

PAPIERELEKTROPHORESE
VON KOMPLEXVERBINDUNGEN
DES FORMALDOXIMS MIT METALLEN II.*
UNTERSUCHUNG VON METALLKOMPLEXEN

J. BEČKA und V. JOKL

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

Eingegangen am 13. Mai 1970

In der vorliegenden Arbeit werden die Versuchsergebnisse der Papierelektrophorese von mit 27 Metallen gebildeten Formaldoximaten angeführt. Die elektrophoretische Beweglichkeit definierter Ionen der Mangan-, Nickel- und Eisenformaldoximate diente zur Berechnung der Beziehung zwischen der elektrophoretischen Äquivalenzbeweglichkeit und dem Molekulargewicht des zu untersuchenden Ions für die gegebenen Bedingungen. Mit Hilfe der gefundenen Beziehung wurden die Molekulargewichte auch einiger weiterer untersuchter Ionen bestimmt. Aus dem Kurvenverlauf der elektrophoretischen Beweglichkeit konnten die pH-Bereiche, in denen die einzelnen Komplexe existieren, die Ladung der Komplexionen sowie die annähernden Werte einiger Stabilitätskonstanten bestimmt werden.

In der Mitteilung¹ wurden von uns die Ergebnisse der Papierelektrophorese von Mangan-, Nickel-, Eisen- und Vanadinformaldoximaten angeführt.

Die Bildung von Formaldoximkomplexen mit der Mehrzahl der Metalle wurde von Marczenko und Minczewski² mit Hilfe von qualitativen Reaktionen untersucht. Sie prüften die Wirkung der Formaldoximlösung auf die Metallösungen nach Alkalisieren mit Natriumhydroxid oder Ammoniak. Die Stabilität der entstandenen Komplexe beurteilten sie auf Grund ihres Verhaltens bei den Reaktionen mit einigen Reagentien im alkalischen Medium. Die Wertigkeit der Zentralatome der entstandenen Komplexe wurde von ihnen mit Hilfe von Gasmengenmessungen ermittelt. Beide Autoren unterscheiden Metalle, die mit Formaldoxim Farbkomplexe bilden, und mit Formaldoxim durch Reduktion aus der Lösung ausgeschieden werden. Sie kamen zum Schluß, daß es sich beim Formaldoxim um ein komplexbildendes Universalreagens handelt: Im alkalischen Medium bildet es wasserlösliche Komplexe mit Ionen von Metallen, die in der durchaus überwiegenden Zahl Mehrwertigkeit aufweisen. Es wird des weiteren von ihnen vorausgesetzt, daß sich Liganden mit dem Zentralatom mittels des Sauerstoffs der Oximgruppe^{3,4} binden. Die Stabilität der Komplexe wächst allgemein mit steigendem pH-Wert. Falls Formaldoxim Komplexe mit Ionen verschiedener Oxydationsstufen desselben Metalls bildet, pflegt der Komplex des Ions der höheren Oxydationsstufe stabiler zu sein.

* I. Mitteilung: diese Zeitschrift 36, 2467 (1971).

EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

Die Apparatur und Arbeitsmethodik, sowie die verwendeten Chemikalien wurden in der Mitteilung¹ beschrieben.

In dieser Mitteilung sowie in der vorliegenden Untersuchung wurde, wie in Tabelle I angeführt wird, die Komplexbildung überprüft.

Die Abhängigkeit der elektrophoretischen Äquivalenzbeweglichkeit der Komplexe $I-X$ (siehe¹) von der Molekülmasse wurde von uns nach Jokl⁵ ausgedrückt und wir gelangten zur Beziehung

$$u/z = (7,96/\sqrt{m}) - 0,0705, \quad (I)$$

wo u/z die Äquivalenzbeweglichkeit und m die Molekülmasse bezeichnen. Die empirischen Konstanten der Gleichung (I) gelten unter den gegebenen Bedingungen ($t = 20 \pm 0,1^\circ\text{C}$, $\mu = 0,1$, Bezugsion $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$) und wurden durch rechnerische Auswertung der Versuchsdaten gewonnen (Abb. 1).

