

Polarographische Untersuchungen
von Komplexgleichgewichten in Dioxan–Wasser-Gemischen

Bestimmung von Stabilitätskonstanten über Austauschgleichgewichte

VON HANS BERGE

Mit 3 Abbildungen

Professor Dr. L. Wolf zum 70. Geburtstag

Inhaltsübersicht

Für irreversibel reduzierbare Komplexe, deren Stabilitätskonstanten nicht aus der Verschiebung der polarographisch gemessenen Halbstufenpotentiale bestimmt werden können, lassen sich auf einfache und schnelle Weise durch polarographische Messungen der Austauschgleichgewichte mit einem zusätzlichen Komplexbildner relative Stabilitätskonstanten ermitteln. Am Beispiel der Kupferkomplexe von 8-Oxychinolin, Nitrilotriessigsäure und Äthylendiamintetraessigsäure wird gezeigt, daß durch Zusatz organischer Solvenzien Stufenüberlagerungen vermieden werden, weil die Kupfernitriltriacetat- und Kupferäthylendiamintetraacetatstufen soweit irreversibel verschoben werden, daß eine polarographische Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen möglich ist. Ein Übergang von wäßrigem Milieu zu Wasser–Solvens-Gemischen erweitert wesentlich die Anwendungsmöglichkeiten für polarographische Untersuchungen von Komplexen.

Da eine Vielzahl analytisch wichtiger Komplexe in Wasser nur schwer löslich ist, bietet die Verwendung organischer Lösungsmittel eine wesentliche Erweiterung des Anwendungsbereiches der Polarographie^{1–4}). Es hat sich aber gezeigt, daß die Verwendung organischer Solvenzien häufig auch Nachteile für die polarographischen Untersuchungen mit sich bringt. So werden viele in Wasser reversibel ablaufende Elektrodenvorgänge mit steigender Menge an organischen Lösungsmitteln irreversibler und damit ungeeignet für eine direkte Bestimmung der Stabilitätskonstanten aus der Halbstufen-

1) H. BERGE, *Wiss. Zeitschr. d. Univ. Rostock* **10**, 19 (1961).

2) H. BERGE, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **27**, 2586 (1962).

3) H. BERGE u. P. JEROSCHEWSKI, *Z. analyt. Chem.* **203**, 81 (1964).

4) H. BERGE u. P. JEROSCHEWSKI, *Z. physik. Chem.* **228**, 239 (1965).

potentialverschiebung, die bekanntlich einen reversiblen Elektrodenprozeß zur Voraussetzung hat. Diese polarographische Methode ist ebenfalls dort nicht anwendbar, wo sehr stabile Komplexe vorliegen, deren Halbstufenpotentiale negativer liegen als das der Wasserstoffabscheidung und bei Komplexen, deren Dissoziation unter Bildung freier Metallionen zu langsam verläuft, wie bei den meisten Komplexen der Äthylendiamintetraessigsäure.

In solchen Fällen lassen sich zur polarographischen Bestimmung der Konstanten indirekte Methoden anwenden. Dabei kann einmal der Komplexbildner aus dem Komplexverband durch Zusatz eines zweiten Komplexbildners verdrängt werden oder das Metallkation durch ein zweites zugesetztes Metallion ausgetauscht werden. Bei der Berechnung der Stabilitäten geht man von einer bekannten Komplexstabilität aus und bestimmt die Konzentrationsverhältnisse vor und nach dem Austausch.

Im vorliegenden Beitrag sollen die Möglichkeiten solcher Messungen am Beispiel der Austauschreaktion zwischen Kupfer-8-Oxychinolin und Nitrilotriessigsäure bzw. Äthylendiamintetraessigsäure in Dioxan—Wasser-Gemischen gezeigt werden.

