

115. Die Cyanokomplexe des Quecksilbers

von G. Anderegg.

(27. IV. 57.)

Die Komplexbildung von Quecksilber(II)-Ion mit Cyanid ist wiederholt untersucht worden, aber in keiner bisher publizierten Arbeit sind Bildungskonstanten der vollständigen Reihe der Komplexe angegeben worden, welche die stufenweise Anlagerung von Cyanid bis zur maximalen Koordinationszahl quantitativ beschreiben. *Bodländer*¹⁾, *Sherrill*²⁾ und *Britton & Dodd*³⁾ fanden auf Grund von Messungen mit der Quecksilberelektrode die maximale Koordinationszahl vier und konnten die Bruttokonstante κ_4 angeben:

$$\kappa_4 = [\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}]/[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4 = 10^{41}. \quad (1)$$

Man definiert für einen Komplex MA_n (M = Metall, A = Ligand):

$$\kappa_n = [\text{MA}_n]/[\text{M}] \cdot [\text{A}]^n; \quad \mathbf{K}_n = [\text{MA}_n]/[\text{MA}_{n-1}] \cdot [\text{A}].$$

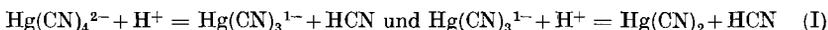
*Gauguin*⁴⁾ bestimmte mit konduktometrischen sowie mit pH-Messungen die Bruttokonstanten κ_2 und κ_4 , deren Logarithmus er als 21,7 bzw. 27,7 angibt. *Wolfgang & Dodson*⁵⁾ fällten das freie Hg^{2+} im Gleichgewichtsgemisch mit HgCN und $\text{Hg}(\text{CN})_2$ als Jodat und erhielten (Hg war radioaktiv markiert) derart das Verhältnis von zweiter zu erster Teilkonstante $\mathbf{K}_2/\mathbf{K}_1 = 5 \cdot 10^{-2}$. Unsere Arbeit beschreibt die Ermittlung der vier aufeinanderfolgenden Konstanten \mathbf{K}_n ($n = 1, 2, 3, 4$), gültig für eine ionale Stärke 0,1 (NaNO_3) und die Temperatur 20° (siehe Tab. 2).

Zur Bestimmung von \mathbf{K}_3 und \mathbf{K}_4 wurde die Neutralisationskurve einer Lösung aufgenommen, welche Quecksilber(II)-Ion in der Konzentration 10^{-3} und Cyanid in der Konzentration $4 \cdot 10^{-3}$ enthielt. Zur pH-Messung diente die Kette:



Die Titration mit 0,1-m. Salpetersäure führte zu Kurve c, Fig. 1. Zum Vergleich sind die Titrationskurven von $2 \cdot 10^{-3}$ -m. NaOH und $2 \cdot 10^{-3}$ -m. KCN ebenfalls in Fig. 1 eingezeichnet.

Das Puffergebiet der Kurve c im alkalischen Bereich entspricht der Neutralisation der beiden Protonen, welche in den Reaktionen (I) frei werden:



¹⁾ G. Bodländer, Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 3933 (1903).

²⁾ M. S. Sherrill, Z. physikal. Chem. **43**, 705 (1903); **47**, 103 (1904).

³⁾ H. T. S. Britton & E. N. Dodd, J. chem. Soc. **1932**, 1940.

⁴⁾ R. Gauguin, Analyt. chim. Acta **3**, 489 (1949).

⁵⁾ R. L. Wolfgang & R. W. Dodson, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2004 (1954).

Unterhalb $\text{pH} = 6,50$ fallen aber alle drei Kurven zusammen. Dies bedeutet, dass dem Komplex $\text{Hg}(\text{CN})_2$ mit Wasserstoffionen keine weiteren Liganden mehr entrissen werden können. Somit erlaubt die Auswertung von Kurve c nur die Berechnung der Konstanten K_3 und K_4 .

