

Polarographische Bestimmung der Stabilitätskonstanten ammoniakalischer Magnesiumkomplexe

Von

Anna Szymaszek und J. Biernat

Aus dem Institut für Chemie der Universität in Wrocław, Polen

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Dezember 1971)

Investigation of Stability Constants of Magnesium Ion—Ammonia Complexes

The polarographic method with indicator ion was used for investigation of magnesium ion complexation with ammonia. The numerical values of the stability constants β_1 , β_2 , β_3 , β_4 and the approximative value of β_5 were determined.

Die polarographische Methode des Indikatorions wurde zur Untersuchung der Komplexbildung des Mg^{2+} -Ions mit Ammoniak verwendet. Es wurden die Stabilitätskonstanten β_1 , β_2 , β_3 , β_4 und ein annähernder Wert für β_5 bestimmt.

Bis jetzt sind nur zwei Arbeiten bekannt^{1, 2}, in welchen die Stabilitätskonstanten ammoniakalischer Komplexe des Magnesiums mit Hilfe von Löslichkeits- und pH-Messungen ausgewertet wurden. Wir sind der Meinung, daß die indirekte polarographische Methode mit Indikatorion³ für Messungen der Stabilitätskonstanten im erwähnten Falle gut anwendbar ist. Auch die Anwendung des Cd^{2+} -Ions ist in unserer Arbeit recht günstig, weil es mit Ammoniak stabilere Komplexe als Mg^{2+} bildet und außerdem reguläre Stufen gibt. Sofern hohe Konzentrationen des Ammoniumsulfates vorhanden sind, ist die Hydrolyse des Ammoniakates zurückgedrängt, so daß die Entstehung von Magnesiumhydroxyd nicht beobachtet wird.

Experimenteller Teil

Alle Messungen wurden mit einem ungarischen Polarograph des Typs OH 102 ausgeführt. Die Quecksilbersäule hatte $h = 55$ cm, bei welcher die Tropfzeit $t = 3,5$ sec und Leistung der Kapillare $m = 0,8$ mg/sec betragen. Der in den Lösungen vorhandene Sauerstoff wurde durch 10—15 min Spülung der Lösungen mit Argon entfernt, das vorher durch eine mit Ammoniak von etwas höherer Konzentration, als der in den untersuchten

Lösungen vorhandenen, gefüllte Waschflasche geleitet wurde. Alle Messungen wurden wegen des hohen Dampfdrucks des Ammoniaks bei 0 °C durchgeführt. Die Ionenstärke der Lösungen betrug bei allen Messungen 2,4. Als

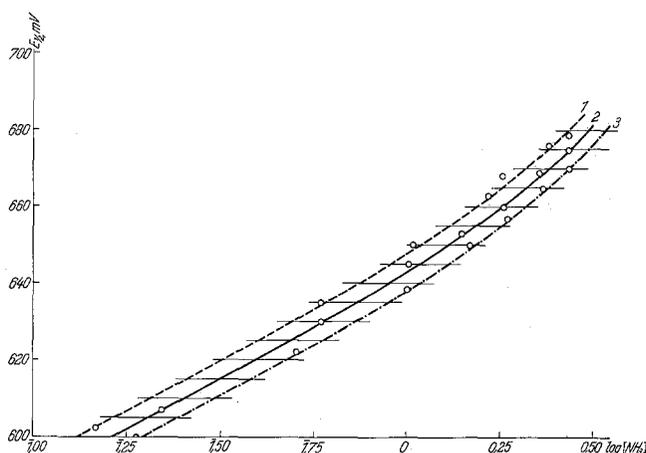


Abb. 1. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials des Cadmium-Ions von drei Ammoniakkonzentration. Kurve 1: $\text{Cd}^{2+} + \text{NH}_3$; 2: $\text{Cd}^{2+} + 0,15 \text{ Mol/l Mg}^{2+} + \text{NH}_3$; 3: $\text{Cd}^{2+} + 0,30 \text{ Mol/l Mg}^{2+} + \text{NH}_3$

