

Komplexe aus Kupfer(II) und Acetylaceton

Von

Emilio Bottari und Roberto Montali

Istituto di Chimica Analitica, Città Universitaria, Roma, Italia

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Oktober 1976)

Complex Formation Between Copper(II) and Acetylaceton

The complex formation between copper(II) and acetylacetonate (L)* has been studied by potentiometry and distribution between CHCl_3 and water.

The experimental data are interpreted by postulating the following equilibria:

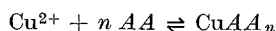


In order to study the complex formation, the protonation constant (k) of acetylacetonate and the distribution coefficient λ_A of acetylacetonate in the same experimental conditions were required.

It was found: $\lg k = 9.05 \pm 0.03$; $\lg \lambda_A = 1.20 \pm 0.02$.

* Symbole

- B** gesamte Cu(II)-Konzentration
- b** Konzentration an freiem Cu^{2+}
- H** gesamte H^+ -Konzentration
- h** Konzentration an freiem H^+
- A** gesamte Acetylaceton-Konzentration
- a** Konzentration an freiem $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^-$
- q* Verteilungsverhältnis zwischen CHCl_3 und wäßr. $1M\text{-NaClO}_4$
- λ_A Verteilungskoeffizient von Acetylaceton
- λ_B Verteilungskoeffizient des Komplexes CuAA_2
- k* Protonierungskonstante von Acetylacetonat
- AA* Acetylacetonat-Ion der Formel $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^-$
- L* Komplexbildner allgemein
- β_n Gleichgewichts-Konstanten einer allgemeinen Reaktion ($n \geq 1$):



Die Komplexbildung zwischen Kupfer(II) und Acetylaceton wurde hauptsächlich in Lösungen in Wasser + Dioxan untersucht. Nur wenige Untersuchungen wurden an dioxanfreien wäßrigen Lösungen durchgeführt. *Izatt*, *Fernelius* und *Block*¹ untersuchten dieses System potentiometrisch unter Benützung einer Glaselektrode bei 20 °C. Durch Extrapolierung ihrer Ergebnisse auf Ionenstärke Null erhielten sie Werte von $\lg \beta_1 = 8,31$ und $\lg \beta_2 = 15,16$.

Vor einigen Jahren ermittelten *Gutnikov* und *Freiser*² auf dem gleichen Weg, aber bei 25 °C und in 0,1M-NaClO₄, Werte von $\lg \beta_1 = 8,16$ und $\lg \beta_2 = 14,76$.

In der vorliegenden Arbeit wurden die zwischen Cu(II) und Acetylaceton bestehenden Gleichgewichte mit Hilfe zweier verschiedener Techniken bei 25 °C und in einem konstanten Ionen-Milieu (1,0M-NaClO₄), untersucht, um dadurch ein breites Konzentrationsfeld überprüfen zu können.

Es wurden potentiometrische Messungen mit einer Glaselektrode und Messungen der Verteilung von Flüssigkeit zu Flüssigkeit zwischen CHCl₃ und einer 1,00M-wäßrigen NaClO₄-Lösung durchgeführt.

Weiter war es notwendig, sowohl die Protonierungskonstante des Acetylacetonat-Ions als auch den Verteilungskoeffizienten des Acetylacetons zwischen Chloroform und 1,0M-NaClO₄ zu ermitteln, die unter den Versuchsbedingungen dieser Arbeit nicht bekannt waren.

Experimenteller Teil

Reagentien und Analysen

NaClO₄, Cu(ClO₄)₂, HClO₄ und NaOH wurden wie schon beschrieben³ vorbereitet und analysiert.

Das von Riedel de Haën gelieferte Acetylaceton wurde durch mehrmaliges Umrühren mit einer verdünnten wäßr. NH₃-Lösung, Trocknen über wasserfr. Na₂SO₄ und Destillation gereinigt. Das so erhaltene Produkt erwies sich gaschromatographisch als rein und frei von Essigsäure.

Chloroform, C. Erba p. a., wurde ohne weitere Reinigung benützt. Stickstoff aus Druckflaschen wurde, wie schon beschrieben⁴, gereinigt und während der potentiometrischen Messungen durch die Lösungen geleitet.

