

NEUERE METHODEN DER KOMPLEXENFORSCHUNG BEI DEN HALOGENELEMENTEN

E. PUNGOR

Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös-Universität,
Budapest

Über die analytische Anwendung der Interhalogene und Halogenzyanide wurde bereits in zahlreichen Publikationen berichtet [1] (siehe die Arbeiten von E. Schulek und Mitarb.); oft können die Reaktionen jedoch auf einfache Weise nicht gedeutet werden, und man versucht das physikalische und chemische Verhalten der Interhalogene mehr auf komplexchemischer Grundlage zu erklären [2]. In vorliegender Arbeit möchte ich mich mit jener Frage beschäftigen, welche Methoden es sind, die eine erfolgreiche Forschung der bei den Interhalogenen und Halogenzyaniden auftretenden Komplexbildung ermöglichen.

Zum Studium der Komplexeigenschaften der Interhalogen- und Halogenzyanidverbindungen schlug ich zwei Methoden vor. Eine dieser Methoden ist eine sogenannte statische, bei der das auf einer in die wässrige Lösung des Interhalogens getauchten glatten Platinelektrode zustandekommende Potential gemessen und die Stabilitätskonstante und Koordinationszahl des Komplexes mit der Gleichung:

$$E - \left(E_0 - \frac{0,058}{2} \log C_{\text{Br}^-} \right) = \frac{0,058}{2} \log \frac{C_{\text{BrCl}}^0}{C_{\text{Cl}^-} + K C_{\text{Cl}^-}^X}$$

errechnet wird. (Mit Hilfe der Gleichung erhält man die resultierende Stabilitätskonstante [2].)

Dabei möchte ich als wichtig erwähnen, dass sich im Falle des Bromchlors in stark saurem Medium, abweichend von den Literaturangaben, eine sehr hohe Koordinationszahl ergab. Messungen der Überführungszahl ergaben, dass das zentrale positive Bromatom von 6 HCl-Liganden umgeben ist.

Während man die Annahme von Komplexen auf dem Gebiete der Interhalogene auch in der Literatur trifft, befasst sich das Schrifttum in diesem Sinne mit den Halogenzyaniden nicht. Dabei zeigt das Verhalten der Halogenzyanide jedoch zahlreiche Anomalien. Unter diesen möchte ich in erster Linie jene Tatsache hervorheben, dass aus der Reihe der Halogenzyanide das Chlorcyan mit Jodid nur unter bestimmten Bedingungen, und zwar nur innerhalb kurzer Zeit nach seiner Entstehung reagiert. Interessant ist auch, dass Bromcyan und Jodcyan mit Jodid in saurem Medium mit verschiedenen Geschwindigkeiten reagieren; am schnellsten verläuft die Reaktion beim Jodcyan. In Kenntnis der Elektronaffinität der Halogene können diese Erscheinungen

nur sehr schwierig gedeutet werden. Dieser Umstand nötigte mich, die chemischen Reaktionen der Halogenzyanide einem eingehenderen Studium zu unterziehen. Am zweckmässigsten erschien die Untersuchung der Reaktion des Bromzyans mit Jodid.

Bromzyan reagiert mit Jodid zeitlich verfolgbar, langsam; die Reaktion ist daher für die Durchführung kinematischer Untersuchungen geeignet.

Experimenteller Teil

Das zu den Untersuchungen benötigte Bromzyan wurde nach dem durch E. Schulek und L. G. Molnár [3] beschriebenen Verfahren hergestellt. Die durch Sublimation erhaltenen Bromzyankristalle wurden im Kühlschrank aufbewahrt und zu den Untersuchungen in Wasser gelöst. Der Bromzyangehalt der wässrigen Lösungen wurde mit auf sublimiertes Jod eingestellter Thiosulfatlösung bestimmt.

Die in einem 50,00 ml-Messkolben befindliche Kaliumjodidlösung wurde in den konditionierten Raum des auf $\pm 0,02$ °C genau arbeitenden Ultrathermostaten untergebracht. Die Konzentration der Kaliumjodidlösung betrug nach Auffüllen mit Wasser bis zur Marke $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. Das Volumen der im Messkolben vorgewärmten Lösung wurde so eingestellt, dass es von Fall zu Fall etwa 45 ml betrug. In die temperierte Lösung wurden vor Einleiten der Reaktion 0,2 ml Schwefelsäure eingetragen, hernach aus einer Bürette die Bromzyanlösung zugegeben und bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Diese Manipulationen wurden rasch durchgeführt, um zu verhindern dass sich währenddessen die Temperatur des Systems — dessen Wärmekapazität übrigens ziemlich gross ist — ändert, dann wurde durchgeschüttelt und in diesem Augenblick auch gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang gesetzt.

