

Über Komplexbildung, Hydratation und Farbe.

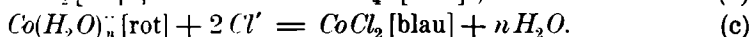
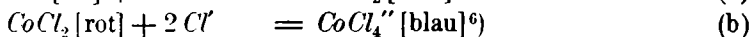
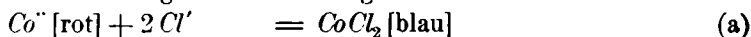
Von

Gilbert Newton Lewis¹⁾.

In einer kürzlich unter dem Titel: „Hydratation in Lösung“²⁾ erschienenen Notiz habe ich erörtert, welche Farbänderungen auftreten, wenn man zu einer Kupferbromidlösung ein farbloses Bromid und zu einer Kupfer- oder Kobaltchloridlösung ein farbloses Chlorid zusetzt. Nachdem ich darauf hingewiesen hatte, dass die Erklärung, die von Ostwald³⁾ gegeben wurde, und die weite Annahme gefunden hat, nicht Stich hält, zeigte ich (wie ich glaube als erster), dass sich diese Erscheinung mit der ältern Anschauung in Einklang bringen lässt, nach der ja die Farbänderungen der Kupfer- und Kobaltdösungen auf Verschiedenheiten in der Hydratation zurückzuführen sind.

Ich bedaure, in meiner Notiz eine von Donnan und Basset⁴⁾ gegebene Erklärung der Erscheinung nicht erwähnt zu haben, die den Grund der Farbänderung lediglich darin sieht, dass ein einfaches Ion in ein komplexes übergeht. Auf dies Versehen hat Herr Donnan⁵⁾ in einer Notiz aufmerksam gemacht, in der er weiter die Wichtigkeit der neuern Theorien der Komplexbildung von Werner und von Abegg und Bodländer betont. Da es mir fernliegt, die Bedeutung dieser wertvollen Theorien zu bestreiten, möchte ich die vorliegende Frage noch einmal in ihrer einfachsten und greifbarsten Gestalt betrachten. Weshalb wird z. B. eine rote Kobaltchloridlösung blau nach Zugabe eines andern Chlorids?

Die drei Erklärungen für diesen Vorgang, wie sie je von Ostwald, Donnan und Basset und mir gegeben wurden, lassen sich ausreichend durch die drei nachfolgenden Gleichungen darstellen:



¹⁾ Übersetzt von H. Freundlich.

²⁾ Diese Zeitschr. 52, 224 (1905).

³⁾ Siehe Grundlinien der anorg. Chemie S. 639.

⁴⁾ Trans. Chem. Soc. 81, 939 (1902).

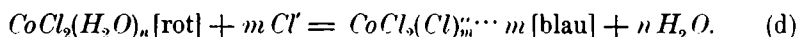
⁵⁾ Diese Zeitschr. 53, 317 (1905).

⁶⁾ Die nachfolgenden Überlegungen gelten in gleicher Weise, wenn statt oder gleichzeitig mit dem Auftreten von CoCl_4^{--} das Auftreten irgend eines ähnlichen Komplexes, etwa CoCl_3' , angenommen wird.

Nun ergibt sich aus Gleichung (a) und (b) auf Grund des Massenwirkungsgesetzes, dass das Verhältnis des roten Stoffes zum blauen nur von der Chlorionkonzentration abhängen kann. Nach Gleichung (c) aber hängt dies Verhältnis nicht ausschliesslich von der Chlorionkonzentration ab, sondern auch von der „aktiven Masse“ des Wassers.

Meine Versuche ergaben nun tatsächlich, dass Lösungen, die bezüglich des Kobaltchlorids und des Chlorions gleich konzentriert waren, sich doch in ihrer Farbe unterschieden, und zwar waren sie um so röter, je grösser die aktive Masse des Wassers war. Diese Tatsache zeigt nicht bloss, dass die von Ostwald und Donnan und Bassett gegebenen Erklärungen nicht ausreichen, sondern kann auch, abgesehen von jeder Hypothese, als bündiger Beweis dafür angesehen werden, dass der Farbenwechsel von Blau in Rot ein Vorgang ist, der mit Hydratation verknüpft ist.

Nach diesen Versuchen muss man also die Farbe als Funktion nicht einer, sondern zweier Variabeln, nämlich der aktiven Masse des Chlorions und des Wassers ansehen, ohne dass ich gerade auf die besondere Form der Gleichung (c) Gewicht legen möchte. Die Versuche von Donnan und Bassett sprechen ziemlich entschieden dafür, dass wenigstens ein Teil des in einer Kobaltchloridlösung anwesenden blauen Stoffes ein komplexes Anion ist. Vereinigt man dies Ergebnis mit den aus meinen Versuchen gezogenen Schlüssen, so ergibt sich nachfolgende Gleichungsform:



Ähnliche Gleichungen können auch für die Kupfersalze angesetzt werden. Man hat einige Gründe anzunehmen, dass n eine ziemlich grosse Zahl ist. Ist sie anderseits klein und gleich der Zahl m , so entspricht die Gleichung der Wernerschen Theorie, wie sie von Kohl-schütter¹⁾ auf die vorliegende Frage angewandt worden ist.

Möglicherweise ist der wahre Vorgang noch viel komplizierter, als wie er durch Gleichung (d) dargestellt wird. Jedenfalls muss es als experimentell festgestellt angesehen werden, dass in dem Vorgang, der mit der Farbänderung verknüpft ist, zwei Stoffe — Chlorion und Wasser — eine entscheidende Rolle spielen.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1153 (1904).