

# Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

79. évfolyam, 1973. október

## Az oldószer hatása a komplexegyensúlyokra, III.\*

Bisz(dioximato)-dijodo-kobaltát(III) vegyes komplexek egyensúlyi vizsgálata nemvizes oldatokban

BURGER KÁLMÁN\*\*, GAIZER FERENC\*\*\*, PAPPNÉ MOLNÁR ETELKA\*\* és TRAN THI BINH\*\*

Az oldószer hatását az oldatban fennálló komplexegyensúlyokra jelentősen befolyásolja az oldószer-molekulák donorerőssége, az oldatban jelenlevő szolvátkomplexek tulajdonságai, elsősorban stabilitása<sup>1</sup>. Az oldószer-molekulák donorerősségét a különböző referenciaakceptorokkal képezett szolvátkomplexek stabilitása, illetve a szolvatáció reakcióhője vagy a szolvátkomplex képződésének egyensúlyi állandója alapján szokás megadni<sup>2-7</sup>. A gyakorlatban legjobban bevált referenciaakceptor az antimon-pentaklorid. Gutmann<sup>1</sup> az oldószer-molekulák és e referenciaakceptor között végbemenő szolvatációs reakció  $-\Delta H$ -értékét tekinti az oldószer donorerőssége mértékének és „donicitás”-nak nevezi.

Az oldószernek az oldatokban lezajló komplexképződési reakciókra gyakorolt hatásának tanulmányozása céljából előző munkánkban<sup>7</sup> a kobalt(III)-dimetil-glioxim jodidionokkal képezett vegyes komplexének stabilitási állandóját határoztuk meg különböző nemvizes oldatokban.

A dimetil-glioxim-ligandumok a kobalt(III) központi atomhoz két-két nitrogén donoratomjukkal kapcsolódnak oly módon, hogy az egy fématomhoz koordinált két dioximligandum donoratomjai négyzetes planáris szimmetria szerint helyezkednek el. E törzskomplexeket különböző oldószerekben feloldva, a kobalt(III)komplex inert volta miatt, az még kis mértékben sem diszszociál, és így a kobalt központi atom csak a z tengely mentén, a dioximok által képezett sík

alatt és fölött koordinál egy-egy (összesen két) oldószer-molekulát. Ezek az oldószer-molekulák jodidionokkal helyettesíthetők. Az így kialakuló vegyes komplexnek a látható színképtartományban jól mérhető abszorpciós sávja van. Így a vegyes ligandum komplex extinkcióját a jodidionkoncentráció függvényében megmérve, különböző oldószerrel készült oldatokban meghatározhatjuk a vegyes komplex stabilitási állandóit.

Miután a jodidion koordinációja oldószer-molekula vagy -molekulák helyettesítésével jár, ezek az egyensúlyi állandók oldószerfüggőeknek bizonyultak. Az egyensúlyi állandók oldószerfüggéséből következtethetünk<sup>7</sup> az oldószer-molekula és a törzskomplex központi atomja közötti koordinatív kötés erősségére, azaz az oldószer-molekulák donorerősségére az adott rendszerben.

Ezek a vizsgálatok azt mutatták, hogy az első jodidion koordinációjának erősségét jellemző egyensúlyi állandók az oldószer Gutmann-féle donicitásának növekedésével csökkennek (kivételt képez az acetónitril), míg a második jodidion bekötésének erősségét jellemző állandók logaritmusai az oldószer dielektromos állandójával fordítva arányos. Ez a lehetőség arra utal, hogy a két, lépcsőzetesen a kobalthoz kapcsolódó jodidionnak a koordinációs szférába lépésének, azaz az oldószer-molekulák lépcsőzetes szubsztitúciójának mértéke többféle hatásra vezethető vissza.

Jelen munkánk célja annak vizsgálata, hogy a kobalt(III)-dioxim-törzskomplexen a szubsztituenseket úgy változtatva, hogy az a koordinációs szféra szimmetriáját közvetlenül ne befolyásolja, milyen hatást gyakorolunk az oldószer-molekulák koordinációjára, illetve a szolvát stabilitására.

