

SPEKTROPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG DER IN LÖSUNGEN VORHANDENEN KOMPLEXE

von L. LEHOTAI

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 1. März 1961)

Die zum Aufsuchen der Zwischenkomplexe und zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung gebräuchlichen Methoden werden mit Rücksicht auf ihre Verwendbarkeit besprochen. Die bestbewährte Methode ist auf Nickel(II)ionenhidrat und Äthylendiamin enthaltende wäßrige Lösungen im Wellenlängenbereich 1500–300 $m\mu$ angewendet. Es wird ein kritischer Vergleich der Methoden gegeben, wonach die Anwendung der hier gebrauchten Methode dadurch begründet erscheint, dass sie — im Gegensatz zum indizierenden Charakter der Methode der stetigen Variationen — mit Nachweischarakter verwendbar ist.

Wird dem Ionenhydrat eines Metalls irgendein Ligand in möglichst verschiedenen Mengenverhältnissen zugegeben, so kann die Anzahl und Zusammensetzung der in der homogenen Lösung vorhandenen Komplexe sehr mannigfaltig sein. Zur Bestimmung der Zusammensetzung findet die JÓBSche Methode der stetigen Variationen [1] ausgedehnte Verwendung. Es wurde aber bereits von JÓB darauf hingewiesen, daß die Methode nur dann anwendbar ist, wenn nur ein Zwischenkomplex entsteht. Bei Halogenkomplexen von Kobalt(II), Kupfer(II) und Nickel(II) werden [2] durch die Methode nicht alle vorhandenen Komplexe nachgewiesen, sondern nur einige indiziert.

Die Methode wurde von VOSBURGH und COOPER [3] für das Vorhandensein mehrerer Zwischenkomplexe weiterentwickelt; GOULD und VOSBURGH [4] rechnen mit dem Vorhandensein eines dritten Stoffes neben den beiden reagierenden Stoffen, das Prinzip der Methode wird aber unangetastet gelassen.

Im allgemeinen ist festzustellen, daß die Bestimmung der nachzuweisenden Komplexe mit der Methode der stetigen Variationen bei einer gewissen ausgewählten Wellenlänge geschieht, was, falls mehr als ein Komplex gebildet wird, zu prinzipiellen Auseinandersetzungen Gelegenheit gibt. WOLDBYE [6] gibt eine Kritik der Methode im Falle der Anwendung zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten, dann erklärt er als Kritik der Zusammensetzungsbestimmung, daß die Methode bezüglich der Zwischenkomplexe bloß für das Indizieren, nicht für das Ziehen von Folgerungen Bedeutung besitzt. Mit der ausführlichen Kritik und der Anwendung der Methode haben wir uns in einer anderen Arbeit [5] befaßt.

Aus alledem folgt, daß die Methode — den Fall der Bildung eines einzigen Komplexes ausgenommen — zur Bestimmung der Anzahl der vorhandenen Komplexe eindeutig und mit nachweisendem Charakter prinzipiell nicht verwendbar, und nur zum Indizieren einzelner Komplexe geeignet ist. Es ist deshalb gerecht-

fertigt, eine Methode zu suchen, welche die Untersuchungen auf das ganze ausgemessene Wellenlängengebiet erstreckt und so infolge der größeren Exaktheit eindeutige Resultate liefert, welche Nachweischarakter haben, und das Anzeigen von Komplexen abweichender Zusammensetzung ausschließen. Zu diesem Zweck wollen wir die folgenden Methoden betrachten.

Bestimmung der Zusammensetzung eines koordinativ gesättigten Komplexes

Ist die Zusammensetzung eines koordinativ gesättigten Komplexes bekannt, so kann auch über die Anzahl der Zwischenkomplexe eine erste Orientierung erhalten werden. Es werde zu dem Zweck das Massenwirkungsgesetz auf den Fall der Komplexbildung angewendet [7]:

$$\frac{K\varepsilon_x}{E} = \frac{1}{(a - mx)^m - (b - nx)^n}, \quad (1)$$

worin E die Extinktion des Gemisches bezeichnet, wenn das Kation mit der Konzentration a , das Anion mit der Konzentration b in der Reaktion teilnimmt und ein Komplex der Konzentration x entsteht. Aus obiger Gleichung erhält man für $b \gg a$ und $m = 1$:

$$\frac{\varepsilon_x Ka}{E} - K = \frac{1}{b^n}. \quad (2)$$

Da der molare Extinktionskoeffizient ε_x des entstehenden Komplexes einen konstanten Wert hat, wird sich $1/E$ linear mit $1/b^n$ ändern. Zwecks Gebrauch der Gleichung