Apparatur

Das benützte Spektrophotometer war ein Digitalgerät Beckman Mod. 24. Es wurden Quarzzellen mit einem optischen Weg von 1 cm und 1 mm benützt.

Die E. M. K.-Messungen wurden mit einer Apparatur durchgeführt, die der bereits beschriebenen⁴ ähnlich war. Die Verteilung wurde nach einer bereits bei vorhergehenden Arbeiten⁵ benützten Technik gemessen.

Die polarographischen Messungen wurden mit einem Polarograph AMEL Mod. 471 „Multipolarograph“ durchgeführt.

Untersuchungsmethode

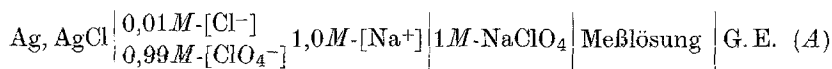
Alle Messungen wurden bei 25 °C und in einem konstanten Ionenmilieu (1M-NaClO₄) durchgeführt, um die Schwankungen der Aktivitätskoeffizienten so niedrig wie möglich zu halten.

Die Untersuchung bestand aus drei Teilen. Zunächst wurde potentiometrisch die Protonierungskonstante des Acetylacetonats ermittelt, anschließend durch flüssig/flüssig-Verteilung der Verteilungskoeffizient des Acetylacetons zwischen CHCl₃ und 1M-NaClO₄.

Dann wurde das System Cu(II)—Acetylaceton durch Verteilung zwischen CHCl₃ und H₂O untersucht und schließlich wurden die erzielten Ergebnisse durch potentiometrische Kontrolle des Systems mittels Glaselektrode unter den gleichen Versuchsbedingungen geprüft.

I. Protonierung des Acetylacetonats

Es wurde die E. M. K. der Zelle



gemessen. Die allgemeine Zusammensetzung der Meßlösungen, die durch Zugabe eines Überschusses von NaClO₄ gegenüber den Reagenzien und unter ständigem Vorhandensein von [Na⁺] = 1,00M erhalten wurden, war die folgende:

$H M$ in H⁺; $A M$ in L; 1,00M in Na⁺; $(1 + H) M$ in ClO₄⁻.

Auf diese Weise konnten die Aktivitätskoeffizienten nach *Biedermann* und *Sillén*⁴ als konstant betrachtet werden und die Konzentrationen konnten die Aktivitäten bei allen Berechnungen ersetzen.

Demzufolge konnte die E. M. K. der Zelle (A) bei 25 °C (in mV) wie folgt ausgedrückt werden:

$$E_A = E_A^\circ + 59,15 \lg h + E_j. \quad (1)$$

E_A° ist eine im ersten Teil jeder Messung und bei Abwesenheit von Acetylaceton ermittelte Konstante, d. h., wenn $H = h$; E_j ist nach *Biedermann* und *Sillén*⁶ lediglich eine Funktion von h und wurde in dieser Untersuchung ermittelt mit $E_j = -45 h$ mV.

Am Beginn des zweiten Teils der Messung wurde die erforderliche Menge Acetylacetonlösung zugegeben bis der gewünschte A-Wert erreicht war. Dann wurde A konstant gehalten, während H schrittweise verringert wurde. Das wurde durch Zugabe gleicher Volumen zweier verschiedener Lösungen erreicht, von denen die eine Acetylaceton, die andere NaOH enthielt, um die Zersetzung des Liganden in alkalischer Lösung zu verhindern.

Da E_A° und E_j bekannt waren, ergab sich nach der Messung von E_A der Wert von $-\lg h$.

Aus diesem Versuchswert und aus den analytischen Konzentrationen H und A konnte für jeden Punkt die Bildungsfunktion mit Hilfe der Gleichung:

$$\bar{n} = \frac{H-h}{A} \quad (2)$$

errechnet werden.

