

## Kapitel 7: SOLVATATION - Die verschwiegene Kraft

Stichworte: Solvataion, Hydratation (im Fall von Wasser als Lösungsmittel), Verteilungsgleichgewichte, Löslichkeit, Löslichkeitsprodukt, Lösungsenthalpie und -entropie

Chemisch reines Wasser wird in recht hoher Reinheit für wissenschaftliche Zwecke im Labor hergestellt. Fluss-, See- und Meerwasser enthalten verschiedene gelöste Komponenten in unterschiedlichen Konzentrationen. Unser Blutplasma gleicht im Elektrolytgehalt vielmehr dem Meerwasser als dem Süßwasser.

Wenn ein Molekül, ein Tröpfchen, ein Staubkorn der Atmosphäre auf ein Gewässer oder einen Flüssigkeitsfilm trifft, bleibt es darin stecken. Die Solvatationssphänomene entscheiden über seine Verweilzeit, seinen weiteren Transportweg und beeinflussen massgeblich seine chemische Reaktivität.

Ohne Solvatation und ihre Folgen wäre keine Zelle möglich: Nur durch Löslichkeitseffekte kann z.B. eine Zellmembran ihren Zweck erfüllen - ein Hindernis für bestimmte Stoffe zu sein. Intrazelluläre Prozesse laufen in Lösung ab. Die genaue Umgebung einer Reaktion (u.a. Solvatation) beeinflusst massgeblich deren Geschwindigkeit und Verlauf. Um eine Zelle nicht zu einem abgeschlossenen System zu machen sind transmembrane Transportmechanismen nötig. Auch hier sind Solvatationsphänomene beteiligt.

Auch für die Toxikologie und Pharmakologie ist die Solvatation entscheidend. Solvatation und Verteilungsgleichgewichte entscheiden, wohin chemische Stoffe kommen, wenn sie inkorporiert werden.

In den meisten Lehrbüchern werden Solvatationsphänomene (wenn überhaupt) nur am Rand gestreift. Meist lassen sie sich auch nicht auf eine einfache Formel reduzieren. Sie sind aber von immenser Bedeutung! Versuchen Sie, in diesem Kapitel gut zu beobachten und zu beschreiben auch wenn Erklärungen teilweise schwierig und in unserem Rahmen oft nicht exakt möglich sind.

### Ziele

- Die Studierenden kennen qualitative Kriterien für die Löslichkeit von Stoffen.
- Die Studierenden sehen Löslichkeitsphänomene. Sie erhalten ein Gefühl für deren Bedeutung.
- Sie kennen Kriterien für die Voraussage, welche Flüssigkeit im Fall von schlechter Mischbarkeit oben/unten ist.

### Chemische Fragen

- Wovon hängt die Löslichkeit eines Salzes in einer Flüssigkeit ab?
- Wie kann ein Metallion in eine mit Wasser nicht mischbare Phase geraten?
- Wo befindet sich das eine Lösungsmittel (z.B. H<sub>2</sub>O) in einer Schichtung von zwei nicht mischbaren Phasen?

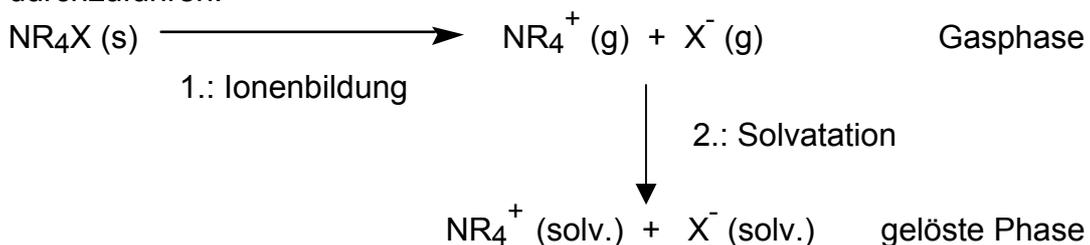
Für ausgewählte Beispiele wird die Antwort experimentell dokumentiert.

### Umweltrelevanz

- Löslichkeit ist eine Folge von Solvatationsprozessen.
- Solvatation in Zusammenhang mit Komplexbildung kann zu erstaunlichen Phänomenen führen und ist für Stofftransport von erheblicher Wichtigkeit (zur Visualisierung siehe Exp 3).
- Wo ist der Schadstoff zu suchen und wo wird er akkumulieren? Das Verständnis für Verteilungsgleichgewichte sind ein Schlüssel für die Lösung der Frage!
- Verteilungsgleichgewichte sind ein Kriterium für die Gefährdungsklassifizierung von Stoffen.
- Falls ein organisches Lösungsmittel ins Grundwasser gelangen sollte ist es wichtig zu wissen, wo im Grundwassersee man es finden würde.

