

PAPIERELEKTROPHORESE
 VON KOMPLEXVERBINDUNGEN DES FORMALDOXIMS
 MIT MANGAN, NICKEL, EISEN UND VANADIN

J. BEČKA und J. JOKL

*Institut für Chemie der Betriebsökonomischen Abteilung, Jihlava,
 Landwirtschaftliche Hochschule, Brno und
 Institut für analytische Chemie,
 Pharmazeutische Fakultät, Komenský-Universität, Bratislava*

Eingegangen am 2. Dezember 1969

Es wurde die Abhängigkeit der elektrophoretischen Beweglichkeit vom pH-Wert und von der Konzentration des freien Liganden im Grundelektrolyten bei den Komplexen des Formaldoxims mit Mangan, Nickel, Eisen und Vanadin untersucht und die Zusammensetzung einiger Komplexe in diesen Lösungen abgeleitet.

Formaloxim kam als komplexbildendes Reagens sowohl bei der qualitativen Analyse als auch bei der empfindlichen photometrischen Mangan-, Vanadin- und Cerbestimmung zur Geltung. Von Bartušek und Okáč^{1,2} wurde die Bildung der Komplexe des Nickels, Mangans und Kobalts mit Formaloxim polarographisch, konduktometrisch, potentiometrisch und photometrisch untersucht, wobei sie zur Schlußfolgerung kamen, daß in alkalischen Lösungen beim pH-Wert 13 Komplexe mit der Zusammensetzung $\text{Ni}^{\text{IV}}\text{R}_6^{2-}$, $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{R}_6^{2-}$, $\text{Co}^{\text{III}}\text{R}_6^{3-}$, entstehen, wo R (CH_2NO) bezeichnet. Sie schlugen ein Verfahren für die photometrische Mn^{2+} -Bestimmung und die polarographische Ni^{2+} -Bestimmung vor^{3,4}. Von Marcenko wurde das Verhalten der Formaloximate des Mangans, Eisens, Nickels, Cers und Vanadins in Lösungen untersucht^{5,6}, desweiteren wurden von ihm die Methodiken zur photometrischen Bestimmung dieser Metalle ausgearbeitet⁷⁻⁹. Bisher gelang es jedoch nicht, eindeutig die Zusammensetzung der einzelnen Komplexe nachzuweisen, die sich auf Grund des pH-Wertes des Mediums und in einigen Fällen auch der Wertigkeit der Zentralatome ändert^{3-6,8-13}.

Nach Jokl¹⁴ stellt die elektrophoretische Beweglichkeit eines Komplexes mit negativ geladenem Liganden eine Funktion der Konzentration des freien Liganden im Grundelektrolyten dar. Der graphische Ausdruck dieser Abhängigkeit ist in der Kurve der elektrophoretischen Beweglichkeit mit charakteristischen Wellen und Haltepunkten zu erblicken. Die Beweglichkeit in den Bereichen der Haltepunkte entspricht der definierten Zusammensetzung des Komplexes und hängt mit der Molekülmasse nach der empirischen Formel¹⁵ $u/z = a \cdot m^{-1/2} + b$ zusammen, wo u/z die Äquivalenzbeweglichkeit, m die Molekülmasse und a , b Konstanten der Apparatur bezeichnen. Die sinkenden Äste der Beweglichkeitskurve entsprechen der gleichzeitigen Existenz zweier oder mehr nachfolgender Stufen des Komplexes. Die aktuelle

Beweglichkeit U in diesem Bereich weist Additivitätscharakter auf. In dieser Arbeit wurde die Papierelektrophorese zur Untersuchung der Zusammensetzung der Komplexe des Formaldoxims mit Mangan, Nickel, Eisen und Vanadin herangezogen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparate und Chemikalien

Die Elektrophorese wurde unter Zuhilfenahme einer nach Joki¹⁵⁻¹⁷ konstruierten Apparatur mit Elektrophorese-Papier „Dia Niederschlag FN5“ durchgeführt. Die Kühlplatte des Apparats wurde auf eine Temperatur von $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ mit Hilfe des Ultrathermostaten „Medingen“ temperiert. Die einzelnen Proben wurden auf der Startlinie in Volumina von je $1 \mu\text{l}$ aufgetragen. Der Apparat wurde an die Gleichstromquelle „Tesla BM 208“ angeschlossen, wobei das Potentialgefälle auf einen Wert von 14 V/cm gehalten wurde. Die Elektrophorese dauerte 1 Stunde.