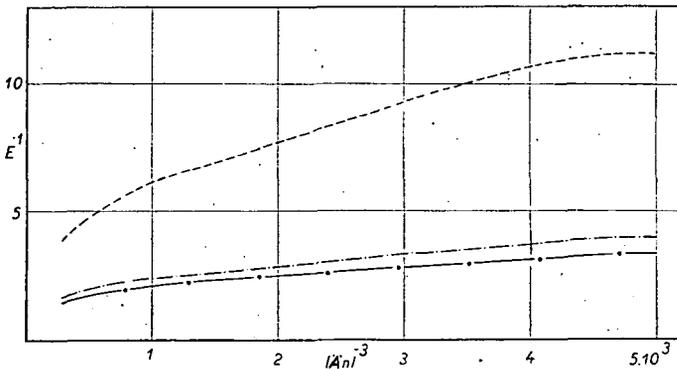


Fig. 1. - - - - - Kurve bei 350 m μ , - - - - - Kurve bei 550 m μ ,
- • - Kurve bei 900 m μ Wellenlänge.

ung wird die Konzentration des Anions — bei konstanter Kationkonzentration — nach Möglichkeit variiert und E gemessen. Die erhaltenen Werte von $1/E$ werden denjenigen von $1/b^n$ für verschiedene n graphisch gegenübergestellt; das Resultat wird durch den n -Wert angezeigt, bei welchem der Verlauf der Kurve am besten

die Gerade annähert. Die lineare Abhängigkeit ist aber infolge der Vernachlässigungen nur näherungsweise gültig [8].

Diese Methode wandten wir auf die Bestimmung der Anzahl der an Nickel(II)ionen gebundenen Äthylendiaminmoleküle ($\bar{A}n$) an. Als Konzentration des Nickel(II)ions wurde 0,2 Mol/l gewählt und die Konzentration des $\bar{A}n$ bis zu Erreichung der Grenzkurve gesteigert [9]. Die erhaltenen Ergebnisse wurden für die Wellenlängen 350, 550 und 900 $m\mu$ den Werten von $1/\bar{A}n^3$ gegenübergestellt (Fig. 1). Es ist deutlich zu sehen, daß die Linearität der Abhängigkeit nur annähernd besteht. Ebenso wurden die Fälle $n = 1$ und $n = 2$ dargestellt; so zeigte sich daß die Kurven sich im Falle $n = 3$ am besten der Geraden näherten.

Aufsuchen der Zwischenkomplexe

Als Bezugssystem der Komplexbildung sei bei konstanter Konzentration des Kations A die variable Konzentration des reagierenden Stoffes B benützt. So verläuft das Intervall der Komplexbildung von 0 bis zu derjenigen Konzentration des Stoffes B , bei der sich der koordinativ gesättigte Komplex ausbildet. Dieses Konzentrationsintervall sei derart additiv aus Teilintervallen zusammengesetzt, daß deren Grenze bei den maximalen Konzentrationswerten des entsprechenden Zwischenkomplexes liege und daß in den einzelnen Teilintervallen jeweils nur die beiden, die Grenzen bestimmenden Zwischenkomplexe vorhanden seien und ineinander übergehen sollen. Diese Annahme ist zwar nur in erster Annäherung richtig, aber sie wird durch die mit ihr erhaltenen Resultate gerechtfertigt. Als erster Beweis der Annahme seien die stabilen Schnittpunkte erwähnt. Diese treten dann auf, wenn in einem Gemisch nur zwei Verbindungen vorhanden sind und sich deren Gleichgewicht verschiebt [10].

Solche Konzentrationsintervalle sind in Nickel(II)ionenhydrat und $\bar{A}n$ enthaltenden wäßrigen Lösungen diejenigen von 0—0,181 Mol/l sowie von 0,460—2,604 Mol/l $\bar{A}n$ -Gehalt [9], in denen wir bei 770, 696 und 386 $m\mu$ bzw. 710, 572, 462 und 348 $m\mu$ stabile Schnittpunkte gefunden haben.

