

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Kinetik und Mechanismus von Komplexbildungsreaktionen mit Formazanen¹

Der wasserlösliche Farbstoff 2-Carboxy-2'-hydroxy-3'-nitro-5,5'-disulfophenyl-meso-phenyl-formazan (abgekürzt: FOH₃) bildet mit Schwermetallionen intensiv farbige Chelate von der Zusammensetzung MeFO oder MeFOH. Da den Reaktionen analytische Bedeutung zukommt, war eine genauere Untersuchung von Kinetik und Mechanismus wünschenswert². Die Bestimmung von Stabilitäts- und Geschwindigkeitskonstanten schien uns auch im Hinblick auf eine Abklärung der Mechanismen der Metallionen-katalysierten Autoxydation des Farbstoffs³ interessant.

Die Bildung von MeFOH erfolgt unter Abspaltung der beiden H⁺ der Carboxylgruppe ($pK_1 = 3,5$) und der Phenolgruppe ($pK_2 = 5,4$). Bei Chelaten vom Typ MeFO,

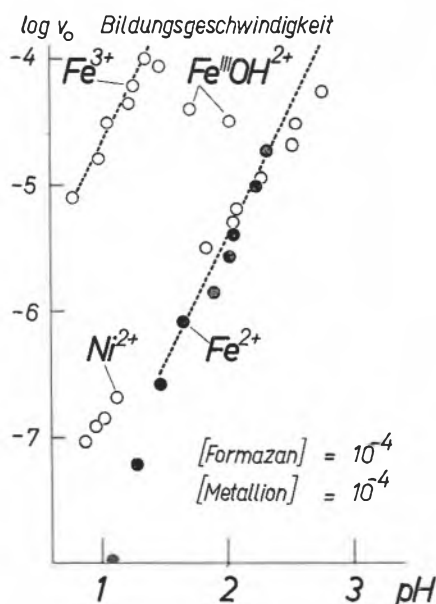


Abb. 1. Die zur Messung der Bildungsgeschwindigkeit bestimmten Reaktionslösungen wurden durch Zusammengeben von Stammlösungen an Farbstoff (10^{-5} bis 10^{-4} M) und analysereinen Präparaten von Eisenalaun, Mohrschem Salz bzw. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10^{-5} bis 10^{-3} M) erhalten und der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von HClO_4 mittels pH-Meter direkt eingestellt. Die Anfangsgeschwindigkeit wurde alsdann durch spektrophotometrische Verfolgung der Absorptionsbande des freien Farbstoffs bei 4600 \AA ermittelt. Die aufgetragenen Werte beziehen sich auf die Anfangskonzentrationen 10^{-4} . Die Temperatur betrug bei allen Versuchen $25 \pm 2^\circ$.

¹ Nach einem Kurzvortrag, gehalten am Symposium der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft über Koordinationsverbindungen, Bern, 17. Februar 1962.

² Für die freundliche Anregung hierfür danken wir Herrn Prof. Dr. R. WIZINGER, Farbemstitut, Basel.

³ S. FALLAB und H. ERLNMEYER, Reaktivität von Koordinationsverbindungen II. Über das Verhalten eines Zn^{2+} -Komplexes gegenüber Sauerstoff, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1152.

die mit Cu^{2+} , Ni^{2+} und Fe^{3+} schon in stark saurer Lösung gebildet werden, ist außerdem noch die Iminogruppe der Formazankette dissoziiert ($pK_3 = 14,6$). Die thermodynamische Stabilität des Zn-Chelats bestimmten wir übereinstimmend mit Hilfe spektrophotometrischer und potentiometrischer Methoden zu $\log K = 13,6$. Die Konstanten K (für MeFO) bzw. K_H (für MeFOH) der übrigen Chelate können vorerst nur schätzungsweise angegeben werden: Cu^{2+} , Ni^{2+} : $\log K > 28$; Fe^{3+} : $\log K \cong 25$; Fe^{2+} : $\log K_H \cong 10$; Pb^{2+} : $\log K_H \cong 8$; Cd^{2+} , Be^{2+} , Mg^{2+} : $\log K_H < 2$.

Die großen Unterschiede zwischen den Stabilitätskonstanten lassen vermuten, daß der Ligand, um ein Maximum an π -Delokalisierungsenergie zu gewährleisten, im Komplex eine tetragonale planare Anordnung der Ligandatome erzwingt. Bei den p -Metallen wie Be und Mg liegt eine tetraedrische Konfiguration von geringerer Stabilität vor.