Die pH-Werte des Elektrolyten wurden mit Hilfe des Laboratorium-pH-meters PHK-1 gemessen, es gelangten Glas- und Kalomelelektroden zur Anwendung. Die photometrischen Messungen wurden mittels Spektalkolorimeters „Spekol“ durchgeführt. Die pH-Werte bei der Titration wurden mit Hilfe des pH-Meters Radiometer Kopenhagen pHM 4 gemessen. Es wurden konjugierte Elektroden GK 2021 B herangezogen.

Als Indikator für die Elektroosmose diente $0,05\text{M}$ Antipyrin, die relative elektrophoretische Beweglichkeit wurde mit Hilfe einer $0,05\text{M}$ KJO_3 -Standardlösung ($\mu - 1,00$) bestimmt. Das kristallinische Chlorid des Formaldoximtrimers $(\text{CH}_2\text{NOH})_3 \cdot \text{HCl}$ wurde nach Marcenko¹⁸ hergestellt. Das Produkt wurde in heißem Äthanol gelöst, mit Äther gefällt und bei 35°C im Vakuum getrocknet. Die weißen Nadeln wurden im Exsikkator aufbewahrt. Die Metallformaldoximate wurden auf die Weise hergestellt, daß einer Menge von $0,05\text{M}$ Metallsalzlösung, die der bei den einzelnen Versuchen angegebenen Metallkonzentration entsprach, 5 ml 1M Formaldoximlösung zugegeben wurden, worauf die Lösung mit 5 ml 1M -NaOH alkalisiert und mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt wurde. Die elektrophoretische Beweglichkeit wurde binnen 24 Stunden nach Herstellung der einzelnen Proben gemessen. Die 1N Formaldoximlösung zur Herstellung der Proben wurde stets frisch bereitet. Im Wasser wurden $5,7188 \text{ g}$ Chlorid des Formaldoximtrimers gelöst und der Lösung wurden die gleichen Gewichtsmengen NaHCO_3 in Teilquanten zugegeben, worauf in einem Meßkolben mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt wurde. Die 1N Formaldoximlösung für den Grundelektrolyten wurde aus $39,5 \text{ g}$ Formalin mit einer Konzentration von 38% , das mit $35,0 \text{ g}$ $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in 250 ml destilliertem Wasser gemischt wurde, hergestellt. Dieser Lösung wurden in Teilmengen $40,75 \text{ g}$ NaHCO_3 zugegeben, worauf mit destilliertem Wasser auf 500 ml aufgefüllt wurde. Bei den verwendeten Chemikalien handelte es sich um analytisch reine Präparate.

Die Detektion der Elektroosmose-Standardlösungen und der relativen Beweglichkeit wurde mittels des Dragendorfschen Reagens durchgeführt, zur Detektion der Komplexe dienten empfindliche, für den Kationennachweis laufend verwendete Reaktionen.

Arbeitsgang

Der Grundelektrolyt enthielt Formaldoxim mit einer Gesamtkonzentration von $1,25 \cdot 10^{-1}$ bis $2,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$. Bei den Versuchen gelangten Acetato-Veronal-Pufferlösungen nach Michaelis für den pH-Bereich von $3,4-9$ und Carbonatpufferlösungen nach Kolthoff für den pH-Bereich

von 10,2–11,2 zur Anwendung. Zur Bestimmung der elektrophoretischen Beweglichkeit der Nickel- und Eisenformaloximate diente im Bereich um 12 pH 0,1M-KOH als Grundelektrolyt. Die Ionenstärke des Elektrolyten betrug $\mu = 0,1$.

Die Möglichkeit der Bildung von Metallstörkomplexen mit einer Pufferlösung wurde photometrisch untersucht. Die Löslichkeit der Komplexe in sämtlichen verwendeten Lösungen wurde mittels qualitativer Versuche und der Papierchromatographie überprüft.

Die Konzentration des freien Liganden [A] wurde mit Hilfe der Beziehung

$$[A] = \frac{[(\text{CH}_2\text{NOH}) \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3]}{([\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 \cdot K_1 + [\text{H}^+] \cdot K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3)}$$

berechnet.

Durch Einsetzen der Werte der Dissoziationskonstanten des Formaldoxims ($K_1 = 1,6 \cdot 10^{-11}$; $K_2 = 2,8 \cdot 10^{-12}$; $K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13}$) wurden die $-\log [A]$ -Werte bei verschiedenen pH-Werten berechnet (Abb. 1). Die Bedingungen, bei denen die Elektrophorese durchgeführt wurde, sind in Abb. 2–6 angeführt.

