

Eigenschaften einiger clathratbildender Komplexe und deren Clathrate. I

Bestimmung der Dissoziations- und Stabilitätskonstanten durch Leitfähigkeits-, titrimetrische und kolorimetrische Messungen

Von G. GAWALEK, W. JUGEL und H.-G. KÖNNECKE

Mit 10 Abbildungen

Professor Dr. L. Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Aus den Stabilitäts- und Dissoziationskonstanten einiger Komplexe mit gemischten Liganden des $\text{Ni}(3\text{-Methylpyridin})_4(\text{SCN})_2$ und $\text{Ni}(4\text{-Methylpyridin})_4(\text{SCN})_2$ und deren Clathrate besonders mit p-Xylol lassen sich Schlüsse auf die clathratbildenden Eigenschaften dieser Verbindungen ziehen.

1. Einleitung

Die Möglichkeit, isomere Aromaten und deren Derivate durch selektive Clathratbildung zu trennen, wurde besonders in den Arbeiten von W. D. SCHAEFFER¹⁾ und P. DE RADZITZKY²⁾ beschrieben. Das Verfahren wird für

¹⁾ W. D. SCHAEFFER, W. S. DORSEY, D. A. SKINNER u. C. G. CHRISTIAN, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5870 (1957); W. D. SCHAEFFER, U.S.P. 2769851 v. 6. 11. 1956; W. D. SCHAEFFER, W. S. DORSEY u. C. G. CHRISTIAN, U.S.P. 2926206 v. 23. 9. 1960; W. D. SCHAEFFER, U.S.P. 2798069 v. 2. 7. 1957; W. D. SCHAEFFER u. W. S. DORSEY, U.S.P. 2798102 v. 2. 7. 1957; W. D. SCHAEFFER u. W. S. DORSEY, U.S.P. 2876226 v. 3. 3. 1959; W. D. SCHAEFFER, W. D. u. J. D. WORDIE, U.S.P. 2798103 v. 2. 7. 1957; W. D. SCHAEFFER, U.S.P. 2798891 v. 9. 7. 1957; W. D. SCHAEFFER u. J. D. WORDIE, U.S.P. 2951104 v. 30. 8. 1960; W. D. SCHAEFFER u. W. S. DORSEY, U.S.P. 2903456 v. 8. 9. 1959; W. D. SCHAEFFER u. W. S. DORSEY, U.S.P. 2905684 v. 22. 9. 1959; W. D. SCHAEFFER, D.A.S., 1102742 v. 23. 3. 1961; W. D. SCHAEFFER, U.S.P. 2849511 v. 26. 8. 1958; W. D. SCHAEFFER, U.S.P. 2849513 v. 26. 8. 1958; W. D. SCHAEFFER, U.S.P. 2876227 v. 3. 3. 1959.

²⁾ P. DE RADZITZKY, J. HANOTIER, J. BRANDLI u. M. HANOTIER-BRIDOUX, Revue Inst. Franc. du Petrole et Ann. des Combust. Liquides **16**, 886 (1961); P. DE RADZITZKY, 6. Welterdölkongreß Frankfurt/Main, Section IV, Paper 1 (1963); P. DE RADZITZKY u. J. HANOTIER, Ind. Engng. Chem. Process. Design and Development **1**, 10 (1962); P. DE RADZITZKY u. J. HANOTIER, Ind. Chem. Belge **27**, 125 (1962); P. DE RADZITZKY J. HANOTIER, Erdöl u. Kohle, Erdgas Petrochemie **15**, 892 (1962); P. DE RADZITZKY, Belg.P. 591872 v. 14. 6. 1960; P. DE RADZITZKY, Belg.P. 595746 v. 5. 4. 1961.

einige Verbindungspaare heute in den USA bereits technisch und in Belgien in Pilotanlagen durchgeführt, wobei unterschiedliche Komplextypen Verwendung finden. Die eingesetzten WERNER-Komplexe müssen sich durch ein gutes Clathratbildungsvermögen auszeichnen und ausreichende Selektivität für eine Komponente zeigen. Außerdem müssen sie genügend stabil sein. Die für die Komplexe erforderlichen Liganden — organische Basen — müssen leicht erreichbar und nicht zu teuer sein, oder die Komplexe sind so stabil, daß keine nennenswerten Verluste bei der wiederholten Clathratierung und Abtrennung der addierten Aromaten eintreten. Das Molverhältnis (Füllungsgrad) von Komplex:Aromat soll möglichst hoch liegen. Bei zu niedrigem Füllungsgrad wird das Verfahren unrentabel.

In dieser Arbeit werden einige Eigenschaften, besonders die Eignung zur Clathratbildung des $\text{Ni}(3\text{-Methylpyridin})_4(\text{SCN})_2$ und des $\text{Ni}(4\text{-Methylpyridin})_4(\text{SCN})_2$ sowie deren Gemische näher untersucht, um festzustellen, bei welchem 3- bzw. 4-Methylpyridingehalt eine optimale Clathratierung erfolgt. Es ist bereits empirisch ermittelt worden, daß der reine 4-Methylpyridinkomplex gut mit einer Reihe aromatischer Verbindungen Clathrate bildet, der 3-Methylpyridin-Komplex sich dagegen weniger gut eignet. Enthält das Komplexmolekül jedoch 3- und 4-Methylpyridin, so ist bei einem bestimmten 3-:4-Methylpyridinverhältnis ein günstiges Clathratbildungsvermögen beobachtet worden.