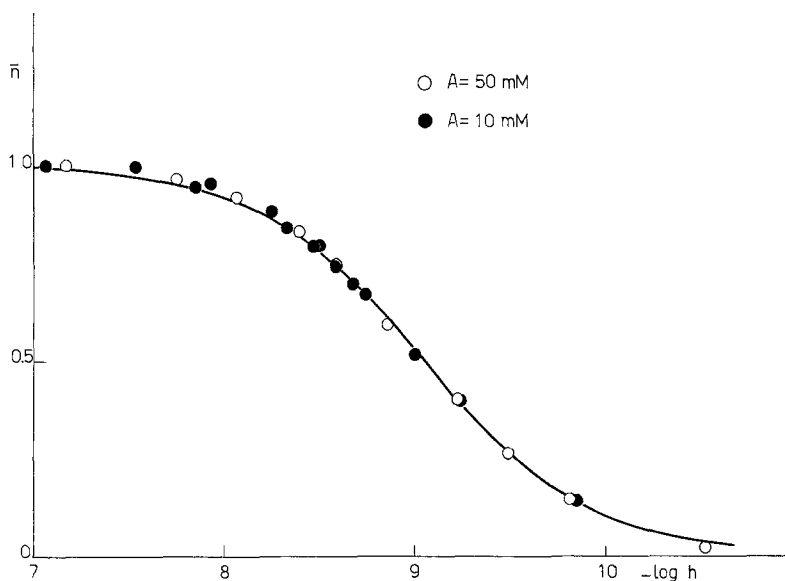


Abb. 1. Protonierungsgrad von Acetylacetat. Die Kurve ist die normalisierte an der Stelle der besten Übereinstimmung

Die in der Form $\bar{n}(-\lg h)$ ausgedrückten für $A = 0,020M$ und für $A = 0,050M$ erhaltenen Versuchswerte zeigt Abb. 1.

Nach Abb. 1 kann geschlossen werden, daß unabhängig vom Wert für A alle Punkte auf einer einzigen Kurve liegen und daß $\bar{n}_{\max} = 1$. Man darf somit die Gegenwart von assoziierten Species ausschließen und für den untersuchten Konzentrationsbereich die Gl. (2) in die Form bringen:

$$\bar{n} = \frac{k h}{1 + k h} \quad (3)$$

Um den Wert der Protonierungskonstante zu ermitteln wurde die von *Sillén* vorgeschlagene Methode der normalisierten Kurven⁷ benutzt; dabei ergab sich der Wert $\lg k = 9,05 \pm 0,03$.

Aus Abb. 1 ist zu ersehen, daß die Übereinstimmung zwischen den Versuchspunkten und der normalisierten Kurve in der Position der besten Annäherung gut ist.

II. Verteilung des Acetylacetons zwischen CHCl_3 und H_2O

Zwecks Ermittlung des Verteilungskoeffizienten

$$\lambda_A = \frac{[\text{HAA}]_o}{[\text{HAA}]_w} \quad (4)$$

wurde zu einem gemessenen Volumen einer gesätt. wäßr. Lösung von CHCl_3 und $1,0M\text{-NaClO}_4$ ein gleiches Volumen vorher mit Wasser gesätt. CHCl_3 gegeben. Die allgemeine Zusammensetzung der wäßr. Phase war folgende:



so daß also die Aktivitätskoeffizienten als konstant betrachtet werden konnten.

Nach Einstellung des Gleichgewichts (umgerührt über Nacht) wurden die beiden Phasen getrennt und die wäßr. Phase analysiert.

Die Ermittlung des $-\lg \mathbf{h}$ erfolgte durch direkte potentiometrische Messungen nach vorheriger Eichung der Glaselektrode, während das im Gleichgewicht in der wäßr. Lösung verbliebene Acetylaceton spektrophotometrisch mittels einer Eichungsgeraden bestimmt wurde. In der Tat erscheint in dem Spektrum dieser Substanz ein Maximum bei 276 nm, und es wurde ermittelt, daß bei dieser Wellenlänge für die Konzentrationen $\leq 1 \text{ mM}$ das Gesetz von *Lambert* und *Beer* befolgt wird.

Die Ergebnisse der für $\text{A} = 0,01M$, für $\text{A} = 0,02M$ und im Bereich $1,5 \leq -\lg \mathbf{h} \leq 6,8$ ausgeführten Messungen sind in Tab. 1 in der Form $\lg q$ ($-\lg \mathbf{h}$) zusammengefaßt.

Die Werte von $-\lg q$ wurden der spektrophotometrischen Ermittlung des Acetylacetons in wäßr. Phase und auf Grund der Bilanz des Materials:

$$\text{A} = [\text{HAA}]_o + [\text{HAA}]_w + \mathbf{a} \quad (5)$$

entnommen.