Zum Aufsuchen der Zwischenkomplexe wandten wir die Gleichung

$$E = \sum \varepsilon_i c_i + \sum \varepsilon_x c_x \quad (3)$$

— worin der Index i sich auf die aufeinander wirkenden Stoffe, der Index x auf die entstehenden Komplexe bezieht — innerhalb der einzelnen Teilintervalle an und erhielten so [8]:

$$\varepsilon = c_1 \varepsilon_1 + c_2 \varepsilon_2 \quad (4)$$

worin die Indizes 1, 2 sich auf die beiden vorhandenen Verbindungen, das indexlose Glied auf das Gemisch beziehen. Mittels dieser Gleichung können nach VARSÁNYI [11] diejenigen Stellen des ganzen Konzentrationsintervalls „ertastet“ werden, an denen nur mit dem Gleichgewicht zweier Verbindungen zu rechnen ist [11, 12, 13]. Auf diese Weise können alle Zwischenkomplexe erhalten werden. Die praktische Durchführung dieses Verfahrens geschieht, wie folgt:

Es wird das zu prüfende Konzentrationsteilintervall ausgewählt. Die Indizes 1 und 2 werden auf die Grenzkurven bezogen und als Gemischkurve eine dazwischen liegende Kurve gewählt. Mittels Gleichung (4) werden bei einer gewählten Wellen-

länge die Werte c_1 und c_2 bestimmt. In deren Kenntnis wird die Gemischkurve für das ganze Wellenlängengebiet berechnet. Falls die Grenzen richtig gewählt sind, wird die berechnete Kurve mit der Versuchskurve gut übereinstimmen.

Die praktische Anwendung der Methode führten wir mit einem Nickel(II) ionenhydrat und Äthylendiamin enthaltenden wäßrigen System durch [9]. Bezüglich der Verfahrensweise gingen wir nach der Literatur vor [14].

Zuerst wurden die Kurven des Ionenhydrats und des koordinativ gesättigten Komplexes als Grenzkurven gewählt und in diesem Intervall die Kurve des 0,294 Mol/l $\bar{A}n$ enthaltenden Gemisches berechnet. Wir fanden eine starke Abweichung zwischen der berechneten und der Versuchskurve (Fig. 2), als Zeichen dafür, daß in diesem Intervall außer dem Ionenhydrat und dem koordinativ gesättigten Komplex noch andere Zwischenkomplexe vorkommen.

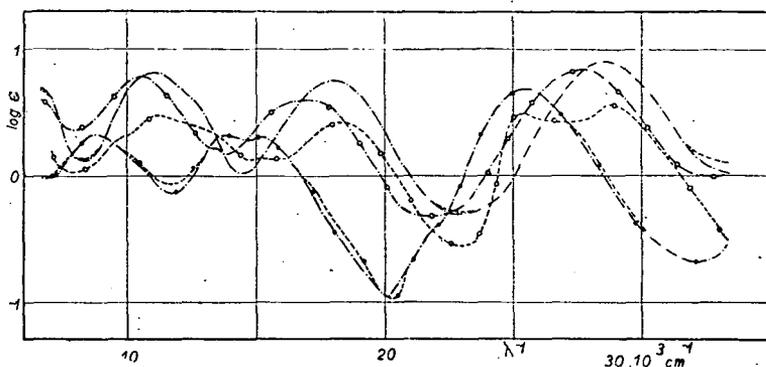


Fig. 2. —●— Versuchskurve, —●— berechnete Kurve für 0,2 Mol/l $Ni(ClO_4)_2 + 0,043 \text{ Mol/l } \bar{A}n$
 —○— Versuchskurve, —○— berechnete Kurve für 0,2 Mol/l $Ni(ClO_4)_2 + 0,294 \text{ Mol/l } \bar{A}n$
 —○— Versuchskurve, —○— berechnete Kurve für 0,2 Mol/l $Ni(ClO_4)_2 + 0,532 \text{ Mol/l } \bar{A}n$

