

Über die gegenseitige Austauschbarkeit der Wasserstoffatome des Koordinationsraumes eines Komplexsalzes und des Wassers

Von

OTTO BANKOWSKI

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingelangt am 12. Dezember 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jänner 1935)

Es wird gezeigt, daß in sehr konzentrierten Lösungen nur die Wasserstoffatome einer einzigen koordinativ gebundenen Gruppe in Austausch treten können. Der Austausch erfolgt sehr rasch, da ein doppeltes Säure-Basen-Gleichgewicht vorliegt.

Für die Theorie der Komplexsalze ist es von Wichtigkeit, festzustellen, ob und wieweit die in dem Komplexsalz koordinativ gebundenen Gruppen mit dem Lösungsmittel und den darin gelösten Stoffen im Gleichgewicht stehen. Wir wissen, daß es ideale, d. h. vollständig undissoziierte Komplexionen nicht gibt, sind aber über den Grad des Zerfalles bei den meisten Salzen noch nicht orientiert. Der älteste diesbezügliche Versuch stammt von MENDELEJEFF¹, der fand, daß sich schon bei Zimmertemperatur allmählich

$$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \dots \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$
 umwandelt. Die ersten exakten quantitativen Messungen stammen von BODLÄNDER², der insbesondere die sogenannten „Beständigkeitskonstanten“ von zyanhaltigen Komplexionen bestimmte. Durch den von BRÖNSTED³ erweiterten Säure-Basen-Begriff wurde die Aufmerksamkeit besonders auf die Kationen- und Anionensäuren gelenkt und in seiner Schule auch eine Reihe von Dissoziationskonstanten gemessen^{4,5}. Es zeigte sich bei einer an der Reihe der Kobaltiaquoammoniakate durchgeführten Messung⁵ das interessante Resultat, daß die Dissoziationskonstanten mit steigendem

¹ MENDELEJEFF, B. 3, 1870, S. 422.

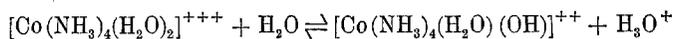
² BODLÄNDER, B. 36, 1893, S. 3933.

³ J. N. BRÖNSTED, Rec. trav. chim. 42, 1923, S. 718; J. phys. Chem. 30, 1926, S. 777.

⁴ J. N. BRÖNSTED und C. V. KING, Z. physikal. Chem. 130, 1927, S. 699.

⁵ J. N. BRÖNSTED und K. VOLQVARTZ, Z. physikal. Chem. 134, 1928, S. 97

Aquogehalt erheblich anwachsen. So ergab sich z. B. für unendliche Verdünnung und 15° C bei



$K_c = 6 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$. Für das entsprechende Hexaaquosalz ist die Konstante wesentlich höher.

Es war bisher unmöglich, festzustellen, ob die übrigen im Komplex befindlichen Wasserstoffatome ebenfalls mit den Wasserstoffatomen des Wassers im Gleichgewicht stehen oder nicht. Ein geeignetes Mittel, um diese Frage zu lösen, stellt das „schwere“ Wasser dar, das zu ähnlichen Zwecken ja schon öfter, insbesondere von BONNHÖFFER ⁶ verwendet wurde. Löst man das Komplexsalz in „schwerem“ Wasser auf, so wird je nach der Zahl der austauschfähigen Wasserstoffatome die Dichte des Lösungsmittels mehr oder weniger abnehmen.

Das zur vorliegenden Untersuchung verwendete, an D₂O angereicherte Wasser wurde nach dem von K. SCHWARZ ⁷ verbesserten elektrolytischen Verfahren gewonnen ⁸.