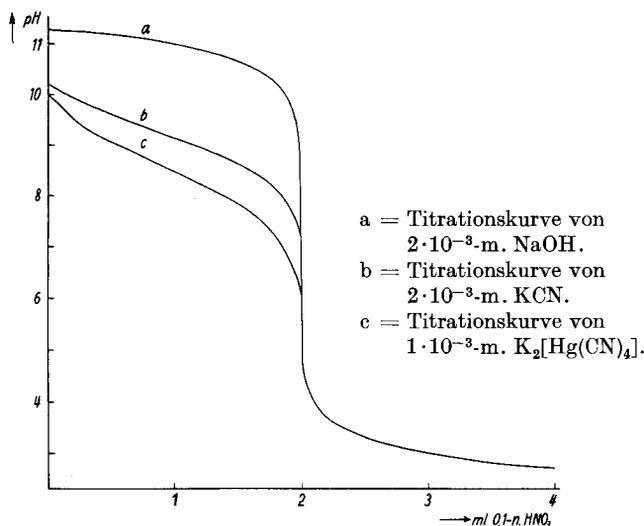


Fig. 1.

Titrationskurven mit 0,1-n. HNO_3 .

Um Verluste an Blausäure zu vermeiden, sind die Titrationsen in einem geschlossenen Gefäss ausgeführt worden. Vorerst wurde die Lösung mit dem zur Aufrechterhaltung der ionalen Stärke notwendigen Elektrolyten (Natriumnitrat) mit Stickstoff gründlich ausgespült. Dann wurde, ohne den N_2 -Strom zu unterbrechen, der feste Komplex Kaliumtetracyanomerkurat(II) zugefügt, worauf die Titration im vollständig geschlossenen Gefäss, ohne weiteres Gaseinleiten, vorgenommen wurde.

Die ebenfalls benötigte Dissoziationskonstante der Blausäure haben wir in derselben Weise in der Hg-freien Lösung durch Titration von Kaliumcyanid mit Salpetersäure bestimmt. Wir erhielten aus dieser Titrationskurve als Mittelwert: $\text{pK} = 9,142 \pm 0,01$.

Zur Auswertung der Kurve c kann man die folgenden Beziehungen heranziehen:

$$[\text{CN}]_t = [\text{HCN}] + [\text{CN}] + 2[\text{Hg}(\text{CN})_2] + 3[\text{Hg}(\text{CN})_3] + 4[\text{Hg}(\text{CN})_4] \quad (2)$$

$$[\text{Hg}]_t = [\text{Hg}(\text{CN})_2] + [\text{Hg}(\text{CN})_3] + [\text{Hg}(\text{CN})_4] \quad (3)$$

$$[\text{H}]_t = [\text{HCN}] + [\text{H}] - [\text{OH}] \quad (4)$$

$$K_{\text{HCN}} = [\text{HCN}]/[\text{H}] \cdot [\text{CN}] = 10^{9,14} \quad (5)$$

Aus $[\text{H}]$ und $[\text{H}]_t$ ergibt sich nach (4) die Konzentration $[\text{HCN}]$ und daraus mit (5) $[\text{CN}]$. Durch Subtraktion dieser beiden Grössen von $[\text{CN}]_t$ erhält man schliesslich die durchschnittliche Anzahl \bar{n} der ans Zentralion gebundenen Liganden⁶⁾:

$$\bar{n} = (2[\text{Hg}(\text{CN})_2] + 3[\text{Hg}(\text{CN})_3] + 4[\text{Hg}(\text{CN})_4])/[\text{Hg}]_t \quad (6)$$

⁶⁾ J. Bjerrum, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, Doctoral Thesis, P. Haase & Son, Copenhagen 1941.

Eine Umformung unter Verwendung von Beziehung (3) führt zur bekannten Funktion:

$$(\bar{n}-2) + (\bar{n}-3) \cdot [\text{CN}] \cdot K_3 + (\bar{n}-4) \cdot [\text{CN}]^2 \cdot K_3 K_4 = 0. \quad (7)$$

Etwa 30 zusammengehörige Wertepaare \bar{n} und $[\text{CN}]$ aus dem Puffergebiet der Kurve c von mehreren individuell aufgenommenen Titrations lieferten mit Hilfe der Gleichung (7) für K_3 und K_4 die in Tab. 2 angegebenen Durchschnittswerte.

Da die pH-Messung allein im sauren Gebiet keinen Aufschluss über die Gleichgewichtslage geben kann, wurde dort auch die Konzentration des freien Quecksilber(II)-Ions gemessen.

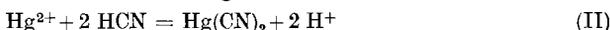
Zu diesem Zwecke wurde neben der Glaselektrode auch eine Quecksilberelektrode in die Titrationszelle eingebaut, und somit konnte für jeden Messpunkt sowohl pH als auch pHg ermittelt werden. Wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde⁷⁾, spricht die Quecksilberelektrode bis hinunter zu sehr kleinen Konzentrationen einwandfrei auf Quecksilber(II)-Ionen an. Deren Potential variiert somit linear mit dem Logarithmus der Konzentration des freien Quecksilber(II)-Ions.

