

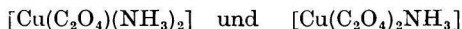
Bestimmung der mehrsubstituierten Komplexe bei Anwendung der Methode der potentiometrischen Oberfläche*

A. SWINARSKI, J. WOJTCZAKOWA

Institut für Anorganische Chemie der Nikolaus-Kopernikus-Universität, Toruń, Polen

Die Methode der potentiometrischen Oberfläche, wie sie von Lefebvre entwickelt wurde, wird zur Bestimmung der Koordinationszahl und der Stabilität der einfachen Komplexe benutzt. Diese Methode wurde auch mit gutem Erfolge zur Bestimmung der gemischten Komplexe benutzt, deren einer von den Liganden das OH^- -Ion ist.

Das System $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3-\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ wurde mittels der Kupfer- und Glaselektrode untersucht. Die Titration der Lösung des reinen Cu^{2+} -Salzes mit der NH_3 -Wasserlösung ergab eine standard Kurve, die die Abhängigkeit des pCu und pH von der Quantität der zugegebenen NH_3 ausdrückte. Auf Grund der sukzessiven Titrations des Cu^{2+} -Salzes mit der zunehmenden Menge der $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -Ione in NH_3 -Wasserlösung erhielt man eine potentiometrische Titrationskurve. Ist die potentiometrische Oberfläche berechnet, können die Komponenten, die in keinem Komplex gebunden sind, quantitativ festgestellt werden. Aus den zwei Maxima der Kurve kann auf das Überwiegen der zwei gemischten Komplexe:



geschlossen werden.

Ihre Stabilitätskonstanten stimmen mit den theoretischen Berechnungen überein. Die Koexistenz der einfachen Komplexe jedes der beiden Liganden konnte ebenfalls festgestellt werden. Der Anteil dieser beiden Komplexe hängt auch von dem Überschuß der Komplexbestandteile ab.

Die Bestimmung der Zusammensetzung und Stabilität der Komplexe in der Lösung, bei Anwendung der Methode der potentiometrischen Oberfläche, die durch Lefebvre [1] bearbeitet war, wurde mehrmals in den wissenschaftlichen Zeitschriften besprochen [2, 3]. So scheint es unnötig die theoretischen Grundlagen der Methode zu wiederholen. Die Methode der potentiometrischen Oberfläche wurde bis jetzt meistens zur Bestimmung der einfachen Komplexe angewendet. Nur in wenigen Fällen wurde sie für die Bestimmung der mehrsubstituierten Komplexe in Betracht genommen, hauptsächlich dann wenn OH^- -Ionen als zweiter Ligand vorkommen [4].

In der vorgelegten Arbeit wurde die Methode der potentiometrischen Oberfläche zur Bestimmung des zweiten Liganden benutzt, dessen Konzentrationsschwankungen während des Komplexierungsprozesses in der Lösung nicht unmittelbar gemessen werden konnten.

In dieser Arbeit wurde das System $\text{Cu}^{2+}-\text{C}_2\text{O}_4^{2-}-\text{NH}_3$ in der Wasserlösung untersucht.

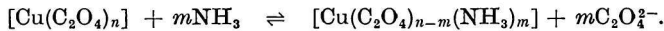
* Vorgetragen auf dem Symposium über die Struktur und Eigenschaften von Koordinationsverbindungen in Bratislava, ČSSR, am 2.—4. September 1964.

Die Kupfer(II)-Ionen bilden einfache Komplexe mit beiden Komponenten des Systems. Die Amminokomplexe des Kupfers zeigen dabei eine größere Stabilität als die Oxalatkomplexe [3].

Die Versuche wurden in der Stickstoffatmosphäre, bei konstanter Temperatur $25 \pm 0,1$ °C, und bei konstanter Ionenstärke der Lösung durchgeführt.

Bei Anwendung der Kupfer- und Glaselektrode wurden die Aktivitätsänderungen der Kupferionen und der Wasserstoffionen, die durch die Änderung der Konzentration des Ammoniaks verursacht worden sind, bestimmt.

Bei den Versuchen wurde die Lösung, die die Kupfer- und Oxalationen enthielt, mittels der Ammoniaklösung titriert. In diesem Falle konnte man voraussehen, daß die Oxalationen durch stärker komplexierenden Ammoniak verdrängt werden, um einen doppelsubstituierten Komplex zu bilden nach folgendem Schema:



Der Titrationsverlauf der Kupferoxalat-Lösung mittels der Ammoniaklösung für verschiedene Konzentrationen der Oxalationen ist auf der Abbildung 1 zu sehen. Die Potentialänderungen der Kupferelektrode erlauben, nach bekannten Gleichungen, die Berechnung der Konzentration der Kupferionen die nicht im Komplex gebunden sind.

