

Eine neue spektrophotometrische Methode zur Berechnung der Ligandenzahl und der Bildungskonstanten in alkalischer Lösung

Von

Kalojan R. Manolov

Lehrstuhl der Anorganischen Chemie,
Institut für Lebensmittelindustrie, Plovdiv, Bulgarien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Februar 1968; endgültige Fassung: 10. Mai 1968)

Ligandenzahl und Bildungskonstanten lassen sich aus spektrophotometrischen Daten berechnen, wenn die Komplexbildung in einem alkalischen heterogenen System verläuft. Die aus dem Löslichkeitsprodukt des Metallhydroxids berechnete Gleichgewichtskonzentration des freien Metallions und der experimentell gefundene konstante Wert $\frac{x}{a-x}$ (x = Konzentration des Komplexes, a = Totalkonzentration des Liganden) sind zur Berechnung der ersten Bildungskonstante zu benutzen. Die Ligandenzahl wird graphisch bestimmt.

A method is given for the calculation from spectroscopic data of ligand numbers and formation constants of complexes formed in alkaline heterogeneous systems. The equilibrium concentration of the free metal ion, calculated from the solubility product of the metal hydroxide, and the experimentally found constant $(x/a - x)$, where x is the complex concentration and a the over-all concentration of the ligand, were employed for the calculation of the first formation constant. The ligand number is then determined graphically.

Die Untersuchung der Komplexbildung in alkalischer Lösung ist oft wegen der Fällung eines Teiles der freien Metallionen als Hydroxid erschwert. Wenn bei hohen pH-Werten ein einkerniger Komplex nach der Reaktion $M + nA \rightleftharpoons MA_n$ gebildet wird, wo M das Zentralion, und A

den Liganden bezeichnet, ist die Bildungskonstante mit der Formel

$$K = \frac{[MA_n]}{[M] \cdot [A]^n}$$

darzustellen.

Wenn der Komplex instabil und die Ligandenkonzentration gering ist, wird die Gleichgewichtskonzentration $[M]$ der freien Metallionen zu groß, was zu einem Überschreiten des Löslichkeitsprodukts des entsprechenden Hydroxids, also zu einem Niederschlag führt. Da die Löslichkeitsprodukte fast aller Metallhydroxide bekannt sind, kann man spektrophotometrisch die Bestimmung der Ligandenanzahl n in jenen Fällen durchführen, wo der gebildete Komplex gefärbt ist. Oft ist es möglich, auch die Bildungskonstante zu berechnen. Dazu hat man die Lichtabsorption der Lösung als Funktion der Ligandenkonzentration darzustellen.

Arbeitsvorschrift. Zu gleichen Volumen der das Metallion enthaltenden Lösung werden verschiedene Volumen der Lösung des Liganden hinzugegeben. Gleiche Volumen Lauge werden zugefügt, alle Proben werden zu einem konstanten Volumen angefüllt. In den Proben mit niedrigen Ligandenkonzentrationen wird $Me(OH)_m$ abgeschieden, während in solchen mit großem Überschuß des Liganden die Lösung klar bleibt. Alle Lösungen werden filtriert; deren Lichtabsorption wird gemessen. Gewöhnlich hat die Kurve die in der Abb.1 dargestellte Form.

Wenn ein großer Überschuß des Liganden vorhanden ist, erreicht die Extinktion ihren maximalen Wert E_0 . Die weitere Steigerung der Ligandenkonzentration führt zu keiner Änderung der Extinktion, wenn alle Metallionen als Komplex gebunden sind.

Bezeichnen wir die Konzentration des gebildeten Komplexes durch x und die Totalkonzentration des Metalls durch m , dann ist die Extinktion $E = \varepsilon \cdot l \cdot x$ und ihr maximaler Wert $E_0 = \varepsilon \cdot l \cdot m$. Die letztere Gleichung ist nur für einen einkernigen Komplex gültig. Die Kombination beider Gleichungen ergibt die Formel $x = m E_0$, die die Berechnung der Konzentration ermöglicht.