E célból meghatároztuk a kobalt(III) ciklohexán-1,2-dion-dioxim (nioxim) és  $\alpha$ -furyl-dioxim törzskomplexei és a jodidionok között végbemenő komplexképződési reakciók egyensúlyi állandóit több nemvizes oldószerben.

### Kísérleti rész

A vizsgálatokhoz analitikai tisztaságú reagenseket és oldószerket alkalmaztunk. Utóbbiakat az alábbi külön tisztításnak vetettük alá.

Az acetont vízmentes  $\text{CaSO}_4$  hozzáadása után 10 órán keresztül ráztuk, majd desztilláltuk. A tiszta termék forráspontja  $56,2^\circ\text{C}$ .

\* II. közlemény: 10.

\*\* Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szerzetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke.

\*\*\*Hódmezővásárhely, Élelmiszeripari Főiskola Kémiai Tanszéke.

<sup>1</sup> V. Gutmann: Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions Springer, Wien—New York, 1968.

<sup>2</sup> I. Lindqvist, M. Zackrisson: Acta Chem. Scand., 14, 453. 1960.

<sup>3</sup> W. B. Person, W. C. Golton and A. I. Popov: J. Amer. Chem. Soc., 85, 891. 1963.

<sup>4</sup> R. S. Drago, V. A. Mode, J. G. Kay and D. L. Lydy: J. Amer. Chem. Soc., 87, 5010. 1965.

<sup>5</sup> T. F. Bolles and R. S. Drago: J. Amer. Chem. Soc., 88, 3921. 1966.

<sup>6</sup> V. Gutmann, A. Steiniger und E. Wychera: Mh. Chem., 87, 460. 1966.

<sup>7</sup> K. Burger, B. Zelei, G. Szántó-Horváth and Tran Thi Binh: J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 2573. 1971.



Az acetonitrilt először nátrium-hidrid ( $2 \text{ g/dm}^3$ ) hozzáadása után visszafolyó hűtő alatt 10 percig forraltuk, majd gyorsan desztilláltuk. Ezután foszfor-pentakloridot adtunk ( $2 \text{ g/dm}^3$ ) az előbb desztillált termékhez, és 10 perces visszafolyó hűtő alatt történő forralás után ismét desztilláltuk. A tiszta oldószer forráspontja  $81^\circ\text{C}$ .

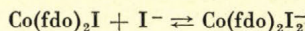
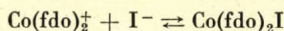
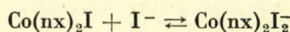
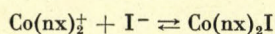
A dioxánt ón(II)-kloridról ( $10 \text{ g/dm}^3$ ), majd kálium-hidroxidról ( $10 \text{ g/dm}^3$ ) történő desztillációval tisztítottuk. A tiszta termék forráspontja  $101,5^\circ\text{C}$ .

A dimetil-formamidot és a dimetil-szulfoxidot vákuum-desztillációval, az etil-acetátot vízmentes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -ról történő desztillációval tisztítottuk.

A nemvizes közegben végzett vizsgálatokhoz a  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ -ot vákuumban szárítottuk.

Mind az oldószerek, mind az oldatok víztelenítését dead stop végpontjelzés mellett, Fischer-titrálással ellenőriztük. A nemvizes oldószerekkel készült oldatok víztartalma  $0,01\%$  alatt volt.

Spektrofotometriás egyensúlymérés segítségével tanulmányoztuk a  $[\text{Co}(\text{nx})_2\text{I}_2]^-$  és  $[\text{Co}(\alpha\text{-fdo})_2\text{I}_2]^-$  vegyes komplexek alábbi képződési egyensúlyait:



ahol nx a nioxim (ciklohexán-1,2-dion-dioxim) és fdo az  $\alpha$ -furul-dioxim egy proton disszociációjával képződő, egy negatív töltésű formája.

