

Elektrolyt- (Neutralsalz-) Wirkung und „Ionenradien“*

(Untersuchungen über die Uramildiessigsäure)

Von

A. Musil und H. Reimers

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität
Graz

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Juni 1957)

In der vorliegenden Arbeit werden die Komplexbildungsreaktionen der Metalle Mg, Ca, Sr und Ba sowie auf Grund der Schrägbeziehungen im Periodensystem auch die des Li und Na quantitativ untersucht. Auf Grund einer neuen Interpolationsmethode ist eine Bestimmung nicht nur des Ca, sondern auch noch des Sr, Ba und Li möglich. Dies entspricht der Ausdehnung der Komplexometrie auf Komplexe bis zu einer Komplexkonstanten von 10^5 .

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Elektrolytwirkung der Ionen, besonders der Alkalimetalle, wurde unsere Aufmerksamkeit auf eine Substanz gelenkt, die mit den Erdalkalimetallen mit zunehmendem Atomgewicht schwächere Komplexe bildet. Wir glaubten, in der Uramildiessigsäure (in der Folge kurz als UDE bezeichnet) ein geeignetes Versuchsobjekt zur Aufstellung einer „Ionenreihe“ zu finden, die ihren letzten Grund in der Größe der hydratisierten Ionenradien hat.

Auf ähnliche Gesetzmäßigkeiten wies zuerst *A. Musil*^{1, 2, 3} hin. Er untersuchte die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat mit Hilfe von sämtlichen Alkalikarbonaten. Diese Untersuchung führte ihn durch Konstanthaltung aller anderen Einflüsse zu der Erkenntnis der

* Herrn Prof. Dr. F. Wessely zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *A. Musil*, Mh. Chem. 53/54, 367 (1929).

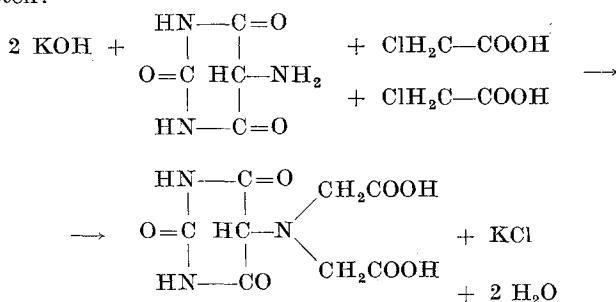
² *A. Musil*, Mh. Chem. 61, 229 (1932).

³ *A. Musil*, Mh. Chem. 67, 269 (1936).

„elektrostatischen Individualität“ der einzelnen Ionen und deren Bedeutung für die verschiedensten Reaktionen. Die mathematische Auswertung führte dann letztlich zur Berechnung der Radien der hydratisierten Ionen. An dieser Stelle seien — ohne einen Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben — folgende Ionenreihen angeführt: 1. Die Holmbergsche Kationenkatalyse in der Reaktionskinetik, 2. Die Hofmeisterschen Ionenreihen aus dem Gebiet der Kolloidchemie, 3. Untersuchungen auf dem Gebiet der Biochemie und 4. die bereits erwähnten Verseifungsversuche von *Musil*, welche in ihrer theoretischen Deutung letztlich die Erklärung für alle diese Erscheinungen liefert.

Die UDE wurde erstmalig im Rahmen der Arbeiten von *Schwarzenbach*⁴ über die Komplexone beschrieben. In der Folge erschienen noch zwei Arbeiten von *Schwarzenbach*, die sich mit der Verwendung der UDE zur Bestimmung der Wasserhärte⁵ und zur Bestimmung von Mg, Ca sowie einiger anderer zweiseitiger Metalle mit Hilfe von pH-Effekten unter Verwendung von Mischindikatoren befassen⁶. Nach dem Verfahren von *Schwarzenbach* ist eine Bestimmung von Sr, Ba und Li wegen des Fehlens eines genügend scharfen Potentialsprunges nicht möglich. Dies ist selbstverständlich auf die geringere Beständigkeit der Komplexe zurückzuführen, was aber seinen letzten Grund wiederum in der Größe der hydratisierten Ionenradien der betreffenden Metalle hat.

