

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

79. évfolyam, 1973. november

Az oldószer hatása a komplexegyensúlyokra, IV.*

Bisz(dioximato)-dijodo-kobaltát(III) vegyes komplexek egyensúlyi vizsgálata víz—dioxán oldószer-elegekben

GAIZER FERENC**, TRAN THI BINH*** és BURGER KÁLMÁN***

Lépcsőzetesen képződő komplexeket tartalmazó vizes oldatnak valamilyen vízzel elegyedő szerves oldószerrel történő hígítása az oldatban fennálló egyensúlyok eltolódását eredményezi. Az oldószer-elegyben új szolvatációs egyensúlyok alakulhatnak ki, a vízakaktivitás csökkenése az akvakomplexek koncentrációjának csökkenését okozza, a közeg dielektromos állandójának megváltozása pedig az egyensúlyokban részt vevő ionok aktivitási koefficienseinek megváltozásával jár.

A szerves ligandumok és komplexeik kis víz-oldékonysága miatt számos szerző^{1, 2} foglalkozott komplexegyensúlyok oldószer-elegekben történő vizsgálatával. A vízzel elegyedő szerves oldószerrel között különösen gyakran alkalmazták a dioxánt, mivel víz—dioxán oldószer-elegekben a vizes oldatokkal analóg módon, pH-metriásan is végezhető egyensúlyi vizsgálatok. Több kutató^{3–5} is foglalkozott ezért a víz—dioxán oldószer-elegyek összetételének a komplexek stabilitására gyakorolt hatása vizsgálatával.

Megállapítást nyert, hogy az oldószer dioxántartalmának növekedésével, tehát a dielektromos állandó csökkenésével a komplexstabilitási állandók általában nőnek³. Olyan tapasztalatokat is közöl az irodalom^{3, 4}, hogy a dioxán mól-törtje és a komplexstabilitási állandók logaritmusai között lineáris az összefüggés. Born⁶ az oldószer dielektromos állandója és az oldatban levő gyenge elektrolit disszociációállandója közötti összefüggés leírására már 1920-ban közölt képletet.

* III. közlemény: 9.

** Hódmezővásárhely, Élelmiszeripari Főiskola Kémiai Tanszéke.

*** Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

¹ L. G. Sillén and A. E. Martell: Stability Constants of Metal-Ion Complexes. The Chemical Society, London, 1964.

² L. G. Sillén and A. E. Martell: Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Supplement I. The Chemical Society, London, 1971.

³ L. G. Van Uitert, C. G. Haas, W. C. Ferneliuss and B. E. Douglas: J. Amer. Chem. Soc., 75. 455. 1953.

⁴ H. Irving and H. S. Rossotti: Acta Chem. Scand., 10. 72. 1956.

⁵ G. Faraglia, F. J. C. Rossotti and H. S. Rossotti: Inorg. Chim. Acta, 4. 488. 1970.

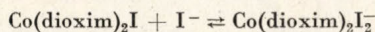
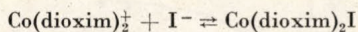
⁶ M. Born: Z. Physik, 1. 221. 1920.

A következtetések azonban csak korlátozott érvényességűeknek tekinthetők. Nitrogén donoratomú ligandumok esetében pl. sokkal kisebbnek bizonyult az oldószer-elegy összetételének a komplexegyensúlyokra gyakorolt hatása, mint oxigén donoratomú ligandumoknál. Ezt mutatja a kobalt(II)-piridin-2-karbonsav egyensúlyi vizsgálatával foglalkozó egyik előbbi munkánk⁷. Rossotti és munkatársainak⁵ újabb vizsgálatai a protonálódási állandók és komplexstabilitási állandók eltérő oldószerfüggésére hívják fel a figyelmet, és értelmezik is azt.

Az oldószer-elegek az oldatban levő egyensúlyokra gyakorolt hatásának vizsgálata céljából előző munkáinkban^{8, 9} a kobalt(III)-dioximok jodidionokkal képezett vegyes komplexeinek stabilitását határoztuk meg nemvizes oldatokban. Az oldószerhatás vizsgálatára oldószer-elegekben ugyanezen modellrendszerek egyensúlyi vizsgálatát elvégeztük 10–75 v/v% dioxánt tartalmazó oldószer-elegekben. E dolgozat ezeket az eredményeket foglalja össze.