Da der Komplex im Gleichgewicht mit dem Niederschlag steht, muß folgendes berücksichtigt werden:

1. Die Gleichgewichtskonzentration der freien Metallionen soll gleichzeitig die beiden Gleichungen befriedigen.

$$L_{Me(OH)_m} = [M] \cdot [OH]^m \text{ und } K = \frac{x}{[M] \cdot [A]^n}$$

Um diese Bedingungen zu erfüllen, muß der Wert $[M]$ in den beiden Gleichungen gleich sein.

2. Da alle Lösungen eine konstante Konzentration der OH^- -Ionen haben, folgt, daß die Gleichgewichtskonzentration $[M]$ der freien Metall-

ionen auch konstant sein wird, $[M] = \text{const.}$ Dieser Wert ist aus dem Löslichkeitsprodukt zu berechnen.

3. Bezeichnen wir die Totalligandenkonzentration durch a , so können wir die Bildungskonstante durch $K = \frac{x}{[M] \cdot [a-nx]^n}$ darstellen. Da

$[M] = \text{const.}$, folgt auch $\frac{x}{(a-nx)^n} = \text{const.}$; für zwei benachbarte Lösungen, für die $a_2 > a_1$ und $x_2 > x_1$, gilt daher die Gleichung

$$\frac{x_1}{(a_1 - nx_1)^n} = \frac{x_2}{(a_2 - nx_2)^n}, \quad \text{die in } \frac{x_2}{x_1} = \left(\frac{a_2 - nx_2}{a_1 - nx_1} \right)^n$$

übergeht.

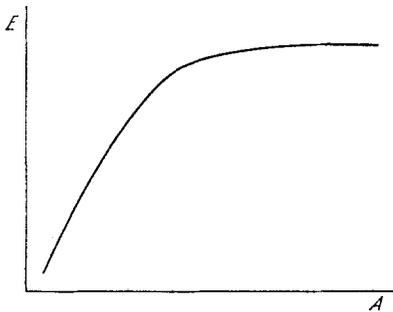


Abb. 1

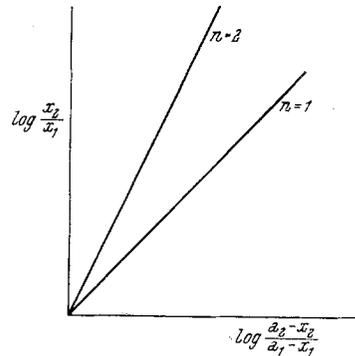


Abb. 2

Abb. 1. Einfluß der Ligandenkonzentration auf der Lichtabsorption

Abb. 2. Graphische Bestimmung der Ligandenzahl n

Logarithmiert man diese Gleichung [unter Vernachlässigung von n in den Klammern, denn die Werte $\log(a-x)$ sind annähernd gleich $\log(a-nx)$], so stellt die erhaltene Gleichung

$$\log \frac{x_2}{x_1} = n \log \frac{a_2 - x_2}{a_1 - x_1}$$

eine Gerade dar, die durch den Anfang des Koordinatensystems geht (Abb. 2). Die Werte für die Ligandenzahl n bestimmen den Tangens des mit der Abszisse eingeschlossenen Winkels.

Bei niedrigeren Ligandenkonzentrationen verläuft gewöhnlich die Reaktion $M + A \rightleftharpoons MA$. Die in diesem Fall erhaltenen Resultate sind für Berechnung der ersten Bildungskonstante β_1 zu benutzen. Wenn $n = 1$, ist die Bildungskonstante durch die Formel

$$\beta_1 = \frac{x}{[M] \cdot (a-x)}$$

darzustellen, wobei $\frac{x}{a-x} = \text{const.}$, wenn $[M] = \text{const.}$ Diese Korrelation gilt nur, wenn das System heterogen bleibt und einen Niederschlag von Metallhydroxid enthält. Die an einer Messungsreihe berechneten Werte $\frac{x}{a-x}$ sowie der aus dem Löslichkeitsprodukt berechnete Wert $[M]$ werden für Berechnung der ersten Bildungskonstante benutzt.