Es zeigte sich, dass zwischen pH und pHg eine lineare Beziehung besteht von der Form:

$$2 \text{ pH} = \text{pHg} - a \quad \text{oder} \quad [\text{H}]^2 = 10^a \cdot [\text{Hg}],$$

wobei a eine Konstante bedeutet, die man leicht durch Auftragen von pH gegen pHg erhält. Diese Linearität ist zu erwarten, wenn das Gleichgewicht (II) so weit rechts liegt, dass man die totale Quecksilberkonzentration $[\text{Hg}]_t = [\text{Hg}(\text{CN})_2]$ setzen kann. Dass dies der Fall ist, geht ja schon aus der Form der Neutralisationskurve hervor, wie oben erwähnt. Das nicht an Hg gebundene Cyan liegt in diesem pH-Gebiet natürlich völlig in Form von undissoziiertem HCN vor. Damit bleiben die Konzentrationen an Quecksilber(II)-dicyanid und Blausäure praktisch konstant.

Wenn man dies im Massenwirkungs-Ausdruck für II:



berücksichtigt, so ergibt sich:

$$[\text{H}]^2 = K_{II} \cdot [\text{Hg}] \cdot [\text{HCN}]^2 / [\text{Hg}(\text{CN})_2] = 10^a \cdot [\text{Hg}]. \quad (8)$$

Die derart bestimmbare Konstante K_{II} liefert uns die Brutto-Stabilitätskonstante κ_2 der Molekel $\text{Hg}(\text{CN})_2$:

$$K_{II} = [\text{Hg}(\text{CN})_2] \cdot [\text{H}]^2 / [\text{Hg}] \cdot [\text{HCN}]^2 = \kappa_2 / K_{\text{HCN}}^2 \quad (9)$$

oder:

$$\log \kappa_2 = -2 \text{ pH} + \text{pHg} + \log [\text{Hg}(\text{CN})_2] / [\text{HCN}]^2 - 2 \text{ p}K_{\text{HCN}}. \quad (10)$$

Die Tab. 1 orientiert über die ausgezeichnete Übereinstimmung der Werte über den weiten pH-Bereich von 3 bis 7.

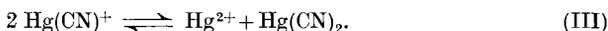
Um die Bruttokonstante κ_2 in die beiden Faktoren K_1 und K_2 auflösen zu können, müssen Gleichgewichtsgemische untersucht werden, welche auch den 1:1-Komplex HgCN^+ enthalten, d. h. es müssen Lösungen sein, mit $[\text{CN}]_t < 2[\text{Hg}]_t$. Da das Cyanion sehr fest gebunden

⁷⁾ G. Schwarzenbach & G. Anderegg, Helv. **37**, 1289 (1954).

Tabelle 1.

E	pHg	pH	log κ_2
-269,1	28,052	6,99	34,73
-255,6	27,590	6,79	34,67
-239,5	27,035	6,51	34,675
-216,9	26,260	6,10	34,72
-155,3	24,180	5,065	34,71
-118,2	22,865	4,40	34,725
-104,6	22,397	4,16	34,73
-87,2	21,80	3,865	34,73
-67,8	21,13	3,52	34,75
-50,0	20,52	3,25	34,75
-39,0	20,14	3,04	34,72

ist, wird dabei dessen Konzentration ausserordentlich klein sein, und die Lösung wird nur die drei Partikeln des folgenden Disproportionierungsgleichgewichtes (III) in wesentlichen Konzentrationen enthalten:



Den pH-Wert der Lösung wählen wir so tief, dass keine Hydroxokomplexe entstehen können, nämlich unterhalb $\text{pH} = 2$. Da die Summen (11) und (12) als Totkonzentrationen natürlich bekannt sind:

$$[\text{Hg}]_t = [\text{Hg}] + [\text{HgCN}] + [\text{Hg}(\text{CN})_2] \quad (11)$$

$$[\text{CN}]_t = [\text{HgCN}] + 2[\text{Hg}(\text{CN})_2], \quad (12)$$

ist für die Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten von III lediglich die Bestimmung der Konzentration eines der drei Partikeln notwendig, z. B. die Ermittlung von $[\text{Hg}^{2+}]$.