Kísérleti rész

Spektrofotometriás egyensúlymérésekkel határoztuk meg a kobalt(III) dimetil-glioximmal, ciklohexán-1,2-dioximmal és α -fúril-dioximmal képezett törzskomplexei és a jodidionok között végbemenő alábbi komplexképződési egyensúlyok állandóit különböző összetételű víz—dioxán oldószer-elegekben:



A mérések során állandó fémion- és dioximligandumkoncentráció mellett a jodidionkoncentrációt növelve mértük a vegyes komplexek fényelnyelését.

Az oldatok ionerősségét nátrium-nitráttal 0,1 mólos értéken tartottuk.

A különböző oldószer-elegekben végzett méréseknél az oldódási és a stabilitási viszonyoktól függően a reagenskon-

⁷ Gaizer F., Buxbaum P., Papp-Molnár E. és Burger K.: Magyar Kém. Folyóirat, 79. 420. 1973.

⁸ K. Burger, B. Zelei, G. Szántó-Horváth és Tran Thi Binh: J. Inorg. Nucl. Chem., 33. 2573. 1971.

⁹ Burger K., Gaizer F., Papp-Molnár E. és Tran Thi Binh: Magyar Kém. Folyóirat, 79. 425. 1973.

centrációk különbözőek voltak. Az oldatok összetételét az 1. táblázatban foglaltuk össze. A kobalt- és a dimetil-glioxim-koncentráció arányát úgy szabtuk meg, hogy az oldatban lépcsőzetesen képződő két jodid vegyes komplex mellett csak a $\text{Co}(\text{dioxim})_2^+$ törzskomplex jelenlétével kelljen számolni.

1. táblázat

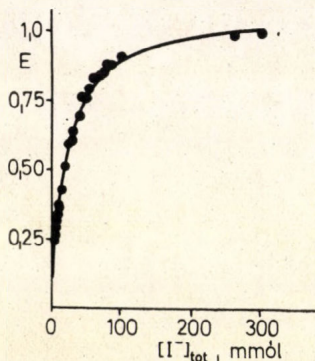
Az oldatok összetétele víz—dioxán elegyekben végzett spektrofotometriás egyensúlyméréseknél

Oldószer dioxán-tartalma, %	Kobalt-koncentráció, mól/dm ³	Dimetil-glioxim-koncentráció, mól/dm ³	Jodidion-koncentráció-határok mól/dm ³
10	$9,96 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$
25	$9,96 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$
50	$9,96 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$
75	$9,96 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-2}$
		Furil-dioxim-koncentráció, mól/dm ³	
10	$9,55 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1}$
25	$9,55 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1}$
50	$9,55 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-1}$
75	$9,55 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$
		Nioximkoncentráció, mól/dm ³	
10	10^{-4}	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$
25	10^{-4}	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-1}$
50	10^{-4}	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-1}$
75	10^{-4}	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$

A kiindulási alapul szolgáló dioximtörzskomplexet kobalt(II)ionnal és a dioximligandumnak a vizsgálandó oldószerben történő egymásra hatása útján állítottuk elő. A keletkező komplex kobalt(II) központi atomja a reakcióelegyben oldott oxigén hatására spontán és kvantitatíven háromértékűvé oxidálódik. Az így kialakuló kis spinszámú kobalt(III)komplex z tengelye mentén egy-egy oldószer-molekulát koordinál, amelyet jodidionokkal fokozatosan helyettesítve kapjuk a vegyes komplexet.

Esetenként a bisz(dioximato)-dijodo-kobaltát(III) vegyes komplexet szilárd állapotban is előállítottuk és a szilárd komplex feloldása útján győződünk meg arról, hogy ugyanahhoz az egyensúlyi állapothoz jutunk, mint a fenti eljárással.