Zieht man den erhaltenen Wert von der Gesamtkonzentration der Kupferionen in der Lösung ab, so bekommt man diejenige Menge der Kupferionen die in Form eines Komplexes gebunden ist.

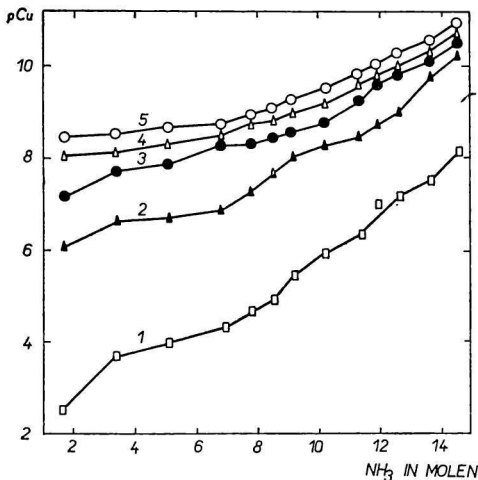


Abb. 1. Die Potentialänderungen der Kupferelektrode pCu als Funktion der hinzugefügten Ammoniaklösung.

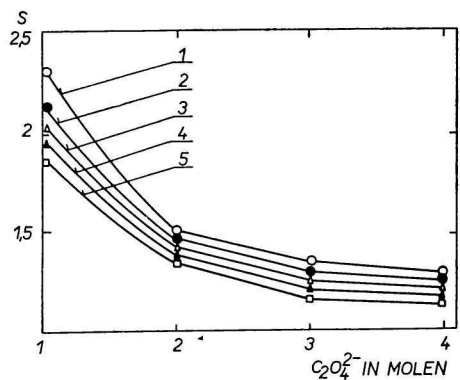


Abb. 2. Änderung der potentiometrischen Oberfläche als Funktion der Konzentration für verschiedene Verdünnungen.

1. $V = 60$ Liter; 2. $V = 70$ Liter; 3. $V = 80$ Liter; 4. $V = 90$ Liter; 5. $V = 100$ Liter.

Die Ammoniakmenge, die nicht im Komplex gebunden ist, erhält man bei der pH-Messung, die während der Titration ständig bestimmt ist. Von dem pH-Wert ist die Ammoniakkonzentration bei Anwendung der Gleichung für die Pufferlösung zu berechnen, nämlich:

$$pNH_3 = 9,25 - \log(C_2O_4) - pH.$$

In der selben Weise wie bei der Messung der Kupferionen wurde auch hier die Menge des Ammoniaks die im Komplex gebunden ist festgestellt.

Die beiden Werte der Kupfer- und Ammoniakmengen, die auf potentiometrischem Wege gefunden wurden, erlauben bei Anwendung der potentiometrischen Oberfläche die Konzentration, der nicht im Komplex gebundenen Oxalationen, festzustellen.

Das Kurvenbündel auf der Abbildung 1 zeigt die potentiometrischen Oberflächen, die sich durch verschiedene Mengen der Oxalationen von einander unterscheiden.

Die erhaltenen Werte der potentiometrischen Oberflächen wurden auf der Abbildung 2, als Funktion der Konzentration der Oxalationen für verschiedene Verdünnungen aufgetragen. Für die erhaltenen Kurven wurde mittels der Methode der kleinsten Quadrate die entsprechende Gleichung berechnet.