Bei der Reindarstellung der UDE machte sich deren Komplexbildung mit Na in sehr unerfreulicher Weise bemerkbar. Wir änderten daher die von *Schwarzenbach* angegebene Darstellungsweise dahingehend ab, daß wir an Stelle von Natriumhydroxyd Kaliumhydroxyd zur Abspaltung der Salzsäure bei der Kondensation des Uramil mit der Chloressigsäure verwendeten:



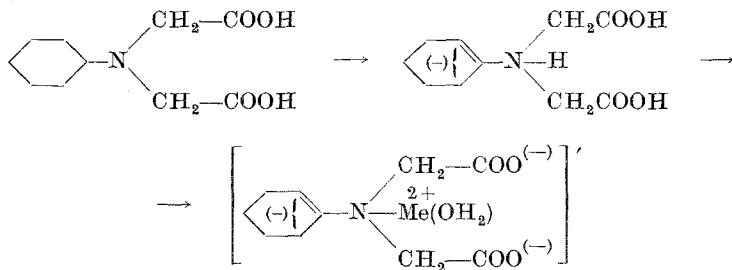
Dadurch wurde das Reinigungsverfahren erleichtert und die Ausbeute erhöht.

⁴ G. Schwarzenbach und Mitarb., Helv. Chim. Acta **29**, 364 (1945).

⁵ G. Schwarzenbach und Mitarb., Helv. Chim. Acta **29**, 811 (1945).

⁶ G. Schwarzenbach und Mitarb., Helv. Chim. Acta **31**, 459 (1948).

Schwarzenbach beschreibt die Reaktion der Komplexbildung wie folgt:



Durch die Komplexbildung wird somit für jedes Metallion ein H-Ion in Freiheit gesetzt. Aus den Titrationskurven ist ersichtlich, daß die UDE bei Gegenwart von Metallionen dreibasisch wird, da zur Neutralisation nicht zwei, sondern drei Äquivalente

Tabelle der Komplexbildkonstanten

Mg.....	$7,0 \cdot 10^8$
Ca.....	$5,9 \cdot 10^8$
Sr.....	$4,5 \cdot 10^7$
Ba.....	$6,0 \cdot 10^6$
Li.....	$2,5 \cdot 10^5$
Na.....	$2,1 \cdot 10^3$

Base verbraucht werden. Aus dem Verlauf der Titrationskurven mit $[\text{N(CH}_3)_4\text{OH}$ bei Gegenwart von Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na berechnete *Schwarzenbach* die Komplexbildkonstanten (Tabelle). Die in der Tabelle aufgeführten Werte zeigen die gleiche Reihenfolge wie in den anderen aufgeführten Ionenreihen, auf die eingangs hingewiesen wurde.

Wir titrierten die UDE in Gegenwart eines Unterschusses von Mg, Ca, Sr, Ba und wegen der Schrägbereihungen im Periodensystem auch von Li und Na.

Das von *Schwarzenbach* angeführte Verfahren (Verwendung von Mischindikatoren) kann nur bei Mg und Ca zu einer quantitativen Bestimmung führen. Ändert man das Verfahren jedoch etwas ab, so ist eine Bestimmung auch von Sr, Ba und Li, nicht mehr allerdings von Na möglich. Es können — wie im folgenden bewiesen wird — also auch noch Metalle mit einer Komplexbildkonstanten von 10^5 komplexometrisch bestimmt werden, wogegen die Grenze der Bestimmbarkeit bei dem von *Schwarzenbach* angewandten Verfahren bei Metallen mit einer Komplexbildkonstanten von 10^7 liegt. Zu diesem Zweck nimmt man die Neutralisationskurven der UDE mit verschiedenen Mengen Metallion unter sonst gleichen Bedingungen potentiometrisch auf und es kann dann durch Interpolation sehr gut auf die Mengen der betreffenden Metalle (Sr, Ba und Li) geschlossen werden. Diese Methode wird im folgenden als Interpolationsmethode bezeichnet.

Grundbedingung bei allen diesen Methoden ist lediglich ein genügender Überschuß an UDE, was ohne weiteres aus dem Massenwirkungsgesetz herleitbar ist. Auf jeden Fall muß der Mehrverbrauch an Lauge gegen-

über dem Verbrauch für die reine Säure dem Metallgehalt proportional sein.