Experimenteller Teil

Zu 0,20 ml 0,01*m*-Co(NO₃)₂ werden 0,50—9,00 ml 0,01*m*-Benzamidoxim^{1, 2} (wäbr. Lösung) und 0,50 ml *n*-KOH zugegeben und auf 10,00 ml aufgefüllt. Die Ionenstärke aller Lösungen wurde (mit KNO₃) $\mu = 1$ eingestellt. Die entstandene blaue Lösung wurde filtriert und die Extinktion bei 580 nm und 25° C gemessen (Tab. 1 und 2).

Tabelle 1. Berechnung des Wertes $\frac{a-x}{x}$

<i>E</i>	$a \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$\frac{a-x}{x}$	$\frac{a}{m}$
0,140	8,2	7,15	10,43	3,27
0,160	9,4	8,16	10,41	3,76
0,180	10,5	9,20	10,41	4,20
0,200	11,6	10,20	10,37	4,57
0,220	12,8	11,20	10,41	5,13
0,240	14,0	12,23	10,43	5,61
0,260	15,8	13,27	10,15	6,33
0,280	16,7	14,28	10,00	6,68
0,300	18,5	15,30	11,08	7,42
0,310	19,3	15,82	11,21	7,74
0,320	20,3	16,32	11,46	8,14
0,330	21,2	16,82	11,60	8,48
0,340	22,2	17,35	11,72	8,89
0,360	25,0	18,37	12,56	10,00
0,380	28,0	19,40	13,41	11,18

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, bleibt $\frac{a-x}{x}$ konstant, bis die Ligandenkonzentration einen 7fachen Überschuß erreicht; diese Grenze ist auch die Niederschlagbildungsgrenze. Bei niedrigeren Konzentrationen wird Co(OH)₂ gefällt, während bei höheren Konzentrationen die Lösung nur den Komplex enthält. Die graphische Darstellung der Ergebnisse aus Tab. 2 ergibt $\text{tg } \alpha = 1$, d. h. $n = 1$. Der mittlere Wert $\frac{a-x}{x}$, aus der Tab. 1 berechnet, ist 10,40 und die Gleichgewichtskonzentration des Kobaltions ist $[\text{Co}^{2+}] = 1,36 \cdot 10^{-6}$,

¹ F. Tiemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 126 (1884).

² P. Krüger, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 1053 (1885).

ber. aus $L_{Co(OH)_2} = 10^{-17}$. Die erste Bildungskonstante wird nach der oben gegebenen Formel berechnet und ist

$$\beta_1 = \frac{1}{[Co^{2+}] \cdot \frac{a-x}{x}} = 7,15 \cdot 10^4.$$

Für die Bildungskonstante $K = \beta_1 \cdot \beta_2$ wurde nach der logarithmischen Methode^{3, 4} der Wert $\log K = 6,00 \pm 0,02$ und $n = 2$ gefunden. Daraus folgt die zweite Bildungskonstante $\beta_2 = \frac{K}{\beta_1} = 14$.

Tabelle 2. Bestimmung der Ligandenzahl n in dem heterogenen System

E	$a \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$a - x$	$\log \frac{x_2}{x_1} \cdot 10^2$	$\log \frac{a_2 - x_2}{a_1 - x_1}$
0,300	18,5	15,30	16,97	0,0300	0,0353
0,280	16,7	14,28	15,72	0,0318	0,0339
0,260	15,8	13,27	14,47	0,0354	0,0540
0,240	14,0	12,23	12,78	0,0383	0,0391
0,220	12,8	11,20	11,68	0,0406	0,0429
0,200	11,6	10,20	10,58	0,0448	0,0431
0,180	10,5	9,20	9,58	0,0505	0,0476
0,160	9,4	8,14	8,57	0,0590	0,0586
0,140	8,2	7,15	7,48		

Die vorgeschlagene Methode erweitert die Möglichkeiten für die Untersuchung der Komplexbildung; denn alle übrigen Methoden sind nur für Komplexbildung in Lösung anwendbar. Wenn die Methode mit irgendeiner anderen Methode kombiniert wird, werden die Ergebnisse der Untersuchung sicherer. Daraufhin sind die Prozesse der Komplexbildung in einem Ligandenkonzentrationsbereich, der bisher unerforscht geblieben ist, leicht zu erfassen und zu erklären.

³ W. D. Kingory und D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3186 (1949).

⁴ L. Newman und D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4571 (1957).