Einen ähnlichen synergistischen Effekt beschreibt C. G. CHRISTIAN im U.S.P. 2774802³⁾). Nach dem Patent wird bei Zugabe einer 3-substituierten Pyridinbase zu einem clathratbildenden WERNER-Komplex, der als Liganden 4-substituierte Pyridinbasen enthält, eine Erhöhung der Selektivität und des Füllungsgrades festgestellt. Besonders bei der Trennung von p-Xylol-Äthylbenzol ergibt sich eine verbesserte Selektivität gegenüber dem reinen 4-Pyridinbasen-Komplex. Als geeignete 4-Alkylpyridinbasen werden genannt: 4-Methyl-, 4-Äthyl-, 4-n-Propyl-, 4-isopropyl-, 4-n-Butyl- und 4-n-Hexylpyridin. Verwendbare 3-substituierte Pyridinbasen sind: Acetylpyridin, Methylnikotinat, Nikotinamid, Äthylnikotinat, Thionikotinamid, Nikotinnitril u. ä. Das Verhältnis an 4:3-substituiertem Pyridin kann zwischen 0,1/1 bis 10/1 variieren.

Ein Komplex aus 3- und 4-Methylpyridin ist aus verfahrenstechnischen Gründen von Interesse. Ein technisches Picolingenmisch enthält etwa zu gleichen Anteilen (etwa 30—40%), 2,6-Dimethylpyridin, 3- und 4-Methylpyridin. Da die Isolierung der Komponenten schwierig ist, wurde von uns ein Verfahren ausgearbeitet, nach dem aus der Picolinfraktion bei Zusatz einer wäßrigen Nickelthiocyanatlösung ein Komplex ausfällt, in dem das 4-Methyl-

³⁾ C. G. CHRISTIAN, U.S.P. 2774802.

pyridin gegenüber dem Einsatzprodukt wesentlich angereichert ist (80 bis 90%). Aus dem Komplex kann man, ohne das Nickelthiocyanat zu zersetzen, das 4-Methylpyridin isolieren. Dieser Weg stellt eine Möglichkeit zur Anreicherung der Base dar, der gegenüber den sonstigen Verfahren gewisse Vorteile bietet⁴⁾. Die Anreicherung des 4-Methylpyridin gegenüber den beiden anderen Komponenten des technischen Picolins beruht auf der unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeit und Stabilität der Komplexe.

Die bereits erwähnte günstige Clathratbildung bei einem 3-4-Methylpyridin-Komplex tritt besonders bei einem Verhältnis von 1:3 auf. Um einen Einblick in die Ursachen dieses synergistischen Effektes zu bekommen, ermittelten wir einige physikalisch-chemische Konstanten der reinen Komplexe und deren Gemische sowie der entsprechenden Clathrate mit p- bzw. m-Xylol. Bei den untersuchten Komplexbesetzungen handelt es sich einmal um eine Reihe von mechanisch gemischten 3- und 4-Methylpyridin-Komplexen (20:80; 40:60; 50:50; 60:40; 80:20). Außerdem wurden Komplexe hergestellt, die durch Fällung aus einer Nickelthiocyanatlösung mit 3- und 4-Methylpyridingemischen mit gleichen Verhältnissen wie bei den rein mechanisch gemischten Komplexen, erhalten wurden. Die beiden Komplexreihen unterscheiden sich nicht in ihrer äußeren Beschaffenheit und in ihrer Elementaranalyse.

2. Theoretischer Teil

Nickelthiocyanat bildet sowohl mit 2 als auch mit 4 Mol 3- bzw. 4-Methylpyridin Koordinationsverbindungen, deren beide Formen miteinander im Gleichgewicht stehen. Im Gegensatz dazu treten beim Nickecyanat auch hexakoordinierte Komplexe auf. Bei Raumtemperatur und in wässriger Lösung ist das Gleichgewicht weit in Richtung zum tetrakoordinierten Komplex verschoben:

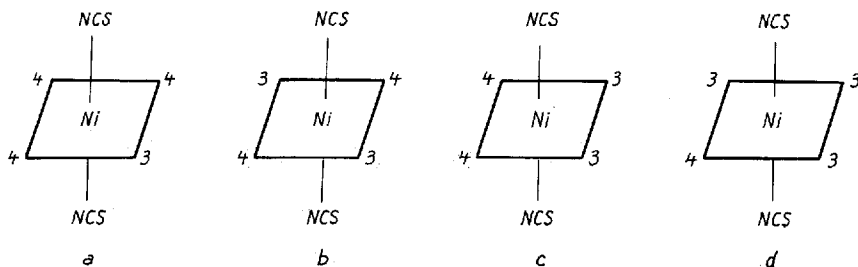
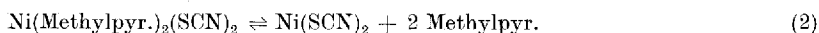
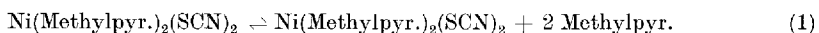


Abb. 1

⁴⁾ D.W.P. 39197 v. 15. 6. 1965.

Der 4-Basen-Komplex stellt das alleinige aktive Clathratierungsmittel dar. Zur Vermeidung der Bildung des dikoordinierten Komplexes wird bei der Clathratierung ein Überschuß an Base zugesetzt um einen maximalen Füllungsgrad zu erreichen.

Verwendet man gleichzeitig 2 Basen verschiedener Konzentrationen, können sich tetrakoordinierte Komplexe vorstehender Zusammensetzung bilden (Abb. 1).

Durch Verlagerung der Thiocyanatgruppen läßt sich theoretisch eine Vielzahl von Isomeren bilden, auf die jedoch nicht näher eingegangen werden kann. Uns interessiert besonders, wie sich die Komplexe 1a bis 1d bei der Clathratierung verhalten und wie sich einige physikalisch-chemische Konstanten mit der Zusammensetzung ändern. Es wird angenommen, daß die Gemische der reinen Komplexe sich während der relativ kurzen Lagerzeiten kaum ändern.

Trotz der genannten Methylpyridinverhältnisse wird im Komplex ein Gemisch der Komplexe 1a bis 1d vorliegen.