Zur Messung gelangten folgende Komplexsalze: Kobaltidiotetraamminchlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ (Salz I), Kobaltitetraminkarbonatochlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]\text{Cl}$ (Salz II) und Kupfertetraamminsulfat $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Salz III). Salz I und II wurden nach der Vorschrift von JÖRGENSEN ⁹, Salz III nach der von RIESENFELD ¹⁰ dargestellt. Die Salze wurden sorgfältigst einige Male umgefällt und schließlich im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet, bis ihr Partialdruck auch nach tagelangem Stehen unter 0.02 mm blieb. Die Analyse ergab tadellose Übereinstimmung mit den obigen Werten (Salz I und II Cl- und NH₃-Bestimmung, Salz III Cu- und NH₃-Bestimmung). Die Auswahl der Salze erfolgte nach folgenden Gesichtspunkten: Salz I in Hinblick auf die BRÖNSTEDSchen Arbeiten, Salz II um etwas über die bisher bei wasserfreien Ammoniakaten kaum bekannte Dissoziation zu erfahren, Salz III um den etwaigen Einfluß des Kristallwassers zu prüfen.

⁶ K. F. BONNHÖFFER und G. W. BROWN, Z. phys. Chem. (B) 23, 1933, S. 171.

⁷ K. SCHWARZ, L. KÜCHLER und H. STEINER, Z. Elektrochem. 40, 1934, S. 298.

⁸ Ich möchte nicht verfehlen, auch an dieser Stelle der Gemeinde Wien, Städtisches Elektrizitätswerk, für die großen, kostenlos zur Verfügung gestellten Mengen elektrischer Energie meinen wärmsten Dank auszusprechen.

⁹ S. M. JÖRGENSEN, Z. anorg. Chem. 2, 1892, S. 283 u. 294.

¹⁰ E. H. RIESENFELD, Anorg.-chem. Praktikum, S. 213, Hirzel 1932.

Die Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt: Ein *H*-förmiges, an den beiden unteren Enden zugeschmolzenes Glasgefäß wurde in dem einen Schenkel mit der gewogenen Menge Salz und Wasser beschickt, die oberen Enden der *H*-Schenkel zu feinen Kapillaren ausgezogen, die Mischung in ein Kältebad getaucht, das ganze Gefäß evakuiert und dann die Kapillaren abgeschmolzen. Nach Beendigung des Austausches wurde das Wasser in den freien Schenkel hinübergefroren, die feine Kapillare vorsichtig geöffnet und nach einer zweiten Vakuumdestillation die Dichte des Endwassers bestimmt. Das Gemisch Wasser-Salz wurde somit nie über 20° C erwärmt. Dadurch wurden Zersetzungen der Komplexsalze vermieden. Zur Bestimmung der Dichte wurde ein modifiziertes Sprengel-Ostwald-Pyknometer von 1·08 cm³ Inhalt verwendet, das noch das Volum auf 0·08 mm³ genau abzulesen gestattete. Die Ermittlung des D₂O-Gehaltes im Wasser konnte also auf rund ± 0·1% D₂O genau erfolgen, was für diese Versuchsreihe völlig genügte.

Die Versuche wurden bei allen drei Salzen bei zwei Konzentrationen in zwei Reihen ausgeführt:

- a) Austauschzeit 2 Monate (über die Ferien stehen gelassen),
- b) Austauschzeit 5 Minuten.

Bei allen Salzen zeigte sich kein Unterschied zwischen a und b.

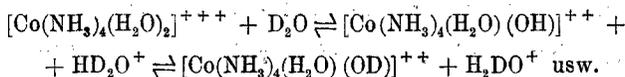
Es wurde gefunden:

Salz I:

1. Blindversuch mit gewöhnlichem Wasser, 2 Monate stehen gelassen:
2·85 g Salz und 3·70 g Wasser:
Dichte des Wassers vor dem Versuch: 0·9971, nachher 0·9972.
2. Mischung von Salz und schwerem Wasser im Verhältnis 1 : 0·356:
a) Vorher 10·85% D₂O; nachher 7·56% D₂O.
b) Vorher 10·85% D₂O; nachher 7·65% D₂O.
3. Mischung von Salz und schwerem Wasser im Verhältnis 1 : 1·159:
a) Vorher 10·85% D₂O; nachher 9·79% D₂O.
b) Vorher 10·85% D₂O; nachher 9·76% D₂O.