ERGEBNISSE

Mangan. Die Kurve der elektrophoretischen Beweglichkeit (Abb. 2) zeigt drei charakteristische Haltepunkte, die durch steile Äste miteinander verbunden sind. Der erste Haltepunkt im pH-Bereich von 3,2–5,0 entspricht dem hydratisierten Ion $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OH})_6]^{2+}$ (I). Im pH-Bereich von 5,5–6,3 zeigt sich in der Lösung ein Komplex-Kation und ein Komplex-Anion. Der zweite Haltepunkt im pH-Bereich von 5,5–8,75 entspricht dem Komplex-Anion $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_2\text{NO})_3]^-$ (II). Im pH-

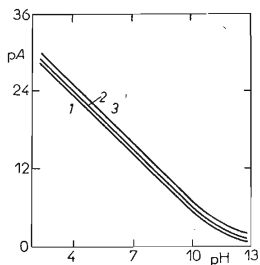


ABB. 1

Abhängigkeit $-\log [A]$ vom pH-Wert des Grundelektrolyten

1 $c_A = 1,25 \cdot 10^{-1} \text{M}$, 2 $c_A = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$,
3 $c_A = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

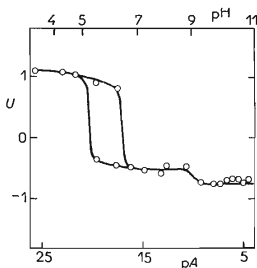


ABB. 2

Kurve der Manganformaloximatbeweglichkeit

$c_{\text{Mn}} = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 1 μl ; $c_A = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

Bereich, $\text{pH} > 9$, existiert in der Lösung ein einziger Komplex $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$ (III), dessen elektrophoretische Beweglichkeit $u = -0,74$. Ebenso wie (III) wurde von Bartušek³ und Marczenko^{5,8,9} unter den gegebenen Bedingungen das Komplex-Anion formuliert.

Nickel. In Abb. 3 sind zwei durch Haltepunkte gut unterschiedbare Kurven der Beweglichkeitsabhängigkeit vom pH-Wert veranschaulicht. Im pH-Bereich von 3,4–5,5 existieren in der Lösung das hydratisierte Ion $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (IV) und der sog. „gelbe Komplex“³ $[\text{H}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CH}_2\text{NO})_3]^+$ (V). Bei Erhöhung des pH-Wertes erfolgt langsame Oxydation eines Teils des Ni(II) zu Ni(IV) und die Bindung eines weiteren Liganden. Es entsteht der sog. „orangefarbene Komplex“³. Bis zum pH-Wert 6,54 migrieren beide Komplex-Kationen in Form nur einer Zone. Im pH-Bereich über 7,25 erfolgt neuerliche Trennung in zwei Flecke. Der Fleck, der auf der Startlinie verbleibt, gehört dem elektroneutralen Molekül an und von ihm trennt sich der „grüne Komplex“^{3,5} ab. Im pH-Bereich von 10,10–11,0 befindet sich der „grüne Komplex“ im mobilen Gleichgewicht mit dem „braunen Komplex“^{3,5} $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$ (VI).

Wie durch den Versuch bestätigt wird, existiert bis zum pH-Wert 12 in der Lösung der „grüne“ und der „braune Komplex“. In Übereinstimmung mit den Arbeiten^{3,5,9,10,19} werden die Ionen (V) und (VI) gefunden.

Eisen. Die Kurve der elektrophoretischen Beweglichkeit (Abb. 4) weist fünf deutliche Haltepunkte auf. Der erste Haltepunkt im pH-Bereich von 3,7–4,3 entspricht dem hydratisierten Ion $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (VII). Im pH-Bereich von 4,8–5,65

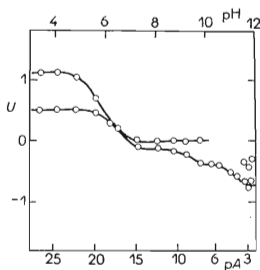


ABB. 3

Kurve der Nickelformaldoximatbeweglichkeit

$$c_{\text{Ni}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}, 1 \mu\text{l}; c_{\text{A}} = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