Beim Magnesium kann, solange ein etwa 50%iger Überschuß an Reagens vorhanden ist, aus dem Mehrverbrauch an Lauge für die Neutrali-

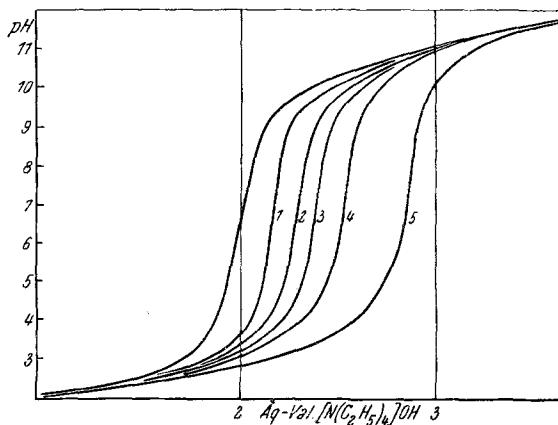


Abb. 1. Titration bei Gegenwart von Magnesium

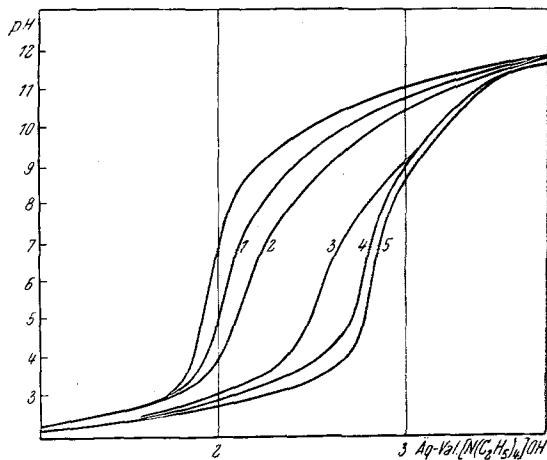


Abb. 2. Titration bei Gegenwart von Calcium

sation bis $\text{pH} = 7$ direkt streng und mit guter Genauigkeit auf die Magnesiummenge geschlossen werden.

Die in der Abb. 1 eingezeichneten Kurven beziehen sich auf Magnesiummengen von 1,2 mg 1, 1,8 mg 2, 2,4 mg 3, 3,0 mg 4, 6,0 mg 5. Bei 6 mg (= 0,25 mMol) ist der Überschuß an Reagens (0,25 mMol wurden im ganzen vorgelegt) nicht mehr ausreichend.

Beim Calcium gilt das für das Magnesium Gesagte im wesentlichen auch. Hier ist ebenfalls ein Überschuß an Reagens von 50% erforderlich, um eine strenge Proportionalität zwischen Ca-Menge und Laugenverbrauch zu erhalten.

Die in Abb. 2 eingezeichneten Kurven beziehen sich auf Calciummengen von 1,11 mg 1, 2,20 mg 2, 5,8 mg 3, 11,6 mg 4 und 23,2 mg 5. Auch hier ist bei 11,6 mg (entsprechend 0,27 mMol) eine Proportionalität zum Laugenverbrauch nicht mehr gegeben.

Beim Strontium — das schon eine geringere Komplexkonstante hat — ist die Auswertung des Diagrammes zur quantitativen Bestimmung

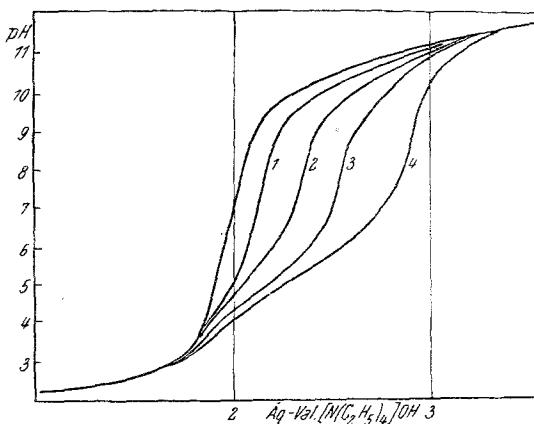


Abb. 3. Titration bei Gegenwart von Strontium

bereits etwas schwieriger. Der geeignete Äquivalenzpunkt liegt hier bei $pH = 7$ bis 8, jedoch wäre ein Indikatorumschlag bereits unscharf. Besser verfährt man daher so, daß man den Verlauf der Titrationskurve mit anderen unter sonst gleichen Bedingungen, aber mit verschiedenen Sr-Mengen gewonnenen Titrationskurven vergleicht. Dann sind die Werte als gut zu bezeichnen.

In Abb. 3 sind die Titrationskurven für 4,4 mg 1, 8,8 mg 2, 13,2 mg 3 und 22,0 mg Sr 4 eingezeichnet. Auch hier ist also ein mindestens 50%iger Überschuß an Reagens erforderlich.

Beim Barium tritt überhaupt keine sprunghafte Änderung des pH-Wertes mehr auf, so daß hier nur noch die bereits beim Strontium erwähnte Interpolationsmethode anwendbar ist.