### Löslichkeit von Salzen in verschiedenen Lösungsmitteln

Es ist sinnvoll, den Lösungsprozess gedanklich in zwei Schritten durchzuführen:



Solvatisierte Ionen werden in der Regel ohne Indizes geschrieben. Im Diagramm müssen wir jedoch zwei dramatisch verschiedene Zustände der Ionen eindeutig markieren. Das Freisetzen von Ionen aus dem Kristallverband benötigt eine grosse Energie, für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  etwa 700 kJ/mol. Die Solvation im Wasser, die Hydratation, liefert praktisch denselben Energiebetrag zurück. Ganz allgemein sind die Nettoenergien bei Löseprozessen von Salzen stets kleine Differenzen von grossen Beträgen.

In der Reihe  $\text{H-O-H}$   $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-OH}$   $(\text{CH}_2\text{)}_6$  nimmt die Polarität der Moleküle ab und die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeiten ebenfalls. Man beachte, dass die Polarität die Eigenschaft des Einzelmoleküls, die Dielektrizitätskonstante die Eigenschaft des kondensierten Molekülverbandes (Flüssigkeit) angibt. Es ist sinnvoll, sich Vorstellungen über mögliche Anordnungen von Molekülen in der Flüssigkeit, vor allem aber von Molekülen in der Nachbarschaft gelöster Ionen zu machen:

**Aufgabe:** Skizzieren Sie gelöste Moleküle und Ionen in einem Lösungsmittel (gemäss Ihren jetzigen Vorstellungen).

### Lösungsmittel

|                                       | $\text{H}_2\text{O}$<br>Wasser | $\text{CH}_3\text{OH}$<br>Methanol | $\text{C}_6\text{H}_{12}$<br>Cyclohexan | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{O}$<br>H n-Oktanol |
|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---|---|
| $\text{H}_2\text{O}$                  |                                |                                    |   |   |
| $\text{CH}_3\text{OH}$                | vollständig<br>mischbar        |                                    |   |   |
| $\text{C}_6\text{H}_{12}$             | begrenzt<br>mischbar           | begrenzt<br>mischbar               |   |   |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$ | praktisch<br>nicht<br>mischbar | vollständig<br>mischbar            | vollständig<br>mischbar                 |   |

### Salze

|                         |   |
|-------------------------|---|
| $\text{NH}_4\text{Cl}$  | Ammoniumchlorid   |
| $\text{NH}_4\text{NCS}$ | Ammoniumrhodanid (= Ammoniumthiocyanat)                   |
| $\text{NR}_4\text{NCS}$ | Tetrabutyl-ammoniumrhodanid (R = $\text{C}_4\text{H}_9$ ) |
| $\text{CoCl}_2$         | Kobalt(II)chlorid   |

### 1. Experiment: Löslichkeit von Ammoniumsalzen in Alkoholen

Man legt je 0.5 mmol der angegebenen Salze im Reagenzglas vor. Nun werden sukzessive kleine Mengen (~ 1 ml) der Alkohole zugegeben. Nach jeder Zugabe wird die Suspension durch kräftiges Schütteln equilibriert. Die Zugabe erfolgt bis zur vollständigen Lösung des Salzes oder bis zu einem Volumen von 20 ml. Falls bereits weniger als 1 ml Alkohol das Salz vollständig auflöst, setzt man in einem 2. Versuch 3 mmol des Salzes ein und arbeitet mit 0.5 ml Schritten. In der Tabelle trage man die Volumina ein, die benötigt werden, um 1 mmol Salz zu lösen.

| Salz                 | Methanol | Isopropanol | Oktanol |
|----------------------|----------|-------------|---------|
| NH <sub>4</sub> Cl   |          |             |         |
| NH <sub>4</sub> NCS  |          |             |         |
| NBu <sub>4</sub> NCS |          |             |         |

Fragen: Lässt sich in den Befunden ein Muster erkennen? Zeichnen sich bestimmte Gesetzmässigkeiten ab? Geben Ihnen die Befunde Rätsel auf?

### 2. Experiment: Löslichkeit von NH<sub>4</sub>NCS in Cyclohexan / Isopropanol

1 mmol NH<sub>4</sub>NCS wird in ein grosses Reagenzglas eingewogen und in 5 ml Cyclohexan suspendiert. Man bestimme die Menge Isopropanol, welche vollständige Löslichkeit herbeiführt. Die Zugabe erfolgt portionenweise in 1ml-Schritten unter intensivem Schütteln (Auflösen braucht Zeit!).

**Frage:** Wie interpretieren Sie das Resultat im Vergleich zum Befund im 1. Experiment über die Löslichkeit in reinem Isopropanol?

### 3. Experiment: Co(II) zwischen Wasser und Oktanol

- Markieren Sie auf einem kleinen Reagenzglas ein Volumen von 5 ml und **trocknen Sie das RG anschliessend wieder!**
- 0.02 g wasserfreies Cobalt(II)chlorid CoCl<sub>2</sub> bzw. 0.04 Cobalt(II)-chlorid Hexahydrat CoCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O werden mit 1 ml Oktanol überschichtet und tropfenweise mit Wasser versetzt bis alles CoCl<sub>2</sub> gelöst ist.