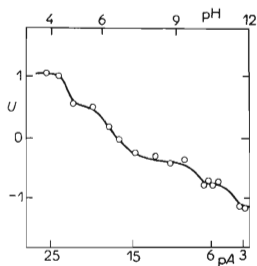


ABB. 4

Kurve der Eisenformaldoximatbeweglichkeit

$$c_{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}, 1 \mu\text{l}; c_{\text{A}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

zeigt sich ein merklicher, dem Komplex-Kation mit der Beweglichkeit $u = +0,51$ angehörender Haltepunkt. In diesem Komplex kann die Gegenwart höchstens eines trimeren Formaldoximliganden vorausgesetzt werden. Der dritte, vierte und fünfte Haltepunkt wird durch Anionen mit dem Fe(III)-Zentralatom gebildet, das zwei trimere Liganden des verschieden dissoziierten Formaldoxims bindet. Dem höchsten Dissoziationsgrad entspricht das Komplex-Anion¹⁸ $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{3-}$ (VIII) mit dem hohen Wert der elektrophoretischen Beweglichkeit $u = -1,14$ im Medium eines Carbonatpuffers. Wurde ein ammoniakalischer Puffer herangezogen¹⁸, entstanden bei gleichzeitiger Reduktion des Zentralatoms Fe(III) zu Fe(II) neben den dem vierten und fünften Haltepunkt angehörenden Komplexen auch Amminkomplexe, die als Kationen mit folgender Beweglichkeit in Erscheinung traten: $u = +0,55$ (pH 8,3), $u = +0,50$ (pH 8,9), $u = +0,38$ (pH 9,5), $u = +0,38$ (pH 10,0).

Vanadin. Im sauren Bereich bis zum pH-Wert 5,65 existiert im System lediglich das elektroneutrale Molekül (Abb. 5). Der zweite deutliche Haltepunkt im pH-Bereich 6,65–9,32 entspricht dem Gemisch einiger Komplexanionen, in dem wahrscheinlich, wie aus der gefundenen ($u = -0,46$) und der berechneten ($u = -0,44$) Beweglichkeit geschlossen werden kann, der Komplex $[\text{V}^{\text{V}}(\text{OH})_3(\text{CH}_2\text{NO})_3]^-$ überwiegt (IX). Im pH-Bereich, $\text{pH} > 10,0$, existieren im Gemisch drei bis vier Komponenten (Abb. 6), deren Beweglichkeit deutlich abgestuft ist: $u_1 = -0,38$, $u_2 = 0,70$, $u_3 = -0,88$, $u_4 = -1,26$.

Die Stufe des Komplexes mit der Beweglichkeit u_4 ist in der höchsten Konzentration vertreten. Der zum Komplex mit der geringsten Beweglichkeit $u_1 = -0,38$

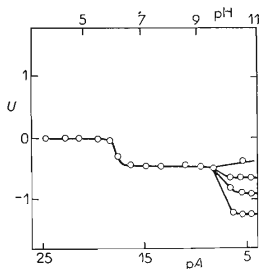


ABB. 5

Kurve der Vanadineformaldoximatbeweglichkeit

$$c_V = 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}, 1 \mu\text{l}, c_A = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

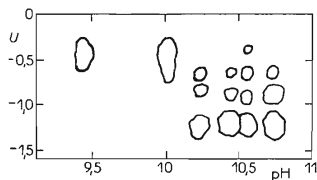


ABB. 6

Trennung der Vanadineformaldoximate

$$c_V = 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}, 1 \mu\text{l}; c_A = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

gehörende Fleck entspricht einer der Komponenten des Gemisches der im pH-Bereich von 6,65–9,32 existierenden Komplexe, u.zw. $[V^V(CH_2NO)_6]^-$ (*X*). Die sich erhöhende Beweglichkeit der übrigen Komponenten des über dem pH-Wert 10,0 existierenden Gleichgewichtsgemisches deutet darauf hin, daß die Reduktion von $V(V)$ zu $V(III)$ erfolgt. Die Existenz einiger Oxydationsstufen des Vanadins ist als Ergebnis des Reduktionsvermögens des Formaldoxims aufzufassen⁹.