Die Geschwindigkeit der Jodausscheidung wurde mit einem Beckmann DU-Spektrophotometer bei $440 m\mu$ verfolgt. Der die Messzellen enthaltende Küvettenhalter war mit einem Heizmantel umgeben, in diesem zirkulierte die Flüssigkeit jenes Ultrathermostaten, in dem die Lösungen vor der Untersuchung temperiert wurden. Die Temperatur in den Küvetten wurde mit Termometern kontrolliert.

Zu den auf der Stoppuhr (Genauigkeit 0,01 sec) abgelesenen Zeitpunkten bestimmten wir die Extinktionswerte.

Ergebnisse der Untersuchungen

Die Messergebnisse zeigten, dass die Jodausscheidung in Gegenwart eines grossen Überschusses von Jodid weder mit einer Kinetik erster, noch mit einer solchen zweiter Ordnung beschrieben werden kann. Als Grundlage für die weiteren Berechnungen führte ich folgende Annahmen ein:

1. Das Bromzyanmolekül und das Jodidion bilden einen Komplex miteinander.
2. Das nach Reaktion des Bromzyans mit Jodid freiwerdende Zyanid bildet einen Komplex mit Bromzyan.
3. Aus dem aus Bromzyan und Jodid gebildeten Komplex entsteht Jodzyan.
4. Die Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit der in Frage kommenden Komplexe ist viel grösser als die Bildungsgeschwindigkeit des Jodzyans.

5. Jodzian reagiert mit Jodid in saurem Medium mit grosser Geschwindigkeit unter Ausscheidung von Jod.

6. Das im Laufe der Reaktion gebildete Bromid reagiert ebenfalls mit dem noch unzersetzten Bromzian.

Auf Grund dieser Annahmen kann folgende kinetische Gleichung abgeleitet werden:

Ausgangsvoraussetzungen

$$\begin{aligned}
 [\text{BrCN}]^\circ &= [\text{JBrCN}^-]_r + [\text{BrBrCN}^-]_r + [\text{CNBrCN}^-]_r + [\text{BrCN}]_r + ([\text{CN}^-]_r - \\
 &\quad - [\text{CNBrCN}^-]_r) \cdot \frac{1}{2} + ([\text{Br}^-]_r - [\text{BrBrCN}^-]_r) \cdot \frac{1}{2} \\
 K_{\text{CNBrCN}} &= \frac{[\text{BrCN}]_r \cdot [\text{CN}^-]_r}{[\text{CNBrCN}^-]_r} & K_{\text{BrBrCN}} &= \frac{[\text{BrCN}]_r [\text{Br}^-]_r}{[\text{BrBrCN}^-]_r} \\
 K_{\text{JBrCN}} &= \frac{[\text{BrCN}]_r [\text{J}^-]_r}{[\text{JBrCN}^-]_r} & [\text{Br}^-]_r &= [\text{CN}^-]_r \\
 \frac{d[\text{CN}^-]_r}{dt} &= k[\text{JBrCN}^-]_r & & (1)
 \end{aligned}$$

Integrierte Gleichungen der Reaktion des Bromzyans mit Jodid

$$\begin{aligned}
 & - \left(\frac{1}{K_{\text{CNBrCN}}} + \frac{1}{K_{\text{BrBrCN}}} \right) \frac{K_{\text{JBrCN}}}{2[\text{J}^-]^\circ} \frac{E_{\text{J}_2, t}}{\varepsilon_{\text{J}_2}} - \\
 & - 2,303 \left\{ \frac{[\text{BrCN}]^\circ}{2[\text{J}^-]^\circ} \left(\frac{1}{K_{\text{CNBrCN}}} + \frac{1}{K_{\text{BrBrCN}}} \right) K_{\text{JBrCN}} + \frac{K_{\text{JBrCN}}}{[\text{J}^-]^\circ} + \right. \\
 & \quad \left. + 1 \right\} \log \left(1 - \frac{E_{\text{J}_2, t}}{[\text{BrCN}]^\circ \varepsilon_{\text{J}_2}} \right) = k \tau & (2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \left(\frac{1}{K_{\text{CNBrCN}}} + \frac{1}{K_{\text{BrBrCN}}} \right) \frac{K_{\text{JBrCN}}}{2[\text{J}^-]^\circ} \frac{E_{\text{J}_2, t}}{\varepsilon_{\text{J}_2}} - \\
 & - 2,303 \left\{ \frac{[\text{BrCN}]^\circ}{2[\text{J}^-]^\circ} \left(\frac{1}{K_{\text{CNBrCN}}} + \frac{1}{K_{\text{BrBrCN}}} \right) K_{\text{JBrCN}} + \frac{K_{\text{JBrCN}}}{[\text{J}^-]^\circ} + \right. \\
 & \quad \left. + \frac{K_{\text{JBrCN}}}{K_{\text{XBrCN}}} \frac{[\text{X}^-]^\circ}{[\text{J}^-]^\circ} + 1 \right\} \log \left(1 - \frac{E_{\text{J}_2, t}}{[\text{BrCN}]^\circ \varepsilon_{\text{J}_2}} \right) = k \tau & (3)
 \end{aligned}$$