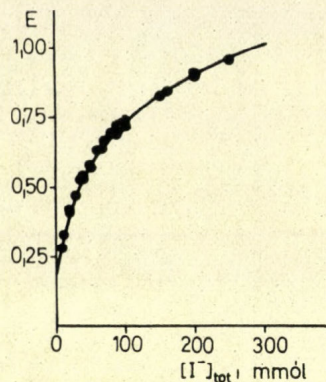
Az egyensúlymérések adataiból az egyensúlyi állandókat egy korábbi dolgozatunkban⁷ ismertetett számítógépi eljárással nyertük. Először az egyes komplexek egyensúlyi állandóit és moláris fényelnyelési együtthatóit finomítottuk, majd a törzskomplex moláris fényelnyelési együtthatóira



1. ábra

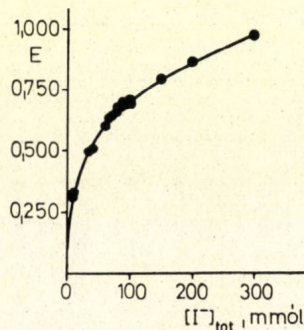
A kobalt(III)-nioxim—jodid rendszer extinkciója a jodidkoncentráció függvényében ábrázolva 10 v/v%-os dioxános oldatban. A pontok a mérési adatokat jelölik, a kihúzott görbe a számítógéppel nyert elméleti görbe

(ϵ_0) kerestük meg a legjobb értéket, és az eljárást megismételtük. A különböző oldószerekben nyert koncentrációs állandók mellett az oldatok dielektromos állandója ismertetésben kiszámítottuk az ionok átlagos aktivitási koefficiensait és azok segítségével a termodinamikai egyensúlyi állandókat is. A mérési adatok és a kapott egyensúlyi állandók megbízhatóságát a számított és mért extinkciók összehasonlításával ellenőriztük (1., 2. és 3. ábra).



2. ábra

A kobalt(III)- α -furil-dioxim—jodid rendszer extinkciója a jodidkoncentráció függvényében ábrázolva 25 v/v%-os dioxános oldatban. A pontok a mérési adatokat jelölik, a kihúzott görbe a számítógéppel nyert elméleti görbe



3. ábra

A kobalt(III)- α -furil-dioxim—jodid rendszer extinkciója a jodidkoncentráció függvényében ábrázolva 50 v/v%-os dioxános oldatban. A pontok a mérési adatokat jelölik, a kihúzott görbe a számítógéppel nyert elméleti görbe

Az eredmények és értékelésük

A törzskomplexeknek a különböző oldószerelegyekben megmért abszorpciós spektruma analóg jellegű volt. Az extinkciós koefficiensok azonban határozott oldószerefüggést mutattak. A 2. táblázatban a törzskomplexeknek a jodid vegyes komplexek abszorpciós maximuma helyén megmért (és az egyensúlyi adatok értékelése során számítógéppel finomított) moláris extinkciós koefficiensait adjuk meg.

Az ϵ_0 függése a dioxán—víz oldószerelegy összetételétől arra utal, hogy ezekben az elegyekben mindkét oldószert koordinálni képes a kobalt(III)-törzskomplexhez, és így a rendszerben többféle szolvát (esetleg vegyes szolvát is) képződik, amelyek extinkciója különböző. Ezeknek a szolvátoknak a koncentrációviszonya az oldószerelegy összetételétől függ. Így befolyásolja az oldószerelegy összetétele az ϵ_0 értékét.