Die Ermittlung der Stabilität der Komplexe kann durch Bestimmung der rein thermisch dissoziierten Methylpyridin-Moleküle z. B. in Wasser erfolgen. Zur Durchführung der Bestimmung werden definierte Mengen der Komplexe oder Clathrate in Wasser suspendiert, die Aufschlammung genau temperiert, filtriert und ein aliquoter Teil der klaren Lösung titriert. Nach Gl. (1) und (2) ist das dissoziierte Methylpyridin nach dieser Methode erfaßbar, es steht aber nicht fest, ob die Base aus dem tetra- oder dikoordinierten Komplex stammt. Wir bestimmten deshalb kolorimetrisch den SCN-Gehalt im Filtrat und können so den Gehalt an $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ und $\text{Ni}(\text{Methylpyridin})_2(\text{SCN})_2$ berechnen.

Die thermische Dissoziationskonstante erhält man nach folgender Massenwirkungsgleichung:

$$K_{\text{th}} = \frac{[\text{C}_A] \cdot [\text{C}_B]^2}{\text{C}_{\text{AB}}} \quad (3)$$

C_A : Konzentration an dikoordiniertem Komplex + $\text{Ni}(\text{SCN})_2$,

C_B : Konzentration an abdissoziiertem 3- bzw. 4-Methylpyridin,

C_{AB} : Konzentration an tetrakoordiniertem Komplex.

Aus der Methylpyridinmenge ergibt sich die Konzentration an dikoordiniertem Komplex abzüglich der $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ -Menge (als Komplex berechnet).

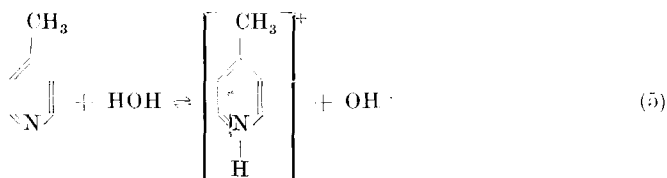
Das Verhalten der Clathrate in wäßriger Suspension wird in gleicher Weise untersucht, wobei nicht festgestellt werden konnte, ob eine Dissoziation des eingelagerten Aromaten eintritt. Allgemein liegt die thermische Dissoziationskonstante der Clathrate niedriger als die der Komplexe.

Neben der titrimetrischen und kolorimetrischen Messung der K_{th} wurden zum gleichen Zweck Leitfähigkeitsmessungen der in Wasser suspendierten

Komplexe und Clathrate durchgeführt. Die zur Bestimmung notwendigen Ionen stammen zum Teil aus dem Nickelthiocyanat:



Außerdem dissoziiert die in Lösung vorliegende Base elektrolytisch:



Das 3- und 4-Methylpyridin unterscheidet sich nach Literaturangaben in seinen Dissoziationskonstanten nicht voneinander ($1,1 \cdot 10^{-9}$)⁵⁾.

3. Experimenteller Teil

3.1. Herstellung der Komplexe

Die Darstellung der Komplexe wurde bereits kurz erwähnt. Die Methylpyridin-gemischkomplexe werden nach schon beschriebenen Methoden⁶⁾ gewonnen. Um keine unerwünschten Ionen im Komplex zu behalten, wird der Niederschlag gut ausgewaschen und das Waschwasser mit AgNO_3 auf Chloridfreiheit geprüft. Die Elementaranalysen der Komplexe sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die gefundenen Werte weichen nicht wesentlich von den theoretischen ab.

Tabelle 1
Elementaranalyse der Komplexe

| Komplexe | berechnete Werte | C (%) | H (%) | N (%) | Ni (%) |
|---|------------------|-------|-------|-------|--------|
| $\text{Ni(4-Methylpyr.)}_4(\text{SCN})_2$ | | 57,12 | 5,11 | 15,34 | 10,93 |
| $\text{Ni(3-Methylpyr.)}_4(\text{SCN})_2$ | | 57,08 | 5,10 | 15,38 | 10,76 |
| Komplexe gemische: | | | | | |
| 80% 4- : 20% 3- | | 57,14 | 5,18 | 15,30 | 10,71 |
| 60% 4- : 40% 3- | | 57,11 | 5,16 | 15,27 | 10,79 |
| 50% 4- : 50% 3- | C = 57,17% | 57,19 | 5,12 | 15,25 | 10,71 |
| 40% 4- : 60% 3- | H = 5,13% | 57,26 | 5,08 | 15,44 | 10,35 |
| 20% 4- : 80% 3- | N = 15,34% | 57,23 | 5,19 | 15,35 | 10,49 |
| | S = 11,67% | | | | |
| Pyridingemische: | | | | | |
| 80% 4- : 20% 3- | Ni = 10,69% | 57,19 | 5,06 | 15,39 | 10,41 |
| 60% 4- : 40% 3- | | 57,06 | 5,12 | 15,36 | 10,65 |
| 50% 4- : 50% 3- | | 57,20 | 5,21 | 15,33 | 10,78 |
| 40% 4- : 60% 3- | | 57,15 | 5,13 | 15,21 | 10,77 |
| 20% 4- : 80% 3- | | 57,17 | 5,17 | 15,43 | 10,63 |

⁵⁾ HOUBEN-WEYL, Bd. I, Teil 2, 851.

⁶⁾ G. GAWALEK u. H.-G. KÖNNECKE, Revue de Chimie, VII, 875 (1962).

3.2. Herstellung der Clathrate

Die Herstellung aller Clathrate erfolgte nach dem Suspensionsverfahren. Zu einem Gemisch aus 20 ml Xylol (0,1623 Mol; 54,4% p-, 54,6% m-), 40 ml n-Heptan und 3,5 ml Methylpyridin werden bei 70 °C 30 g (0,055 Mol) Komplex gegeben, gut gerührt und langsam abgekühlt. Nach dem Absaugen trocknet man das Clathrat 24 Stunden bei Raumtemperatur. Die Methylpyridinzusammensetzung soll der Komplexzusammensetzung entsprechen.