Untersuchung der Komplexe

Die Metalle der II. Hauptuntergruppe des Periodensystems bilden mit Formaldoxim verhältnismäßig wenig stabile Komplexe (Abb. 2). Die stabilsten Komplexe dieser Untergruppe werden von Calcium und nicht, wie Marcenko² anführt, von Beryllium, fallweise von Magnesium, gebildet.

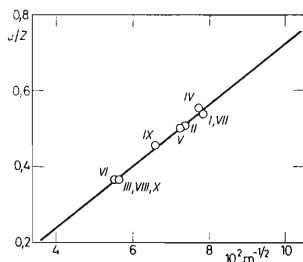


Abb. 1

Abhängigkeit der Äquivalenzbeweglichkeit u/z von der Wurzel aus der Molekülmasse

I	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	VI	$[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$
II	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_2\text{NO})_3]^-$	VII	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$
III	$[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$	VIII	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{3-}$
IV	$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	IX	$[\text{V}^{\text{V}}(\text{OH})_3(\text{CH}_2\text{NO})_3]^-$
V	$[\text{H}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CH}_2\text{NO})_3]^+$	X	$[\text{V}^{\text{V}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^-$

($t = 20 \pm 0,1^\circ\text{C}$; $\mu = 0,1$).

Die Berylliumformaldoximate sind farblos und bilden sich erst bei hohen pH-Werten. Im pH-Bereich von 6,8–8,5, wo sich auf der Beweglichkeitskurve ein deutlicher Haltepunkt auf der Startlinie zeigt, wurde die Bildung eines Niederschlags nachgewiesen. Die Magnesiumformaldoximate sind in konzentrierteren Lösungen schwach rosa gefärbt.

Die Bildung farbloser Calciumformaldoximate kann bereits bei pH-Werten von 5–6 beobachtet werden. Im engen pH-Bereich von 6,8–7,5 wurde die Bildung eines elektroneutralen Komplexes beobachtet. Bei höherem pH-Wert geht der Komplex in das Anion über. Der festgestellten Beweglichkeit entspricht der Komplex $[H_2Ca.(CH_2NO)_6]^{2-}$ (XI). Aus den Calciumformaldoximaten kann $Ca(OH)_2$ durch Einwirkung von NaOH nicht gefällt werden. Der $CaCO_3$ -Niederschlag entsteht erst längere Zeit nach Na_2CO_3 -Zugabe. Die Beweglichkeitskurven des Strontiums und Bariums zeigen einen ähnlichen Verlauf. Bei einem 10 übersteigenden pH-Wert bildet sich in der Lösung ein Niederschlag, dem ein Haltepunkt auf der Startlinie entspricht. Wie aus dem Vergleich der Beweglichkeitskurven der Formaldoximate der Metalle der II. Hauptuntergruppe ersichtlich ist, bilden Barium und Strontium die wenigst stabilen Komplexe.

Die Anionenkomplexe des Aluminiums sind in der Lösung farblos. Die Kurve der elektrophoretischen Beweglichkeit (Abb. 3) zeigt im pH-Bereich von 7,40–8,80 einen einzigen, dem elektroneutralen Komplex entsprechenden Haltepunkt. Wie aus dem Kurvenverlauf ersichtlich ist, bilden sich die Formaldoximate des Aluminiums im pH-Bereich, in dem noch kein Aluminat entsteht, d.h. bei einem unter 10,5 liegenden pH-Wert.

Die Beweglichkeitskurve der Thalliumformaldoximate (Abb. 3) ist durch einen langen Haltepunkt bis zum pH-Wert von 8,60 charakterisiert. In diesem Bereich

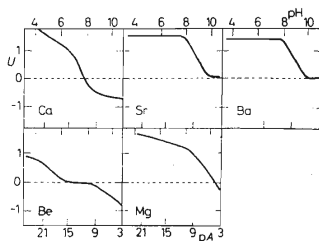


ABB. 2

Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit der Be-, Mg-, Ca-, Sr-, Ba-Formaldoximate

Bei allen Messungen wurde $1 \mu l$ Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} - und Ba^{2+} -Lösung mit einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-3} M$ verwendet. $c_A = 7,5 \cdot 10^{-2} M$; U aktuelle elektrophoretische Beweglichkeit, pA Konzentration des freien Liganden, $t = 20^\circ C$, $\mu = 0,1$.