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

A különböző oldószerekben végzett méréseknél az oldódási és stabilitási viszonyoktól függően a reagenskoncentrációk különbözőek voltak. Az oldatok összetételét az 1. és 2. táblázatban foglaltuk össze. A kobalt- és a dioximkoncentrációk arányát úgy szabtuk meg, hogy az oldatban a lépcsőzetesen képződő két jodid vegyes komplex mellett csak a  $\text{Co}(\text{dioxim})_2^+$ -törzskomplex jelenlétével kelljen számolni.

A kiindulási alapul szolgáló dioximtörzskomplexeket kobalt(II)ionnak és a dioximligandumnak a vizsgálandó oldószerben történő egymásra hatása útján állítottuk elő. A keletkező komplex kobalt(II) központi atomja a reakcióelegyen oldott oxigén hatására spontán és kvantitatíven három-

1. táblázat

Az oldatok összetétele a nioxim vegyes komplexek nemvizes oldószerekben végzett spektrofotometriás egyensúlyméréseinél

Oldószer	Kobalt-koncentráció, $\text{mól/dm}^3$	Nioxim-koncentráció, $\text{mól/dm}^3$	Jodidion-koncentrációhatárok, $\text{mól/dm}^3$
Etanol	$3,69 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4} - 7 \cdot 10^{-3}$
	$1,843 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	
Metanol	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	
	$3,63 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-1}$
	$2,20 \cdot 10^{-5}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	
Dimetil-szulfoxid	$3,90 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3} - 1$
	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	
Aceton	$3,85 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5} - 7 \cdot 10^{-4}$
	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	
Metil-acetát	$3,51 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-3}$

2. táblázat

Az oldatok összetétele az  $\alpha$ -furul-dioxim vegyes komplexek nemvizes oldószerekben végzett spektrofotometriás egyensúlyméréseinél

Oldószer	Kobalt-koncentráció, $\text{mól/dm}^3$	Furul-dioxim-koncentráció, $\text{mól/dm}^3$	Jodidion-koncentrációhatárok, $\text{mól/dm}^3$
Dimetil-szulfoxid	$7,82 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2} - 12 \cdot 10^{-1}$
Dimetil-formamid	$8,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-2}$
Metanol	$7,77 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-2}$
Acetonitril	$8,38 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$

értékűvé 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(dioximáto)-dijodo-kobaltát(III) vegyes komplexet szilárd állapotban is előállítottuk, és a szilárd komplex feloldása útján keletkező oldat spektrofotometriás vizsgálata útján győződünk meg arról, hogy ugyanahhoz az egyensúlyi állapothoz jutunk, mint az előzőekben leírt eljárással.

Az egyensúlymérések adatainak értékelésére a ciklohexán-1,2-dion-dioxim(nioxim) komplexeknél a Dyrssén-Sillén görbeillesztésen alapuló grafikus módszert<sup>8-9</sup> alkalmaztuk, egyik előbbi dolgozatunkban<sup>7</sup> publikált módon. E módszer alkalmazásának feltételeként olyan hullámhossznál kellett spektrofotometriás méréseinket végeznünk, ahol a lépcsőzetesen képződő részecskék közül csak egynek van fényelnyelése. Az  $\alpha$ -furul-dioxim-komplexek esetében az abszorpciós spektrumon ilyen sávot nem találtunk, ezért az e rendszerrel nyert mérési adatokból számítógépi értékű módszerrel kaptuk meg az egyensúlyi állandókat. E módszer alapelveit más helyen publikáltuk<sup>10</sup>.

## Az eredmények és értékelésük

### 1. A nioximkomplexek vizsgálatáról

A bisz(ciklohexán-1,2-dion-dioxim)-kobalt(III)-törzskomplex,  $[\text{Co}(\text{nx})_2^+]$  koordinációs szférája teljesen azonos az analóg dimetil-glioxim-komplexével. Vegyes komplexeinek képződését előtűnk nem vizsgálták. Már az elővizsgálatok során megállapítást nyert, hogy a  $\text{Co}(\text{nx})_2^+$  nemvizes oldataihoz jodidionokat adva a rendszer színképén  $22\,400 \text{ cm}^{-1}$  és  $30\,200 \text{ cm}^{-1}$  hullámzámnál új abszorpciós sávok jelennek meg. Mindkét sávon mért extinkció értéke az oldat jodidionkoncentrációjának növekedésével nő. Ez egyértelműen mutatja, hogy az új sávok a jodid vegyes komplextől származnak. A dimetil-glioxim vegyes komplex analóg sávjainak helye  $22\,600 \text{ cm}^{-1}$  és  $29\,400 \text{ cm}^{-1}$ .