Zur Ermittlung der clathratierten Xylolmenge und deren Zusammensetzung wird das eingelagerte Xylol durch Dampfstrippen abgetrennt. Gaschromatographisch ist das eingelagerte und nichteingelagerte Xylol untersucht worden. Aus den Konzentrationen des m- oder p-Xylols wird die clathratierte Menge errechnet. Tab. 2 bringt die Elementaranalyse der Clathrate. In Tab. 3 sind die Mole eingelagertes Xylol, Xylolzusammensetzung, Füllungsgrad und Selektivität zusammengestellt. Die Werte der E-Analyse (Tab. 2) weichen teilweise erheblich von den rechnerisch ermittelten ab und gestatten keine Bestimmung der clathratierten Xylolmengen.

Tabelle 2
Elementaranalyse der Clathrate mit p-m-Xylol

| Clathrate | berechnete Werte | C (%) | H (%) | N (%) | Ni (%) |
|---|-------------------------|-------|-------|-------|--------|
| Ni-(4-Methylpyr.) ₄ (SCN) ₂ | für einen | 61,99 | 5,80 | 12,70 | 8,90 |
| Ni(3-Methylpyr.) ₄ (SCN) ₂ | Füllungsgrad von 1,0 | 58,46 | 5,31 | 14,65 | 10,22 |
| Komplexgemische: | | | | | |
| 80% 4- : 20% 3- | C = 62,5 % | 60,68 | 5,61 | 13,54 | 9,44 |
| 60% 4- : 40% 3- | H = 5,86% | 60,01 | 5,53 | 13,82 | 9,65 |
| 50% 4- : 50% 3- | N = 12,87% | 59,76 | 5,48 | 13,95 | 9,75 |
| 40% 4- : 60% 3- | S = 9,81% | 58,49 | 5,46 | 14,10 | 9,84 |
| 20% 4- : 80% 3- | Ni = 8,98% | 58,97 | 5,38 | 14,38 | 10,03 |
| Picolingemische: | | | | | |
| 80% 4- : 20% 3- | | 61,82 | 5,71 | 12,98 | 8,96 |
| 60% 4- : 40% 3- | | 58,20 | 5,28 | 14,79 | 10,31 |
| 50% 4- : 50% 3- | | 58,13 | 5,20 | 15,21 | 10,67 |
| 40% 4- : 60% 3- | | 58,10 | 5,19 | 15,32 | 10,73 |
| 20% 4- : 80% 3- | | 57,98 | 5,13 | 15,35 | 10,78 |

3.3. Leitfähigkeitsmessungen

Zur Messung der Leitfähigkeit der Komplex- bzw. Clathratsuspensionen in Leitfähigkeitswasser diente die in Abb. 2 dargestellte Apparatur. Der suspendierte Komplex befindet sich in dem doppelwandigen Glasgefäß und wird mit einem Magnetrührer bewegt. Die Temperierung erfolgt mittels Thermostat. Zur Messung wird Wechselstrom mit etwa 10 kHz verwendet, dessen Spannung 6 V und bei Widerständen > 1000 Ohm 12 V beträgt. Er wird einem Tonfrequenzgenerator entnommen. Zur Widerstandsänderung dient ein Rheostat oder Kurbelwiderstand und als Nullinstrument ein Kathodenstrahloszillograph. Unpräparierte Platinblechelektroden tauchen in das Meßgefäß.

Aus den Leitfähigkeitswerten errechneten wir Dissoziations- und Stabilitätskonstanten. Bei schwachen Elektrolyten folgt die molare Leitfähigkeit dem OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz:

$$K_c = \frac{\mu^2 \cdot c}{(\mu_\infty - \mu) \mu_\infty} \quad (6)$$

Tabelle 3
Xylozzusammensetzung, Füllungsgrad, Selektivität

| Clathrate | Mol Xyloz eingelagert | nicht eingelagertes Xyloz | | | | eingelagertes Xyloz | | | | Füllungs- grad | | Selektivität |
|--|-----------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-------|-------------------|------|--------------|
| | | p (%) | m (%) | p (g) | m (g) | p (%) | m (%) | p (g) | m (g) | | | |
| Ni(4-Methylpyr.) ₄ (SCN) ₂ | 0,0324 | 47,8 | 52,2 | 6,59 | 7,19 | 81,1 | 18,9 | 2,79 | 0,65 | 1,06 | 1,55 | |
| Ni(3-Methylpyr.) ₄ (SCN) ₂ | 0,0081 | 53,7 | 46,3 | 6,76 | 7,56 | 72,1 | 27,9 | 0,62 | 0,24 | 0,27 | 0,77 | |
| Komplexgemische: | | | | | | | | | | | | |
| 80% 4 : 20% 3- | 0,0284 | 47,4 | 52,6 | 6,67 | 7,40 | 86,1 | 13,9 | 2,71 | 0,44 | 0,93 | 1,93 | |
| 60% 4 : 40% 3- | 0,0245 | 51,4 | 48,6 | 7,51 | 7,11 | 71,9 | 28,1 | 1,87 | 0,73 | 0,75 | 0,88 | |
| 50% 4 : 50% 3- | 0,0202 | 52,6 | 47,4 | 7,93 | 7,15 | 67,4 | 32,6 | 1,45 | 0,70 | 0,66 | 0,62 | |
| 40% 4 : 60% 3- | 0,0162 | 52,0 | 48,0 | 8,06 | 7,44 | 76,8 | 23,2 | 1,32 | 0,40 | 0,57 | 0,11 | |
| 20% 4 : 80% 3- | 0,0122 | 51,3 | 48,7 | 8,18 | 7,55 | 92,7 | 7,3 | 1,20 | 0,09 | 0,44 | — | |
| Picollingemische: | | | | | | | | | | | | |
| 80% 4 : 20% 3- | 0,0308 | 41,1 | 51,9 | 6,71 | 7,24 | 81,6 | 18,4 | 2,67 | 0,60 | 1,01 | 1,17 | |
| 60% 4 : 40% 3- | 0,0065 | 51,7 | 48,3 | 8,55 | 7,98 | — | — | — | — | 0,21 | — | |
| 50% 4 : 50% 3- | 0,0049 | 51,6 | 48,4 | 8,61 | 8,09 | — | — | — | — | 0,16 | — | |
| 40% 4 : 60% 3- | 0,0065 | 53,6 | 46,4 | 8,86 | 7,67 | 75,4 | 24,6 | 0,52 | 0,17 | 0,21 | 0,99 | |
| 20% 4 : 80% 3- | 0,0081 | 54,2 | 45,8 | 8,85 | 7,51 | 61,6 | 38,4 | 0,53 | 0,33 | 0,27 | 0,31 | |