Dann wurde das Konzentrationsintervall, mit Beibehaltung der Ionenhydratkurve als konstanter Grenze, so lange verengert, bis die berechnete und die durch Versuch gefundene Zwischenkurve gut übereinstimmten. Auf diese Weise erhielten wir als Grenzen des ersten Teilintervalls die Kurven des Ionenhydrats und diejenige für 0,181 Mol/l $\bar{A}n$ -Gehalt, da mit diesen bei der Berechnung der Kurve für 0,043 Mol/l $\bar{A}n$ -Gehalt die Übereinstimmung der berechneten und der gefundenen Versuchskurve als gut zu bezeichnen ist (Fig. 2). Die geringe Abweichung an den Minimumstellen der Kurve ist dadurch verursacht, daß wir bei der Definition der Teilintervalle angenommen haben, daß bloß die beiden Grenzkomplexe vorhanden sind. Dies ist aber nur in erster Annäherung richtig, weil im Bildungsbereiche des Monokomplexes auch die Di-, Tri- bzw. die koordinativ gesättigten Komplexe in geringer, mittels der Gleichgewichtskonstanten bestimmbarer Konzentration vorhanden sind. Die aus Fig. 2 ersichtliche geringe Abweichung spricht nicht gegen die Verwendbarkeit der Methode, da, falls die Untersuchung für das ganze Wellenlängengebiet durchgeführt wird, der ähnliche Verlauf und die gute Anschmiegung

der beiden Kurven ohne Unsicherheit feststellbar ist. Die richtige Wahl der Grenzen wird dadurch bewiesen, daß die gefundene geringe Abweichung auch bei der Wahl engerer Grenzen bestehen bleibt. Wir haben auch diese Kontrolle durchgeführt und die Kurve für 0,068 Mol/l $\bar{A}n$ -Gehalt berechnet, indem wir die Ionenhydratkurve und die einem $\bar{A}n$ -Gehalt von 0,154 Mol/l entsprechende als Grenzkurven wählten; die beobachtete geringe Abweichung haben wir auch hier gefunden. Außerdem berechneten wir als Kontrolle noch die Kurve für 0,103 Mol/l $\bar{A}n$ -Gehalt, mit derjenigen der $\bar{A}n$ -Konzentration 0,181 Mol/l als oberer Grenze; die Übereinstimmung war eine ganz ähnliche.

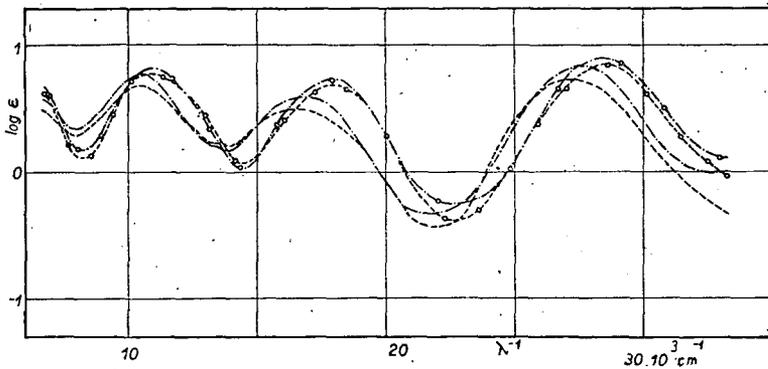


Fig. 3. — : \ominus · — Versuchskurve, — \ominus — berechnete Kurve für 0,2 Mol/l $Ni(ClO_4)_2 + 0,294$ Mol/l $\bar{A}n$
 - - - - - Versuchskurve — - - - - berechnete Kurve für 0,2 Mol/l $Ni(Cl_4)_2 + 0,460$ Mol/l $\bar{A}n$

Danach wurde die Prüfung des unmittelbar vor dem koordinativ gesättigten Komplex liegenden Teilintervalls durchgeführt. Als Grenzkurven wurden die des koordinativ gesättigten Komplexes — 0,711 Mol/l $\bar{A}n$ -Gehalt — und die dem $\bar{A}n$ -Gehalt von 0,181 Mol/l entsprechende gewählt und die Kurve für die Konzentration 0,294 Mol/l berechnet. Die Abweichung der berechneten Kurve von der Versuchskurve war sehr groß, als Zeichen für die zu weite Wahl der Grenzen. Nun wurde das Teilintervall bei konstanter oberer Grenze durch Näherung der unteren Grenzkurve verengert. Mit der Kurve für 0,294 Mol/l $\bar{A}n$ -Gehalt als unterer Grenze berechneten wir die Kurve für die Konzentration 0,460 Mol/l; die Abweichung war kleiner, aber noch immer beträchtlich (Fig. 3). Mit weiterer Verengung des Teilintervalls durch Wahl der Kurve für 0,460 Mol/l als unterer Grenze berechneten wir die Kurve der Konzentration 0,532 Mol/l $\bar{A}n$ (Fig. 2); die Übereinstimmung der berechneten Kurve mit der Versuchskurve zeigte an, daß wir das gesuchte Konzentrationsteilintervall gefunden haben.

