

kristallinen ZnO, Mn-oxiden bzw. Mn(II)-carbonat mit Hilfe von Festkörperreaktionen keine reine  $ZnMn_2O_4$  Spinellphase hergestellt werden kann. Es sind die Gründe hierfür und der präparative Weg zum Erhalten einer reinen Spinellphase angegeben worden. Es konnte gezeigt werden, daß die Bildung und das Verschwinden von Fremdphasen bei konstantem  $Zn^{2+} : Mn^{2+} : Mn^{3+} : O^{2-}$  Verhältnis imstande ist Spinellinversion vorzu-

täuschen. Laut der Messungen ist der phasenreine  $\alpha$ - $ZnMn_2O_4$ -Spinell mit größter Wahrscheinlichkeit ein normal Spinell, dessen  $Mn^{2+} : Mn^{3+}$  Kationenverhältnis durch Schaffung definierter thermodynamischer Bedingungen eingestellt werden kann, gradeso wie beim Hausmannit.

Budapest, Egyesült Izzó Villamossági Rt.  
Érkezett: 1970. X. 2.

## Oldószer-molekulák donorerősségének vizsgálata kobalt(III)-dimetil-glioxim referenciaakceptorhoz való koordinációjuk alapján

BURGER KÁLMÁN, ZELEI BORBÁLA, SZÁNTÓNÉ HORVÁTH GABRIELLA és TRAN THI BINH

Az oldószer-molekulák koordinálódóképessége azoknak mind elméleti, mind gyakorlati szempontból rendkívül fontos tulajdonsága, melyet kvantitatív mérőszámmal jellemezni nehéz. Több kutató is foglalkozott ezért e kérdés vizsgálatával<sup>1-6</sup>.

A Gutmann<sup>7-8</sup> által javasolt „donicitás” látszik ma a probléma a gyakorlatban leginkább bevált megoldásának. Gutmann az oldószereket antimon-pentakloriddal mint referenciaakceptorral szemben mutatott affinitásukkal jellemezte. Az általa javasolt donicitás értéke\* az  $SbCl_5$  különböző oldószerekkel történő szolvatációjának kalorimetriásan meghatározott reakcióhője (azok inert oldószerekkel készült híg oldataiban).

A Gutmann által választott referenciaakceptor előnye, hogy egyetlen szabad koordinációs helylyel rendelkezik, így minden esetben egy oldószer-molekulát köthet meg, nincs töltése, a koordinációs reakciót nem követi disszociációs mellékreakció. Az oldószer-molekulák az antimonhoz kötött kloridokat nem helyettesítik. Így az antimon-pentaklorid szolvatációja tulajdonképpen egyetlen oldószer-molekula koordinációjának felel meg. Ezért e reakció  $\Delta H$ -értéke (a Gutmann-féle donicitás) az oldószer-molekula donorerőssége mértékének tekinthető.

\* Gutmann első munkáiban a donorszám elnevezést használta, újabban tért át a helyesebb donicitás elnevezésre, amelyet e dolgozatban is használunk.

<sup>1</sup> G. Briegleb: Elektron-Donator-Akceptor Komplexe. Springer Verlag, Berlin, 1961.

<sup>2</sup> I. Lindqvist and 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. Steiningger und E. Wychera: Mh. Chem., 87. 460. 1966.

<sup>7</sup> V. Gutmann: Coord. Chem. Revs., 2. 239. 1967.

<sup>8</sup> V. Gutmann: Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. Springer Verlag Wien, New York, 1968.

A fentiekből jól látható, hogy e rendszer nagymértékben egyszerűsített. Hiszen az oldatkészítés során általában több oldószer-molekula koordinálódik egy-egy ionhoz és a reakció során nagyon sok esetben pozitív és negatív töltésű ionfajták képződését eredményező heterolitikus disszociációval is kell számolnunk.

A fentiek alapján a Gutmann-féle koncepciót olyan rendszerekre kívántuk kiterjeszteni, amelyekben több oldószer-molekula — az első vizsgálatsorozatban kettő — koordinálódik és a koordinációs reakció mellett, de attól jól elválaszthatóan disszociációs egyensúly is szerepet kap.

### A referenciaakceptor komplex kiválasztása

E feladat megoldásához olyan alkalmas referenciaakceptort kellett választanunk, amely a különböző oldószerekben az egyensúlyi vizsgálatokhoz szükséges koncentrációban oldódik, minden esetben két oldószer-molekulát koordinál, és lehetőleg egyetlen lépésben végbemenő disszociációs reakció kíséri a vázolt folyamatot.