Die Einstellung der Komplexbildungsgleichgewichte erfolgt in neutraler Lösung so rasch, daß sie mit klassischen Methoden nicht verfolgt werden kann. Aber die Geschwindigkeiten der Reaktionen mit Fe^{3+} , Fe^{2+} und Ni^{2+} konnten wir in saurer Lösung spektrophotometrisch messen. Aus der pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (Abb. 1) ergibt sich als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für Fe^{3+} und Fe^{2+} die bimolekulare Reaktion (3) bzw. (4) (Abb. 2). Bei der Reaktion mit

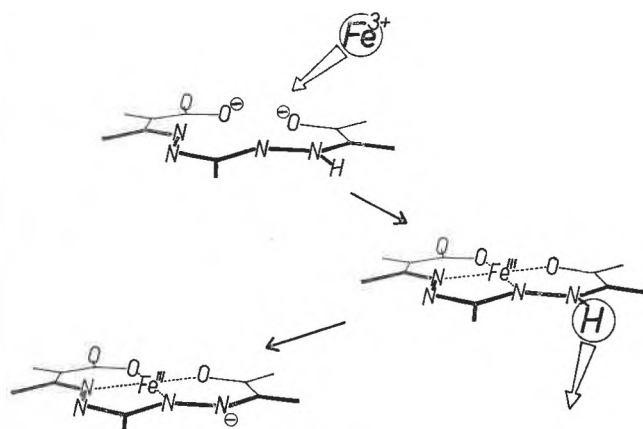
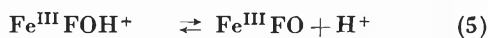
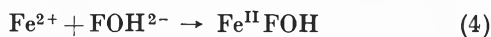
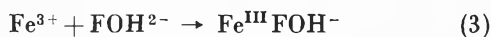
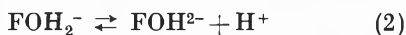
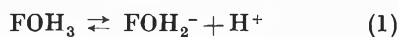


Abb. 2

Fe^{3+} beobachtet man über pH 1,3 wieder ein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit, das auf die Bildung der Partikel FeOH^{2+} zurückzuführen ist (Abb. 1). Den Reaktionen sind die Dissoziationsgleichgewichte (1) und (2)



vorgelagert, die sich praktisch momentan einstellen. In der dritten Reaktionsstufe erfolgt, wiederum praktisch momentan, die Dissoziation des dritten H^+ aus der Imino-Gruppe (5) (Abb. 2). Die Nickelreaktion läßt keinen einheitlichen Mechanismus erkennen (Abb. 1). (6) und (7) bestimmen die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit.



Im Dissoziationsvorgang, den wir mit Hilfe der Metall-austauschreaktion (8) verfolgten, verhalten sich die drei Chelate stark verschieden. Die Geschwindigkeit der Dissoziation von $\text{Fe}^{\text{II}}\text{FOH}$ ist pH -unabhängig (9),

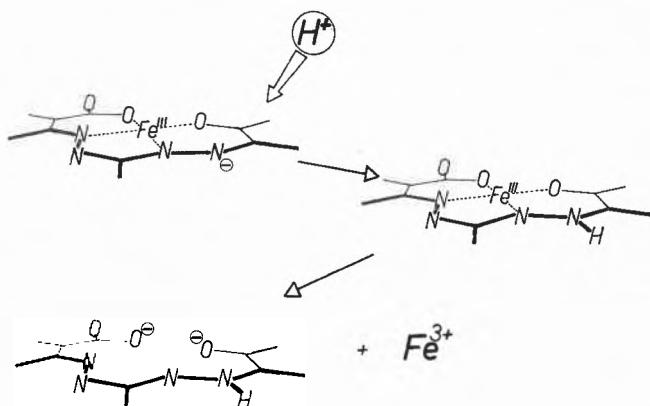
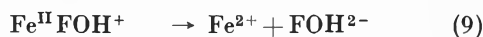
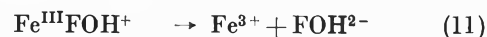
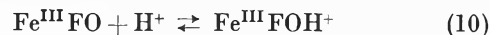


Abb. 3

währenddem der Zerfall von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{FO}$ H^+ -katalysiert ist (10, 11) (Abb. 3). Die Dissoziation von NiFO ist so langsam, daß selbst nach Tagen kein meßbarer Austausch nach (8) zu beobachten ist.