kann eine Komplexbildung nicht vorausgesetzt werden. Die Existenz von Übergangsstufen des Komplexes vom Typ MeOxim ist aus dem sinkenden Kurvenast ersichtlich. Nach Zugabe einer Formaldoximhydrochloridlösung zur Thallium(I)-nitratlösung entsteht ein grobkörniger, weißer Niederschlag von Thallium(I)-chlorid. Dieser Niederschlag löste sich im Vergleich mit der zur üblichen Probeherstellung verwendeten Menge¹ erst in der zweifachen NaOH-Menge.

Die Zinnformaldoximate sind farblos. Der lange Haltepunkt auf der Beweglichkeitskurve (Abb. 3) im pH-Bereich von 4,4–8,6 entspricht einem entstehenden Niederschlag. Im über 10,0 liegenden pH-Bereich kann das Entstehen des $\text{Me}^{\text{IV}}\text{Oxim}_2$ -Komplexes beobachtet werden. Die Bleiformaldoximate sind farblos. Der Verlauf der Beweglichkeitskurve (Abb. 3) ist analog der Beweglichkeitskurve der Zinnformaldoximate. Der weniger deutliche, bei dem über 10 liegenden pH-Wert sich bildende Haltepunkt entspricht dem Komplex $\text{Me}^{\text{IV}}\text{Oxim}_2$.

Die Antimonformaldoximate (Abb. 3) sind farblos. Im pH-Bereich von 3,9–10,0 wurde das Entstehen eines Niederschlags beobachtet. In Übereinstimmung mit den von Marzenko² ausgesprochenen Schlußfolgerungen, daß das Antimon in den Formaldoximaten dreiwertig ist, kann die Bildung des Komplexes $[\text{Sb}^{\text{III}}(\text{CH}_2$.

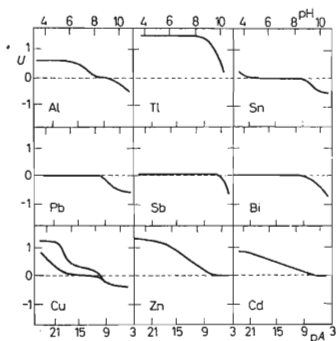


ABB. 3

Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit der Al-, Tl-, Sn-, Pb-, Sb-, Bi-, Cu-, Zn-, Cd-Formaldoximate

Bei den Messungen wurde $1 \mu\text{l}$ Al^{3+} , Tl^{+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} und Cu^{2+} -Lösung mit einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ verwendet. Die Zn^{2+} - und Cd^{2+} -Lösung hatte eine Konzentration von $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$. $c_A = 7,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ mit Ausnahme der Versuche mit Zn^{2+} und Cd^{2+} , bei denen $c_A = 1,25 \cdot 10^{-1}\text{M}$ verwendet wurde. $t = 20^\circ\text{C}$, $\mu = 0,1$.

$\text{NO}_6]^{3-}$ (XII) erst bei einem höheren pH-Wert vorausgesetzt werden. Dem angeführten Komplex entspricht die berechnete Beweglichkeit $u = -1,02$.

Die Wismutformaldoximate (Abb. 3) sind von gelblicher Farbe. In der hergestellten Formaldoximatprobe mußte die Hydrolyse durch Zugabe konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in einer Menge von 1,5 ml auf 50 ml Probe unterdrückt werden. Im pH-Bereich bis 8,70 wurde das Entstehen eines Niederschlages beobachtet. Der Komplex vom Typ $\text{Me}^{\text{III}}\text{Oxim}_2$ bildet sich erst über diesem pH-Wert.

Bei der Reaktion mit Metallen der ersten Nebenuntergruppe erweist sich Formaldoxim nicht nur als komplexbildendes Reagens, sondern es macht sich gleichzeitig durch sein Reduktionsvermögen markant geltend. Die Lösung der Gold- und Silberformaldoximate ließ sich nicht herstellen. Auch im merklich sauren Chlorwasserstoffsäuremedium beim pH-Wert 1,0 wird Gold aus der AuCl_3 -Lösung nach Zugabe einer Formaldoximchloridlösung durch Reduktion entfernt. Die Reduktion ging im Medium von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure langsamer vor sich.