In der Gl. (5) kann der Ausdruck \mathbf{a} im untersuchten Bereich von $-\lg \mathbf{h}$ auf Grund des zuvor ermittelten Wertes der Konstante $\lg k$ vernachlässigt werden.

Messungen bei größeren Werten von $-\lg \mathbf{h}$ konnten nicht ausgeführt werden, weil sich das Acetylaceton im Laufe der Zeit im alkalischen Milieu zersetzt.

Aus der Tab. 1 ist ersichtlich, daß $\lg q$ in jedem Fall konstant ist und damit unabhängig von A und h . Das bekräftigt die durch die Vernachlässigung von a in (5) vertretene Auffassung und das Fehlen von polymeren Arten.

Der Durchschnitt der Werte von $\lg q$ bildet den Wert von $\lg \lambda_A$, der sich zu $1,20 \pm 0,02$ ergibt.

Tabelle 1. *Experimentelle Daten für den Acetylaceton-Verteilungskoeffizienten*

$A = 0,01M$				
$\lg q$ (— $\lg h$):	1,19 (1,58),	1,21 (1,67),	1,22 (1,74),	1,20 (1,89),
	1,21 (1,96),	1,20 (2,03),	1,18 (2,10),	1,21 (6,86).
$A = 0,02M$				
$\lg q$ (— $\lg h$):	1,21 (1,76),	1,20 (1,88),	1,21 (1,90),	1,22 (2,03),
	1,20 (2,10),	1,19 (2,31),	1,19 (2,51),	1,20 (2,91),
	1,22 (3,54).			
$\lg \lambda_A = 1,20 \pm 0,02$				

III. Systeme Cu(II) — Acetylacetonat

Die sich zwischen Cu(II) und Acetylacetonat bildenden Gleichgewichte wurden nach zwei Techniken untersucht: Verteilung flüssig-flüssig zwischen $CHCl_3$ und H_2O und potentiometrisch.

a) Verteilungsmessungen zwischen $CHCl_3$ und $1M-NaClO_4$

Ein bekanntes Volumen von zuvor mit $CHCl_3$ gesätt. wäbr. Phase von $B M$ in Kupfer(II); $H M$ in H^+ ; $A M$ in L ; und $1,0M$ in Na^+ wurde mit einem gleichen Volumen mit H_2O -vorgesätt. $CHCl_3$ eine Nacht zur Gleichgewichtseinstellung gerührt; dann wurden die Phasen getrennt und analysiert. In der wäbr. Phase wurde — $\lg h$ durch direkte Potentiometrie ermittelt, während in der org. Phase B_{org} spektrophotometrisch bestimmt wurde.

Der Gehalt an Cu(II) in der org. Phase konnte wegen des zu niedrigen molaren Absorptionskoeffizienten des Komplexes Cu(II)-Acetylacetonat nicht durch Messen der Lichtabsorption ermittelt werden.

Zwecks Ermittlung von B_{org} wurde die Bildung des $CuOx_2$ -Komplexes benützt (wo Ox das 8-Hydroxychinolin bedeutet)⁵, das eine erhöhte Stabilität und einen guten Absorptionskoeffizienten aufweist. Einer Probe des $CHCl_3$ -Extrakts wurde ein Überschuß einer Lösung von 8-Hydroxychinolin in $CHCl_3$ zugegeben. Die Absorption wurde bei drei verschiedenen Wellenlängen gemessen (410, 420 und 430 nm).

Zuvor war sichergestellt worden, daß die Gegenwart des Acetylacetons im $CHCl_3$ nicht die Präzision der B_{org} -Bestimmungen verfälschte und daß das Gesetz von Lambert und Beer befolgt wurde.