In Abb. 4 sind die Neutralisationskurven für 3,96 mg 1, 7,92 mg 2, 19,2 mg 3 und 38,6 mg 4 Barium eingezeichnet.

Beim Lithium ist wie beim Barium eine quantitative Auswertung nur mit Hilfe der Interpolationsmethode sicher möglich. Die erhaltenen

Ergebnisse sind dann aber noch als gut zu betrachten, besonders wenn man bedenkt, daß wegen des niedrigen Atomgewichtes des Lithiums bereits sehr geringe Mengen einen Effekt hervorrufen.

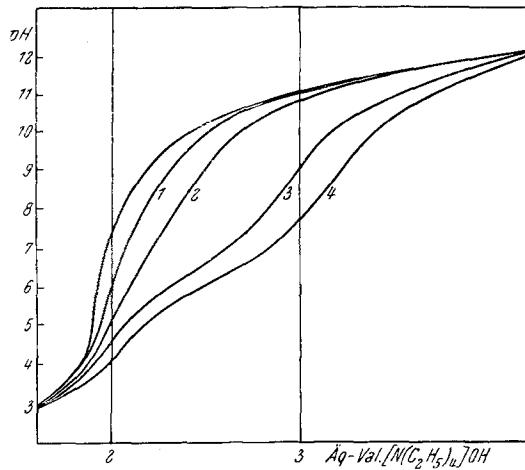


Abb. 4. Titration bei Gegenwart von Barium

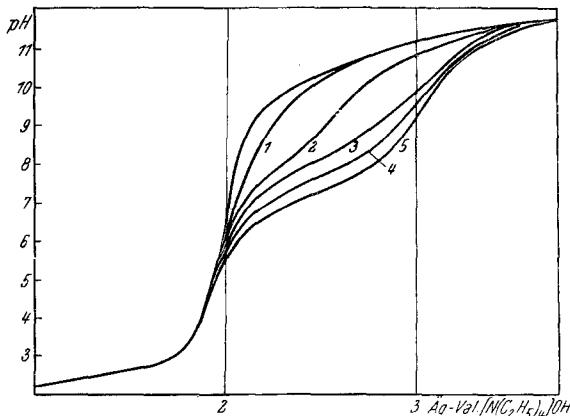


Abb. 5. Titration bei Gegenwart von Lithium

In der Abb. 5 sind die Neutralisationskurven bei Gegenwart von 0,35 mg 1, 0,70 mg 2, 1,75 mg 3, 3,50 mg 4 und 7,00 mg 5 Lithium eingezeichnet.

Eine quantitative Auswertung der Neutralisationskurven für eine Natriumbestimmung ist auch nach der Interpolationsmethode nicht mehr möglich.

Die in Abb. 6 eingetragenen Werte beziehen sich auf Natriummengen von 10,0 mg 1, 20,0 mg 2, 50,0 mg 3 und 100,0 mg 4.

Aus den Diagrammen geht hervor, daß 1 ml Lauge (0,1 n) 1,25 mg Mg, 2,0 mg Ca, 4,9 mg Sr äquivalent ist. Der entsprechende Wert für Ba ist wegen des Fehlens eines scharfen Äquivalenzpunktes nur mit einer relativ großen Unsicherheit bestimmbar. Jedoch weist er — abgesehen von Analogieschlüssen zu den anderen Erdalkalimetallen — eher auf 6,8 als auf 13,7 hin.

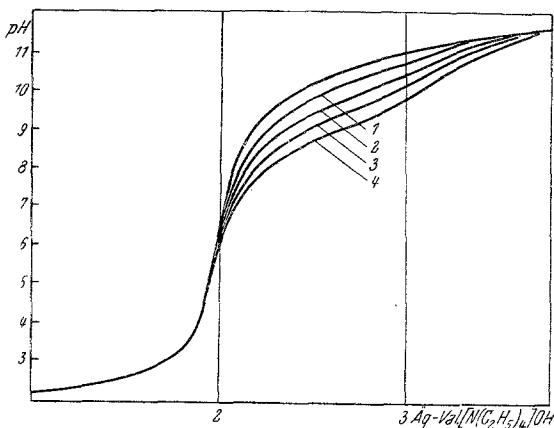
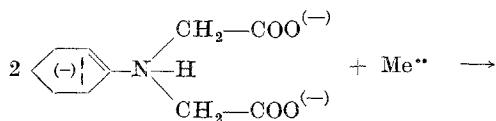