Wenn man annimmt, daß beide H₂O im Komplex austauschen können, so würde sich ergeben: Für 2. als Endwert 5·34% D₂O, für 3. 8·80% D₂O. Rechnet man dagegen mit dem Austausch eines einzigen H₂O, so ergeben sich die gut übereinstimmenden Werte

7-70% D₂O bzw. 9-78% D₂O. Der Austausch gehorcht also der Gleichung:

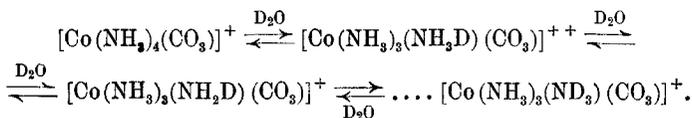


Die Berechnung der theoretischen Endwerte wurde mit der zwar experimentell nicht bewiesenen, zumindest größenordnungsmäßig aber sicher richtigen Annahme durchgeführt, daß das Verhältnis H : D in Wasser und Salz gleichen Wert besitzt.

Salz II:

1. Blindversuch mit gewöhnlichem Wasser, 2 Monate stehen gelassen;
5·30 g Salz und 1·87 g Wasser:
Dichte des Wassers vor dem Versuch: 0·9971, nachher 0·9971.
2. Mischung von Salz und schwerem Wasser im Verhältnis 1 : 0·396:
 - a) Vorher 10·85% D₂O; nachher 6·07% D₂O.
 - b) Vorher 10·85% D₂O; nachher 6·15% D₂O.
3. Mischung von Salz und schwerem Wasser im Verhältnis 1 : 1·020:
 - a) Vorher 10·85% D₂O; nachher 8·70% D₂O.
 - b) Vorher 10·85% D₂O; nachher 8·80% D₂O.
4. Mischung von Salz und schwerem Wasser im Verhältnis 1 : 0·480:

Sofort nach Zugabe abdestilliert: Vorher 20·19%, nachher 13·18% D₂O. Bei Annahme des Austausches von 3 H-Atomen lauten die berechneten Werte für 2., 3. und 4. 6·14% bzw. 8·75% und 13·10% D₂O. Der Austausch gehorcht daher sehr wahrscheinlich der Gleichung:



Salz III:

1. Blindversuch mit gewöhnlichem Wasser, 2 Monate stehen gelassen;
4·68 g Salz und 1·98 g Wasser:
Dichte des Wassers vor dem Versuch 0·9971, nachher 0·9970.
2. Mischung von Salz und schwerem Wasser im Verhältnis 1 : 0·259:
 - a) Vorher 10·85% D₂O; nachher 2·63% D₂O.
 - b) Vorher 10·85% D₂O; nachher 2·30% D₂O.

3. Mischung von Salz und schwerem Wasser im Verhältnis 1 : 0.394:

- a) Vorher 10.85% D_2O ; nachher 4.51% D_2O .
- b) Vorher 10.85% D_2O ; nachher 4.59% D_2O .

Hier stimmen die Werte mit der Annahme des Tausches von 5 H-Atomen überein: Für 2. ergibt sich dann 2.38%, für 3. 4.42% D_2O . Das Kristallwasser ist also augenscheinlich ohne Einfluß. Außer dessen beiden H-Atomen tauschen noch 3 H-Atome aus, was wieder einer NH_3 -Gruppe entspricht; also auch in kristallwasserhaltigen Substanzen findet nur beschränkter Austausch statt. Dieser Befund stimmt mit der neueren Auffassung überein, daß das Kristallwasser beim Kupfertetraminsulfat als nicht in die Koordinationssphäre gehörig betrachtet wird. Die Gleichung lautet ähnlich der bei Salz II beschriebenen.

Um den Effekt recht groß zu machen, wurden so überaus konzentrierte, zum Teil sogar gesättigte Lösungen mit ungelöstem Bodenkörper verwendet. Natürlich konnten so nur die Minimaldissoziationen gefunden werden. Der Austausch geht sehr rasch vor sich und erstreckt sich in allen Salzen nur auf eine einzige der im Komplex gebundenen Gruppen. Dieses Resultat stimmt mit den Arbeiten BRÖNSTEDS¹¹ überein, der für den Fall der Kobaltiaquoammoniakat-Ionen feststellte, daß diese einbasische Säuren sind. Ob bei großer Verdünnung eine zweite Gruppe austauschfähig wird und ob tatsächlich die statistische Verteilung des Deuteriums 1 ist, sollen weitere Versuche zeigen.

¹¹l. c.