Die mit Hilfe der Gleichung zu errechnenden Komplex-Stabilitätskonstanten sind in der Tabelle 1 enthalten. Es wurde festgestellt, dass auch in chlorid- und sulfozyanidhaltigen Lösungen neue Bromzyankomplexe gebildet werden, deren Stabilitätskonstanten mit Hilfe der Gleichung 3 errechnet werden können.

Die Ergebnisse der Berechnungen zeigt Abb. 1. Die Abbildung zeigt die experimentell bestimmten Werte neben der theoretisch ermittelten Kurve. Man sieht, dass die Übereinstimmung innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegt. Wie aus der Abbildung ersichtlich, wurden die Untersuchungen bei 6 verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Tabelle 1
Stabilitätskonstanten der Halogenzyanidkomplexe

Temperatur °C	K_{CNBrCN}	K_{JBrCN}	K_{ClBrCN}	$K_{\text{Br}_2\text{CN}}$	K_{SCNBrCN}
20	$7,7 \cdot 10^4$	71	—	—	—
24	$5,2 \cdot 10^4$	60	~30	~10	~50
29	$3,3 \cdot 10^4$	45	~25	~3	~30
41,5	$1,1 \cdot 10^4$	25	—	—	—
56	$3,9 \cdot 10^3$	14	—	—	—
70	$1,2 \cdot 10^3$	7,5	—	—	—

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante bestimmte ich auch die freie Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsentropie. Bei ersterer liegt der mittlere Fehler des Durchschnittswertes, berechnet auf Grund der sich zwischen 24 und 70 °C ergebenden Geschwindigkeitskonstanten innerhalb von 1 kcal, bei letzterer ist die Streuung $\pm 0,1 \text{ cal Grad}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$. Wie es

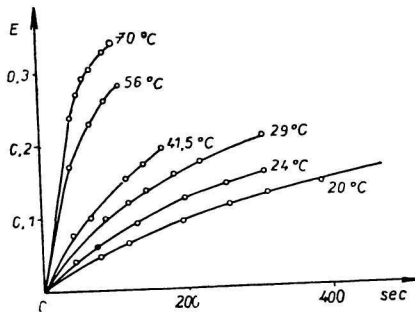


Abb. 1. Extinktion des Jods in Funktion der Zeit.

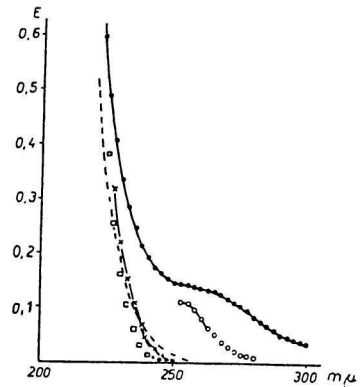


Abb. 2. Bromzyan gelöst in Wasser.
 —●— Bromzyan gelöst in $5 \cdot 10^{-2} \text{ M-KCN}$
 —□— Bromzyan gelöst in $5 \cdot 10^{-2} \text{ M-KBr}$
 —x— Bromzyan gelöst in $5 \cdot 10^{-2} \text{ M-KCl}$
 --- Bromzyan gelöst in $5 \cdot 10^{-2} \text{ M-KSCN}$
 —○— Konzentration des Bromzyan
 $1,61 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

ergibt ist die freie Enthalpie — 16 kcal — nicht allzu gross, gleichzeitig ist aber der — 15 cal $\text{Grad}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$ betragende Entropiefaktor ein ziemlich grosser Wert.

Die auf Abb. 1 gezeigte Übereinstimmung beweist, dass der Gedankengang, auf Grund dessen die Gleichung abgeleitet wurde, richtig war. Die Reaktion selbst, bei der es sich nach dem vorher beschriebenen Mechanismus letzten Endes um die Umsetzung von Jodbromzyan zu Bromjodzyan handelt, stelle ich mir so vor, dass das Jodid und das positive Brom im Laufe der Schwingungen des zentralen Atoms senkrecht zu den Bindungslinien in eine solche Lage versetzt werden, dass sie schliesslich vom Zyan nahezu gleich weit entfernt sind, und da das Brom infolge seiner grösseren Elektronenaffinität das Jodid zu oxydieren imstande ist, kommt es schliesslich zum Elektronenübergang, wonach dann das Jod zum zentralen Atom des Moleküls wird. Da aus der Dissoziation des Bromjodzyans stammende Bromid und das Jodzyanmolekül reagieren mit den Komponenten der Lösung, und so ergibt die Reaktion des Jodzyans mit Jodid Jodjodzyan. Aus den vorangehend angeführten Daten ist ersichtlich, dass unter den Komplexen des Bromzyans der Brombromzyan-Komplex am meisten labil ist, ebenso bleibt aber auch der Jodjodzyan-Komplex nicht bestehen, wenn die Lösung grössere Mengen von Wasserstoffionen enthält, und es kann sich so das schlecht dissoziierende Zyanwasserstoffmolekül bilden. Das Jodjodzyan zersetzt sich also mit grosser Geschwindigkeit, praktisch augenblicklich unter Ausscheidung von Jod.