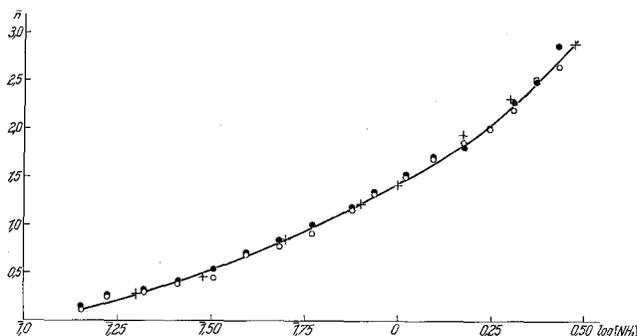


Abb. 2. Abhängigkeit der mittleren Ligandenzahl von der Konzentration des freien Ammoniaks. ● = Mg^{2+} -Konzentration gleich 0,15 Mol/l; ○ = Mg^{2+} -Konzentration gleich 0,30 Mol/l; + = Erfüllen der Kurve durch die gefundenen Konstanten

Lösungsmittel wurde redestill. Wasser benutzt. Die Konzentration des Liganden wurde jedesmal alkalimetrisch am Ende der einzelnen Messungen bestimmt.

Herstellung der Lösungen: Als Grundelektrolyt diente $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ von $\mu = 1,2$. Zur Einstellung der konstanten Ionenstärke benutzte man Na_2SO_4 .

Die Konzentration der Mg^{2+} -Ionen ($MgSO_4$) betrug in zwei Serien 0,15 bzw. 0,30 Mol/l. Die Konzentration der Cd^{2+} -Ionen betrug $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Die Konzentration des Ammoniaks variierte in dem Bereich von 0,1—3 Mol/l.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials des Cd^{2+} -Ions von der Ammoniakkonzentration, und zwar bei Abwesenheit von Mg^{2+} -Ion (Kurve 1), und bei den Mg^{2+} -Konzentrationen 0,15 Mol/l (Kurve 2) bzw. 0,30 Mol/l (Kurve 3).

Die waagrechten Linien in Abb. 1 entsprechen gleichen Konzentrationen des freien Ammoniaks. Die Unterschiede der Gesamtkonzentrationen des Ammoniaks zwischen den Kreuzungspunkten auf diesen Geraden geben die Mengen des an die Mg^{2+} -Ionen gebundenen Ammoniaks, was unmittelbar die mittlere Koordinationszahl des Magnesiums bei einer gewissen Konzentration an freiem Ammoniak ergibt.

Die in Abb. 2 dargestellte Kurve ermöglicht eine graphische Auswertung der stufenweisen Komplexbildungskonstanten, welche den reziproken Werten der Ligandenkonzentrationen bei $\bar{n} = p - 0,5$, wobei \bar{n} die mittlere Ligandenanzahl bedeutet, entsprechen.

Tabelle 1. Die aus der Kurve (Abb. 2) erhaltenen Werte der stufenweisen Komplexbildungskonstanten

p	$\log K_p$	K_p
1	+ 0,50	3,16
2	— 0,035	0,92
3	— 0,38	0,42

Die Quadrate der reziproken Ligandenkonzentrationen für Punkte, bei welchen $\bar{n} = p$ ist, ergeben die Werte der Produkte zweier benachbarter stufenweisen Komplexbildungskonstanten (K_p und K_{p+1}).

Tabelle 2. Die von der Kurve (Abb. 2) erhaltenen Werte der Produkte der stufenweisen Komplexbildungskonstanten benachbarter Komplexe

p	$\log K_{p+1}K_p$	$K_{p+1}K_p$
1	+ 0,440	2,75
2	— 0,450	0,35

Sehr ähnliche Werte der stufenweisen Komplexbildungskonstanten weisen darauf hin, daß bei $\bar{n} = p - 0,5$ nicht nur zwei Komplexe in bedeutenden Konzentrationen in den Lösungen vorhanden sind, d. h. die

Bedingungen zur Erhaltung richtiger Werte nicht erfüllt sind. Auch die Werte der Produkte der stufenweisen Komplexbildungskonstanten und der unmittelbar aus der Kurve (Abb. 2) erhaltenen Werte ($n = p$) sind nicht übereinstimmend.