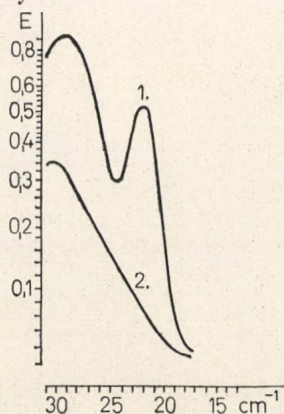
A Gutmann-féle kísérletek során alkalmazott „inert” oldószer kiküszöbölése céljából az oldószer-molekulák koordinációja erősségének jellemzésére azoknak a koordinációs szférából egy, az oldószer-molekulánál nagyobb koordinálódó képességű ligandummal történő kiszorításának egyensúlyi állandóját használtuk.

A vázolt követelményeknek a kobalt(III)-dimetil-glioxim komplex bizonyult a leginkább megfelelőnek. E molekulában a kobalt(III) központi atomot a hozzákapcsolódó két dimetil-glioximát-anion nitrogén donoratomjai négyzetes planáris szimmetria szerint veszik körül<sup>9</sup>. A komplexnek egy pozitív töltése van. Ha a komplexet a kobalt(II)ion és a dimetil-glioxim oldatban történő egymásra hatása útján állítjuk elő olyan

<sup>9</sup> K. S. Viswanathan and N. R. Kunckur: Acta Cryst., 14. 675. 1961.

koncentrációviszonyok mellett, hogy a keletkező komplex oldatban maradjon, a kobalt a reakcióelegyben oldott oxigén hatására spontán, kvitatíven háromértékűvé oxidálódik és a kis spinszámú komplex  $z$ -tengelye mentén egy-egy oldószer-molekulát koordinál. Ezek az oldószer-molekulák halogenid- vagy pszeudohalogenidionokkal, esetleg más, az oldószer-molekuláknál nagyobb donorerősségű egyfogú ligandumokkal helyettesíthetők.

A kis spinszámú kobalt(III)-dimetil-glioxim törzskomplex inert, már kis dimetil-glioxim-felesleg jelenlétében is mennyiségileg kialakul és a dimetil-glioxim az egyfogú ligandum még viszonylag nagy feleslegével sem szorítható ki a komplexből. Ugyanakkor a koordinált oldószer-molekulák megfelelő egyfogú ligandumokkal történő kiszorítása viszonylag rövid idő alatt egyensúlyra vezető reverzibilis folyamat.



1. ábra

1. A bisz(dimetil-glioximato)-dijodo-kobaltát(III) és 2. a bisz(dimetil-glioxim)-kobalt(III) komplexek abszorpciós spektruma

Több rendszer vizsgálata során kitűnt, hogy az oldószer-molekulák kiszorítására a legelőnyösebben a jodidion használható. A jodidkomplex stabilitása eléggé nagy ahhoz, hogy az egyensúlyméréseket megfelelő pontossággal végezhesük el. A dijodokomplex abszorpciós spektrumán egy jól mérhető abszorpciós sáv jelenik meg (1. ábra).<sup>\*</sup> Így spektrofotometriás egyensúlymérések segítségével meghatározható a jodidkoordinációra jellemző két lépcsőzetes stabilitási állandó, amelyek értéke — minthogy a jodid koordinálódása egy-egy oldószer-molekula kiszorítása útján történik — oldószerfüggő. Így ezek az egyensúlyi állandók az oldószer-molekulák koordinálódóképességére közvetlen információt szolgáltatnak.

Az egy pozitív töltésű törzskomplex az első jodidion koordinációja során elektromosan semlegessé, a második jodidion belépésével egy negatív töltésű anionkomplexszé válik. Az oldószer-molekulák polaritásától (dielektromos állandójától) függően a második jodid kisebb- vagy nagyobb mértékben disszociál.

<sup>\*</sup> A dijodo vegyes komplex két abszorpciós sávja közül a 2200  $\text{cm}^{-1}$ -nél megjelenő sáv alkalmas a vegyes komplex koncentrációjának mérésére, mivel ennek helyén a törzskomplex fényelnyelése kicsi és számítással korrekcióba vehető.

