



Doctoral Thesis

## Untersuchung über die Acidität einiger Metall-aquo-ionen durch deren rasche Deprotonierung

**Author(s):**

Wenger, Heinz

**Publication Date:**

1964

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000150435> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 3446

**Untersuchung über die Acidität  
einiger Metall-aquo-ionen  
durch deren rasche Deprotonierung**

Von der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

**HEINZ WENGER**

dipl. Ing.-Chem. ETH  
von Längenbühl (Kt. Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach  
Korreferent: Herr Prof. Dr. W. Schneider

Juris-Verlag Zürich  
1964

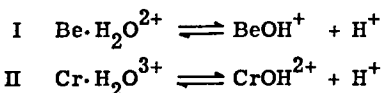
## 5. Zusammenfassung

Die Entprotonierung der Aquokomplexe von  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  wurde mit Hilfe einer Strömungsapparatur untersucht. Diese war mit einer Glaselektrode ausgerüstet und erlaubte, 6-100 msec nach dem Mischen von Lösungen der Salze obiger Kationen mit Alkalihydroxid den pH-Wert des Gemisches zu messen. Auf diese Weise nahm man die Entprotonierungsfunktionen  $g = g(\text{pH})$  der angegebenen Aquokomplexe bei verschiedenem Alter der Gemische auf.

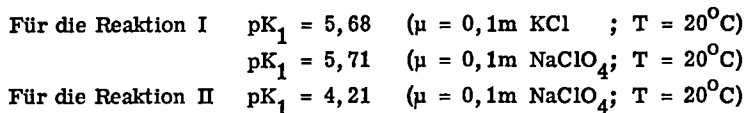
### Resultate

#### 5.1. $\text{Be. aq.}^{2+}$ ; $\text{Cr. aq.}^{3+}$

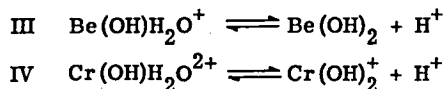
Lösungen von Berylliumperchlorat, Berylliumchlorid sowie Chromperchlorat ergaben bei der raschen Titration Entprotonierungsfunktionen, aus denen sich ein Vorgleichgewichtszustand herauslesen liess; diesem konnten eindeutig die Reaktionen



zugeschrieben werden. Für die angegebenen Reaktionen erhielt man folgende Gleichgewichtskonstanten:



Im übrigen konnten für die Reaktionen



Grenzwerte bestimmt werden, nämlich:

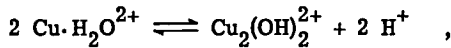
Für die Reaktion III  $pK_2 \geq 6,70$  ( $\mu = 0,1m$  KCl;  $\mu = 0,1m$  NaClO<sub>4</sub>;  
T = 20°C)

Für die Reaktion IV  $pK_2 \geq 5,80$  ( $\mu = 0,1m$  NaClO<sub>4</sub>; T = 20°C)

### 5.2. Pb. aq.<sup>2+</sup> ; Cu. aq.<sup>2+</sup>

Die rasche Titration von Kupferperchloratlösungen mit  $Cu_t = 2 \cdot 10^{-3}m$  und  $Cu_t = 3 \cdot 10^{-3}m$  im Gebiet  $Z < 0,5$  und die rasche Titration von Bleiperchloratlösungen mit  $Pb_t = 2 \cdot 10^{-3}m$  und  $Pb_t = 3 \cdot 10^{-3}m$  im Gebiet  $Z < 1,33$  ergaben nach  $6 \cdot 10^{-3}m$  sec Protonierungsfunktionen, die sich auch im Verlaufe von Wochen nicht mehr änderten. Beide Funktionen liessen sich mit Reaktionen, welche aus Gleichgewichtsmessungen bekannt waren, interpretieren.

Im Falle des Kupferaquokomplexes war dies die Reaktion



für welche man die Gleichgewichtskonstante

$$-\log \beta_{22} = 10,78 \quad (\mu=0,1m \text{ NaClO}_4; T=20^\circ\text{C})$$

erhielt.

Die Protonierungsfunktionen, welche bei der Titration von Bleiperchloratlösungen erhalten wurden, waren wie diejenigen des Aquo-kupfer-II-ions konzentrationsabhängig. Form und Abstand der Kurven waren gleich wie bei den aus Gleichgewichtsmessungen erhaltenen Kurven:  $6 \cdot 10^{-3}$  sec nach dem Beginn der Hydrolyse enthalten die Lösungen somit die Ionen  $PbOH^+$ ,  $Pb_4(OH)_4^{4+}$ ,  $Pb_3(OH)_4^{2+}$ ,  $Pb_6(OH)_8^{4+}$  neben  $H^+$  und  $OH^-$  in den Gleichgewichtskonzentrationen.

### 5.3. Al. aq.<sup>3+</sup>

Versuche, durch die Entprotonierung des Aquo-aluminium-ions in der Strömungsapparatur konzentrationsunabhängige Protonierungskurven zu erhalten, misslingen.

Die Untersuchung einer hydrolysierten Aluminiumperchloratlösung ( $Z = 2,00$ ) ergab folgende Resultate:

- a) Aus Strömungsversuchen: Die in der hydrolysierten Lösung existierenden Aluminiumhydroxokomplexe besitzen keine in rascher Reaktion protonierbaren  $\text{OH}^-$ -Gruppen.
- b) Aus dem Ultrazentrifugieren der Lösung : Das Gewichtsmittel der Hydroxokomplexe beträgt  $950 \pm 100$ . Dieser Wert wurde unter der Annahme erhalten, dass diese Partikeln aus dem Element  $\{\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}\}$  aufgebaut seien. Die grosse Fehlergrenze rührt davon her, dass das scheinbare Partikelgewichtsmittel sehr stark von der Totalkonzentration des Aluminiumions abhängt.

Nach dem Quotienten  $f/f_k = 0,96$  (aus dem experimentell bestimmten Reibungskoeffizienten  $f$  und dem für kugelförmige Partikeln berechneten,  $f_k$ ) zu schliessen, sind die untersuchten Aluminiumhydroxokomplexe kugelförmig gebaut.