Bei der Untersuchung der Reaktion des Formaldoxims mit Kupfer wurden drei Farbkomplexe beobachtet (Abb. 3). Im pH-Bereich von 3,97–5,0 erfolgte Teilung des Komplexes in zwei Komponenten (Abb. 4). Als beweglichere Komponente erweisen sich die hydratisierten Ionen $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ (XIII). Die in die Länge gezogenen, geringe elektrophoretische Beweglichkeit aufweisenden Flecke des Komplexes entsprechen in diesem Bereich den Komplexen vom Typ $\text{Me}^{\text{II}}\text{Oxim}$, bei denen ein trimerer Formaldoximligand in verschiedener Dissoziationsstufe zugegen ist. Mit sinkender Lösungsazidität werden die Wassermoleküle im hydratisierten Kation durch trimere Liganden des Formaldoxims ersetzt. Beim pH-Wert 6 zeigt sich neben einem selbständigen Flecken des Komplexkations ein komplexer Nichtelektrolyt. Das Komplexanion wurde erst beim pH 8,5 nachgewiesen. Die ermittelte elektro-

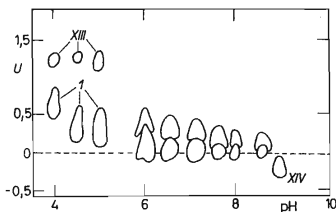


ABB. 4

Teilung der Kupferkomplexe

$c_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ in der Menge von 1 μl , $c_{\text{A}} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. XIII $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$; XIV $[\text{H}_3\text{Cu}^{\text{II}} \cdot (\text{CH}_2\text{NO})_6]^-$; I $[\text{Me}^{\text{II}}\text{Oxim}]$.

phoretische Beweglichkeit $u = -0,37$ entspricht dem grügefärbten Komplex $[\text{H}_3\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^-$ (XIV).

Die Zinkformaldoximate sind farblos. Der erste Haltepunkt am Beginn der Kurve (Abb. 3) entspricht dem hydratisierten Ion $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ (XV), der zweite Haltepunkt ist erst beim über 9,6 liegenden pH-Wert sichtbar. In diesem Bereich wurde ein elektroneutraler Komplex festgestellt.

Die Cadmiumformaldoximate sind farblos. Die Beweglichkeitskurve (Abb. 3) zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die der Zinkformaldoximate, ist jedoch weniger steil. Der erste Haltepunkt entspricht dem hydratisierten Cd^{2+} -Ion. Im über 9,7 liegenden pH-Bereich wurde ein elektroneutraler Komplex beobachtet.

Die Quecksilberformaldoximate (Abb. 5) sind farblos. Nur im sauren Medium sind sie eine beschränkte Zeitdauer stabil. Die Probe für die Elektrophorese wurde ohne Natriumhydroxidzugabe hergestellt. Die Quecksilber(II)-Ionen bilden mit Formaldoxim beim pH-Wert 6,1 ein Komplexation von der wahrscheinlichen Formel $[\text{H}_2\text{Hg}^{\text{II}}(\text{CH}_2\text{NO})_3]^+$ (XVI). Im pH-Bereich von 7,0–8,7 erfolgt sukzessive Reduktion des zweiwertigen Quecksilbers zum elementaren Metall. Beim über 8,7 liegenden pH-Wert wurde sämtliches Quecksilber durch Reduktion aus der Lösung entfernt. Das reduzierte Quecksilber wurde durch Detektion nicht festgestellt. Beim Trocknen des Elektrophoreogramms verdampfte es. Mit Ausnahme der Kurve

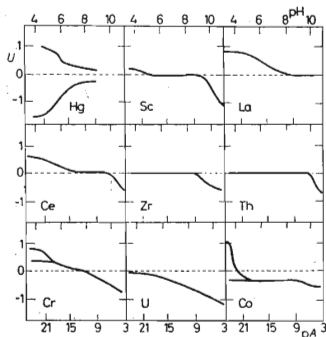


ABB. 5

Beweglichkeitskurven von Hg-, Sc-, La-, Ce-, Zr-, Th-, Cr-, U- und Co-Formaldoximaten

Bei den Messungen wurde $1 \mu\text{l}$ Hg^{2+} , Sc^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} , ZrO^{2+} , Th^{4+} und UO_2^{2+} mit einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ bei $c_A = 7,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ verwendet. Die Cr^{3+} -Lösung hatte eine Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ bei $c_A = 2,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$, die Co^{2+} -Lösung eine Konzentration von $8,6 \cdot 10^{-4}\text{M}$ bei $c_A = 2,25 \cdot 10^{-3}\text{M}$. $t = 20^\circ\text{C}$, $\mu = 0,1$.

der Formaldoximate des zweiwertigen Quecksilbers wurde bei der Elektrophorese entlang der Achse eine fast symmetrische Kurve des Komplexes mit hoher Anfangsbeweglichkeit $u = -1,52$ verzeichnet (Abb. 6). Im sauren Medium im pH-Bereich von 4,0–5,1 zeigte sich in der Lösung sogar nur dieses Komplexion allein. Bei höherem pH-Wert verminderte sich die elektrophoretische Beweglichkeit auch dieses Komplexes und im über 8,7 liegenden pH-Bereich wurde alles auch in diesem Komplex anwesende Quecksilber durch Reduktion entfernt.

Scandium, Yttrium und Lanthan bilden mit Formaldoxim farblose Komplexe. Die Beweglichkeitskurve der Scandiumformaldoximate (Abb. 5) ist durch einen

TABELLE I
Bildung der Komplexe

Untergruppe der Elemente	Zentralatom des Komplexes	Art der Metaldetektion
II. Hauptuntergruppe	Be, Mg, Ca Sr, Ba	äthanolische Alizarinlösung + NH ₃ 0,1% Natriumrhodizonat in Wasser
III. Hauptuntergruppe	Al Tl	äthanolische Alizarinlösung + NH ₃ 0,05% Dithizon in CCl ₄
IV. Hauptuntergruppe	Sn, Pb	äthanolische Alizarinlösung + NH ₃
V. Hauptuntergruppe	Sb, Bi	Cinchoninjodid
I. Nebengruppe	Cu	1%ige Natriumdiäthylthiocarbamidatlösung
II. Nebengruppe	Zn, Cd Hg	äthanolische Alizarinlösung + NH ₃ 0,05% Dithizon in CCl ₄
III. Nebengruppe	Sc, La, Ce	äthanolische Alizarinlösung + NH ₃
IV. Nebengruppe	Zr, Th	äthanolische Alizarinlösung + NH ₃
V. Nebengruppe	V ^a	äthanolische Alizarinlösung + NH ₃
VI. Nebengruppe	Cr U	äthanolische Alizarinlösung + NH ₃ 0,1 Kaliumhexacyanoferrat(II)
VII. Nebengruppe	Mn ^a	1N Formaldoxim ^b
VIII. Nebengruppe	Fe ^a Co Ni ^a	0,1N Kaliumhexacyanoferrat(II) äthanolische Alizarinlösung + NH ₃ 1N Formaldoxim ^b

^a In der ersten Mitteilung untersuchte Komplexe, ^b Detektion mit Formaldoxim in Fällen, in denen im untersuchten Bereich (pH < 9) farblose Mn- und Ni-Komplexe entstehen. Das Elektrophoreogramm wurde durch Besprühen mit 0,1M-NaOH alkalisiert, worauf die Flecke durch Besprühen mit 1N Formaldoxim in Farbkomplexe übergeführt wurden.

langen, dem Entstehen eines Niederschlages in der Lösung entsprechenden Haltepunkt auf der Startlinie charakterisiert. Bei ansteigendem pH-Wert entsteht kontinuierlich ein Komplexanion. Beim pH-Wert 11,0 zeigt sich das Anzeichen eines Haltepunktes.

Die Beweglichkeitskurve der Lanthanformaldoximate (Abb. 5) ist merklich in die Länge gezogen. Bis zum pH-Wert 8,5 kann die Bildung eines Komplexes vom Typ MeOxim vorausgesetzt werden. Beim 8,5 übersteigenden pH-Wert bildet sich in der Lösung ein Niederschlag. Das Entstehen eines Komplexanions wurde nicht beobachtet.

Die Cerformaldoximate sind farbig und dienen zur kolorimetrischen Cerbestimmung⁶⁻⁸. Die Kurve der elektrophoretischen Beweglichkeit (Abb. 5) weist zwei deutliche Haltepunkte und die Andeutung eines dritten Haltepunktes auf. Der erste Haltepunkt bis zum pH-Wert 4,95 entspricht dem Komplexkation mit der wahrscheinlichen Formel $[\text{HCe}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{NO})_3]^+$ (XVII). Im pH-Bereich von 7,47 bis 10,1 entsteht in der Lösung ein dem zweiten Haltepunkt auf der Kurve der elektrophoretischen Beweglichkeit entsprechender Niederschlag. Mit steigendem pH-Wert erfolgt Oxydation des Ce(III) zu Ce(IV) und Bindung eines weiteren trimeren Liganden. Das zur Cerbestimmung dienende Komplexanion $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$ (XVIII) ist in der Lösung bis zum pH 11,0 zugegen. Die Ionen der Metalle der 4. Nebenuntergruppe, des Titans und Zirkoniums, bilden sowohl im ammoniakalischen Medium als auch in der NaOH-Lösung mit Formaldoxim wasserlösliche Komplexe. Die Zirkoniumformaldoximate sind farblos, die des Titans gelb gefärbt. Die Zirkoniumformaldoximate sind bis zum pH-Wert 8,5 im elektroneutralen Molekül zugegen (Abb. 5). In diesem komplexen Nichtelektrolyten kann ein ZrO^{2+} -Komplex vorausgesetzt werden. Bei den qualitativen Prüfungen der Lösungen in diesem pH-Bereich

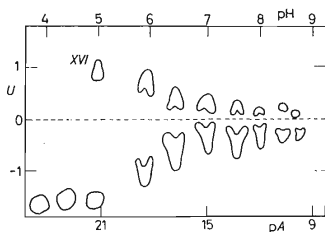


Abb. 6

Trennung der Quecksilberformaldoximate

$c_{\text{Hg}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ in einer Menge von $1 \mu\text{l}$, $c_{\text{A}} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. XVII $[\text{H}_2\text{Hg}_2(\text{CH}_2\text{NO})_3]^+$.

wurde das Entstehen einer kleinen Niederschlagsmenge beobachtet. Bei höherem pH-Wert entsteht ein Komplexanion.

Die Beweglichkeitskurve der Thoriumformaldoximate (Abb. 5) zeigt einen analogen Verlauf wie die Beweglichkeitskurve des Zirkoniums. Der Komplex vom Typ $\text{Me}^{\text{IV}}\text{Oxim}_2$ kann in der Lösung erst bei einem 11 übersteigenden pH-Wert vorausgesetzt werden.

Die Chromformaldoximate sind gelbbraun gefärbt. Die Beweglichkeitskurve Abb. 5 ist mit drei kurzen Haltepunkten in die Länge gezogen. Im pH-Bereich von 3,80–4,30 wurde die Teilung des Komplexes in zwei Komponenten beobachtet. Die erste, beweglichere Komponente mit der Beweglichkeit $u = +0,82$ entspricht wahrscheinlich dem Komplex $[\text{H}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{NO})_3(\text{OH}_2)_3]^{2+}$ (XIX) und der zweite, deutlich sich abscheidende Fleck dem Komplexkation mit der wahrscheinlichen Formel $[\text{H}_4\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^+$ (XX). Im pH-Bereich 7,30–7,80 existiert in der Lösung neben einer kleinen Niederschlagsmenge ein komplexer Nichtelektrolyt. Der sinkende Beweglichkeitskurvenast im über 8,4 liegenden pH-Bereich entspricht Komplexanionen, die infolge Cr(III)-Oxydation entstehen. Im sauren Medium wird das Formaldoxim des Cr(VI) zu Cr(III) reduziert.

Die Uranformaldoximate sind hellgelb gefärbt. Die Färbung war selbst nach acht Monaten beständig. Durch Einwirkung des Formaldoxims wird U(VI) im sauren Medium zu U(III) reduziert.

TABELLE II

Komplexe Formaldoximate und hydratisierte Ionen einiger Metalle und ihre gefundene Molekülmasse

Formel	Nr.	m	u/z	Gefunden	
				$10^2 \cdot m^{1/2}$	m
$[\text{H}_2\text{Ca}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$	XI	306,28	-0,39	5,80	298,6
$[\text{Sb}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{3-}$	XII	385,95	-0,34	5,10	374,4
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$	XIII	135,54	+0,60	8,59	140,9
$[\text{H}_3\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^-$	XIV	332,75	-0,38	5,58	312,2
$[\text{Zn}(\text{OH}_2)_2]^{2+}$	XV	101,39	+0,69	9,93	104,7
$[\text{H}_2\text{Hg}^{\text{II}}(\text{CH}_2\text{NO})_3]^+$	XVI	334,72	+0,36	5,46	341,9
$[\text{HCe}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{NO})_3]^+$	XVII	273,23	+0,42	6,05	263,3
$[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$	XVIII	404,33	-0,32	4,97	415,2
$[\text{H}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{NO})_3(\text{OH}_2)_3]^{2+}$	XIX	240,0	+0,43	6,40	252,4
$[\text{H}_4\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^+$	XX	324,19	+0,37	5,56	326,5
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	XXI	166,98	+0,53	7,55	175,3
$[\text{H}_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^-$	XXII	325,13	-0,37	5,56	326,5

Die Kobaltformaldoximate sind gelb gefärbt (Abb. 5). Beim pH-Wert 3,7 erfolgte Abtrennung des Komplexanions von den hydratisierten Co(II)-Ionen $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (XXI). Bei höherem pH-Wert tritt Oxydation sämtlichen Kobalts ein. Der elektrophoretischen Beweglichkeit $u = -0,37$ im pH-Bereich 3,7–9,2 entspricht das Komplexanion $[\text{H}_2\text{CO}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^-$ (XXII). Beim pH-Wert 10,0 entsteht ein Komplex von nichteinheitlicher Zusammensetzung. Außer dem vorhergehenden Anion kann ein weiterer Komplex $[\text{HCo}^{\text{III}}\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$ (XXIII), dem die berechnete Beweglichkeit $u = -0,74$ entspricht, vorausgesetzt werden. Die ermittelte Beweglichkeit in diesem Bereich beträgt jedoch nur $u = -0,53$. Das Komplexanion $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{3-}$ (XXIV) konnte nicht gefunden werden.

DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNG

Mit Hilfe der gefundenen elektrophoretischen Beweglichkeiten der einzelnen Komplexionen und der Beziehung (1) zwischen diesen Größen und der Molekülmasse der untersuchten Ionen konnte die Molekülmasse der migrierenden Ionen berechnet werden (Tab. II).

Der die indirekte Abhängigkeit ausdrückende Korrelationskoeffizient zwischen der Molekülmasse der untersuchten Ionen und der elektrophoretischen Äquivalenzbeweglichkeit $r = -0,972$ ist der Zahl 1 sehr nahe. Durch ihn wird aufgezeigt, daß die Abhängigkeit beider untersuchten Größen sehr eng ist.

Auf Grund des Beweglichkeitskurvenverlaufs wurden mehrere Stabilitätskonstanten graphisch bestimmt (Tab. III).

TABELLE III

Elektrophoretisch bestimmte annähernde Werte der Stabilitätskonstanten der Formaldoximkomplexe ($t = 20^\circ\text{C}$, $\mu = 0,1$)

Zentralatom	$\log K_1$	$\log K_2$
Sr(II)	8,8	—
Ba(II)	8,6	—
Cu(II)	—	7,5
Mn(II) ^a	20,7	—
Mn(II)—Mn(IV) ^a	—	9,8
Fe(II) ^a	22,9	—
Fe(II)—Fe(III) ^a	—	17,3
Ni(II)—Ni(IV) ^a	—	18,9

^a Siehe¹.

Eine Übersicht über die Bildung der Formaldoximate in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung ist in Abb. 7 veranschaulicht.

Die verhältnismäßig schwächsten Formaldoximate vom Typ MeOxim, wo das Oxim einen trimeren Formaldoximliganden ausdrückt, bilden außer Thallium die Metalle der II. Hauptuntergruppe. Vom schwächsten Bariumkomplex wächst die Stabilität der Komplexe in der Richtung zum Calcium und von dort sinkt sie wieder zum Beryllium, u.zw. im Widerspruch zur von Marszenko² angeführten Feststellung. Bei den Metallkomplexen des Sn, Pb, Sb, Bi wurden nur die MeOxim₂-Typen beobachtet. Ähnlich ist dies auch beim Scandium.

Beim Quecksilber wurde die Existenz zweier Komplextypen festgestellt. Beide Komplexe existieren im sauren und neutralen Bereich bis zum pH-Wert 8,7.

Durch Elektrophorese der Metallkomplexformaldoximate werden in vielem die Ergebnisse der vorhergehenden Arbeiten bestätigt. Die Analyse der Beweglichkeitskurven zeigt, daß, wie von Bartušek und Okáč^{8,9} sowie von Marzenko und Kasiura¹⁰ übereinstimmend angeführt wird, Formaldoxim als Trimer reagiert. Die verwendete Formaldoximkonzentration im Grundelektrolyten betrug $1,25 \cdot 10^{-1}$ bis $2,5 \cdot 10^{-2} M$, war also niedriger, als von Marzenko und Kasiura¹⁰ angegeben wird,

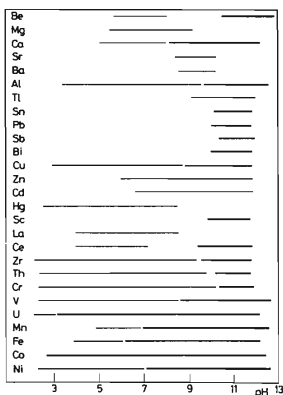


ABB. 7

Überblick über die Formaldoximatbildung in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung

$t = 20^{\circ}C$, $\mu = 0,1$; — Existenzbereich der Komplexe vom Typ MeOxim, - - - Existenzbereich der Komplexe vom Typ MeOxim₂.

die mit Hilfe photometrischer Versuche feststellten, daß bei einer unter $5 \cdot 10^{-3}M$ liegenden Konzentration das Formaldoxim die Fähigkeit verliert, mit Metallen zu reagieren. Wie durch Elektrophorese nachgewiesen wurde, existiert in der Lösung bei einer um die Hälfte verringerten Konzentration noch eine genügende Menge der aktiven Form.

Wie aus den Versuchsergebnissen hervorgeht, beteiligt sich an der Komplexbildung nicht nur der Ligand $(CH_2NO)_3^{3-}$, der durch Dissoziation des Formaldoximtrimers in die dritte Stufe entstand, sondern auch beide vorhergehenden Dissoziationsstufen dieses Reagens, also $H(CH_2NO)_3^{2-}$ und $H_2(CH_2NO)_3^-$.

LITERATUR

1. Bečka J., Jokl V.: diese Zeitschrift 36, 2467 (1971).
2. Marczenko Z., Minczewski J.: Chem. Anal. (Warsaw) 5, 747 (1960).
3. Marczenko Z.: Chem. Anal. (Warsaw) 6, 3 (1961).
4. Schwarzenbach G.: Anal. Chem. 32, 6 (1960).
5. Jokl V.: J. Chromatog. 13, 451 (1964).
6. Sant B. R.: Z. Anal. Chem. 148, 116 (1958).
7. Marzenko Z.: Anal. Chim. Acta 31 (1964).
8. Bartušek M., Okáč A.: Publ. Fac. Sci. J. E. Purkyně, Brno 429, 1 (1962).
9. Bartušek M., Okáč A.: diese Zeitschrift 26, 2174 (1961).
10. Marczenko Z., Kasiura K.: Chem. Anal. (Warsaw) 6, 37 (1961).

Übersetzt von F. Grundfestová.