## A bisz(dimetil-glioxim)-dijodo-kobaltát(III)-komplex vizsgálata

Az olyan oldatok abszorpciós spektruma, melyek a kobaltiont, dimetil-glioximot és jodidiont olyan arányban tartalmazzák, hogy a kobalt mennyiségileg a bisz(dimetil-glioxim)-dijodo-kobaltát(III) vegyes komplex alakjában legyen, a jodid koordinációjára jellemző abszorpciós sáv helyén az oldószertől a mérés hibahatárán belül nem függ. Ez arra utal, hogy a különböző oldószerekben végeredményben ugyanaz a komplex képződik. A vegyes komplex kvantitatív kialakulásához szükséges jodidion-koncentráció természetesen oldószerekenként különböző.

A vizsgálatok előfeltételeként tisztáznunk kellett, hogy milyen összetételű részecske okozza a jodid vegyes komplexre jellemző abszorpciós maximum helyén a fényelnyelést.

Ezért 10% alkoholt tartalmazó vizes oldatban potenciometriásan, az oldatban levő szabad jodidion-koncentrációnak ionspecifikus jodid-membrán-elektrod<sup>10</sup> segítségével történő mérése útján követtük a komplexképződést és számítottuk ki a komplex Bjerrum-féle képződési görbéjét<sup>11, 12</sup>. E görbe grafikus értékelése útján megkaptuk a komplex lépcsőzetes stabilitási állandóit. Az így kapott eredményt összevetettük az adott komplex analóg összetételű oldataiban spektrofotometriás egyensúlymérések útján kapott stabilitási adataival, melyek számításánál abból a feltételezésből indultunk ki, hogy az adott hullámhossztartományban csak a dijodo-komplex nyel el, és a kobalt az oldatban a koncentrációviszonyoktól függően csak a mono- és a dijodo vegyes komplex és a szolvatált bisz(dimetil-glioximato)-kobalt(III)-komplex alakjában lehet jelen. A kétféle független módszerrel kapott adatoknak a hibahatáron belüli egyezése igazolta fenti feltételezésünk helyességét (potenciometriás módszerrel  $\lg K_1 = 3,52 \pm 0,05$ ,  $\lg K_2 = 2,20 \pm 0,05$ ; spektrofotometriás módszerrel  $\lg K_1 = 3,65 \pm 0,10$ ,  $\lg K_2 = 2,10 \pm 0,10$ ). A továbbiakban összes méréseinket a kísérleti részben ismertetett spektrofotometriás módszerrel végeztük, mivel a jodid-membrán-elektrod az általunk vizsgált szerves oldószerekben nem bizonyult használhatónak.

### Az oldószer-molekulák koordinációjának vizsgálata

A kobalt(III)-dimetil-glioxim és a jodidion közötti egyensúly állandóit a következő oldószerekben határoztuk meg: dimetil-szulfoxid, dimetil-formamid, metanol, etanol, víz, acetonitril, etil-acetát, aceton. Az egyensúlymérési adatokból Dyrssén és Sillén<sup>13, 14</sup> grafikus értékelő mód-

<sup>10</sup> E. Pungor, J. Havas és K. Tóth: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 41. 240. 1964.

<sup>11</sup> K. Burger and B. Pintér: Hungarian Scientific Instrumente, 1966. 6. 11.

<sup>12</sup> J. Bjerrum: Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. Haase, Copenhagen 1941. Reprinted, 1957.

<sup>13</sup> D. Dyrssén and L. G. Sillén: Acta Chim. Scand., 7. 663. 1953.

<sup>14</sup> L. G. Sillén: Acta Chim. Scand., 10. 186. 1956.

1. táblázat

A jodidionok  $\text{Co}(\text{dmg})_2^+$  törzskomplexhez történő asszociációjának egyensúlyi állandói különböző oldószerekben