Tabelle 2. *Experimentelle Daten für die Komplexbildung zwischen Kupfer(II) und Acetylacetonat*

	$H = 0,050M$	
$B = 0,5 \times 10^{-3}M$		
$\lg q$ ($-\lg h$, $-\lg a$):	$-1,28$ (2,31, 9,32)/ $-1,17$ (2,40, 9,21)/	
	$-0,88$ (2,58, 9,02)/ $-0,58$ (2,66, 8,94)/	
	$0,11$ (3,04, 8,54).	
	$H = 0,070M$	
$B = 1,0 \times 10^{-3}M$		
$\lg q$ ($-\lg h$, $-\lg a$):	$-1,67$ (2,01, 9,49)/ $-1,06$ (2,28, 9,19)/	
	$-0,69$ (2,46, 8,99)/ $-0,31$ (2,65, 8,80)/	
	$0,01$ (2,92, 8,52)/ $0,45$ (3,15, 8,29)/	
	$0,74$ (3,40, 8,03)/ $1,24$ (3,74, 7,69).	
	$H = 0,100M$	
$B = 0,5 \times 10^{-3}M$		
Serie a		
$\lg q$ ($-\lg h$, $-\lg a$):	$-1,30$ (1,99, 9,33)/ $-0,77$ (2,29, 9,01)/	
	$-0,34$ (2,49, 8,80)/ $-0,09$ (2,70, 8,58)/	
	$0,45$ (3,12, 8,16)/ $0,89$ (3,48, 7,80)/	
	$1,10$ (3,79, 7,49)/ $1,46$ (3,88, 7,39)/	
	$1,73$ (4,54, 6,73).	
Serie b		
$\lg q$ ($-\lg h$, $-\lg a$):	$1,06$ (3,51, 7,77)/ $1,38$ (3,71, 7,57)/	
	$1,38$ (3,82, 7,46)/ $1,38$ (3,90, 7,38)/	
	$1,38$ (4,08, 7,20)/ $1,82$ (4,58, 6,70)/	
	$1,64$ (5,56, 5,72).	
$B = 1,0 \times 10^{-3}M$		
$\lg q$ ($-\lg h$, $-\lg a$):	$-0,25$ (2,56, 8,73)/ $0,14$ (2,80, 8,48)/	
	$0,31$ (3,00, 8,28)/ $0,79$ (3,40, 7,88).	

Aus dem ermittelten B_{org} -Wert und aus der analytischen Kenntnis von B konnte als Differenz der Wert von B_w ermittelt werden und man konnte

$$q = \frac{B_{\text{org}}}{B_w} \quad (6)$$

berechnen. Einige der als Differenz erhaltenen B_w -Werte wurden kontrolliert durch Bestimmung des in wäßr. Phase in Gleichgewichtszustande vorhandenen Cu(II) auf polarographischem Weg mittels „differential pulse“, was für die zu bestimmenden niedrigen B_w -Werte geeignet war. Diese Ergebnisse stimmten innerhalb des experimentellen Fehlers mit den als Differenz erhaltenen B_w -Werten überein.

Die experimentellen Daten können in der Form $\lg q$ ($-\lg h$) ausgedrückt werden.

Um ein klares Bild von den gebildeten Species zu erhalten und um die Stabilitätskonstanten zu berechnen, muß noch die freie Konzentration des Acetylacetonats a bekannt sein. Dieser Wert wurde aus der Bilanz des auf H bezogenen Materials berechnet unter Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes:

$$H = h + k h a + \lambda_A k h a. \quad (7)$$

In (7) wurden auf Grund der von *Berecki-Biedermann*⁸ erzielten Ergebnisse eventuelle hydrolytische Formen des $Cu(II)$ nicht in Betracht

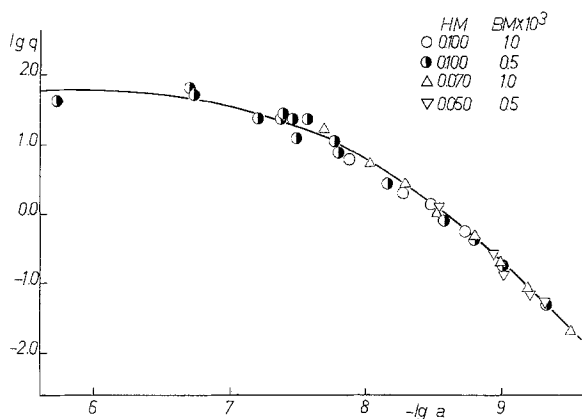


Abb. 2. Flüssig/flüssig-Verteilungsdaten von Kupfer(II)-Acetylacetonat. Die Kurve ist normalisiert wie Abb. 1

gezogen. k und λ_A bedeuten darin die Protonierungskonstante von AA^- bzw. den Verteilungskoeffizienten des Acetylacetonats. Sie wurden beide im vorhergehenden Teil und unter den gleichen Versuchsbedingungen ermittelt. Außerdem ist das Fehlen von gemischten Komplexen unter Teilnahme von H^+ vorausgesetzt, doch wird diese Annahme später noch überprüft. Die Berechnung von a dürfte auf jeden Fall dadurch nicht erheblich beeinträchtigt werden, denn die Konzentrationen der Reagentien wurden so gewählt, daß $B \leq 0,02 H$ ist.