Die bei 25° ermittelten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k betragen für Fe^{3+} : $3 \cdot 10^8$, für Ni^{2+} : $2 \cdot 10^5$ und für Fe^{2+} : $2 \cdot 10^5 \text{ Mol}^{-1} \text{ l} \text{ sec}^{-1}$. Auffallenderweise verläuft die Ni^{2+} -Reaktion ungefähr gleich rasch wie die Fe^{2+} -Reaktion⁴. Die beiden Reaktionen erweisen sich dagegen in den aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ermittelten scheinbaren Aktivierungsenergien stark verschieden. Fe^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} : 22000, 18000, 12000 cal Mol^{-1} .

Auf Grund der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit, wobei als Frequenzfaktor 10^9 angenommen wird⁵, schätzten wir die Aktivierungsentropien (bei 25°) für Fe^{3+} , Ni^{2+} und Fe^{2+} zu +70, +40 und +20 $\text{cal Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$.

Die hohen positiven ΔS^\ddagger -Werte besagen, daß die Reaktion rascher ist, als nach der einfachen Kollisionstheorie zu erwarten wäre. Wenn ΔS^\ddagger in erster Näherung als Gewinn bzw. als Verlust an Translationsentropie der Hydratwassermoleküle gedeutet wird⁶, so muß man annehmen, daß bei der Bildung eines aktivierten Übergangskomplexes bereits fast die ganze Hydrathülle des Metallions abgeschält wird.

⁴ An zahlreichen Beispielen ist beobachtet worden, daß Komplexbildungsreaktionen mit Ni^{2+} , verglichen mit den Reaktionen der 2^+ -wertigen Kationen der anderen 3d-Metalle, sehr langsam verlaufen. Siehe z.B. I.SCHILLER, K.BERNAUER und S.FALLAB, *Experientia* 17 (1961) 440.

⁵ A.A.FROST und R.G.PEARSON, *Kinetics and Mechanism*, New York 1953, S. 92, geben für eine Reaktion $A + BCD$ unter Bildung eines nichtlinearen aktivierten Komplexes den Wert $Z = 10^8 \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ an.

⁶ J.LEWIS und R.G.WILKINS, *Modern Coordination Chemistry*, New York 1960, S. 100.

K. TREFZER und S. FALLAB
Institut für anorganische Chemie
Universität Basel

Zur Untersuchung von Diffusionsvorgängen in porösen Schichten¹*

Die Eigenschaften von festen porösen Phasen spielen in vielen Forschungs- und Anwendungsgebieten des Chemikers eine große Rolle. In der Elektrochemie sind es Ionenaustauscher-, Kunststoff- und Deckschichtmembrane, die bei Trennmethode oder als Indikator-elektroden eingesetzt werden. Eine große Bedeutung besitzen die Transportvorgänge in physiologischen Mem-

* Eingegangen am 12. März 1962.

¹ Es handelt sich um eine Abschlußarbeit des physikochemischen Praktikums. Weitere Anwendungen dieser hier entwickelten Methodik werden folgen: Bestimmung von Monomeren in Polystyrol, Untersuchung von gefärbten Fasern und Pulverschichten. Eine Arbeit über die Untersuchung der Lösungsgeschwindigkeit von Metallen erscheint demnächst an anderer Stelle. Über ein anderes Diffusionsexperiment an porösen Schichten siehe auch F.HÜGLI und Mitarbeiter, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 478.

bransystemen für die Medizin. Poröse Systeme stellen Pulver- und Filtrierpapierschichten dar, wie sie in den chromatographischen Methoden eingesetzt werden.

Mit verschiedenen Parametern versucht man die Eigenschaft der Porosität in solchen Systemen zu charakterisieren. Es interessieren vor allem das Verhältnis von Porenvolumen zu Totalvolumen oder die mittleren Größen von Porenradius und Porenlänge. Eine weitere Eigenschaft besteht in den Wechselwirkungen an den Porenoberflächen mit den Gas- oder gelösten Flüssigkeitsmolekeln. Zur Ermittlung solcher Eigenschaften werden häufig Diffusionsexperimente herbeigezogen. So liefert die Diffusion von Gasteilchen durch poröse Membrane die charakteristische Größe der Permeabilität². Experimentelle Schwierigkeiten besonderer Art bietet die Ermittlung von Eigenschaften poröser Systeme in Flüssigkeiten. Die Diffusionsvorgänge verlaufen bedeutend langsamer als bei Gasen, so daß vor allem sehr empfindliche Konzentrationsdetektoren eingesetzt werden müssen. An dünnen Porenschichten werden die Diffusionsprozesse von gelösten Molekeln oder Ionen verfolgt, indem auf beiden Seiten der Porenschicht eine Flüssigkeitsphase verschiedener Konzentration angebracht und die Konzentrationsänderungen in den Flüssigkeiten in Abhängigkeit der Zeit aufgenommen werden². Die Empfindlichkeit der Methode ist vor allem festgelegt durch die Größe der Flüssigkeitsphasen.