Experimenteller Teil

Die polarographischen Messungen wurden mit einem photoregistrierenden Polarographen, Typ Heyrovský LP 55, Prag, durchgeführt. Als Meßgefäß für die polarographischen Aufnahmen diente eine Zelle nach KALOUSEK mit zusätzlichem Thermostatmantel. Die Meßtemperatur betrug $25 \pm 0,1$ °C. Zur Beseitigung des gelösten Sauerstoffs wurde die Lösung in der Zelle 30 Minuten mit Reinststickstoff gespült, der mit Dioxan-Wasser der Zusammensetzung der Meßlösung gesättigt war.

Die Lösungen hatten folgende Zusammensetzung: Cu^{++} : $2 \cdot 10^{-4}$ M, 8-Oxychinolin: $4 \cdot 10^{-3}$ M, NTE: $1-3 \cdot 10^{-2}$ M, Puffer: $9 \cdot 10^{-2}$ M Na-Acetat + $1 \cdot 10^{-2}$ M Essigsäure, NaClO_4 : $1 \cdot 10^{-2}$ M, Dioxan: 50 Vol-%.

Die Quecksilberhöhe betrug 60 cm, die Tropfzeit 4,2 sek. Die Polarogramme wurden zwischen 0 und -1 Volt gegen SCE aufgenommen. Zur Auswertung wurde der Diffusionsstrom des Kupferoxinatkomplexes bei $-0,6$ Volt gegen den Reststrom vermessen und aus einer Eichgeraden die Kupferkonzentration bestimmt. Dioxan „reinst“ wurde zur Entfernung der störenden Peroxide 5 Stunden über metallischem Natrium gekocht und über eine wirksame Kolonne fraktioniert. Die Haltbarkeit des so gereinigten Dioxans ist bei Zimmertemperatur auf einige Tage beschränkt, in gefrorenem Zustand hält es sich länger.

Als Komplexbildner wurden 8-Oxychinolin, Nitrilotriessigsäure (NTE) und Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) in reiner Form verwendet. Kupfer(II)-perchlorat wurde zu einer 10^{-2} M Stocklösung eingewogen und die genaue Molarität gravimetrisch und titrimetrisch bestimmt. Die Konzentration an Kupferoxinat läßt sich in Gegenwart von Cu-NTE, Cu-ÄDTE, freier NTE, freier ÄDTE und freiem Oxin polarographisch mit einer Genauigkeit von weniger als $\pm 1\%$ bestimmen.

Zur Messung der Austauschgeschwindigkeiten wurden zwei getrennte Lösungen sauerstofffrei gespült und nach Vereinigung der Lösungen sofort polarographiert. Bei konstantem Potential von $-0,6$ Volt zwischen Anode und Tropfkathode wurde der Diffusionsstrom der Kupferoxinatstufe zeitlich verfolgt. Die Lösungen hatten folgende Zusammensetzung:

Lösung I: Cu^{++} : $4 \cdot 10^{-4}$ M, Acetatpuffer (1:1): $1 \cdot 10^{-1}$ M, NaClO_4 : $5 \cdot 10^{-2}$ M, Oxin: $4 \cdot 10^{-3}$ M, Dioxan: 50 Vol-%.

Lösung II: NTE: $3 \cdot 10^{-2}$ M in 50% Dioxan-Wasser. (Konzentrationsangaben gelten für vereinigte Lösungen.)

Ergebnisse

Das Verhalten der Cu—NTE- und Cu—ÄDTE-Komplexe bei Zusatz von Dioxan geht aus den Abb. 1 und 2 hervor.

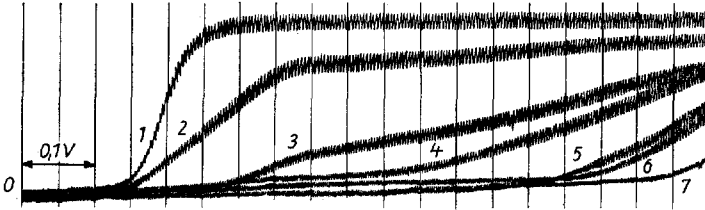


Abb. 1. Cu-NTE-Komplex in 0–50% Dioxan.