2. táblázat

A dioximtörzskomplexek extinkciós koeficienseinek oldószerfüggése

Törzskomplex	Oldószer	ϵ_0	Hullámhossz, nm
Co(dmg) $_{\frac{1}{2}}$	10% dioxán	360	443
	25% dioxán	370	443
	50% dioxán	230	443
	75% dioxán	170	443
Co(fdo) $_{\frac{1}{2}}$	10% dioxán	1278	464
	25% dioxán	1346	464
	50% dioxán	1448	464
Co(nx) $_{\frac{1}{2}}$	10% dioxán	420	445
	25% dioxán	440	445
	50% dioxán	690	445
	75% dioxán	620	445

3. táblázat

A jodidionok és a dioximtörzskomplexek közötti egyensúlyok dioxán-víz oldószerkegyekben mért állandói

Törzskomplex	Dioxán-tartalom, %	Koncentrációs állandó		Termodinamikai állandó	
		$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
Co(dmg) $_{\frac{1}{2}}$	10	1,60	—	1,88	—
	25	1,73	—	2,09	—
	50	1,97	—	2,68	—
	75	2,14	—	4,43	—
Co(nx) $_{\frac{1}{2}}$	10	1,66	—	1,94	—
	25	1,61	—	1,97	—
	50	1,71	—	2,42	—
	75	2,14	—	4,43	—
Co(fdo) $_{\frac{1}{2}}$	10	1,30	2,01	1,58	2,29
	25	1,51	1,66	1,87	2,02
	50	1,52	1,25	2,23	1,96

A 3. táblázatban a különböző oldószerkegyekben 0,1 mól/dm³ ionerősségű oldatokban mért sztöchiometrikus egyensúlyi állandókat és különböző oldószerkegyekre (ezek dielektromos állandójának ismeretében) számított aktivitási koeficiensekkel nyert termodinamikai állandókat foglaltuk össze.

A különböző oldószerkegyekben kapott adatok összehasonlítása csak az utóbbi (az aktivitási koeficiensekkel számolt) állandók esetében lehetséges. A jodidion és a törzskomplex kation aktivitási koeficiensei ugyanis nagymértékben függenek az oldat dioxántartalmától. Az ionerősség állandóan tartására szolgáló 0,1 mól/dm³ NaNO₃

csak állandó oldószer-összetétel mellett biztosítja az aktivitási koeficiensek állandóságát.

Az adatok tanúsága szerint a dimetil-glioxim- és nioximtörzskomplex a vizsgált koncentráció-tartományban egyetlen jodidot koordinál, míg az α -furyl-dioxim-komplex két jodidot képes felvenni. A $\lg\beta_1$ értékek az oldószer dioxántartalmának növekedésével, azaz az oldat dielektromos állandójának csökkenésével nőnek. A $\lg\beta_2$ értékek a dioxántartalom növekedésével csökkennek.

Ákár a koncentrációs, akár a termodinamikai állandókat hasonlítjuk össze, látható, hogy az oldószer összetétele és az egyensúlyi állandók közötti összefüggés bonyolultabb, mint az irodalmi adatok^{3, 6} alapján várható volna. Az oldószer összetétele igen bonyolult, eddigi ismereteink alapján egyértelműen nem értelmezhető módon hat a komplexek stabilitására. Az összefüggés kvantitatív leírása még sok különböző rendszer sokoldalú összetett vizsgálatát kívánja meg.

Összefoglalás

A szerzők az oldószerkegy összetételének a komplexegyensúlyokra gyakorolt hatásának vizsgálata céljából spektrofotometriás egyensúlymérések segítségével meghatározták három kobalt(III)-dioxim [kobalt(III)-dimetil-glioxim, kobalt(III)-nioxim és kobalt(III)- α -furyl-dioxim] törzskomplex jodidionokkal képezett vegyes komplexeinek stabilitási állandóit víz-dioxán oldószerkegyekben.

The effect of solvent composition on complex equilibria, IV. An equilibrium study of bis(dioximato)-diiodo-cobaltate(III) mixed complexes in water-dioxan mixtures. F. Gaizer, Tran Thi Binh and K. Burger

In a study of the influence of solvent mixture composition on the complex equilibria, spectrophotometric equilibrium measurements were made to determine the stability constants of the mixed complexes formed by iodide ions with three cobalt(III)-dioxime primary complexes [cobalt(III)-dimethylglyoxime, cobalt(III)-nioxime, and cobalt(III)- α -furyldioxime] in mixtures of water and dioxan.

Hódmezővásárhely, Élelmiszeripari Főiskola Kémiai Tanszéke és Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.
Erkezett: 1973. IV. 13.