DISKUSSION

Es wurde die Existenz nur eines Komplexes (*III*) in zur Manganbestimmung^{3,5,8} verwendeten Lösungen mit einem über 9 liegenden pH-Wert bestätigt. Durch Versuche wurde die Existenz von Übergangskomplexen des $Mn(II)$, die in schwachsauren, neutralen und schwachbasischen ($pH \leq 9$) Lösungen (*II*) entstehen, nachgewiesen. Die hohe Beweglichkeit des Manganformaldoxims, die in der Arbeit³ beim pH-Wert 7,2 festgestellt wurde und die mit unseren Ergebnissen nicht übereinstimmt, kann mit der Zersetzungswirkung des in der Arbeit³ verwendeten Phosphatpuffers erklärt werden. Die Bindung des zweiten trimeren Liganden erfolgt bei den Manganformaldoximaten gleichzeitig mit der Oxydation des $Mn(II)$ zu $Mn(IV)$.

Die Ergebnisse der Elektrophorese der Nickelformaldoximate stehen mit den Schlußfolgerungen³ in Übereinstimmung, daß beim „gelben Komplex“ (*V*) auch im Nichtelektrolyten die einzelnen Komponenten im Verhältnis 1 : 3 und nicht, wie in der Mitteilung^{5,10} angeführt wird, im Verhältnis 1 : 4 vertreten sind. Demgegenüber ist es unwahrscheinlich, daß beide Komplexe $Ni(IV)$ anstatt $Ni(II)$ enthielten.

Durch Elektrophorese der Eisenformaldoximate wurde erst im über 11,5 liegenden pH-Bereich die Existenz des Komplexes (*VIII*) nachgewiesen. Im pH-Bereich von 8–11,5 existieren in der Lösung das Reagens enthaltende Komplexe (dissoziiert nur in der 1. und 2. Stufe). Diese Tatsache steht im Widerspruch zur Mitteilung von Marzenko^{5,18}, von dem zur Eisenbestimmung mit Hilfe der Formaldoximmethode ein ammoniakalisches Medium herangezogen wird. Im ammoniakalischen Medium entstehen neben Formaldoximaten auch Amminkomplexe.

Durch die Messungen der elektrophoretischen Beweglichkeit der Vanadinformaldoximate wurde die Unkorrektheit der Ansicht⁵ bewiesen, daß beim Ansteigen der Reagenskonzentration sukzessiver Ersatz der HO^- -Ionen im Komplex (*IX*) durch CH_2NO^- -Ionen bis zum Entstehen des Komplexes (*X*) erfolgt. Wie durch Trennen des Komplexes im über 10 liegenden pH-Bereich nachgewiesen wurde, hat die zur Vanadinbestimmung mittels der Formaldoximmethode verwendete Lösung mit Berücksichtigung der Anzahl der $(CH_2NO)^-$ -Gruppen, auch insofern es die Oxydationsstufe des Zentralatoms betrifft, keine einheitliche Zusammensetzung.

LITERATUR

1. Bartušek M., Okáč A.: diese Zeitschrift 26, 52 (1961).
2. Bartušek M., Okáč A.: diese Zeitschrift 26, 883 (1961).
3. Bartušek M., Okáč A.: diese Zeitschrift 26, 2174 (1961).
4. Marczenko Z., Minczewski J.: Chem. Anal. (Warsaw) 5, 747 (1960).
5. Marczenko Z.: Bull. Soc. Chim. France 1964, 939.
6. Marczenko Z.: Roczniki Chem. 38, 187 (1964).
7. Marczenko Z.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 26, 347 (1961).
8. Marczenko Z.: Chem. Anal. (Warsaw) 6, 477 (1961).
9. Marczenko Z.: Anal. Chim. Acta 31 (1964).
10. Marczenko Z., Kasiura K.: Chem. Anal. (Warsaw) 6, 353 (1961).
11. Marczenko Z., Stepien A.: Chem. Anal. (Warsaw) 8, 705 (1963).
12. Morgan J. J.: J. Am. Water Works Assoc. 67, 107 (1965).
13. Goto K., Komatsa T., Furukawa T.: Anal. Chim. Acta 27, 331 (1962).
14. Jokl V.: J. Chromatog. 14, 71 (1964).
15. Jokl V.: J. Chromatog. 13, 451 (1964).
16. Jokl V., Muchova A.: Acta. Fac. Pharm. Boh. 11, 23 (1965).
17. Jokl V.: Českoslov. farm. 5, 593 (1956).
18. Marczenko Z., Kasiura K.: Chem. Anal. (Warsaw) 6, 37 (1961).
19. Okáč A., Bartušek M.: Z. Anal. Chem. 178, 198 (1960).

Übersetzt von K. Grundfest.