Kupfernitrilotriacetatstufe in 1) 0% – 2) 5% – 3) 10% – 4) 20% – 5) 30% – 6) 40% – 7) 50% Dioxan. Cu^{++} : $5 \cdot 10^{-4}$ M, NTE: 10^{-2} M, Puffer: NaAc 0,1 M, HAc 0,1 M



Abb. 2. Cu-ÄDTE-Komplex in 0–70% Dioxan.

Stufe des Äthylendiamintetraacetato-Kupferkomplexes in 1) 0% – 2) 20% – 3) 30% – 4) 40% – 5) 50% – 6) 70% Dioxan. Cu^{++} : $5 \cdot 10^{-4}$ M, ÄDTE: 10^{-2} M, Puffer: NaAc 0,1 M, HAc 0,1 M.

Es genügen bereits geringe Zusätze an Dioxan, um eine stark irreversible verschobene Stufe zu erhalten. Die Halbstufenpotentiale des Cu—NTE-Komplexes sind ab etwa 10% Dioxangehalt infolge der Negativverschiebung und Kurvenverflachung nicht mehr exakt zu messen. In 50proz. Dioxanlösung tritt im Bereich bis $-1,0$ Volt überhaupt keine Stufe mehr auf. Somit kann bei Dioxankonzentrationen über 10% der Grenzstrom des Kupferoxinatkomplexes in Gegenwart des Kupfer—NTE-Komplexes und freier Nitrilotriessigsäure exakt bestimmt werden.

Die Polarogramme des Kupferkomplexes der ÄDTE in verschiedenen Dioxan—Wasser-Gemischen zeigen, daß auch Metallkomplexe mit diesem Komplexbildner bei Dioxanzusatz eine starke Stufenverschiebung aufweisen. In gleicher Weise wie mit NTE können auch mit ÄDTE Austauschmessungen durchgeführt werden. Die Kupferoxinatstufe wird dabei nicht gestört

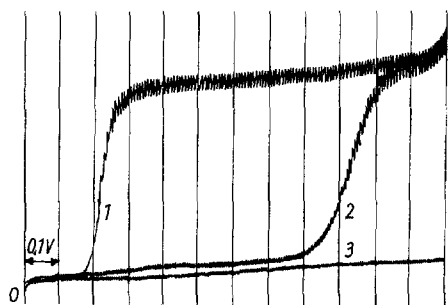


Abb. 3. Cu-oxinat, Cu-NTE und Cu-ÄDTE in 50% Dioxan-Wasser

Stufen von Kupferoxinat (1), Kupferäthylendiamintetraacetat (2) und Kupfernitrilotriacetat (3) in 50% Dioxan-Wasser. Cu^{++} : $5 \cdot 10^{-4}$ M, Komplexbildner: 10^{-2} M, Puffer: NaAc 0,1 M, HAc 0,1 M

und der Diffusionsstrom kann ebenfalls exakt gemessen werden (Abb. 3).

Setzt man einer Lösung von Kupferoxinat in 50% Dioxan-Wasser bei einem bestimmten pH-Wert eine entsprechende Konzentration an NTE zu, so wird die Stufenhöhe des Kupferoxinatkomplexes in Abhängigkeit von der Konzentration an zugegebener NTE erniedrigt. Die Beziehungen zwischen den Konzentrationen an NTE, Oxin und Kupferionen können zur Bestimmung der relativen Stabilitätskonstanten verwendet werden. Dazu ist erforderlich, daß der Grenzstrom der Kupferoxinatstufe rein diffusionsbedingt

ist, was auch durch die Konstanz der Werte für $\frac{i_d}{\sqrt{v}}$ und dem Temperaturkoeffizienten von unter 2% pro Grad bewiesen werden konnte. Zur Berechnung der relativen Stabilitätskonstanten aus dem Austauschgleichgewicht ist ferner die Kenntnis der Dissoziationskonstanten der NTE in Dioxan-Wasser erforderlich. Da diese nur für Wasser bekannt sind⁵⁾, wurden sie auf potentiometrischem Wege für 20proz. und 50proz. wäßrige Dioxanlösungen nach der Methode von IRVING und ROSSOTTI⁶⁾ neu bestimmt. Die zur Berechnung der Stabilitätskonstanten erforderlichen pK_D -Werte der NTE waren:

	Wasser ⁵⁾	20% Dioxan	50% Dioxan
pK_3	9,73	10,06	10,11
pK_4	2,50	3,66	4,18

Aus der Kenntnis der Konzentrationsverhältnisse vor und nach dem Austausch, des pH-Wertes der Lösung und der Dissoziationskonstanten der Komplexbildner in den betreffenden Lösungsmitteln läßt sich die Stabili-

⁵⁾ Stability Constants, part I, London: The Chemical Society, 1957.

⁶⁾ H. M. IRVING u. H. S. ROSSOTTI, J. chem. Soc. (London) 1954, 2904.

tätskonstante des zweiten Metallkomplexes berechnen, wenn die Konstante des ersten Komplexes bekannt ist. Die Berechnungen wurden nach folgenden Gleichgewichten durchgeführt:

Bezeichnungen der Abkürzungen:

(Ox): Gesamtkonzentration an 8-Oxychinolin,

(X): Gesamtkonzentration an NTE,

i_d : Grenzstrom des Metalloxinatkomplexes vor dem Austausch,

i_A : Grenzstrom des Metalloxinatkomplexes nach dem Austausch.

Das Verhältnis der Grenzströme ist gegeben zu

$$\frac{i_A}{i_d} = \frac{(\text{MeOx}^+) + (\text{MeOx}_2)}{(\text{MeOx}^+) + (\text{MeOx}_2) + (\text{MeX})} = \frac{k_1(\text{Ox}^-) + k_1 k_2 (\text{Ox}^-)^2}{k_1(\text{Ox}^-) + k_1 k_2 (\text{Ox}^-)^2 + K_{\text{MeX}}(X)}$$

oder

$$k_1(\text{Ox}^-) + k_1 k_2 (\text{Ox}^-)^2 - \frac{i_A}{i_d} \cdot \frac{i_d}{i_d - i_A} \cdot K_{\text{MeX}}(X) = 0.$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{k_1 K_{\text{D(Ox)}}}{(\text{H}^+)} \cdot (\text{Ox}) + \frac{k_1 k_2 (\text{Ox})^2 \cdot K_{\text{D(Ox)}}^2}{(\text{H}^+)} = K_{\text{MeX}}(X) \cdot \frac{i_A}{i_d - i_A}.$$

Zur besseren Berechnung diene die folgende Formulierung:

$$K_{\text{MeX}} = \log \frac{i_d - i_A}{i_A} + \text{pH} + \text{p}K_{3(\text{X})} + \log k_1 k_2 (\text{MeOx}_2) - 2 \text{p}K_{2(\text{Ox})} - \log(X) - 2 \log(\text{Ox}).$$

Bei der Austauschmessung muß prinzipiell mit der Möglichkeit einer Komplexbildung der Kupferionen mit den Acetationen gerechnet werden. Die in der Literatur angegebenen Gleichgewichtskonstanten für das Kupferacetatgleichgewicht⁷⁾ gelten nur für wäßrige Lösungen. Sie sind aber in 50% Dioxan-Wasser auf jeden Fall noch so niedrig, daß eine Störung der betrachteten Gleichgewichte durch das Kupferacetatgleichgewicht nicht angenommen werden braucht.