In dieser Arbeit wird über ein Experiment berichtet, das neben dem großen Vorteil einer kleinsten Flüssigkeitsmenge über eine sehr empfindliche Detektormethode, nämlich die Polarographie, verfügt.

Die Diffusionsprozesse können damit in geeigneten Lösungsmittelsystemen auf einfache Art nach dem Prinzip der nichtstationären Methodik bearbeitet werden.

Die Untersuchungsmethode³

In Abb. 1 sind die wichtigsten Einzelheiten der Meßzelle dargestellt. Anstelle der Quecksilberelektrode in der gewöhnlichen Polarographie wird die auf den innern Durchmesser angeschliffene Kapillare eingesetzt.

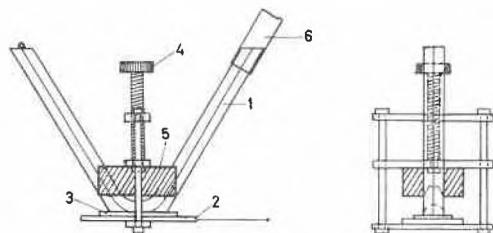


Abb. 1. Meßzelle. Oberflächenpolarographie. Versuchsanordnung:

- | | |
|---------------------|--|
| 1. Kapillare | 4. Quetschhahn |
| 2. Pt-Blech (Anode) | 5. Korkstück oder Holzstück |
| 3. Filterpapier | 6. Schlauch zum Hg-Reservoir (Kathode) |

² W. JOST, Diffusion, *Fortschritte der physikalischen Chemie*, Steinkopff, 1957.

³ A. BRAUNWALDER, A. GRUBENMANN und F. HÜGLI, *Chimia* 15 (1961) 461.

Als Trägerphase für den Elektrolyten dient das zu untersuchende poröse Schichtstück von etwa 2 cm² Oberfläche. Auf dieses werden die Lösung von Grundelektrolyt und Depolarisator bis zur Porenfüllung gebracht (etwa 0,05 bis 0,1 cm³). Die angeschliffene Kapillare wird mit geringem Druck auf das Schichtstück angepreßt, so daß eine Berührung des fließenden Quecksilberfadens mit dem isolierenden Schichtmaterial stattfinden kann. Als unpolarisierbare Elektrode wird ein Platinblech oder ein Silberblech eingesetzt, das eine Deckschicht aus AgCl besitzt. Der Widerstand einer solchen Zelle darf einige 100 Ohm nicht übersteigen. Bei geringem Quecksilberfluß in der aufgesetzten Kapillare erhalten wir die gleichen Stromspannungscharakteristiken wie an der stationären Quecksilberelektrode⁴. Das Strommaximum ist direkt proportional der Depolarisatorkonzentration bei konstantem Spannungsvorschub. Wie die Experimente zeigen, ist diese Beziehung an unserer einfachen Apparatur auf einige Prozente genau erfüllt. Die Ungleichheit der porösen Schichtproben sowie die Aufsetztechnik beeinflussen die Meßgenauigkeit. Durch Umströmen der Elektrode mit gereinigtem Stickstoff wird der störende Einfluß des Sauerstoffes bei den Elektrodenreaktionen unterdrückt. Der Ankonzentrierungseffekt durch Verdampfung von Lösungsmittel kann durch Einbau der Meßzelle in ein Gefäß mit gesättigter Lösungsmittelatmosphäre unterdrückt werden. Auf die besonderen Effekte der Elektrokapillarität sowie der Herabsetzung der Überspannung an solchen Schichten kann hier noch nicht eingegangen werden.

Die Diffusionsmessungen

Am Beispiel von Papierchromatographieschichten soll das Diffusionsexperiment beschrieben werden. Auf die unpolarisierbare Elektrode wird ein quadratisches Papierstück von etwa 2 cm² Oberfläche gebracht und mit 0,1 cm³ Grundelektrolytlösung, in diesem Falle 1-m KCl-Lösung, getränkt. Die Kapillare wird aufgesetzt und eine Reststromkurve aufgenommen. Anschließend wird allseitig vom Rande her die Depolarisatorlösung (1-m KCl, 10⁻³-m an Jodessigsäure und Saccharin) auf das Filterpapierstück gegeben und die Zeitmessung gestartet. Wie die folgende Abbildung schematisch zeigt, findet der freie Diffusionsprozeß der Depolarisatoren vom äußern Durchmesser der angeschliffenen Kapillare (einigermaßen kreisrund) bis ins Zentrum der berührenden Quecksilberphase statt.