Im Vorangehenden erhielten wir durch die kinematischen Ergebnisse Informationen über mehrere Komplexe, deren Existenz bisher unbekannt war. Es erschien uns zweckmässig die Existenz dieser Komplexe mit einem, von der kinetischen unabhängigen Methode nachzuweisen. Zu diesem Zwecke stellten wir Aufnahmen der Absorptionsspektren von Lösungen des Bromzyans sowie von bromzyanhaltigen Lösungen der verschiedenen, als Liganden in Frage kommenden Komponenten her (Abb. 2). Wie aus der Abbildung ersichtlich, existieren die sich auf Grund der kinematischen Messungen ergebenden Komplexe tatsächlich.

Die grosse Stabilität des Zyanbromzyans legt den Gedanken nahe, dass das über ein noch kleineres Zentralatom verfügende Zyanchlorzyan einen noch stabileren Komplex bildet. Dieser Umstand erklärt, weshalb das Chlorzyan in Gegenwart von Zyanidüberschuss mit Jodid nicht reagiert.

Eine eingehendere Untersuchung der Frage ist geplant.

Dem Herrn Kandidaten Kálmán Burger, der mich bei den Untersuchungen tatkräftig unterstützte, möchte ich auch an dieser Stelle herzlichst danken.

Zusammenfassung

Die Halogen-Halogen und die Pseudohalogen-Halogen Verbindungen zeigen zahlreiche interessante Reaktionen, die vom anorganisch-chemischen und nicht zuletzt vom analytischen Gesichtspunkte aus geprüft werden müssen.

Die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen hängt mit ihren Komplexeigenschaften zusammen. Es wurde eine statische und eine kinematische Methode ausgearbeitet, mit welcher die wichtigsten Daten (Stabilität, Koordination usw.) der ausgewählten Verbindungen berechnet werden können. Besonders schöne Ergebnisse waren im Falle von Halogenzyaniden zu finden, wo eine Reihe der bisher nicht bekannten Komplexe nachgewiesen werden konnte.

НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Э. ПУНГОР

Кафедра неорганической и аналитической химии, Университет им. Л. Этвеша,
Будапешт

Выводы

Соединения галоидов друг с другом и галоидов с псевдогалоидами отличаются многими интересными реакциями, которые нужно исследовать с точки зрения неорганической химии а также аналитической химии. Реакционная способность этих соединений связана с их комплексообразующими свойствами. Разработаны статический и кинематический метода, позволяющие вычислять важнейшие данные (устойчивость, координация и т. д.) выбранных соединений. Особенно хорошие результаты достигнуты при галоидных цианах, где было доказано существование целого ряда пока неизвестных комплексных соединений.

NOVŠIE METÓDY VÝSKUMU KOMPLEXNÝCH ZLÚČENÍN HALOGÉNOV

E. PUNGOR

Ústav anorganickej a analytickej chémie, Univerzita L. Eötvösa, Budapešť

Súhrn

Zlúčeniny halogénov s halogénmi a halogénov so pseudohalogénmi majú mnohé zaujímavé reakcie, ktoré bolo potrebné sledovať z hľadiska anorganickej chémie a nie v poslednom rade i z hľadiska analytickej chémie. Reakčná schopnosť týchto zlúčenín súvisí s ich komplexotvornými vlastnosťami. Bola vypracovaná statická, ako aj kinematická metóda, umožňujúca výpočet najdôležitejších údajov (stálosť, koordinácia atď.) zvolených zlúčenín. Osobitne dobré výsledky sa dosiahli pri halogénkyánoch, kde sa dokázal rad dosiaľ neznámych zlúčenín.

LITERATUR

1. Schulek E., Anal. Chim. Acta 2, 74 (1948). — 2. Pungor E., Burger K., Schulek E., J. Inorg. Nucl. Chem. 11, 56 (1959). — 3. Schulek E., Molnár L. G., Magyar Kém. Lapja 4, 35 (1949).