Nachdem die Werte a für jeden Punkt bekannt sind, wurden die exper. Daten in der Tab. 2 in der Form $\lg q$ ($-\lg h$; $-\lg a$) zusammengestellt.

In der Abb. 2 wurde $\lg q$ für alle H und B als Funktion von $-\lg a$ aufgenommen. Wie man aus der Abb. 2 ersieht, ist $\lg q$ unabhängig von H und B , da die für verschiedene Werte von H und B erhaltenen

Punkte auf der gleichen Kurve liegen. Das Vorhandensein von polynuklearen und gemischten Komplexen unter Beteiligung von H^+ kann somit ausgeschlossen werden.

Die Abb. 2 zeigt außerdem, daß die Neigung des ansteigenden Teils der Kurve ≤ 2 ist und daß $\lg q$ nach Erreichung eines Maximums auch nicht bis auf die niedrigen Werte von $-\lg a$ sinkt. Dadurch drückt sich das Fehlen von negativ geladenen Komplexen aus und man darf daher annehmen, daß die einzigen vorhandenen Arten CuL und CuL_2 sind. Auf Grund der Materialbilanz, des Massenwirkungsgesetzes und des oben Festgestellten kann man daher die Gl. (6) wie folgt formulieren:

$$\lg q = \lg \frac{\lambda_B \beta_2 a^2}{1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2} \quad (8)$$

Sie kann in folgende Form umgewandelt werden:

$$\lg q = \lg \lambda_B - \lg (1 + \beta_1 \beta_2^{-1} a^{-1} + \beta_2^{-1} a^{-2}). \quad (9)$$

Die Gl. (9) kann in folgender Form normalisiert werden⁷:

$$y = \lg (1 + \alpha u^{-1} + u^{-2}) \quad (10)$$

in der

$$\lg q - y = \lg \lambda_B; \quad u^{-1} = a^{-1} \sqrt{\beta_2}; \quad \alpha = \beta_1 \beta_2^{-\frac{1}{2}}.$$

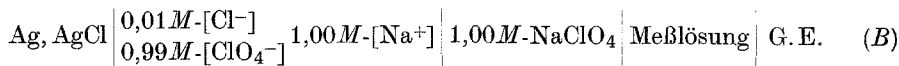
Um die Werte λ_B , β_1 , β_2 zu ermitteln, wurde eine Gruppe normalisierter Kurven von Gl. (10) über die exper. Punkte gelegt und es wurde durch Verschiebungen parallel zu den Abszissen und den Ordinaten der beiden Darstellungen die beste Übereinstimmung gesucht. Im gefundenen Punkt und auf Grund der hergestellten Positionen wurden folgende Werte erhalten:

$$\lg \lambda_B = 1,80 \pm 0,10; \quad \lg \beta_1 = 8,41 + 0,10; \quad \lg \beta_2 = 15,46 \pm 0,10.$$

Die gute Übereinstimmung zwischen der theoretischen Kurve und den exper. Punkten kann aus Abb. 2 ersehen werden.

b) Potentiometrische Messungen

Es wurde bei 25 °C die E. M. K. der Zelle



gemessen.

In der Zelle (*B*) wurde die Meßlösung bereitet durch Zugabe eines Überschusses an NaClO_4 im Vergleich zu den Reagentien, so daß immer $[\text{Na}^+] = 1,00M$ vorhanden war und folglich die Schwankung der Aktivitätskoeffizienten auf ein Mindestmaß beschränkt wurde. Die erhaltene allgemeine Zusammensetzung ist daher folgende:

$\mathbf{B}M$ in Cu(II) ; $\mathbf{H}M$ in H^+ ; $\mathbf{A}M$ in L ; $1,00M$ in Na^+ ; $(1 + 2\mathbf{B} + \mathbf{H})$ in ClO_4^-

und es können die Konzentrationen durch die Vorgänge⁶ bei allen Berechnungen ersetzt werden. Dadurch drückt sich die E. M. K. der Zelle (*B*) bei 25 °C wie folgt in mV aus:

$$E_B = E_B^\circ + 59,15 \lg \mathbf{h} + E_j \quad (11)$$

wo E_B° eine im ersten Teil jeder Messung bei Abwesenheit des Liganden ermittelte Konstante ist, d. h. wenn $\mathbf{B} = \mathbf{b}$ und $\mathbf{H} = \mathbf{h}$ ist. E_j hat die gleiche Bedeutung und den gleichen Wert wie zuvor. Nachdem E_B° und E_j bekannt sind, wurde die erforderliche Menge Acetylacetonlösung zugegeben, um den gewünschten \mathbf{A} -Wert zu erhalten. Dann wurden \mathbf{A} und \mathbf{B} konstant gehalten, während \mathbf{H} allmählich verringert wurde unter gleichzeitiger Zugabe von NaOH in bekannter Konzentration, und es wurde E_B für jeden Punkt gemessen. Aus dem Meßwert von E_B konnte dann mittels der Gl. (11) — $\lg \mathbf{h}$ ermittelt werden. Aus der Materialbilanz von \mathbf{H} kann nach dem Massenwirkungsgesetz die freie Konzentration des Liganden nach dem Ausdruck:

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{H} - \mathbf{h}}{k \mathbf{h}} \quad (12)$$

berechnet werden. In der Gl. (12) wurden die hydrolytischen Species von Cu(II) ⁸ nicht berücksichtigt und wurde das Fehlen gemischter Komplexe unter Beteiligung von H^+ angenommen.

Die Kenntnis von \mathbf{a} und der analytischen Werte von \mathbf{B} und \mathbf{A} ermöglicht die Bildungsfunktion zu berechnen:

$$\bar{n} = \frac{\mathbf{A} - k \mathbf{h} \mathbf{a} - \mathbf{a}}{\mathbf{B}} \quad (13)$$

Die exper. Daten in der Form \bar{n} (— $\lg \mathbf{a}$) sind in Abb. 3 wiedergegeben. Aus ihr kann entnommen werden, daß unabhängig vom Wert \mathbf{B} alle Punkte auf der gleichen Kurve liegen; somit kann die Bildung polynuklearer und gemischter Komplexe⁹ unter Beteiligung von H^+ ausgeschlossen werden. Damit erweist sich die in Gl. (12) ausgesprochene Annahme als gültig. Um die exper. Daten im Hinblick auf die Komplexbildung zu erklären, wird der Einfachheit halber das Vorhandensein der Komplexe $\text{Cu}L$ und $\text{Cu}L_2$ angenommen (\bar{n} er-

reicht Werte von über 1). Somit kann Gl. (13) so formuliert werden:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 a + 2 \beta_2 a^2}{1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2} \quad (14)$$

Um die Werte der Konstanten zu ermitteln, wird Gl. (14) einer Gruppe normalisierter Kurven⁷ gegenübergestellt, für die die Gleichung gilt:

$$N = \frac{R u + 2 u^2}{1 + R u + u^2} \quad (15)$$

wo $u = a \sqrt{\beta_2}$ und $R = \beta_1 / \sqrt{\beta_2}$ gesetzt wurden.

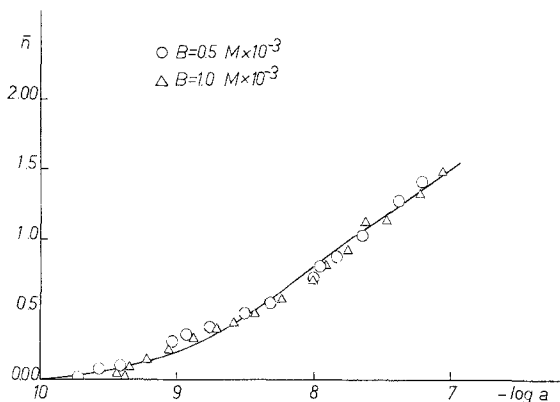


Abb. 3. Komplexbildungsgrad für Kupfer(II)-Acetylacetonat. Die Kurve ist normalisiert wie Abb. 1

Durch Verschieben der exper. Punkte auf der Kurvengruppe nach Gl. (15) parallel zu den Abszissen der beiden Darstellungen suchte man die beste Übereinstimmung. In diesem Punkt und auf Grund der eingenommenen Positionen können für die Konstanten die Werte

$$\lg \beta_1 = 8,42 \pm 0,10; \quad \lg \beta_2 = 15,48 \pm 0,10$$

erhalten werden. Die Übereinstimmung zwischen der gewählten Kurve und den exper. Punkten kann aus Abb. 3 ersehen werden.