K_c besitzt nur eine geringe Konzentrationsabhängigkeit. Zur Bestimmung des Wertes μ_∞ durchgeführte Messungen an Verdünnungsreihen reichen von $c = 0,05$ bis $0,000195$. μ_∞ wird extrapoliert. Die Stabilitätskonstante ist der reziproke Wert der Dissoziationskonstanten:

$$K_{\text{stab}} = \frac{1}{K_c} \quad (7)$$

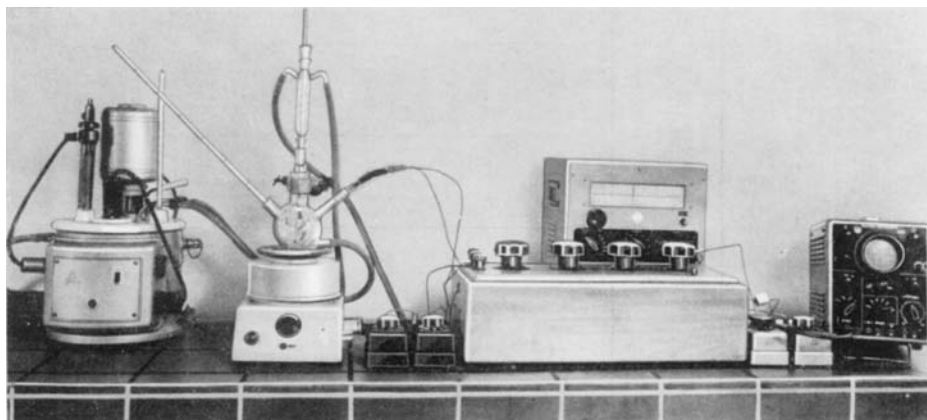


Abb. 2. Apparatur zur Bestimmung der Leitfähigkeit

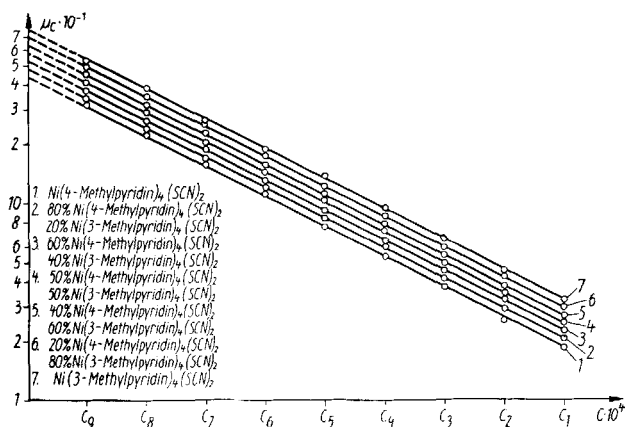


Abb. 3. Molare Leitfähigkeit der Komplexbgemische aus $Ni(4\text{-Methylpyridin})_4(SCN)_2$ und $Ni(3\text{-Methylpyridin})_4(SCN)_2$ in Abhängigkeit von der Konzentration

Die Messung der Leitfähigkeiten erfordert viel Sorgfalt. Die Temperatur wurde bei $25^\circ C \pm 0,01^\circ C$ konstant gehalten und der Widerstand des Leitfähigkeitswassers laufend überprüft. Die Leitfähigkeit lag bei $2,05 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. $R = 160000 \Omega$.

In den Tab. 4a und b sind die Werte für $c = 0,05$ zusammengefaßt. Für die entsprechenden Verdünnungsreihen sind die Zahlenwerte der Abb. 3–6 zu entnehmen.

Tabelle 4
Leitfähigkeit, Dissoziations- und Stabilitätskonstanten
der Komplexe und Clathrate

| c = 0,05 | Komplex | | | | Clathrat | | | K _{stab} |
|---------------------|----------------|----------------|----------------------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------------------------|-------------------|
| | μ _∞ | μ _c | K _c · 10 ⁵ | K _{stab} | μ _∞ | μ _c | K _c · 10 ⁵ | |
| a) Komplexgemische: | | | | | | | | |
| 4-Methylpyr. | 435 | 18,4 | 9,34 | 10 710 | 600 | 12,97 | 2,40 | 41 700 |
| 80-4 : 20-3 | 480 | 20,3 | 9,34 | 10 710 | 562 | 15,05 | 3,68 | 27 200 |
| 60-4 : 40-3 | 525 | 22,2 | 9,36 | 10 690 | 530 | 17,10 | 5,37 | 18 600 |
| 50-4 : 50-3 | 575 | 24,3 | 9,24 | 10 820 | 510 | 19,8 | 7,85 | 12 750 |
| 40-4 : 60-3 | 630 | 26,8 | 9,45 | 10 600 | 475 | 23,5 | 12,88 | 7 770 |
| 20-4 : 80-3 | 700 | 29,5 | 9,28 | 10 470 | 450 | 26,4 | 18,2 | 5 490 |
| 3-Methylpyr. | 750 | 31,9 | 9,44 | 10 600 | 420 | 31,4 | 30,2 | 3 315 |
| b) Picolingemische: | | | | | | | | |
| 4-Methylpyr. | 435 | 18,4 | 9,34 | 10 710 | 600 | 12,97 | 2,40 | 41 700 |
| 80-4 : 20-3 | 550 | 25,9 | 11,10 | 9 020 | 380 | 16,7 | 10,11 | 9 890 |
| 60-4 : 40-3 | 395 | 32,7 | 37,3 | 2 680 | 300 | 20,9 | 26,1 | 3 833 |
| 50-4 : 50-3 | 293 | 41,8 | 119,0 | 840 | 210 | 22,8 | 66,1 | 1 513 |
| 40-4 : 60-3 | 208 | 55,0 | 476,0 | 210 | 250 | 25,9 | 60,1 | 1 665 |
| 20-4 : 80-3 | 156 | 70,4 | 1855,0 | 54 | 390 | 35,9 | 46,7 | 2 143 |
| 3-Methylpyr. | 750 | 31,9 | 9,44 | 10 600 | 420 | 31,4 | 30,2 | 3 315 |