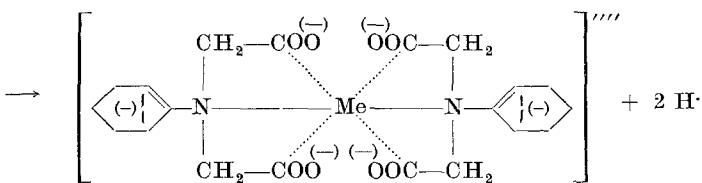
Abb. 6. Titration bei Gegenwart von Natrium

Daraus ergibt sich, daß ein Me^{++} nicht ein, sondern zwei H-Ionen in Freiheit setzt. Die Deutung im Sinne der Gleichung auf S. 880 steht zu diesen experimentellen Ergebnissen in Widerspruch. Bei Li und Na ist das Atomgewicht gleich dem Äquivalenzgewicht; hier ist die Schwarzenbachsche Formulierung anwendbar. 1 ml Lauge entspricht nämlich innerhalb der Fehlergrenzen 0,7 mg Li. Beim Na ist eine auch nur näherungsweise Angabe zu unsicher.

Da die UDE im Überschuß des Metalls drei Wasserstoffionen abspaltet, müssen zwei Mole UDE mit einem Metallion vom Typus Me^{++} reagieren.

Unter Beibehaltung des von Schwarzenbach angegebenen Reaktionsmechanismus wäre dann die Gleichung, die zur Komplexbildung mit den zweiwertigen Metallen führt, folgendermaßen zu formulieren:





Auf die Existenz derartiger Komplexe im Falle des Calciums und des Magnesiums hat *Schwarzenbach* bereits hingewiesen⁶.

Eine weitere Verwendung der UDE bietet sich in der Möglichkeit eines einfachen Nachweises von Magnesium und Lithium neben den anderen Alkalimetallen. Zu diesem Zweck neutralisiert man die Säure auf pH = 5, am besten unter Verwendung von Mercks flüssigem Universalindikator. Dann fügt man die auf Mg und Li zu prüfende Lösung zur neutralisierten UDE hinzu. Sinkt der pH-Wert, so ist damit die Anwesenheit von Mg bewiesen. Wenn man jetzt weiter neutralisiert, so wird bei pH = 6 bis 7 das Li komplex gebunden. In diesem Fall bleibt dann der pH-Wert während der Zugabe einiger Milliliter Lauge konstant, während er im Falle der Abwesenheit von Li sofort auf pH = 12 steigt. Diese Erscheinung ist aus einer Superposition der Neutralisationskurven für Mg und Li herleitbar. Die Bedingung ist lediglich die, daß die UDE im genügenden Überschuß vorliegt. Nachweisbar sind auf diese Weise ohne Schwierigkeiten Mengen von 0,5 mg der betreffenden Metallionen.

Diese Untersuchungen über die Komplexbildung führen zu dem Ergebnis, daß dem Magnesium in der Reihe der Erdalkalimetalle der größte, dem Barium der kleinste Ionenradius zuzuschreiben ist. Zu einem analogen Ergebnis in der Reihe der Alkaliionen kam *Musil* auf Grund reaktionskinetischer Untersuchungen. Der Grund für diese Reihenfolge der „Ionenradien“ ist der abnehmenden Hydratation zuzuschreiben, wofür *Hückel* eine theoretische Deutung gab.

Die Theorie von *Scatchard*, welche durch eine Differenzierung der *Debyeschen* „Ionenradien“ und damit durch die richtigere Erfassung der Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten eine Verfeinerung, durch die Berücksichtigung auch nichtionischer Kräfte eine Erweiterung der *Debyeschen* Elektrolyttheorie darstellt, erklärt mit genügender Genauigkeit alle die Wechselwirkungen in einer Elektrolytlösung, ausgenommen die Quantenenergien, die zu wirklichen chemischen Verbindungen führen.

Durch Konstanthaltung aller anderen Reaktionsbedingungen — es wurde ja nur jeweils das Kation ausgetauscht — können wir also die elektrostatische Individualität der einzelnen Ionenart beobachten. Das Studium solcher Versuchsdaten unter Heranziehung der *Debyeschen* Elektrolyttheorie kann die „Ionenreihe der Komplexbildung“ genau

der gleichen Deutung zuführen wie die anderen bekannten „Ionenreihen“, nämlich 1. die *Holmbergsche Kationenkatalyse*, 2. die *Hofmeisterschen Ionenreihen*, 3. Ionenreihen, die in der neueren Elektrobiologie in Erscheinung treten und viele längst bekannte Tatsachen der Physiologie und Pathologie erklären, 4. die Verseifungsversuche von *A. Musil* und deren theoretische Deutung.