Auf Grund unserer Berechnungen ist festzustellen, daß in dem ganzen Konzentrationsgebiete drei Teilintervalle zu finden sind, deren Grenzkurven in den durch die Konzentrationen 0,181—0,294 Mol/l bzw. 0,294—0,460 Mol/l bezeichneten Gebieten liegen. Durch entsprechend dichter angelegte Versuchskurven können die Grenzen der Teilintervalle mit gewünschter Genauigkeit bestimmt werden. Zur

Berechnung der Kurven der Zwischenkomplexe [9] ist das nicht nötig, da diese die Grenzen des Intervalls angeben. Wir haben auch mit den Kurven der Zwischenkomplexe als Grenzkurven Kontrollberechnungen durchgeführt und in dem ersten Konzentrationsteilintervall die Kurven für die $\bar{A}n$ -Konzentrationen 0,043 bzw. 0,103 Mol/l, im zweiten für 0,370 Mol/l und im dritten für 0,532 Mol/l berechnet (Fig. 4, 5). Die gute Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Kurven bestätigt die drei Konzentrationsteilintervalle.

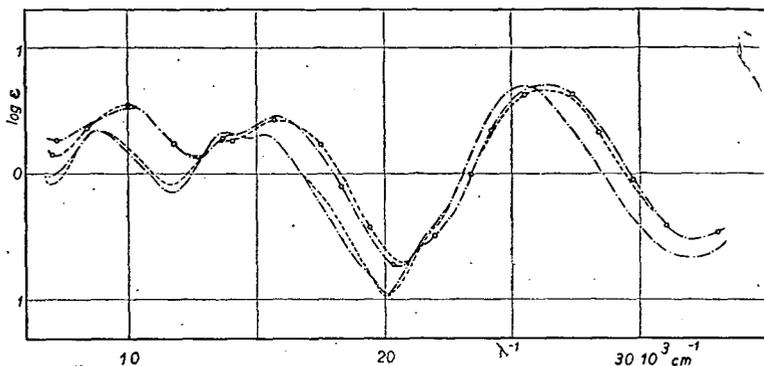


Fig. 4. - - - - - Versuchskurve, — — — berechnete Kurve für 0,2 Mol/l $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 0,043 \text{ Mol/l } \bar{A}n$
 - - ⊕ - - Versuchskurve, — ⊕ — berechnete Kurve für 0,2 Mol/l $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 0,103 \text{ Mol/l } \bar{A}n$

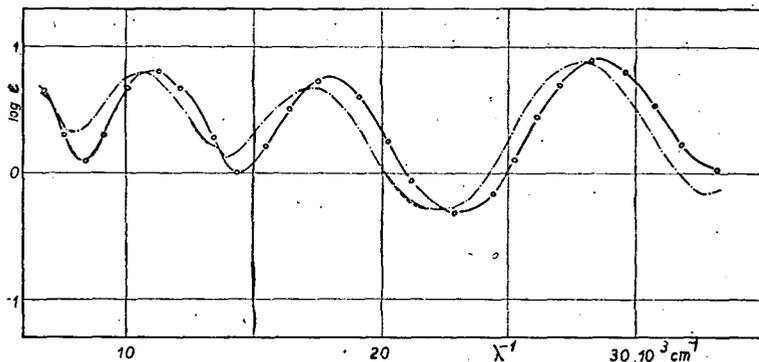


Fig. 5. - - - - - Versuchskurve, — — — berechnete Kurve für 0,2 Mol/l $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 0,370 \text{ Mol/l } \bar{A}n$
 - - ⊕ - - Versuchskurve, — ⊕ — berechnete Kurve für 0,2 Mol/l $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 0,532 \text{ Mol/l } \bar{A}n$

Auf Grund unserer Berechnungen sind in den drei Teilintervallen, also im ganzen Intervall der Komplexbildung die folgenden vier Verbindungen vorhanden:

$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Ni}\ddot{\text{A}}\text{n}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, $\text{Ni}\ddot{\text{A}}\text{n}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ und $\text{Ni}\ddot{\text{A}}\text{n}_3^{2+}$. Es wären noch Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ni}_2\ddot{\text{A}}\text{n}_3(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$, $\text{Ni}_2\ddot{\text{A}}\text{n}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{4+}$ und $\text{Ni}_2\ddot{\text{A}}\text{n}_5(\text{H}_2\text{O})_2^{4+}$ vor auszusetzen, sie werden aber durch unsere Berechnungen nicht bestätigt und sind deshalb auszuschließen.

Kritischer Vergleich der Methoden

Für den Vergleich der hier vorgeführten und der Jobschen Methode genügt es, uns auf die Feststellungen von WOLDBYE [6] zu berufen, wonach die Methode der stetigen Variationen keinen nachweisenden, sondern bloß indizierenden Charakter besitzt. Außerdem weist schon JOB [1] selbst darauf hin, daß seine Methode nicht alle vorhandenen Zwischenkomplexe nachweist, sondern nur einige „anzeigt“ [2]. Auch die Modifizierungen [3, 4] der Methode der stetigen Variationen ändern an dem Grundgedanken der Methode nichts, es werden bloß weitere Bedingungen bezüglich der Auswahl der Wellenlänge aufgestellt.

Dagegen werden durch die von uns angewandte Methode auch bei Vorliegen mehr als eines Komplexes sämtliche Zwischenkomplexe berücksichtigt und nachgewiesen. Die durch die Vernachlässigungen hervorgebrachte Abweichung ist gut sichtbar und kann auf Grund der Übereinstimmung der Kurven fallweise beurteilt werden. Wir haben die Berechnungen der Methode auf das Wellenlängengebiet 1500—300 μ ausgedehnt, wodurch auch der aus der Wahl der Wellenlänge sich ergebende Fehler beseitigt wird.

Als kritischer Vergleich der beiden Methoden ist schließlich festzustellen, daß, falls der Nachweis sämtlicher Zwischenkomplexe und die Bestimmung ihrer Zusammensetzung zum Ziele gesetzt wird, die von uns angewandte Methode — entgegen dem indizierenden Charakter der Methode der stetigen Variationen — mit nachweisendem Charakter zu gebrauchen ist, wodurch ihre Anwendung gerechtfertigt erscheint.

* * *

Ich habe Prof. Dr. Arpad Kiss meinen Dank dafür auszusprechen, daß er die Anfertigung meiner Arbeit in seinem Institut ermoglichte.

Literatur

- [1] Job, P.: Ann. Chim. **9**, 113 (1928).
- [2] Job, P.: Ann. Chim. **11**, 6, 97 (1936).
- [3] Vosburgh, W. C., G. R. Cooper: J. Am. Chem. Soc. **63**, 437, (1941).
- [4] Gould, R. K., W. C. Vosburgh: J. Am. Chem. Soc. **64**, 1630 (1942).
- [5] Lehotai, L.: Dissertation, Szeged (1957).
- [6] Woldbye, F.: Acta Chem. Scand. **9**, 299 (1955).
- [7] Doelemann, E., H. Fromherz: Z. phys. Chem. **A 171**, 353 (1934).
- [8] Kiss, Á.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged, **6**, 101 (1937).
- [9] Lehotai, L.: Acta Chem. Hung., **22**, 275 (1960).
- [10] Kiss, Á., M. Gerendás: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged, **4**, 124 (1934—35).
- [11] Yarsanyi, Gy.: Dissertation, Szeged; Acta Chem. Phys. Univ. Szeged, **3**, 67 (1950).
- [12] Halász, I.: Dissertation, Szeged (1949).
- [13] Selyem, J.: Magyar Kémiai Folyoirat **56**, 170 (1950).
- [14] Gibson, K. S., M. M. Balcon: Research Paper RP 1798, **38**, 601 (1947).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ ПУТЕМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Л. Лехотаи

Изложены методы, применяемые для определения комплексов в растворах и применён наиболее испытанный метод для водных растворов, содержащих $Ni(H_2O)_6^{2+}$ и диамин этилена. Дано критическое сопоставление методов.