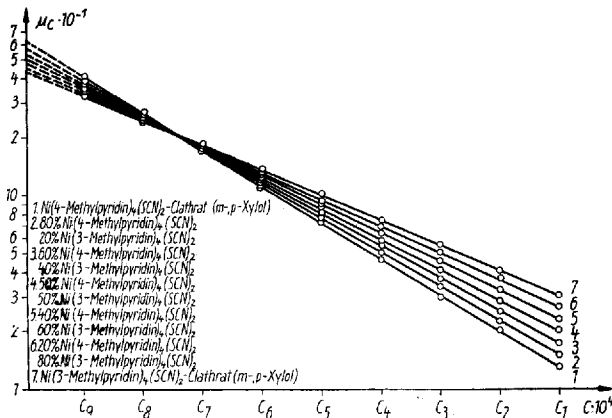


Abb. 4. Molare Leitfähigkeit der Clathrate aus Komplexgemischen von Ni(4-Methylpyridin)₄ und Ni(3-Methylpyridin)₄(SCN)₂ in Abhängigkeit von der Konzentration

3.4. Bestimmung der Dissoziation in Wasser

Die in Wasser suspendierten Komplexe von den Leitfähigkeitsmessungen werden abfiltriert und ein aliquoter Teil des Filtrates mit n/10 HCl titriert. Die Titration erfolgt in Gegenwart eines Mischindikatoren, der aus gleichen Teilen 0,1proz. alkoholischer Dimethylgelb- und 0,1proz. alkoholischer Methylenblaulösung besteht. Man titriert bis zum Umschlag nach

blauviolett. Auch Thymolblau ist als Indikator verwendbar. Die Berechnung wurde nach der bereits erwähnten Massenwirkungsgleichung (3) vorgenommen.

In einem weiteren aliquoten Teil des Filtrats wird nach Zusatz einer 5proz. salzsauren FeCl_3 -Lösung mit einem LANGE-Kolorimeter der Thiocyanatgehalt bestimmt. Die Werte für die dissoziierte Picolinmenge, die Thiocyanatmenge und die Dissoziationskonstante (K_{th}) sind in Tab. 5a und b zusammengefaßt.

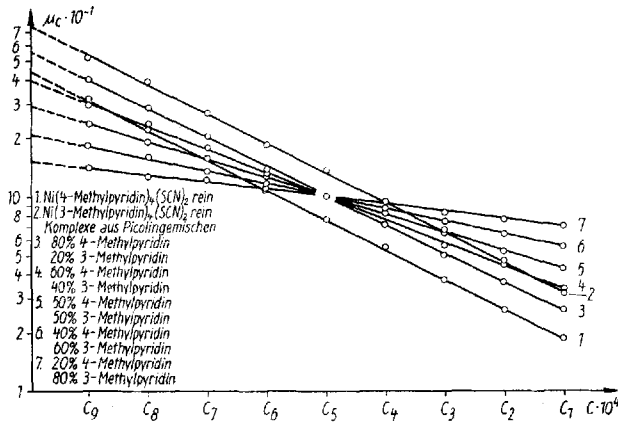


Abb. 5. Molare Leitfähigkeit der Komplexe aus 3- und 4-Methylpyridingemischen in Abhängigkeit von der Konzentration

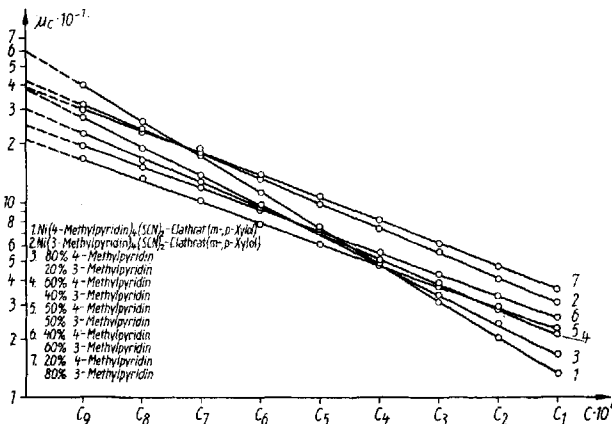


Abb. 6. Molare Leitfähigkeit der Clathrate aus Methylpyridingemischkomplexen in Abhängigkeit von der Konzentration

4. Ergebnisse

Die Füllungsgrade der Komplexe unterscheiden sich deutlich von denen der Komplexe aus Picolingenmischen. In den Komplexe gemischen hängt der Füllungsgrad deutlich von 4-Methylpyridingehalt ab. Bei den Picolin-