Der Berechnung der Stabilitätskonstanten des Kupfer-NTE-Komplexes in 50% Dioxan wurden folgende Bestimmungsgrößen zugrunde gelegt:

pH: 7,20, $\text{p}K_{3(\text{NTE})}$: 10,11, $\text{p}K_{2(\text{Ox})}$: 11,54, $\log k_1 k_2 (\text{CuOx}_2)$: 26,22, (Ox): $4 \cdot 10^{-3}$ M, (NTE): 0,01; 0,02; 0,03 M; $i_d - i_A/i_A$: 0,25; 0,37; 0,75.

Durch Einsetzen der Werte in die Gleichung ergeben sich für $\log K_{\text{Cu-NTE}}$ in 50% Dioxan-Wasser: 17,05; 16,95; 17,05. Der Mittelwert beträgt: 17,02.

Mit Hilfe der beschriebenen Austauschmethode wurden in 50% Dioxan ebenfalls die Stabilitätskonstanten der Kupferkomplexe von Oxin-5-sulfonsäure sowie der Derivate 7-Chlor-, 7-Brom-, 7-Jod-, 7-Nitro- und 7-Amino-oxin-5-sulfonsäure untersucht. Von den Stabilitätskonstanten ist nur die des

⁷⁾ Sture Fronaeus, Komplexsystem hos Koppar, Diss. Lund, 1948, Scand. chim. Acta 5, 859 (1951).

Kupferkomplexes der Oxin-5-sulfonsäure in Wasser bekannt⁵⁾). Eine Austauschmessung mit NTE in Wasser ist polarographisch nicht möglich, da hier die Kupferoxinatstufe durch die Kupfernitrilotriacetatstufe überlagert wird. Die zur Berechnung der Stabilitätskonstanten erforderlichen Dissoziationskonstanten der Komplexbildner in 50% Dioxan-Wasser wurden ebenfalls potentiometrisch⁶⁾ ermittelt.

Dissoziationskonstanten in 50% Dioxan-Wasser

	pK ₁	pK ₂
Oxin-5-sulfonsäure	3,38	10,48
7-Chloroxin-5-sulfonsäure	3,48	9,98
7-Bromoxin-5-sulfonsäure	2,68	8,67
7-Jodoxin-5-sulfonsäure	2,18	8,83
7-Nitrooxin-5-sulfonsäure	3,28	6,23
7-Aminooxin-5-sulfonsäure	2,03	9,78

Die folgenden aus den Austauschgleichgewichten berechneten Stabilitätskonstanten sind auf den Wert des Kupfernitrilotriacetatkomplexes von $\log K = 17,02$ (in 50% Dioxan) bezogen.

Aus den Gleichgewichtskonzentrationen der Austauschmessungen ergaben sich folgende Stabilitätskonstanten:

Kupferkomplexe der	log K
Oxin-5-sulfonsäure	24,73
7-Chloroxin-5-sulfonsäure	24,44
7-Bromoxin-5-sulfonsäure	22,41
7-Jodoxin-5-sulfonsäure	24,15
7-Nitrooxin-5-sulfonsäure	16,10
7-Aminooxin-5-sulfonsäure	23,17

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, ist auch ÄDTE als Austauschpartner für 8-Oxychinolin geeignet. Durch Zusatz von ÄDTE zu einem Kupferoxinatkomplex in 50% Dioxan-Wasser wird die Stufenhöhe des Kupferoxinatkomplexes in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an ÄDTE erniedrigt. Für das zur Austauschmessung geeignete pH-Gebiet von 4–10 wurden die Dissoziationskonstanten der ÄDTE in 50% Dioxan zu $pK_4 = 9,98$ und $pK_3 = 6,33$ bestimmt. Mit Hilfe der Austauschmethode konnte für die Stabilität des Kupfer-ÄDTE-Komplexes der Wert $\log K = 19,13$ ermittelt werden.