A spektrofotometriás egyensúlyméréseknél a  $22\,400 \text{ cm}^{-1}$  hullámzámnál mért extinkcióérté-

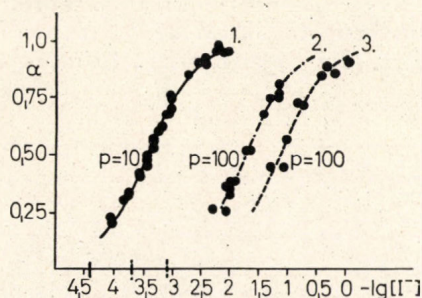
<sup>8</sup> D. Dyrssén and L. G. Sillén: Acta Chim. Scand., 7. 663. 1953.

<sup>9</sup> L. G. Sillén: Acta Chim. Scand., 10. 186. 1956.

<sup>10</sup> Gaizer F., Buxbaum P., Papp-Molnár E. és Burger K.: Magy. Kém. Folyóirat, 79. 420. 1973.

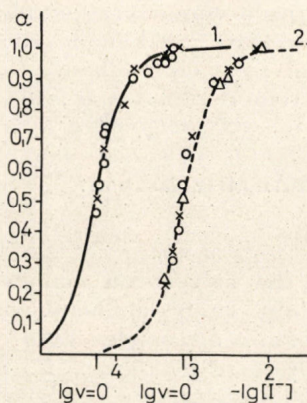


kekből számoltunk, mert a spektrumnak ezen a részén a törzskomplex fényelnyelése elhanyagolható. Így a spektrofotometriás mérések értékelésére ebben a rendszerben a Sillén-féle görbeillesztésen alapuló grafikus eljárást alkalmazhattuk (1. és 2. ábra).



1. ábra

A bisz(nioximáto)-dijodo-kobalt(III)-komplex etanolban (1.), metanolban (2.) és dimetil-szulfoxidban (3.) végzett spektrofotometriás egyensúlymérési adataiból szerkesztett képződési görbék. A pontok a mérési adatok, a görbék a legjobban illeszkedő, Sillén-féle normalizált görbék



2. ábra

A bisz(nioximáto)-dijodo-kobalt(III)-komplex acetonban (1.) és metil-acetátban (2.) végzett spektrofotometriás egyensúlymérési adataiból szerkesztett képződési görbéi. A pontok a mérési adatok, a görbék a legjobban illeszkedő, Sillén-féle normalizált görbék

A különböző nemvizes oldatokban kapott egyensúlyi állandókat az oldószerek donicitásával és dielektromos állandójával együtt a 3. táblázatban foglaltuk össze.

Látható, hogy a stabilitási állandók sem az oldószerek donicitásának, sem dielektromos állandóinak a sorrendjét nem követik.

A legnagyobb (dimetil-szulfoxid) és a legkisebb (metil-acetát) donicitású és egyúttal dielektromos állandójú oldószerekben mért  $\lg \beta_2$  értékek a mérési hiba határain belül megegyeznek. Csak a lépcsőzetes állandók aránya különböző. (A nagyobb dielektromos állandó által kedvezményezett diszociáció a dimetil-szulfoxidban  $K_2$  értékének csökkenését okozta.) A közepes dielektromos állandójú és eléggé nagy donicitású\* etanolban mér-

\* Az etanolra és metanolra kalorimetriásan meghatározott donicitásérték nem közöl az irodalom. Fotometriás mérések alapján becsült érték előbbinél 30,4, utóbbinál 33,8, komplexegyensúly-mérések alapján becsült értékek 21,0, illetve 25,0<sup>7</sup>.