Tabelle 5
 Thermische Dissoziationskonstanten, dissoz. Picolin- und
 Thiocyanatgehalt der Komplexe und Clathrate

| c = 0,05 | Komplex | | Clathrat | | $K_{th} \cdot 10^5$ | |
|----------------------|---------|------------------------------|----------|--------|---------------------|--|
| | mg Pic. | mg SCN $K_{th} \cdot 10^5$ | mg Pic. | mg SCN | | |
| a) Komplexbgemische: | | | | | | |
| 4-Methylpyr. | 32,6 | 0,62 105,1 | 27,9 | 0,44 | 72,2 | |
| 80-4 : 20-3 | 46,6 | 0,70 213,5 | 41,9 | 0,60 | 173,5 | |
| 60-4 : 40-3 | 60,5 | 0,73 358,0 | 56,8 | 0,68 | 315,8 | |
| 50-4 : 50-3 | 68,9 | 0,90 462,0 | 66,1 | 0,71 | 427,0 | |
| 40-4 : 60-3 | 78,2 | 1,02 603,0 | 76,3 | 0,78 | 566,0 | |
| 20-4 : 80-3 | 92,1 | 0,78 821,0 | 90,3 | 0,85 | 788,0 | |
| 3-Methylpyr. | 106,1 | 0,84 1081,0 | 103,3 | 0,88 | 1050,0 | |
| b) Picolingemische: | | | | | | |
| 4-Methylpyr. | 32,6 | 0,62 105,1 | 27,9 | 0,44 | 72,2 | |
| 80-4 : 20-3 | 69,8 | 0,93 474,0 | 60,5 | 0,58 | 355,0 | |
| 60-4 : 40-3 | 87,5 | 2,02 740,0 | 84,7 | 0,68 | 689,0 | |
| 50-4 : 50-3 | 93,1 | 1,44 837,0 | 92,2 | 0,58 | 822,0 | |
| 40-4 : 60-3 | 97,7 | 1,92 920,0 | 95,9 | 0,72 | 913,0 | |
| 20-4 : 80-3 | 104,2 | 2,02 1045,0 | 104,2 | 0,82 | 1033,0 | |
| 3-Methylpyr. | 106,1 | 0,84 1081,0 | 103,3 | 0,88 | 1050,0 | |

gemischkomplexen zeigt sich bei 80% 4- : 20% 3-Methylpyridin ein Maximum (Tab. 3) des Füllungsgrades; der Wert übersteigt den des Komplexbgemisches mit gleicher Picolinzusammensetzung. Sehr wahrscheinlich liegt im Komplex mit 80-4- und 20-3-Methylpyridin eine Verbindung vor, die im Molekül wohl weitgehend ein Molverhältnis von 3 Mol 4- und 1 Mol 3-Methylpyridin enthält (siehe Abb. 1a). Eine Ermittlung der Zusammensetzung der in jedem Komplex enthaltenen Komponenten konnte bisher nicht durchgeführt werden.

Die Selektivität erreicht beim Komplexbgemisch 80-4 : 20-3 ein Maximum. Der Picolingemischkomplex liegt deutlich darunter (Tab. 3).

Bei den Dissoziationskonstanten, den elektrischen sowohl als thermischen, der Komplexe aus Picolingemischen ist der Füllungsgrad den $K_c \cdot 10^5$ - bzw. $K_{th} \cdot 10^5$ -Werten proportional. Dagegen ändern sich bei den Komplexbgemischen die $K_c \cdot 10^5$ -Werte mit dem Picolinverhältnis kaum, $K_{th} \cdot 10^5$ steigt mit zunehmender Konzentration an 3-Methylpyridin.

Die Clathratbildung führt zu einer erhöhten Stabilität der Komplexe, wie aus den Stabilitätskonstanten beider Reihen zu entnehmen ist. Die gleiche Feststellung wird bei den molaren Leitfähigkeiten der Verdünnungsreihen gemacht (Abb. 3 und 4). Während bei den Komplexbgemischen bei konti-

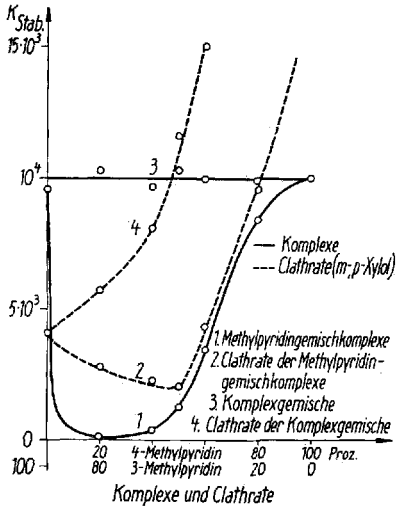


Abb. 7. Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten von der Zusammensetzung der Komplexe und Clathrate

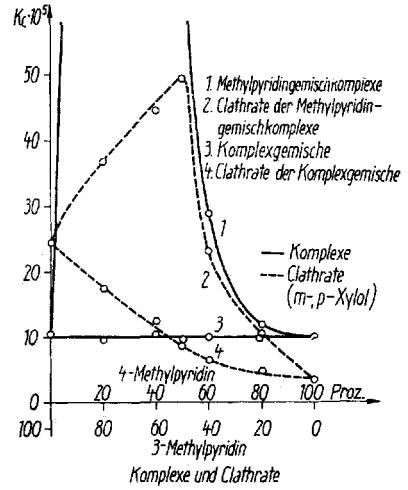


Abb. 8. Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten von der Zusammensetzung der Komplexe und Clathrate