**Zwischenfrage:** Welche Art von Teilchen liegen in den beiden Phasen vor?

Man füllt Wasser bis zur Gesamtmenge 5 ml nach. Nun wägt man 2 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ab und gibt dieses in kleinen Portionen zur Lösung hinzu. Es soll dabei die Konzentrationsschwelle ermittelt werden für:

- (i) die erste deutliche Farbänderung in der Wasser- und / oder Alkoholphase,
- (ii) die Schwelle zur konstanten Farbe in beiden Phasen.

Protokollieren Sie Farbton / Intensität versus Menge  $\text{NH}_4\text{NCS}$ . Wenn Sie z.B. immer etwa gleiche Portionen mit einem Spatel zugeben, lässt sich aufgrund der Anzahl Spatelspitzen, die Sie zugeben haben, die Inkremete (in g) leicht abschätzen. In der Skala können Sie deshalb auch eine Konzentrationsangabe in M ( = mol/l ) eintragen für die Annahme, dass praktisch alles Salz in der Wasserphase vorliege.

Welche Teilchen (Ionen) liegen in dieser Lösung vor?

- c) Könnten Sie aufgrund der Ergebnisse für die Experimente a) und b) einen empfindlichen Nachweis für  $\text{Co}^{2+}$  ausarbeiten, und welche kleinste absolute Menge (in g oder mol Kobaltionen) würden Sie dabei erfassen können?

### **Verteilungsgleichgewichte, Verteilungskoeffizienten**

Wenn in ein Zweiphasensystem der oben benutzten Art eine zusätzliche Substanz eingetragen wird, so verteilt sie sich zwischen den beiden Phasen.

Wenn in beiden Phasen nur die eine Teilchenart X auftritt und wenn beide Phasen von diesen Teilchen in ihren Eigenschaften praktisch nicht verändert werden, so wird ein konstanter Verteilungskoeffizient K beobachtet:

$$K = \frac{[X]_{org}}{[X]_{aq}} = F(T, p, [X], \dots)$$

$[X]_{org}$  bzw  $[X]_{aq}$  : Konzentration von X in organischer bzw wässriger Phase.

Im 3. Experiment liegen viel kompliziertere Verhältnisse vor, weil eine ganze Reihe von Cobalt(II)-Teilchen, d.h. Komplexe auftreten können. Der Verteilungskoeffizient

$$K = \frac{[Co(II)]_{org,tot}}{[Co(II)]_{aq,tot}} = F([Co(II)]_{tot}, [NR_4SCN]_{tot}, \dots)$$

ist eine komplizierte Funktion aller Variablen, insbesondere der Konzentrationen von  $CoCl_2$  und  $NR_4NCS$ . Dieser Versuch zeigt symptomatisch die Probleme, die bei der Behandlung realer Systeme zu bewältigen sind.

#### 4. Experiment: Mischbare und nicht mischbare Lösungsmittel

- a) Wir erstellen eine qualitative Löslichkeitsmatrix von Methylenchlorid (Dichlormethan,  $CH_2Cl_2$ ), n-Hexan ( $CH_3(CH_2)_4CH_3$ ) oder Cyclohexan und Wasser. Je 1 ml eines dieser Flüssigkeiten wird mit 1 ml jeder anderen in einem Reagenzglas vereint. Die drei Proben werden daraufhin untersucht, ob sich eine oder zwei Phasen bilden. Bei zweiphasigen Proben ist zu untersuchen, welche Phase oben ist. Begründen Sie aufgrund von physikalischen Größen!
- b) Machen Sie nun ein Gedankenexperiment: Was passiert, wenn sie alle drei Flüssigkeiten mischen wollen? Wieviele Phasen werden entstehen? Wie wird die Schichtung der Phasen (von unten nach oben verlaufen). Schreiben Sie ihre Erwartung auf!
- c) Machen Sie nun den Versuch: Legen sie 1 ml Wasser in einem Reagenzglas vor. Geben Sie mit einer Pasteurpipette vorsichtig und langsam 1 ml Methylenchlorid zu, so dass die Flüssigkeit dem Reagenzglasrand entlang zum Wasser hinunterfließt. Nicht schütteln! Verfahren Sie ebenso mit n-Hexan.

Wiederholen Sie den Versuch, indem Sie die Stoffe in anderer Reihenfolge zueinandergeben. Führen Sie ein genaues Protokoll! Schütteln sie nun ihre Proben! Was beobachten Sie?

Versuchen Sie, Ihre Beobachtung mit Hilfe der physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel zu erklären!

**Entsorgung**

Jene Gemische aus dem 4. Experiment welche Dichlormethen enthalten werden im Kanister „Chlorierte Lösungsmittel“entsorgt. Alle anderen Gemische und Salzlösungen gehören in den Kanister „Nicht chlorierte Lösungsmittel“.