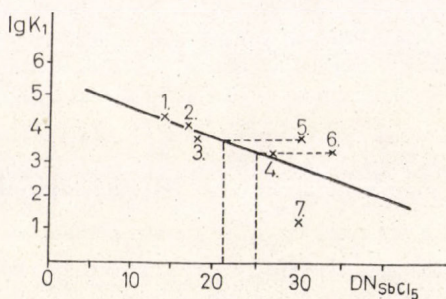
Oldószerek	Donicitás	Dielektromos állandó	Lépcsőzetes stabilitási állandók		
			$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg \beta_2$
Dimetil-szulfoxid	29,8	45,0	$1,23 \pm 0,15$	$0,63 \pm 0,06$	$1,86 \pm 0,11$
Dimetil-formamid	26,6	36,1	$3,34 \pm 0,15$	$1,94 \pm 0,10$	$5,28 \pm 0,13$
Metanol	33,8* 25,0**	32,6	$3,30 \pm 0,10$	$2,70 \pm 0,10$	$6,00 \pm 0,10$
Etanol	30,4* 21,0**	24,3	$3,74 \pm 0,04$	$3,74 \pm 0,04$	$7,48 \pm 0,04$
Víz	18,0	81,0	$3,74 \pm 0,10$	$1,74 \pm 0,10$	$5,48 \pm 0,10$
Acetonitril	14,0	38,0	$4,35 \pm 0,15$	$2,35 \pm 0,10$	$6,70 \pm 0,15$
Etil-acetát	17,1	6,0	$K_1 \ll K_2$		$8,76 \pm 0,05$
Aceton	17,0	20,7	$3,72 \pm 0,15$	$5,12 \pm 0,15$	$8,84 \pm 0,15$

\* Gutmann által megadott számított, közelítő érték.

\*\* A 4. ábra alapján javasolt közelítő érték.

szerével nyert stabilitási állandókat az oldószerek dielektromos állandójával és Gutmann-féle donicitás értékével együtt az 1. táblázatban tüntettük fel. Az adatokból látható, hogy az egyensúlyi állandók — mint várható volt — oldószerekfüggést mutatnak. Ugyancsak oldószerekfüggő a lépcsőzetes stabilitási állandók aránya is. Feltűnő, hogy míg az első lépcsőzetes egyensúlyi állandók logaritmusai az oldószerek Gutmann-féle donicitásával mutatnak reciprok összefüggést (2. ábra)\*, a jodidion-asszociáció második lépcsőzetes állandójának logaritmusai az oldószerek dielektromos állandójával látszik fordítottan arányosnak (3. ábra).

Ez a kettős jelenség arra utal, hogy a két, lépcsőzetesen a kobalthez kapcsolódó jodidionnak a koordinációs szférába belépésének, azaz az oldószerek-molekulák lépcsőzetes szubsztitúciójának mértéke többféle hatásra vezethető vissza. Az első oldószerek-molekula kiszorítása, amely a jodidionnak az egy pozitív töltésű komplexhez kötődésével jár, elsősorban az oldószerek-molekulának a kobalthez kötődésének erősségétől függ\*\*. A reakciót elektrosztatikus kölcsönhatás is segíti és a keletkező elektromosan semleges komplex disszo-

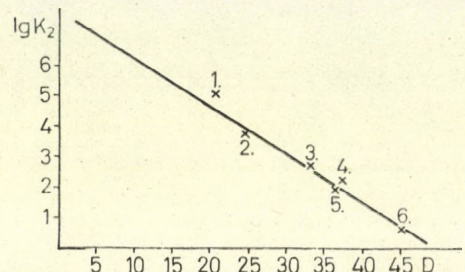


2. ábra

A jodidionnak a  $\text{Co}(\text{dmg})_2^+$ -hoz való koordinációjának  $\lg K_1$  egyensúlyi állandója az oldószerek Gutmann-féle donicitása ( $\text{DN}_{\text{SbCl}_5}$ ) függvényében ábrázolva

\* A dimetil-szulfoxidra jellemző állandó nem esik az egyenesre. Az etanolra és metanolra jellemző donicitást kísérleti úton nem határozták meg, arra Gutmann számított értékeket közöl, melyek azonban nagyobbak, mint az oldószerek donortulajdonságai alapján várható volna.

\*\* A jodidion affinitása az oldószerek-molekulát nem tartalmazó törzskomplexhez ui. tulajdonképpen nem oldószerekfüggő, illetve csak a jodid szolvatációját figyelembe véve az.



3. ábra

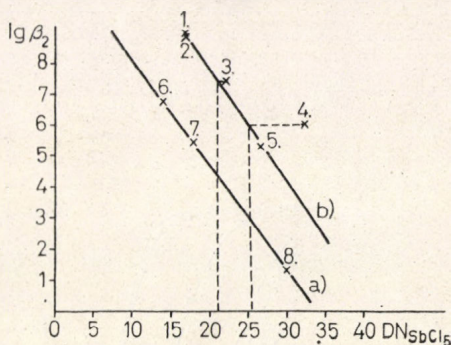
A jodidionnak a  $\text{Co}(\text{dmg})_2^+$ -hoz való koordinációjának  $\lg K_2$  egyensúlyi állandója az oldószerek dielektromos állandója ( $D$ ) függvényében ábrázolva

ciációja még viszonylag poláris oldószerekben sem kedvezményezett.