Tabelle 1

II. Maximum

Gefundene Zusammensetzung		Komplex	Cu ²⁺		C ₂ O ₄ ²⁻		NH ₃		Prozentuelle Anteil
			ermit.	errech.	ermit.	errech.	ermit.	errech.	
Cu ²⁺ C ₂ O ₄ ²⁻ NH ₃	1,00	[Cu(C ₂ O ₄)(NH ₃) ₂]	0,89	0,89	0,89	0,89	1,78	1,78	89,0
	0,89								
	2,23	[Cu(NH ₃) ₄]	0,11	0,11			0,45	0,45	11,0
Cu ²⁺ C ₂ O ₄ ²⁻ NH ₃	1,00	[Cu(C ₂ O ₄)(NH ₃) ₂]	0,82	0,86	0,82	0,86	1,64	1,74	86,0
	1,02	[Cu(C ₂ O ₄) ₂ (NH ₃) ₂]	0,10	0,10	0,20	0,20	0,10	0,10	10,0
	2,14	[Cu(NH ₃) ₅]	0,08	0,04			0,40	0,32	4,0
Cu ²⁺ C ₂ O ₄ ²⁻ NH ₃	1,00	[Cu(C ₂ O ₄)(NH ₃) ₂]	0,70	0,78	0,70	0,78	1,40	1,56	78,0
	1,14	[Cu(C ₂ O ₄) ₂ (NH ₃) ₂]	0,22	0,19	0,44	0,38	0,22	0,19	19,0
	2,04	[Cu(NH ₃) ₅]	0,08	0,03			0,42	0,29	3,0
Cu ²⁺ C ₂ O ₄ ²⁻ NH ₃	1,00	[Cu(C ₂ O ₄)(NH ₃) ₂]	0,67	0,68	0,67	0,68	1,36	1,36	68,0
	1,18	[Cu(C ₂ O ₄) ₂ (NH ₃) ₂]	0,25	0,25	0,50	0,50	0,25	0,25	25,0
	2,04	[Cu(NH ₃) ₅]	0,08	0,08			0,43	0,43	8,0
Cu ²⁺ C ₂ O ₄ ²⁻ NH ₃	1,00	[Cu(C ₂ O ₄)(NH ₃) ₂]	0,60	0,57	0,60	0,57	1,20	1,14	57,0
	1,21	[Cu(C ₂ O ₄) ₂ (NH ₃) ₂]	0,30	0,29	0,60	0,58	0,30	0,29	29,0
	2,00	[Cu(NH ₃) ₅]	0,10	0,14			0,50	0,57	14,0

Bei Differenzierung der Gleichung erhält man den Wert $\partial S/\partial a$ wobei a die ungebundene Menge der Oxalationen darstellt.

Diese Werte ermöglichen die Berechnung der Konzentration der ungebundenen Mengen der Oxalationen in der titrierten Lösung mittels der Gleichung

$$-\log \frac{V(A)_0}{a} = \frac{\partial S}{\partial a},$$

wobei die Anfangskonzentration der Oxalationen mit $(A)_0$ bezeichnet ist.

Auf diesem Wege erhält man in jedem Punkte der Titration die Konzentration der nicht im Komplex gebundenen Komponenten des untersuchten Systems.

Mittels der bekannten Methode der Bestimmung des Äquivalentpunktes bei der Säure-Base-Titration wurden die Wertänderungen des Kupfer-Potentials, die einer Änderungseinheit der zugesetzten Menge des Ammoniaks entsprechen, als Funktion der zugesetzten Menge des Ammoniaks eingetragen (Abb. 3). Das Diagramm zeigt zwei deutliche Maxima. Diesen entsprechen die Näherungswerte, dem eine stöchiometrische Formel $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{NH}_3]$ und $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2]$ entspricht.

Die genaue Menge der errechneten Komponenten zeigt eine Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung. Letzteres ist ein Beweis, daß in der Lösung eine Koexistenz anderer Komplexe vorhanden ist. Der prozentuale Anteil anderer Komplexe in der Lösung kann mittels entsprechender Koeffizienten ermittelt werden. Die so erhaltenen Anteilswerte

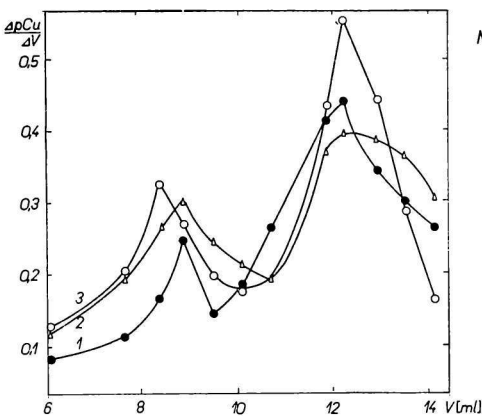


Abb. 3. Wertänderungen des Kupfer-Potentials als Funktion der zugesetzten Menge V (in ml) des Ammoniaks.

1. $3 \text{ M-C}_2\text{O}_4^{2-}$; 2. $4 \text{ M-C}_2\text{O}_4^{2-}$; 3. $5 \text{ M-C}_2\text{O}_4^{2-}$.

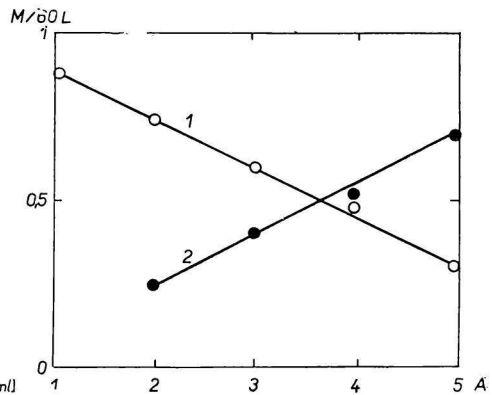


Abb. 4. Anteilsänderung (A) der Komplexe in der Lösung in Abhängigkeit von der gesamten Oxalatmenge (in $M/60 \text{ L}$).