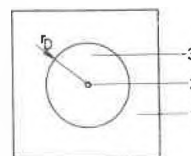


Abb. 2. Diffusionsschema

1. Filterpapier, 2. angeschliffene Kapillare, 3. Diffusionsfläche

⁴ J. E. B. RANDES, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 327. A. SEVCIK, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* 13 (1948) 349.

Der Konzentrationsausgleich in der dazu senkrechten Richtung erfolgt bei unseren Experimenten genügend rasch und braucht bei der mathematischen Auswertung der Experimente nicht berücksichtigt zu werden. Sobald die Diffusionszone an den Quecksilberfaden gelangt, treten in den polarographischen Stromspannungskurven die charakteristischen Maxima auf. Mit einer Reihe solcher Polarogramme kann die Zeitabhängigkeit der Konzentrationszunahme im Kapillarzentrüm leicht und exakt bestimmt werden. Die bei genügend schnellem Spannungsvorschub – wir benützten ein Polarecord E261 R der Firma Metrohm AG, Herisau – verbrauchte Depolarisatormenge kann vernachlässigt werden.

Bei solchen Relativmessungen mit mehreren Depolarisatoren an ein und demselben Schichtstück unter gleichbleibendem Aufsetzdruck der Kapillare fallen die obenerwähnten Fehlerquellen dahin. Es ist natürlich darauf zu achten, daß die Halbwellenpotentiale genügend weit auseinanderliegen und keine Überlagerungen in der Stromspannungskurve auftreten.

In den Abbildungen 3 und 4 sind die Ergebnisse mit den beiden Depolarisatoren Jodessigsäure und Saccharin wiedergegeben.

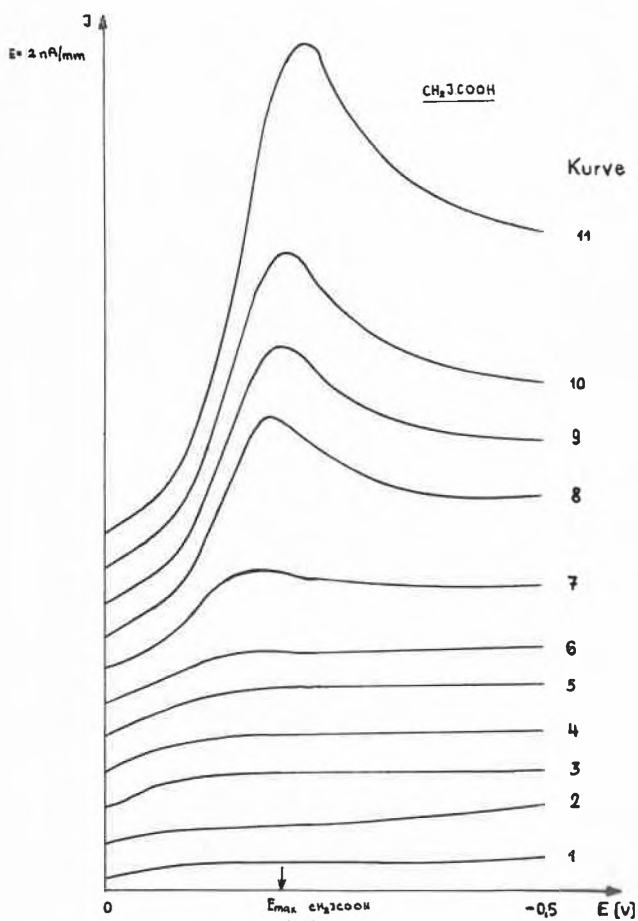


Abb. 3. Polarogramme Jodessigsäure

Kurve	1 nach 0 Minuten	Kurve	7 nach 38 Minuten
"	2 " 5 "	"	8 " 45 "
"	3 " 12 "	"	9 " 50 "
"	4 " 17 "	"	10 " 55 "
"	5 " 24 "	"	11 " 75 "
"	6 " 30 "		