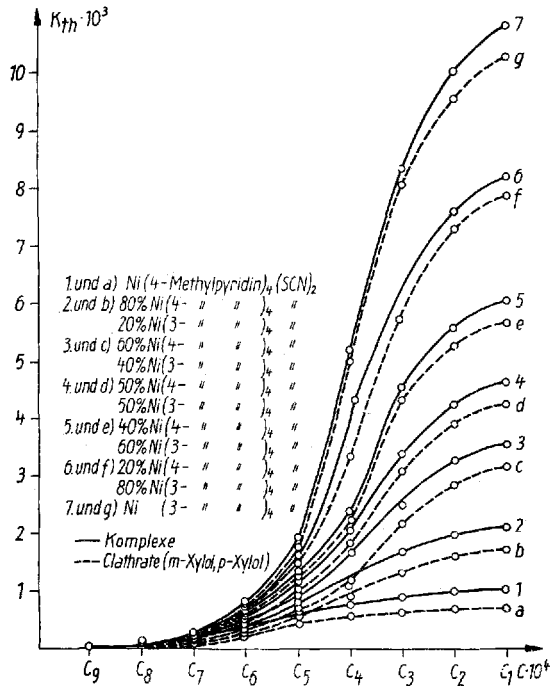


Abb. 9. Abhängigkeit der thermischen Dissoziationskonstanten von der Konzentration der Komplexe und Clathrate aus Komplexgemischen

nuierlicher Änderung des 3:4-Methylpyridinverhältnisses eine konstante Änderung der molaren Leitfähigkeit eintritt und in einem logarithmischen Diagramm parallel verlaufende Geraden erhalten werden, weist das Diagramm der Clathrate Geraden mit unterschiedlicher Steigung auf, die auf verschiedene Stabilität der Verbindungen schließen lassen. In den Picolin-gemischkomplexen dagegen sind bereits deutliche Stabilitätsunterschiede feststellbar (Abb. 5). Je steiler die Kurven, um so stabiler sind die Verbindungen. Die Stabilität nimmt mit zunehmendem 3-Methylpyridin-Gehalt der Gemischkomplexe ab, die Geraden sind also weniger geneigt. Abb. 6 zeigt die molaren Leitfähigkeiten der Verdünnungsreihen der Methylpyridingemisch-clathrate. Auch hier ist eine verbesserte molare Leitfähigkeit und damit eine erhöhte Stabilität feststellbar. Besonders hat das Ni(4-Methylpyr.)₄(SCN)₂-Clathrat an Stabilität gewonnen, und auch der 80-4- : 20-3-Komplex ist als Clathrat stabiler. Die an

und für sich bereits weniger stabilen Komplexe, die im Molekül neben dem 4-Methylpyridin unterschiedliche Anteile an 3-Methylpyridin enthalten, sind auch kaum in der Lage, ein stabileres Clathrat zu bilden. Sehr deutlich ist die erhöhte Stabilität aus den thermischen Dissoziationskonstanten in Abb. 9 und 10 zu ersehen, besonders in Abb. 10 am 80-4- : 20-3-Komplex und Clathrat. Die Änderung der Stabilitätskonstante mit der Zusammensetzung ist in Abb. 7 dargestellt. Beim Komplexgemisch bleibt K_{stab} nahezu konstant, während die Methylpyridingemischkomplexe weit aus niedriger liegen. Entsprechende Werte zeigen die Dissoziationskonstanten (Abb. 8). Die K_c der Picolin-Gemischkomplexe liegen sehr hoch und konnten auf der Abbildung nur teilweise erfaßt werden.

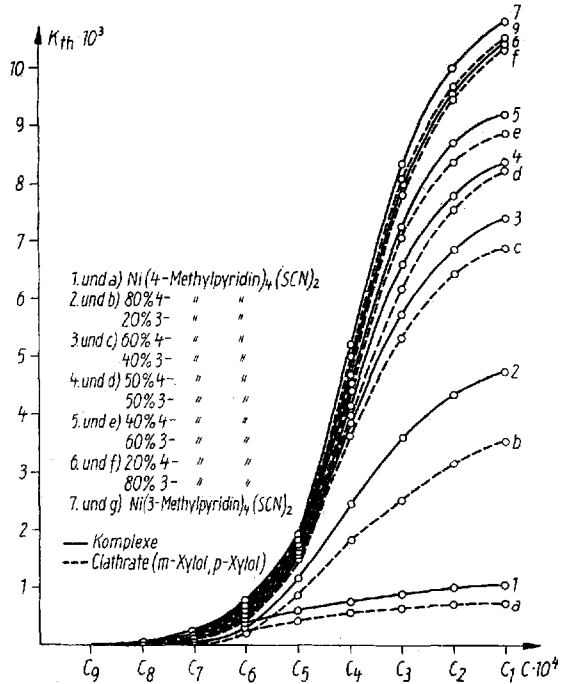


Abb. 10. Abhängigkeit der thermischen Dissoziationskonstanten von der Konzentration der Komplexe und Clathrate aus 3- und 4-Methylpyridingemischen

Es wird angenommen, daß sich der $\text{Ni}[(4\text{-Methylpyr.})_3(3\text{-Methylpyr.})_1](\text{SCN})_2$ -Komplex auf Grund seiner Anordnung der Basenmoleküle bzw. seiner energetischen Verhältnisse noch gut zur Clathratbildung eignet. Bei den übrigen Komplexen — $\text{Ni}[(4\text{-Methylpyr.})_2(3\text{-Methylpyr.})_2](\text{SCN})_2$; $\text{Ni}[(4\text{-Methylpyr.})_1(3\text{-Methylpyr.})_3](\text{SCN})_2$ — verhindern entweder sterische oder eher noch energetische Gründe eine Clathratbildung. Daß bei den Komplexen mit einem Picolinverhältnis von 60-4 : 40-3; 50-4 : 50-3; 40-4 : 60-3; 20-4 : 80-3 noch eine geringe Clathratbildung auftritt, liegt wahrscheinlich daran, daß es sich in keinem Fall um Komplexe handelt, die den obigen Formeln entsprechen. Bei der Fällung entsteht auch bei kleinen 4-Methylpyridingehalten immer eine kleinere Menge des tetrakoordinierten 4-Methylpyridinkomplexes und des 80-4 : 20-3-Komplexes, die ein Clathrat geben.

Weitere Untersuchungen zu diesem Problem sollen helfen, diese Frage zu klären.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. und mediz. Institute; und

Warschau, Institut für Physikalische Chemie, Polnische Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Januar 1966.