Austauschgeschwindigkeiten

Die Austauschgeschwindigkeiten von komplex gebundenen Metallen sind im wesentlichen von der Beschaffenheit der Bindung zwischen Metall

und Donatorgruppe abhängig. Sie sollten daher enger mit dem Bindungstyp als mit der Stabilität verknüpft sein. Diese Annahme trifft allerdings nicht immer streng zu. So fanden z. B. DUFFIELD und CALVIN⁸⁾ eine Beziehung zwischen den Austauschgeschwindigkeiten von Kupferionen in Chelaten mit verschiedenen aromatischen *o*-Oxyaldehyden und β -Diketonen und den Stabilitäten dieser Chelate. Austauschmessungen dieser Art sowie zwischen zwei Metallionen und einem Liganden werden in der Literatur relativ selten beschrieben⁹⁾. Bei der Anwendung der polarographischen Methode liegen die Schwierigkeiten vor allem in der Kurvenüberlagerung. Durch Verwendung von Dioxan—Wasser-Gemischen läßt sich aber eine größere Zahl von Austauschreaktionen verfolgen. Beim Austausch zwischen 8-Oxychinolin im Kupferoxinat und NTE bzw. ÄDTE handelt es sich um relativ rasch verlaufende Austauschvorgänge. Sie sind sämtlich nach 20—30 Minuten beendet. Dieser schnelle Austausch ist von großem Vorteil bei serienmäßigen Messungen relativer Stabilitätskonstanten. Vergleicht man die Zeiten, bei denen der Grenzstrom des Kupferoxinatkomplexes auf die Hälfte der Differenz zwischen Anfangs- und Endwert gesunken ist, so erhält man folgende Ergebnisse:

	Halbwertszeiten der Austausch- geschwindigkeit (Min.)	— log K
Oxin-5-sulfonsäure	3,6	24,64
7-Chloroxin-5-sulfonsäure	3,5	24,44
7-Bromoxin-5-sulfonsäure	3,0	22,49
7-Jodoxin-5-sulfonsäure	3,5	24,30
7-Aminoxin-5-sulfonsäure	3,0	23,17
7-Nitroxin-5-sulfonsäure	1,2	16,16
8-Oxychinolin	4,1	26,22

Aus der Tabelle geht eine annähernd lineare Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von den Stabilitätskonstanten hervor.

In weit geringerem Maße ist die Austauschgeschwindigkeit von der Dioxankonzentration abhängig, wie das Beispiel des Austausches zwischen Kupferoxinat-NTE zeigt.

Die bei höheren Dioxankonzentrationen auftretende geringere Austauschgeschwindigkeit ist im wesentlichen auf die Veränderung der Komplexstabilität durch den Lösungsmiteleinfluß zurückzuführen.

⁸⁾ R. B. DUFFIELD u. M. CALVIN, J. Amer. chem. Soc. **68**, 557 (1946).

⁹⁾ G. SCHWARZENBACH u. H. ACKERMANN, Helv. chim. Acta **35**, 485 (1952).

Dioxan- konzentration (Vol.%)	Austausch- geschwindigkeit (Min.)
30	4,00
40	3,80
50	3,60
60	3,70
70	3,65

Die Messungen haben gezeigt, daß schon bei geringem Zusatz an Dioxan eine merkliche Abweichung von der Reversibilität der Elektrodenreaktion zu beobachten ist. Grundsätzlich muß daher bei Zusatz von organischen Solventen mit solchen Effekten gerechnet werden. Unmittelbare thermodynamische Aussagen über die Stabilität von Komplexen aus den polarographisch gemessenen Halbstufenpotentialverschiebungen sind dann nicht mehr möglich. Der Grad der Irreversibilität kann dabei so stark sein, daß es nicht mehr möglich ist, die polarographischen Stufen aufzunehmen. In solchen Fällen bieten polarographische Austauschmessungen noch eine Möglichkeit, relative Stabilitätskonstanten zu bestimmen. Dabei sind die Austauschgeschwindigkeiten der Komplexe bei offenbar gleichem Bindungstyp und vergleichbaren Verhältnissen der Komplexstabilität direkt proportional.

Rostock, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Dezember 1965.