aceton, sowie die elektrostat. Beiträge zu  
 $\Delta_{\text{wGel}}^{\text{S}_0^0}(\text{TeO}_4^-)$  und  $\Delta_{\text{wGel,exp}}^{\text{S}_0^0}$  zur Berechnung von  $q$ .

	$\Delta_{\text{ion-dip}}^{\text{S}_0^0}$ $(10^{21}q)^{-1}$ [erg/Mol]	$\Delta_{\text{ion-quad}}^{\text{S}_0^0}$ $(10^{21}q)^{-1}$ [erg/Mol]	$\Delta_{\text{ion-dip}}^{\text{S}_0^0}$ $(10^{21}q)^{-1}$ [erg/Mol]	$\Delta_{\text{ion-quad}}^{\text{S}_0^0}$ $(10^{21}q)^{-1}$ [erg/Mol]	$\Delta_{\text{ion-ind}}^{\text{S}_0^0}$ $(10^{29}q^2)^{-1}$ [erg/Mol]	$\Delta_{\text{lad}}^{\text{S}_0^0}$ $(10^{29}q^2)^{-1}$ [erg/Mol]	$\Delta_{\text{wGel,exp}}^{\text{S}_0^0}$ [kcal/Mol]*
$\text{H}_2\text{O}$	-4,093	-2,869	0	0	0	0	0
Methanol	-2,874	-2,531	+1,219	+0,338	-4,406	+2,791	+3,00
Äthanol	-2,414	-2,603	+1,679	+0,266	-7,001	+4,379	+3,72
Aceton	-3,614	-0,725	+0,479	+2,144	-7,619	+5,564	+4,66

\* 1 kcal/Mol = 4,184  $10^{10}$  erg/Mol

Tabelle 11

Elektrostat. Beiträge zu  $\Delta_{\text{wGel}}^{\text{S}_0^0}(\text{TeO}_4^-)$ , deren Summe  $\Delta_{\text{wGel,theor}}^{\text{S}_0^0}$  und  
der aus experim. Daten ermittelte Wert  $\Delta_{\text{wGel,exp}}^{\text{S}_0^0}$   
(Alle Werte in [kcal/Mol])

	$\Delta_{\text{ion-dip}}^{\text{S}_0^0}$	$\Delta_{\text{ion-quad}}^{\text{S}_0^0}$	$\Delta_{\text{ion-ind}}^{\text{S}_0^0}$	$\Delta_{\text{lad}}^{\text{S}_0^0}$	$\Delta_{\text{wGel,theor}}^{\text{S}_0^0}$	$\Delta_{\text{wGel,exp}}^{\text{S}_0^0}$
$\text{H}_2\text{O}$	0	0	0	0	0	0
Methanol	+2,28	+0,63	-0,06	+0,04	+2,89	+3,00
Äthanol	+3,14	+0,50	-0,10	+0,06	+3,60	+3,72
Oktanol	+5,03		-0,16	+0,19	+5,06	+6,71
Glykol	+1,94		-0,14	+0,03	+1,39	+1,23
Aceton	+0,90	+4,01	-0,11	+0,08	+4,88	+4,66
Acetonitril	-1,75		-0,08	+0,03	-1,79	+3,27
DMF	-1,24		-0,16	+0,03	-1,36	+2,10
DMA	-0,49		-0,16	+0,03	-0,63	+2,55
Dioxan	+6,66		-0,15	+1,01	+7,50	+8,60
o-Dichlorbenzol	+3,21		-0,27	+0,20	+3,14	+5,76
m-Dichlorbenzol	+4,79		-0,27	+0,43	+4,95	+8,78
Chlorbenzol	+4,56		-0,22	+0,38	+4,72	+7,23
Brombenzol	+4,61		-0,23	+0,40	+4,77	+7,03