1. $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2]$; 2. $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{NH}_3]^{2-}$.

anderer Komplexe wurden durch Berechnungen bestätigt. Zu dieser Berechnung bediente man sich der Werte der Zerfallskonstante eines einfachen Komplexes der sich höchst wahrscheinlich in der Lösung befindet. Aus dem Wert der Zerfallskonstante errechnete man den Anteil des einfachen Komplexes in der Mischung.

Von der Gesamtmenge der gebundenen Komponenten wurde die Anteilsmenge der Komponenten, die in diesem einfachen Komplex enthalten sind, abgezogen. Die Restmenge der gebundenen Komponenten entspricht dann mit minimaler Abweichung der stöchiometrischen Zusammensetzung der oben erwähnten doppelsubstituierten Komplexe. Auf diese Weise wurde auch der Anteil anderer Komplexe in der Mischung errechnet. Diese Resultate zeigt Tabelle 1 und 2 für die Maximapunkte der Abbildung 3. Die so errechneten Werte erlauben eine Berechnung der Zerfallskonstanten der oben besprochenen doppelsubstituierten Komplexe.

Tabelle 2
I. Maximum

Gefundene Zusammensetzung		Komplex	Cu ²⁺ errechnet	C ₂ O ₄ ²⁻ errechnet	NH ₃ errechnet	Prozentuelle Anteil
Cu ²⁺ C ₂ O ₄ ²⁻ NH ₃	1,00	[Cu(C ₂ O ₄)(NH ₃) ₂]	0,88	0,88	1,76	88,0
	0,88 2,05	[Cu(NH ₃) ₂]	0,12		0,29	12,0
Cu ²⁺ C ₂ O ₄ ²⁻ NH ₃	1,00	[Cu(C ₂ O ₄)(NH ₃) ₂]	0,75	0,75	1,50	75,0
	1,29 1,79	[Cu(C ₂ O ₄) ₂ (NH ₃)]	0,25	0,54	0,29	25,0
Cu ²⁺ C ₂ O ₄ ²⁻ NH ₃	1,00	[Cu(C ₂ O ₄)(NH ₃) ₂]	0,60	0,60	1,20	60,0
	1,49 1,64	[Cu(C ₂ O ₄) ₂ (NH ₃)]	0,40	0,89	0,44	40,0
Cu ²⁺ C ₂ O ₄ ²⁻ NH ₃	1,00	[Cu(C ₂ O ₄)(NH ₃) ₂]	0,48	0,48	0,96	48,0
	1,60 1,56	[Cu(C ₂ O ₄) ₂ (NH ₃)]	0,52	1,12	0,60	52,0
Cu ²⁺ C ₂ O ₄ ²⁻ NH ₃	1,00	[Cu(C ₂ O ₄)(NH ₃) ₂]	0,30	0,30	0,60	30,0
	1,68 1,32	[Cu(C ₂ O ₄) ₂ (NH ₃)]	0,70	1,38	0,72	70,0

Tabelle 3

Komplex	[Cu(C ₂ O ₄) ₂] ²⁻	[Cu(C ₂ O ₄) ₂ (NH ₃)]	[Cu(C ₂ O ₄)(NH ₃) ₂]	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺
Zerfallskonstante	3,2 · 10 ⁻¹⁰	2,01 · 10 ⁻¹³	7,79 · 10 ⁻¹³	1,73 · 10 ⁻¹⁵

Diese Resultate bezeugen die Voraussetzungen, daß Ammoniak als stärkerer Ligand den Oxalatligand verdrängt, wobei sich ein doppeltsubstituierter Komplex bildet. Bei großem Ammoniaküberschuß bildet sich gleichzeitig auch der einfache Kupfer—Ammoniak-Komplex.

Abbildung 4 zeigt die Anteilsänderung der beiden doppeltsubstituierten Komplexe in der Lösung in Abhängigkeit von der gesamten Oxalatmenge.

Tabelle 3 zeigt die Werte der errechneten Zerfallskonstanten der besprochenen Komplexe, die sich zwischen den Werten der einfachen Komplexe befinden.

LITERATUR

1. Lefebvre J., *J. chim. phys.*, **54**, 553, 567 (1957); *Compt. rend.*, **241**, 1037 (1955).
2. Swinarski A., Wojteczak J., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **26**, 381 (1961).
3. Swinarski A., Wojteczakowa J., *Z. physik. Chem.*, **223**, 345 (1963).
4. Martin R. P., Dans R., *Bull. soc. chim. France*, **8**, 1600 (1963).