Die erhaltene Kurve stellt nur den unteren Teil der Abhängigkeit $n_{Mg} = F/[NH_3]$ dar, weil unter den experimentellen Bedingungen wegen Entstehung von Niederschlägen keine größeren Ammoniakkonzentrationen angewendet werden können. Trotzdem war es möglich, die ersten vier Konstanten mit Hilfe nacheinander folgender Annäherungen zu berechnen und die fünfte Konstante abzuschätzen. Die berechneten Werte entsprechen recht gut, besonders bei kleinen Konzentrationen des ungebundenen Ammoniaks, den Punkten der Kurve. Die Ergebnisse sind zusammen mit den von anderen Autoren erhaltenen Werten in der Tab. 3 dargestellt.

Tabelle 3. Werte der Komplexbildungskonstante des Magnesium-Ions in ammoniakal. Lösungen

β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	Temp.	Ionenstärke	Liter.
0,8	—	—	—	—	—	25°	verdünnt	1
1,7	1,2	0,40	0,09	0,01	—	23°	2 <i>m</i> -NH ₄ NO ₃	2
1,55	1,15	0,65	0,1	(0,02)	—	0°	2,4 <i>m</i> (NH ₄) ₂ SO ₄	—

Der Wert der Ammoniakkonzentration war mindestens hundertmal größer als die Konzentration der Cd²⁺-Ionen, so daß die Bildung des ammoniakalischen Cadmiumkomplexes, praktisch gesehen, ohne jede Bedeutung für die Ammoniakkonzentration ist.

Wir möchten noch einige Bemerkungen über das Anwendungsgebiet und besonders über die Genauigkeit bei kleinen Ligandenkonzentrationen nach der Methode von *Ringbom* und *Eriksson* hinzufügen.

Bei der Diskussion der Umstände, die die Genauigkeit beeinflussen, ist zuerst zu bemerken, daß die genauen Werte für die mittlere Ligandenanzahl der Komplexe leicht zu gewinnen sind, während das Erhalten der genauen Werte der Konzentration der ungebundenen Liganden mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Das Indikatorion soll in der Regel labile Komplexe bilden und an der Elektrode reversibel reduziert werden. Andere Möglichkeiten werden später erwähnt werden. Das untersuchte Metallion (*Me*) soll auch labile Komplexe bilden. In diesem Falle stützt sich die Berechnung der mittleren Ligandenanzahl (\bar{n}_{Me}) auf die Tatsache, daß dem gleichen Wert des Bruchpotentials der polarographischen Stufe (in der Regel des Halbstufenpotentials) in An- und Abwesenheit des untersuchten Kations

dieselbe Konzentration des freien Ligands ($[L]_0$) an der Oberfläche der Elektrode entspricht

$$[L]_0 = [L]_t' - \bar{n}_{Me}[Me] - \bar{n}_M[M] (1 - bD_L^{-1/2}D_C^{1/2}) \quad (1)$$

$$[L]_0 = [L]_t'' - \bar{n}_M[M] (1 - bD_L^{-1/2}D_C^{1/2}) \quad (2)$$

$[L]_t'$ ist die gesamte Konzentration des Liganden in Anwesenheit des untersuchten Kations, $[L]_t''$ die gesamte Konzentration des Liganden in der Abwesenheit dieses Metallions, \bar{n}_{Me} die mittlere Ligandenanzahl des Kations, \bar{n}_M die mittlere Ligandenanzahl des Indikatorions, b der Bruchteil der Stufe (beim Halbstufenpotential = 1/2), D_L und D_C die Diffusionskoeffizienten des Liganden bzw. der Komplexe.