Hierfür können wir keine Quecksilberelektrode verwenden, da metallisches Hg in Lösung gehen würde, bis das Verhältnis:

$$[\text{Hg}_2^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}] = q \quad (13)$$

den Betrag von $q = 87,6$ (20° , $\mu = 0,1$) angenommen hätte, gemäss der Reaktion:



Dadurch würde aus dem Gleichgewicht (III) das Ion Hg^{2+} verschwinden und müsste nachgeliefert werden, d. h. das Gleichgewicht würde gestört.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Konzentration $[\text{Hg}^{2+}]$ besteht in der Verwendung einer Platinelektrode im Gemisch von Hg^{II} und Hg^{I} , welche sich auf das Redoxpotential einstellt:

$$E = \pi_{1-2}^c + s/2 \cdot \log [\text{Hg}^{2+}]^2/[\text{Hg}_2^{2+}]. \quad (14)$$

Wir sind von Gemischen mit konstanten Verhältnissen von Hg^{II} und Hg^{I} (nämlich 1:1 und 5:1) ausgegangen und haben abgemessene kleine Mengen von Blausäure eingetragen. Es hat sich gezeigt, dass dabei nur das zweiwertige Quecksilber einen Komplex bildet und die Kon-

zentration von $[\text{Hg}_2^{2+}]$ konstant bleibt, so dass sich das Potential nach (14) proportional mit $\log [\text{Hg}^{2+}]$ ändert.

Einen ersten Hinweis darauf, dass Hg^{2+} viel stabilere Komplexe bildet als Hg_2^{2+} , hat man in der Tatsache, dass aus einem Gleichgewichtsgemisch von Hg_2^{2+} und Hg^{2+} in Gegenwart von metallischem Quecksilber mit Cyanid oder HCN metallisches Quecksilber ausgefällt wird, dass sich also das Gleichgewicht (IV) nach links verschiebt. Das bedeutet, dass das Ion Hg^{2+} vor dem Ion Hg_2^{2+} durch das Cyan gebunden wird, obschon dessen Konzentration nur etwa 1% des Hg^{I} beträgt. Deshalb war es von vornherein unwahrscheinlich, dass in Gemischen von Hg^{II} und Hg^{I} im Verhältnis von 1:1 und 5:1 das Ion Hg_2^{2+} überhaupt mit Cyan reagieren würde. Dass dem nicht so ist, geht schliesslich mit Sicherheit daraus hervor, dass beim Einsetzen der mit Hilfe der Redoxelektrode (14) ermittelten Konzentration $[\text{Hg}^{2+}]$ und den daraus mit Hilfe von (11) und (12) berechneten Werten für $[\text{HgCN}]$ und $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ in den Massenwirkungsausdruck (15):

$$[\text{Hg}(\text{CN})_2] \cdot [\text{Hg}] / [\text{HgCN}]^2 = K_{\text{III}} \quad (15)$$

eine Konstante resultierte, nämlich:

$$\lg K_{\text{III}} = -1,32 (\pm 0,03).$$

Die Konstante K_{III} ist aber identisch mit dem Verhältnis der individuellen Bildungskonstanten K_1 und K_2 der Komplexe HgCN^+ und $\text{Hg}(\text{CN})_2$:

$$K_{\text{III}} = K_2 / K_1. \quad (16)$$

In Kombination mit dem früher erhaltenen Produkt $K_1 \cdot K_2$ ergeben sich nun die Konstanten selbst. Sie sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Logarithmen von Komplexbildungskonstanten, gültig für 20° und eine ionale Stärke von 0,1, erhalten mit NaNO_3 .

$\log K_1 =$ 18,00 ($\pm 0,06$)	$\log K_2 =$ 16,70 ($\pm 0,06$)	$\log \kappa_2 =$ 34,71 ($\pm 0,04$)	$\log K_3 =$ 3,83 ($\pm 0,02$)
$\log K_4 =$ 2,98 ($\pm 0,03$)	$\log \kappa_4 =$ 41,52 ($\pm 0,10$)		

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für seine Unterstützung bestens (Arbeitsgruppe Prof. G. Schwarzenbach).

SUMMARY.

The formation constants of the complexes HgCN^+ and $\text{Hg}(\text{CN})_2$ have been evaluated by combining potentiometric measurements carried out with a mercury electrode, a glass electrode and a platinum electrode responding to the redox potential $\text{Hg}^{\text{II}}/\text{Hg}^{\text{I}}$. For the complexes $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ and $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ the formation constants can be obtained by the usual pH-method.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH.