

104. Die Anwendung der elektronischen Rechenmaschine zur Lösung einiger Probleme der Komplexchemie

von G. Anderegg

(6. III. 62)

Genaue Angaben über das Komplexbildungsvermögen eines Liganden L in Anwesenheit von Metall-Ionen in Lösung bei gegebenem pH sind nicht nur für den Komplexchemiker wichtig, sondern auch für den Biochemiker und den Analytiker. Diese Angaben sind aus den stöchiometrischen Beziehungen zwischen den Konzentrationen der einzelnen Teilchen, aus dem pH und aus den bekannten Komplexbildungskonstanten mittels eines Rechenschiebers oder einer gewöhnlichen Bürorechenmaschine nur nach langwierigem Rechnen erhältlich, da in den meisten Fällen Gleichungen höherer Ordnung zu lösen sind, wo nur die Anwendung von Iterationsverfahren zum gewünschten Ziel führt.

Wir schlagen deshalb vor, zur Lösung dieser Aufgabe eine elektronische Rechenmaschine zu benutzen. Dazu ist ein Programm aufzustellen, das alle Teilchen der allgemeinen Form $M_qH_pL_n$ mit $q = 0,1,2,\dots,Q$; $p = -P_1,-P_1+1,\dots,0,1,\dots,P_2$; $n = 0,1,\dots,N$ berücksichtigt (M = Metall-Ion, H = Proton, L = Ligand). Negative Werte für p entsprechen dabei Hydroxokomplexen: $M_qH_{-p}L_n = M_q(OH)_pL_n^1$. Die Ladung der Teilchen ist hier unwichtig und wird deshalb nicht angegeben. Mit $M_qH_pL_n$ werden alle möglichen polynuclearen Komplexe, sowie Hydroxo- und Hydrogenkomplexe, die in Lösung sind, in die Berechnung einbezogen. Man beschränkt sich dabei auf Systeme, die nur *einen* Liganden neben Hydroxyl-Ion enthalten, da kompliziertere Fälle mit mehreren Liganden bezüglich eventueller Mischkomplexe selten einwandfrei geklärt worden sind. Für Gleichgewichtsgemische, wo mehrere Liganden anwesend sind, werden nur die Rechnungen für die einzelnen Liganden separat durchgeführt. Aus den Resultaten kann man dann leicht erkennen, welche Liganden bei der Komplexbildung beteiligt sind. Eine weitere Berechnung der Konzentration der verschiedenen Teilchen wird aber in diesem Fall, wie bereits gesagt, nicht unternommen.

Das Programm erlaubt weiterhin, die zur Erreichung des angegebenen pH benötigte Menge an Mineralsäure zur Base zu berechnen. Die Berechnung geht aus von einer Mischung des unprotonierten oder protonierten Liganden und eines Metallsalzes in Lösung. Das ermöglicht das direkte Aufzeichnen der Titrationskurve des betrachteten Systems.

Es wird jetzt eine kurze Beschreibung der wichtigsten mathematischen Schritte folgen, die zum Verständnis unseres Programms nötig sind.

¹⁾ Es wird angenommen, dass der mit dem Metall-Ion nicht komplexgebundene Ligand L nur in monomerer Form vorliegt.

7. Bekannt sind die totalen Konzentrationen des Metall-Ions $[M]_t$ und des Liganden $[L]_t$ und das pH. Diese zwei Grössen sind für bekannte Stabilitätskonstanten²⁾

$$\beta_{qpn} = [M_q H_p L_n] / [M]^q [H]^p [L]^n \quad (1)$$

durch folgende Beziehungen

$$[M]_t = \sum_{q=0}^Q \sum_{p=-P_1}^{P_2} \sum_{n=0}^N q \beta_{qpn} [M]^q [H]^p [L]^n, \quad (2)$$

$$[L]_t = \sum_{n=0}^N \sum_{q=0}^Q \sum_{p=-P_1}^{P_2} n \beta_{qpn} [M]^q [H]^p [L]^n \quad (3)$$

mit den Konzentrationen des freien Metall-Ions, des freien Wasserstoff-Ions und des freien Liganden verknüpft. Das pH erlaubt zuerst durch (4) die Berechnung der Konzentration des freien Wasserstoff-Ions:

$$[H] = 10^{-pH}. \quad (4)$$

Wird $[H]$ in (2) und (3) eingesetzt, so erhält man ein System von zwei Gleichungen mit den Unbekannten $[M]$ und $[L]$, das für beliebige Q und N nicht direkt lösbar ist. Es wird deshalb ein Näherungsverfahren benützt. Man setzt verschiedene $[L]$ -Werte, die man so gewählt hat, wie unter 2. beschrieben, in (2) ein und daraus wird $[M]$ berechnet. Jedes ($[L]$, $[M]$)-Wertepaar wird dann bis zur Erfüllung von (3) in derselben Gleichung eingesetzt. Durch Einsetzen der Ligandenkonzentration in (2) erhält man eine Gleichung Q -ten Grades in $[M]$ von der Form:

$$f([M]) = a_Q [M]^Q + a_{Q-1} [M]^{Q-1} + \dots + a_1 [M] + a_0 = 0, \quad (5)$$

die praktisch nur für $Q = 1$ oder 2 , d. h. im Fall von mono- und bimetalischen Komplexen direkt lösbar ist.

Da aber Q a priori beliebig gross sein kann, wird in unserem Programm ein Rechenschema angegeben, das diesen Umstand berücksichtigt und immer gültig ist. Von den Q -Nullstellen von $f([M])$ begnügt man sich hier mit den grössten und positiven, da diese und nur diese die gesuchte Konzentration des freien Metall-Ions M ergeben.

Zur Bestimmung dieser Wurzel³⁾ von $f([M])$ werden in Gl. (5) verschiedene Werte für $[M]$ eingesetzt und die entsprechenden Werte für $f([M])$ berechnet. Man beginnt mit $[M] = [M]_t$, wodurch $f([M])$ positiv oder gleich Null wird. Ist $f([M])$ positiv, dann wird für $[M]$ die Hälfte des bereits benutzten Wertes eingesetzt usw. bis $f([M])$ negativ wird.

In dem durch diesen letzten $[M]$ -Wert und den da vorliegenden bestimmten Intervall⁴⁾ wird ein Iterationsverfahren durchgeführt. Aus dem monotonen Verhalten von $f([M])$ folgt, dass jeder Wert des Intervalls die Gl. $f([M]) = 0$ besser erfüllt als seine Grenzen. Wir wählen das geometrische Mittel $[M^*]$ der Grenzen und bestimmen mit derjenigen alten Grenze, für welche $f([M])$ und $f([M^*])$ ungleiches Vorzeichen

²⁾ G. ANDEREGG, Helv. 44, 1675 (1961). Die hier benützten Stabilitätskonstanten sind Konzentrationskonstanten.

³⁾ Die gewöhnlichen Verfahren können hier auch benützt werden.

⁴⁾ $f([M])$ wird in diesem Intervall monoton angenommen.

haben, ein neues Intervall, mit dem man analog verfährt. Auf diese Art erhalten wir eine Intervallschachtelung, die bis zur gewünschten Genauigkeit vorangetrieben werden kann.

2. Man setzt zuerst in Gleichung (2) für [L] einen Wert ein, der der Annahme entspricht, dass der Ligand in Lösung nicht komplexgebunden ist. Wenn das pH genügend tief ist, wird dann Gl. (3) für die aus (5) erhaltene Konzentration [M] sofort erfüllt. Falls dies nicht zutrifft, erhält man [L] mit einem gleichen Näherungsverfahren wie [M] unter 1., indem man [L] so lange halbiert, bis die Differenz

$$\sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^Q \sum_{\rho=-P_1}^{P_2} n \beta_{qpn} [M]^q [H]^p [L]^n - [L]_t = \Delta \quad (6)$$

negativ wird ([M] ist natürlich aus (5) bereits bekannt!). Die gewünschte Konzentration liegt dann zwischen den zwei letzten [L]-Werten, die man mit $L_>$ und $L_<$ bezeichnet, entsprechend einem positiven, bzw. einem negativen Δ , und es wird deshalb die Konzentration des freien Liganden mit:

$$L' = \sqrt{L_> \cdot L_<} \quad (7)$$

berechnet. L' erfüllt das System (2),(3) besser als einer der zwei letzten [L]-Werte und wird bezüglich der erhaltenen Δ (d. h. positiv oder negativ) als neues $L_>$ für Δ positiv oder $L_<$ für Δ negativ eingesetzt. Man berechnet dann mit (7) eine neue Ligandkonzentration, die wieder eine Verbesserung gegenüber einem der zwei [L]-Werte bedeutet und an der entsprechenden Stelle substituiert werden kann. Gleichzeitig wird das System immer besser erfüllt. Die Wiederholung dieser Iteration erlaubt die Berechnung von [L] für jede angegebene Genauigkeit.

Wenn das Gleichgewichtsgemisch keinen Liganden L enthält, muss man in (2) und (3) für $[L]_t$ und für die Konzentration des freien Liganden [L] Null einsetzen. In Gl. (2) bleiben somit nur die Summanden für $n = 0$, und (3) wird $[L]_t = 0$. Wie man leicht sehen kann, erhält man aus (2) eine Beziehung, die nur Summanden der Form $M_q H_p$ aufweist. Es wird dann nur noch die Hydrolyse des Metall-Ions M im angegebenen Medium bei der Berechnung berücksichtigt.

Für $[M]_t = 0$ bleiben dagegen nur die Glieder in Gl. (3) mit $q = 0$, und die weitere Berechnung betrifft einzig die Protonierung des Liganden L.

3. Die Gleichungen (2) und (3) können manchmal proportional werden, was die Anzahl der Lösungen des Systems für [L] und [M] stark erhöht. Diese Situation kommt vor bei Gemischen, die praktisch nur Komplexe $M_{q_1} H_{p_1} L_{n_1}$ mit denselben Indices $q(= q_1)$ und $n(= n_1)$ enthalten, und darum zugleich das Verhältnis der totalen Konzentrationen des Liganden und des Metall-Ions gleich n_1/q_1 ist:

$$[L]_t/[M]_t = n_1/q_1, \quad (8)$$

wodurch (2) und (3) proportional werden:

$$[M]_t = q_1 \sum_{\rho=-P_1}^{P_2} \beta_{q_1 p n_1} \cdot [M]^{q_1} \cdot [H]^p \cdot [L]^{n_1}, \quad (9)$$

$$[L]_t = n_1 \sum_{\rho=-P_1}^{P_2} \beta_{q_1 p n_1} \cdot [M]^{q_1} \cdot [H]^p \cdot [L]^{n_1}. \quad (10)$$

In diesen Fällen kommt man besser und rascher zum Ziel, wenn man zur Berechnung der unbekannt Konzentrationen folgende Gleichung heranzieht:

$$[M_{q_1} H_{p_1} L_{n_1}] / [M]^{q_1} [H]^{p_1} [L]^{n_1} = \beta_{q_1 p_1 n_1}. \quad (11)$$

In dieser Formel ist p_1 eine beliebige Zahl zwischen $-P_1$ und P_2 . Die verschiedenen Metallkomplexe unterscheiden sich hier nur in der Anzahl der gebundenen Protonen, und eine Änderung des pH bewirkt deshalb nur eine andere Verteilung der totalen Konzentration zwischen den möglichen Teilchen. Man nennt Verteilungskoeffizient eines Teilchens $M_q H_p L_n$ in bezug auf seine Hydrogenkomplexe den Faktor α , der mit der Konzentration von $M_q H_p L_n$ multipliziert die totale Konzentration der Hydrogenkomplexe mit gleichen q und n der Form $M_q H_p L_n$ ($p = -P_1, -P_2 + 1, \dots, 0, \dots, P_2 - 1, P_2$) ergibt:

$$\alpha [M_q H_p L_n] = \sum_{p=-P_1}^{P_2} [M_q H_p L_n]. \quad (12)$$

Die Verteilungskoeffizienten von $[M_q H_p L_n]$ ($= \alpha_{M_q H_p L_n}$), $[M]$ ($= \alpha_M$) und $[L]$ ($= \alpha_L$) sind:

$$\alpha_L = \sum_{p=-P_1}^{P_2} [H_p L] / [L] = \sum_{p=-P_1}^{P_2} \beta_{0p1} [H]^p, \quad (13)$$

$$\alpha_M = \sum_{p=-P_1}^{P_2} [M_q H_p] / [M] = \sum_{p=-P_1}^{P_2} \beta_{1p0} [H]^p, \quad (14)$$

$$\alpha_{m_{q_1} H_{p_1} L_{n_1}} = \sum_{p=-P_1}^{P_2} [M_{q_1} H_p L_{n_1}] / [M_{q_1} H_{p_1} L_{n_1}] = \sum_{p=-P_1}^{P_2} \beta_{q_1 p n_1} [H]^{p-p_1} / \beta_{q_1 p_1 n_1}. \quad (15)$$

Wie bereits gesagt, kommt der betrachtete Fall vor, wenn nur Komplexe der Form $M_{q_1} H_p L_{n_1}$ in Lösung anwesend sind und darum die Konzentration des freien Liganden und diejenige des freien Metall-Ions vernachlässigbar klein sind. Man kann dann unter diesen Bedingungen annehmen, dass das nicht gebundene Metall-Ion nur in monomerer Form vorliegt und deshalb begnügt man sich in (14) damit, die Summation nur für $q = 1$ durchzuführen. Unter Verwendung der Bezeichnungen $[L']$ und $[M']$ für die totale Konzentration des nichtkomplexgebundenen Liganden bzw. Metall-Ions ergeben die Gl. (11), (13), (14), (15):

$$\frac{[M]_t \left(\sum_{p=-P_1}^{P_2} \beta_{1p0} [H]^p \right)^{q_1} \left(\sum_{p=-P_1}^{P_2} \beta_{0p1} [H]^p \right)^{n_1}}{q \sum_{p=-P_1}^{P_2} \beta_{q_1 p n_1} [H]^p [M']^{q_1} [L']^{n_1}} = 1. \quad (16)$$

Die zwei Unbekannten dieser Gleichung, $[M']$ und $[L']$ können substituiert werden, wenn man daran denkt, dass $[L]_t / [M]_t$ sowie das Verhältnis des komplexgebundenen Liganden zum Metall-Ion gleich n_1 / q_1 ist. Man kann dann $[M']$ mit $q_1 X$ und $[L']$ mit $n_1 X$ ersetzen, was $[L'] / [M'] = n_1 / q_1$ entspricht, und X berechnen. Aus X lässt sich dann $[M']$, $[L']$ und endlich $[L]$ und $[M]$ herausholen.

4. Das Iterationsverfahren ist an sich ziemlich zeitraubend, und wenn zur Berechnung eine raschere Möglichkeit besteht, wird immer diese empfohlen. Wenn z. B. ein grosser Überschuss an Liganden in der Lösung vorhanden ist, was sofort approximative Angaben über die Konzentration des nichtgebundenen Liganden ermöglicht,

wird ein einfacherer Weg verfolgt, indem die angenäherte Konzentration mit Hilfe von (2) und (3) verbessert wird.

Wenn nur 1:1-Komplexe ($Q = N = 1$) vorliegen, lassen sich die unbekanntenen Konzentrationen rasch ermitteln, da unter dieser Bedingung die allgemeinen Beziehungen wesentlich vereinfacht werden können.

In allen Fällen werden immer die erhaltenen Resultate mit (2) und (3) geprüft. Nichtübereinstimmende Konzentrationen, ausgenommen den unter 4. beschriebenen Fall, werden mit dem normalen Iterationsverfahren korrigiert.

5. Die verschiedenen Stabilitätskonstanten sind für die Berechnung mit der elektronischen Rechenmaschine so angeordnet, dass diese für die angegebenen Zahltrippel (q, p, n) sofort die entsprechende Konstante β_{qpn} aus den gespeicherten Grössen herausfinden kann. Um dies zu erhalten, werden zuerst alle möglichen ganzzahligen Zahlentripel für die gegebenen maximalen $q = Q$, $p = P_1 + P_2 = P$ und $n = N$ in einer anschaulichen Darstellung als Punkte in einem dreidimensionalen Koordinatensystem dargestellt. Sie gehören alle zum Parallelepipedon mit den Seitenlängen Q, P und N (siehe Fig. 1). Diese Punkte werden dann mit der Reihe der natürlichen

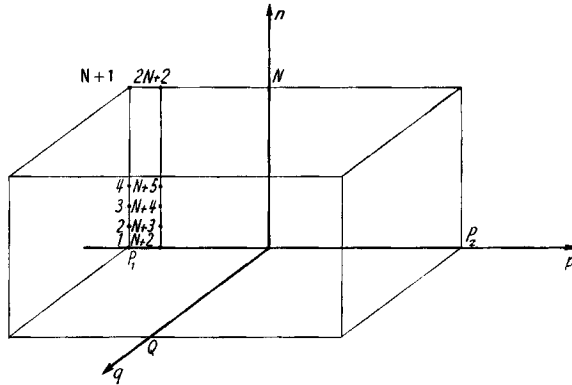


Fig. 1. Graphische Darstellung der Teilchen und Numerierung

Zahlen 1, 2 usw. in eine eindeutige Beziehung gebracht. Man beginnt mit dem Punkt der Geraden $q = 0, p = -P_1$ und man geht von $n = 0$ zu $n = 1$, zu $n = 2$ usw., wodurch folgende Numerierung erhalten wird:

Zahltrippel	$(0, -P_1, 0)$	$(0, -P_1, 1)$	$(0, -P_1, 2)$...	$(0, -P_1, N)$
Nummer	1	2	3		$N + 1$

Es folgt dann die Gerade $q = 0, p = -P_1 + 1$:

Zahltrippel	$(0, -P_1 + 1, 0)$	$(0, -P_1 + 1, 1)$	$(0, -P_1 + 1, 2)$...	$(0, -P_1 + 1, N)$
Nummer	$N + 2$	$N + 3$	$N + 4$		$2N + 2$

usw., bis alle Punkte der Ebene $q = 0$ angeordnet sind. Die Numerierung setzt man dann in gleicher Weise für die Ebene $q = 1$ fort usw. bis $q = Q$. Die Nummer, die ein Zahlentripel in einer Numerierung erhalten hat, lässt sich einfach mit der Formel

$$q(N + 1)(P + 1) + (p + P_1)(N + 1) + n + 1 \tag{17}$$

für die bekannten q, p, n berechnen. Selbstverständlich werden die Stabilitätskonstanten dementsprechend angeordnet.

6. Als Beispiel dieser Rechnungen wird hier der Fall der Äthylendiamintetraacetatkomplexe mit dreiwertigem Eisen gezeigt.

In diesem System ist:

$$Q = 2, \quad P_1 = 2, \quad P_2 = 4, \quad N = 1,$$

wenn man auch die Hydrolyse des Eisen-Ions heranzieht. Die möglichen Teilchen ($= (Q + 1) (P + 1) (N + 1)$) sind dann 42. Die zugehörigen β_{qpn} ⁵⁾ entnimmt man in richtiger Anordnung der Tabelle.

Stabilitätskonstanten β_{qpn} für Gleichgewichtsgemische zwischen Fe^{3+} und Äthylendiamintetraacetat-Ion ($\mu = 0,1; t = 20^\circ$)

n		0	1	n		0	1	n		0	1
q	p			q	p			q	p		
0	-2	0	0	1	-2	$0,49 \cdot 10^{-6}$	$1,585 \cdot 10^8$	2	-2	$0,123 \cdot 10^{-2}$	0
0	-1	$1,097 \cdot 10^{-14}$	0	1	-1	$0,892 \cdot 10^{-3}$	$4,07 \cdot 10^{17}$	2	-1	0	0
0	0	1	1	1	0	1	$1,26 \cdot 10^{26}$	2	0	0	0
0	1	1	$1,83 \cdot 10^{10}$	1	1	0	$2,88 \cdot 10^{26}$	2	1	0	0
0	2	0	$2,63 \cdot 10^{16}$	1	2	0	0	2	2	0	0
0	3	0	$1,23 \cdot 10^{19}$	1	3	0	0	2	3	0	0
0	4	0	$1,203 \cdot 10^{21}$	1	4	0	0	2	4	0	0

a) $1.00000_{,97}$ $1.00000_{,97}$ 02.000

b)

0	-2	.	.
0	-1	$1.09703_{,88}$.
0	0	.	$1.61917_{,79}$
0	1	$9.99970_{,97}$	$2.94681_{,87}$
0	2	.	$4.25818_{,91}$
0	3	.	$1.99141_{,92}$
0	4	.	$1.94764_{,92}$
1	-2	$1.95496_{,90}$	$1.02392_{,84}$
1	-1	$3.55872_{,91}$	$2.62917_{,91}$
1	0	$3.98948_{,92}$	$8.13920_{,96}$
1	1	.	$1.86033_{,96}$
1	2	.	.
1	3	.	.
1	4	.	.
2	-2	$1.95777_{,86}$.
2	-1	.	.
2	0	.	.
2	1	.	.
2	2	.	.
2	3	.	.
2	4	.	.
c)		$1.00000_{,97}$	$1.00000_{,97}$ $1.01858_{,98}$
d)		20.790	07.399 13.430

Fig. 2. Resultate einer Berechnung mit der Stabilitätskonstante von obiger Tabelle

⁵⁾ B. O. HEDSTRÖM, Ark. Kemi 6, 1 (1952); G. SCHWARZENBACH & J. HELLER, Helv. 34, 576 (1951).