3. táblázat

A bisz(nioximáto)-dijodo-kobalt(III) vegyes komplex stabilitási állandói nemvizes közegben

Oldószerek	Donicitás	Dielektromos állandó	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg \beta_2$
Dimetil-szulfoxid	29,8	45,0	5,10	1,10	$6,2 \pm 0,1$
Metanol		38,0	5,70	1,70	$7,4 \pm 0,1$
Etanol		32,6	5,42	3,42	$8,84 \pm 0,1$
Aceton	17,0	20,7	$K_1 < K_2$		$8,58 \pm 0,1$
Metil-acetát	16,5	6,7	$K_1 < K_2$		$6,16 \pm 0,1$

tük a legnagyobb  $\lg \beta_2$  értéket. A fentiek alapján kétségtelen, hogy az oldószerek az egyensúlyi állandókra gyakorolt hatása az oldószerek donicitása és dielektromos tulajdonságai mellett más tényezőknek is a függvénye.

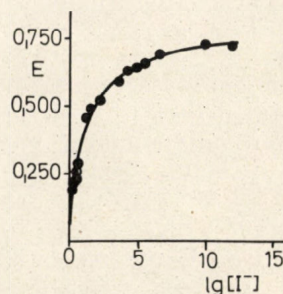
## 2. Az $\alpha$ -furyl-dioxim-komplexek vizsgálatáról

A bisz( $\alpha$ -furyl-dioximáto)-kobalt(III)-törzskomplex,  $[\text{Co}(\text{fdo})_2]^+$  koordinációs szférája is teljesen azonos az előzőekben tárgyalt dioxim-komplexével.

Az  $\alpha$ -furyl-dioxim-törzskomplex nemvizes oldószerekkel készült oldatához jodidionokat adva itt is jelentkezik a vegyes komplexek képződését indikáló, új abszorpciós sáv  $21\,400\text{ cm}^{-1}$  hullámzámmal. Az  $\epsilon$  maximum helyén történő spektrofotometriás egyensúlymérések segítségével a vegyes komplex képződése követhető. A mérési adatok értékelését azonban bizonyos fokig megnehezíti az, hogy a vegyes komplex abszorpciós maximuma helyén nem hanyagolható el a törzskomplex fényelnyelése. Ezért  $\epsilon$  mérési adatok értékelésére az előző munkánkban<sup>10</sup> bemutatott számítógépes értékelési módszert alkalmaztuk (3. és 4. ábra).

A törzskomplex kisebb oldékonysága miatt jelen rendszerrel a vizsgálatokat eddig csak három oldószerekben (dimetil-szulfoxid, dimetil-formamid, acetonitril) végeztük el. A kapott egyensúlyi állandókat az oldószerek donicitásával és dielektromos állandójával együtt a 4. táblázatban foglaltuk össze.

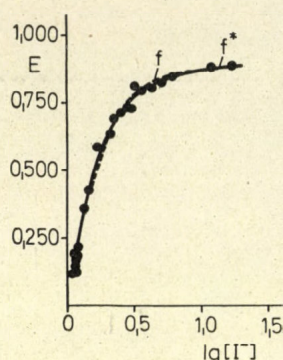
Az adatokból látható, hogy a vegyes komplex stabilitása ebben a rendszerben sem követi



3. ábra

A bisz( $\alpha$ -furyl-dioximáto)-dijodo-kobalt(III)-komplex dimetil-formamid oldatban mért extinkciói a jodidion-aktivitás függvényében. A pontok mutatják a mérési adatokat, a görbe a számítógépi értékeléssel nyert egyensúlyi adatok alapján számolt görbe





4. ábra

A bisz( $\alpha$ -furyl-dioximáto)-dijodo-kobaltát(III) acetonitrilben végzett spektrofotometriás egyensúlymérésének adatai

4. táblázat

A bisz( $\alpha$ -furyl-dioximáto)-dijodo-kobaltát(III) vegyes komplex stabilitási állandói nemvizes oldatokban