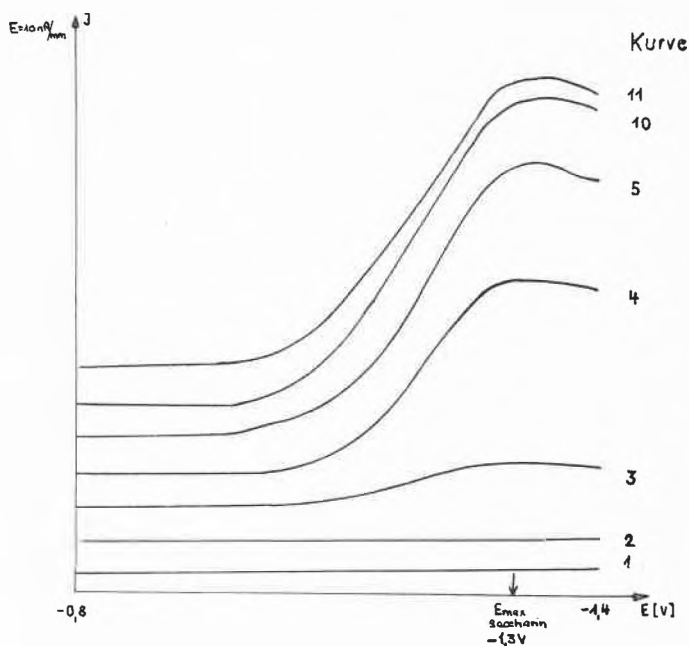


Abb. 4. Polarogramme Saccharin

Kurve	1 nach 0 Minuten		
"	2 " 5 "	"	"
"	3 " 12 "	"	"
"	4 " 17 "	"	"
"	5 " 24 "	"	"
"	10 " 55 "	"	"
"	11 " 75 "	"	"

Abb. 5 gibt die I_{max} -Zeitkurven wieder.

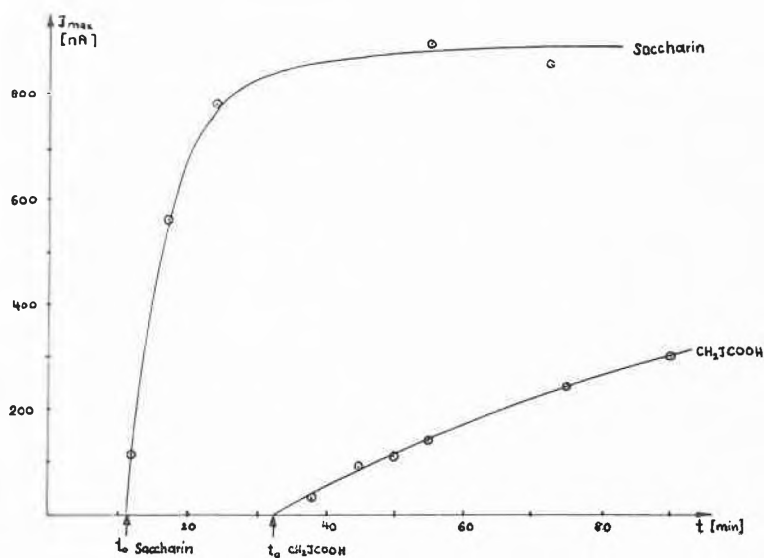


Abb. 5. Maximumstrom von Jodessigsäure und Saccharin in Funktion der Diffusionszeit

Die mathematische Behandlung dieses Diffusionsproblems ist bekannt⁵. Eine einfache Auswertungsmethode für das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten ergibt sich aus der mittleren Verschiebung eines diffundierenden Teilchens durch Extrapolation auf die Konzentration 0 (Abb. 5). Es ergibt sich ein $D_{\text{Sacharin}} : D_{\text{Jodessigsäure}}$ von 2,7 : 1 unter den bei unserem Experiment herrschenden Bedingungen. Wie die ersten

Experimente an organischen Depolarisatoren zeigen, stimmen die erhaltenen Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten ziemlich gut mit denjenigen aus andern Experimenten überein.

Die Firma Metrohm AG, Herisau, stellte ein Polarecord E261 R für diese sonst mit einfachsten Mitteln auszuführende Arbeit zur Verfügung, wofür wir danken. Dem Schweizerischen Nationalfonds dankt der Letztgenannte.

B. SCHÄR, U. HENCARTNER, A. GRUBENMANN
und F. HÜGLI

Technikum Winterthur, Abteilung für Chemie

⁵ W. JOST, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, New York 1952.
J. CRANK, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford 1956. H. S. CARLS-
LAW und J. C. JAEGER, *Conduction of Heat*, Oxford 1959.