⁶⁾ Die Maschine ergibt die Exponenten von 10 nach einer speziellen Verschlüsselung. Den wahren Exponenten erhält man als negatives Komplement zu 100, z. B. 10^{97} steht für 10^{-3} .

Die Schreibmaschine des elektr. Rechenautomaten ergibt dann die Resultate, wie sie in Fig. 2 dem folgenden Schema nach dargestellt sind:

$$[M]_t \quad [L]_t \quad \Gamma H^6), \quad (c)$$

b) Konzentration der Teilchen $M_q H_p L_n$, wobei die zugehörigen Indices q und p am Anfang jeder Zeile stehen und n für die erste Kolonne 0 ist, für die zweite 1, usw.

$$\sum_{q,p,n} q [M_q H_p L_n]; \quad \sum_{q,p,n} n [M_q H_p L_n]; \quad [H]_t = \sum_{q,p,n} p [M_q H_p L_n], \quad (c)$$

$$-1 \xi [L]; \quad -1 g [M]; \quad 1 g \alpha_L. \quad (c)$$

Die ersten zwei Zahlen unter c) dienen zur Kontrolle der Berechnung und die dritte der Aufzeichnung der Titrationskurve.

Die Konzentrationen der Teilchen im betrachteten System für $[L]_t = [M]_t = 1 \cdot 10^{-3}$ und $pH = 2$ betragen somit:

$$[OH] = 1,097 \cdot 10^{-12}; \quad [H] = 1 \cdot 10^{-2}$$

$$[L] = 1,619 \cdot 10^{-21}; \quad [HL] = 2,947 \cdot 10^{-13}; \quad [H_2L] = 4,258 \cdot 10^{-9};$$

$$[H_3L] = 1,991 \cdot 10^{-8}; \quad [H_4L] = 1,948 \cdot 10^{-8}$$

$$[Fe(OH)_2] = 1,955 \cdot 10^{-10}; \quad [Fe(OH)] = 3,559 \cdot 10^{-9}; \quad [Fe] = 3,989 \cdot 10^{-8};$$

$$[Fe(OH)_2L] = 1,024 \cdot 10^{-16}; \quad [Fe(OH)L] = 2,629 \cdot 10^{-9};$$

$$[FeL] = 8,139 \cdot 10^{-4}; \quad [FeHL] = 1,860 \cdot 10^{-4}; \quad [Fe_2(OH)_2] = 1,958 \cdot 10^{-14}.$$

SUMMARY

The author develops a method permitting the calculation, using a digital computer, of the concentration of the different complex ions present in a solution containing known amounts of ligand and of metal ion at a given pH.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

105. Die Glykoside von *Pergularia extensa* (JACQ.) N. E. BR.¹⁾

Glykoside und Aglykone, 227. Mitt.²⁾

von O. P. MITTAL, Ch. TAMM und T. REICHSTEIN

(7. III. 62)

Als *Pergularia extensa* (JACQ.) N. E. BR.³⁾, *Daemia extensa* R. Br. oder *Pergularia daemia* (FORSSK.) CHIOV. wird ein Formenkreis von Pflanzen aus der Familie der *Asclepiadaceae* bezeichnet, die in den wärmeren Gebieten Indiens, Arabiens und Afrikas heimisch sind⁴⁾). Ob alle diese als Vertreter derselben Art zu betrachten

¹⁾ Auszug aus Diss. O. P. MITTAL, Basel 1958.

²⁾ 226. Mitt.: M. S. BHARUCHA *et al.*, *Helv.* 45, 93 (1962).

³⁾ Dies ist nach BULLOCK⁴⁾ der gültige Name für die indische Pflanze, weitere Synonyma vgl. ⁵⁾.

⁴⁾ Wir danken Herrn A. A. BULLOCK, Herbarium der Royal Botanical Gardens, Kew (England), auch hier bestens für seine wertvollen Angaben.

⁵⁾ W. T. THISELTON-DYER, *Flora of Tropical Africa* IV, 387, London 1904.

⁶⁾ R. N. CHOPRA, S. L. NAYAR & J. C. CHOPRA, *Glossary of Indian Medical Plants*, p. 188, New Delhi 1956.