Diskussion

In Tab. 3 wurden die nach den zwei verschiedenen Verfahren erhaltenen Werte der Stabilitätskonstanten zusammengestellt. Die Werte $\lg \beta_1$ und $\lg \beta_2$ zeigen eine sehr gute Übereinstimmung; λ_B ist

lediglich durch Untersuchung durch die Verteilung flüssig-flüssig ermittelt worden.

Wenig Übereinstimmung besteht hingegen zwischen den bei dieser Arbeit erhaltenen Werten und den in der Literatur angegeben. Die hier vorgelegten Werte für β_1 und β_2 liegen den von *Izatt*, *Fernelius* und *Block* angegebenen¹ näher als den Werten von *Gutnikov* und *Freiser*².

Tabelle 3. Werte der Gleichgewichtskonstanten der Systeme Cu(II)-Acetylacetonat

	Potentiom. Untersuchung	Flüssig/flüssig- Verteilung	Vorgeschlagene Werte
lg λ_B	—	1,80 \pm 0,1	1,80 \pm 0,1
lg β_1	8,42 \pm 0,1	8,41 \pm 0,1	8,42 \pm 0,1
lg β_2	15,48 \pm 0,1	15,46 \pm 0,1	15,47 \pm 0,1

Die Verschiedenheit der Werte dürfte wohl auf die verschieden gewählten Versuchsbedingungen zurückzuführen sein. Eine entsprechende Nichtübereinstimmung kann auch beim Wert der Protonierungskonstanten festgestellt werden.

Gutnikov und *Freiser*² kommen auf einen Wert von $\lg k = 8,82$ bei 25 °C und 0,1M-NaClO₄, während *Cartledge*¹⁰ ebenfalls bei 25 °C, aber bei einer Ionenstärke von 0,2M einen Wert von $\lg k = 8,93$ erhält. In der vorliegenden Arbeit wird für die gleichen Temperaturverhältnisse, aber bei 1,00M-NaClO₄ ein Wert von 9,05 für $\lg k$ vorgeschlagen. Ein Vergleich zwischen den hier vorgelegten Werten von λ_A und λ_B und den zuvor ermittelten hat keine große Bedeutung, da für den ersteren nur der von *Rydberg*¹¹ vorliegende bekannt ist, der bei einer Ionenstärke von 0,1, gleich $\lg \lambda_A = 1,37$ erhalten wurde, während für $\lg \lambda_B$ kein Wert vorliegt.

Diese Arbeit ist mit einem Beitrag des CNR durchgeführt worden.

Literatur

- ¹ R. M. Izatt, W. C. Fernelius und B. P. Block, J. Phys. Chem. **59**, 80, 235 (1955).
- ² G. Gutnikov und H. Freiser, Anal. Chem. **40**, 39 (1968).
- ³ E. Bottari, A. Liberti und A. Rufolo, J. inorg. nucl. Chem. **30**, 2173 (1968).
- ⁴ E. Bottari und A. Rufolo, Mh. Chem. **99**, 2383 (1968).
- ⁵ E. Bottari und G. Goretti, Mh. Chem. **106**, 1337 (1975).
- ⁶ G. Biedermann und L. G. Sillén, Ark. Kemi **5**, 425 (1953).

- ⁷ *L. G. Sillén*, Acta Chem. Scand. **10**, 186 (1956).
⁸ *C. Berecki-Biedermann*, Ark. Kemi **9**, 175 (1956).
⁹ *S. Ahrland, R. Larsson und K. Rosengren*, Acta Chem. Scand. **10**, 705 (1956).
¹⁰ *C. H. Cartledge*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4416 (1951).
¹¹ *J. Rydberg*, Svensk Kern. Tidskr. **65**, 37 (1953).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. E. Bottari
Istituto di Chimica Analitica
Città Universitaria
I-00100 Roma
Italia