Oldószer	Donicitás	Dielektromos állandó	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg \beta_2$
Dimetil-szulfoxid	29,8	45,0	$K_1 < K_2$		$1,16 \pm 0,05$
Dimetil-formamid	26,6	36,1	5,54	2,87	$8,41 \pm 0,1$
Acetonitril	14,1	38,0	5,48	3,97	$9,45 \pm 0,08$

egyértelműen az oldószer donicitása alapján várt sorrendet. A legkisebb donicitású acetonitrilben pl. jelentősen nagyobb komplexstabilitás felléptét várnánk, mint dimetil-formamidban. Ezzel szemben, mint látható, a  $\lg K_1$  értéke acetonitrilben megegyezik a jelentősen nagyobb donicitású dimetil-formamidban mért értékkel. A két oldószer (dimetil-formamid és acetonitril) donicitása közötti különbség 12,6. Ez a  $\lg \beta_2$  értékekben csak egy nagyságrend különbséget okoz, míg a dimetil-szulfoxid és dimetil-formamid donicitása közötti 3,2 különbség a  $\lg \beta_2$  értékekben több, mint hét nagyságrend változást eredményez.

Ez a jelenség azt mutatja, hogy a vizsgált rendszerben az acetonitrilszolvátot olyan tényező vagy tényezők stabilizálják, amelyek az antimonpentaklorid referenciaakceptorral szembeni affinitás alapján megállapított donicitás értékében nem szerepelnek.

Figyelembe véve az acetonitril  $C \equiv N$  kötésének  $\pi$ -akceptor tulajdonságát és azt, hogy a komplex kis spinszámú kobalt(III) központi atomja hajlamos a viszontkoordinációra, ez a stabilizáció feltehetőleg a kobalt  $\rightarrow$  acetonitril irányú elekt-

roneltolódásra vezethető vissza. Ugyanez a hatás — habár kisebb mértékben — az analóg dimetil-glioxim rendszerben is jelentkezik.

A vizsgált modellrendszerekkel kapott egyensúlyi állandókat összehasonlítva látható, hogy az akceptorként viselkedő komplex kismérvű megváltoztatása is jelentős hatást gyakorol ugyanazon oldószer-molekulával képezett szolvátjának stabilitására. Ez a szubsztituenshatás még az azonos koordinációs szférájú komplexeknek az oldószer iránti affinitásában is olyan változást hoz létre, hogy a szolvátok stabilitásának, illetve a jodid vegyes komplexek ezáltal meghatározott stabilitásának sorrendje az analóg rendszerekben is különböző lesz.

### Összefoglalás

Az oldószernek a komplexegyensúlyokra gyakorolt hatásának vizsgálata céljából spektrofotometriás egyensúlymérésekkel meghatároztuk a kobalt(III)-ciklohexán-1,2-dion-dioxim és kobalt(III)- $\alpha$ -furyl-dioxim törzskomplexek jodidionokkal képezett vegyes komplexeinek stabilitási állandóit nemvizes oldatokban. Az egyensúlyi adatok egyértelműen mutatják, hogy az oldott komplex kismérvű megváltoztatása (szubsztituenscseré) jelentős változást okoz a különböző oldószer iránti affinitásában.

Effect of the solvent on complex equilibria, III. Equilibrium study of bis-dioximato-diiodo-cobaltate(III) mixed complexes in non-aqueous solvents. K. Burger, F. Gaizer, E. Papp-Molnár and Tran Thi Binh

The stability constants of the mixed complexes formed between iodide ions and the parent complexes cobalt(III)-cyclohexane-1,2-dione-dioxime and cobalt(III)- $\alpha$ -furyl-dioxime in non-aqueous solutions were determined by spectrophotometric equilibrium measurements to study the effect of the solvent on the complex equilibria. The equilibrium data clearly show that a small change in the dissolved complex (change of substituents) leads to a considerable difference in its affinity for different solvents.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai Kémiai Tanszéke és Hódmezővásárhely, Élelmiszeripari Főiskola Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1973. IV. 13.