Bei nicht zu kleinen Ligandenkonzentrationen können diese Beziehungen vereinfacht werden, indem die letzten Ausdrücke vernachlässigt werden können.

Aus den Beziehungen (1) und (2) bekommt man unmittelbar die genauen Werte der mittleren Ligandenanzahl, wenn die Indikatorionkonzentration konstant bleibt

$$\bar{n}_{Me} = \frac{[L]_t' - [L]_t''}{[Me]} \quad (3)$$

Die vereinfachten Beziehungen führen zu demselben Ergebnis.

Die Gl. (3) ist allgemein gültig. Nur im besonderen Falle kann ihre Genauigkeit beeinflußt werden: Während der Entladung der Komplexe des Indikatorions steigt an der Oberfläche der Elektrode die Ligandenkonzentration [bei dem Halbstufenpotential und bei gleichen Diffusionskoeffizienten (Gl. 1) beträgt die Vergrößerung $1/2 \bar{n}_M(M)$]. Die steigende Ligandenkonzentration an der Elektrodenoberfläche erhöht die mittlere Ligandenanzahl des untersuchten Metallions. Infolge ungleicher Diffusionskoeffizienten (z. B. bei Komplexen mit großen Liganden) ist die gesamte Konzentration des Metallions an der Elektrodenoberfläche nicht genau bekannt.

Die Konzentration des ungebundenen (freien) Komplexbildners kann man mit Hilfe der Beziehung (2) berechnen. (Die vereinfachte Formel gibt bei geringen Ligandenkonzentrationen ungenaue Werte.) Diese Frage ist lösbar, wenn die Komplexbildungskonstanten des Indikatorions bekannt sind; andernfalls muß man die mittlere Ligandenanzahl des Indikatorions aus der Neigung der Kurve $E_{1/2} = f/\log [L]$ berechnen⁴. Man muß also den Diffusionskoeffizienten des Liganden kennen. Die unbekanntenen Diffusionskoeffizienten der Indikatorionkomplexe kann man mit Hilfe der *Ilkovič*-Gleichung bestimmen.

Die Methode von *Ringbom* und *Eriksson* ist auch in anderen als den oben beschriebenen Fällen anwendbar:

a) Bei starken Komplexen des Indikatorions und bei ziemlich kleinen Konzentrationen des Komplexbildners ist die polarographische Welle stärker deformiert als in Anwesenheit des Metallions (Pufferwirkung der Komplexe). Gleichen Halbstufenpotentialen entsprechen jedoch gleiche Konzentrationen der ungebundenen Liganden.

b) Wenn die Komplexe des Metallions sehr beständig sind, erhält man ebenso gute Ergebnisse, nur muß man vor dem Polarographieren das Erreichen des Gleichgewichtes abwarten. Dabei fällt die Beschränkung der Gl. (3) weg. Die Gesamtkonzentration des Metallions kann sich an der Elektrodenoberfläche nicht ändern.

c) Auch bei irreversiblen Elektrodenreaktionen des Indikatorions entsprechen den gleichen Halbstufenpotentialen gleiche Konzentrationen des freien Liganden. Nur eine katalytische Aktivität (oder Inhibition) der Elektrodenreaktion durch das untersuchte Ion kann Fehler verursachen.

d) Im beschränkten Ausmaß sind sogar die stabilen Komplexe des Indikatorions (unter Bedingung der Einstellung des Gleichgewichtes) auszuwerten.

Literatur

¹ *P. F. Derr* und *W. C. J. Vosburgh*, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 1060 (1943).

² *J. Bjerrum*, *Metal ammine formation in aqueous solution*. Copenhagen: 1957.

³ *A. Ringbom* und *L. Eriksson*, *Acta Chem. Scand.* **7**, 1105 (1953).

⁴ *P. H. Tedesco*, *V. B. de Rumi* und *J. A. Quintana*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 281 (1971).