A második oldószerek-molekula jodidionnal történő helyettesítésénél a jodidion az elektromosan semleges komplexhez kell, hogy kapcsolódjon. A keletkező egy negatív töltésű komplex anion az oldószerek polaritásának növekedésével növekvő mértékben disszociál jodidionra és az elektromosan semleges monojodidionkomplexe.

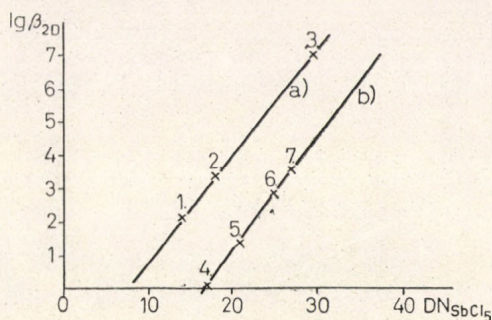
Az oldószerek-molekuláknak a kobalthez történő koordinálódásának erősségét a Gutmann-féle donicitás jellemzi, a jodidion szolvatációjától nagyobb mértékben függő disszociációs reakció viszont inkább az oldószerek-molekula polaritásától függ. Ez lehet az oka a lépcsőzetes stabilitási állandóknak a két adattól való különböző függésének.

Feltehetőleg e kettős hatással magyarázható az is, hogy a  $\lg \beta_2$  értékeket a donicitás függvényében ábrázolva (4. ábra) két párhuzamos egyenest kapunk, melyek közül az alsón a nagyobb dielektromos állandójú oldószerek (dimetil-szulfoxid, víz és acetonitril), míg a felsőn a kisebb dielektromos állandójú oldószerek (dimetil-formamid, aceton és etil-acetát) adatai helyezkednek el. Ha a metanolban és etanolban megmért stabilitási-állandó-értékeket a felső egyenesre helyezzük, az ahhoz tartozó donicitásértékek (metanol 25, etanol 21) a gyakorlatnak jobban megfelelnek, mint a Gutmann által számított értékek. A metanolban, illetőleg etanolban meghatározott első lépcsőzetes egyensúlyi állandók a  $\lg K_1$ -donicitás görbén



4. ábra

A jodidionnak a  $\text{Co}(\text{dmg})_2^+$ -hoz való koordinációjának  $\lg\beta_2$  egyensúlyi állandója az oldószerek Gutmann-féle donicitása ( $\text{DN}_{\text{SbCl}_5}$ ) függvényében ábrázolva

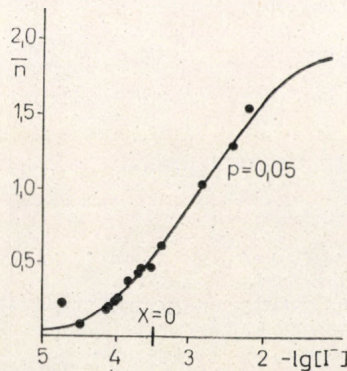


5. ábra

Az oldószerek-molekuláknak a  $\text{Co}(\text{dmg})_2^+$  törzskomplexhez való koordinációjának jellemzésére szolgáló egyensúlyi állandók ( $\lg\beta_{2D}$ ) az oldószerek Gutmann-féle donicitása függvényében ábrázolva

is az itt megadott donicitásértéknél helyezhetők el (2. ábra).

Ha feltételezzük, hogy az aceton, amely a referenciaakceptorunkkal szemben a legkisebb koordinálódóképességet mutatja, amelyben tehát a jodidasszociáció egyensúlyi állandói a legnagyobbak adódtak, az akceptorhoz nem vagy csak kis mértékben koordinálódik a mért egyensúlyi állandókból kiszámíthatók az oldószerek-molekulák koordinációjának erősségére jellemző (az acetonra vonatkoztatott) stabilitási állandók (2. táblázat). Ezeket az állandókat a donicitás függvényében ábrázolva a 4. ábrához hasonlóan két párhuzamos egyenest kapunk (5. ábra). Rendszerünkben tehát, melyben az oldószerek-molekulák jodidionnal tör-



6. ábra

A bisz(dimetil-glioximato)-dijodo-kobalt(III) vegyes komplex ionszelektív jodid-membránelektóddal végzett potenciometriás egyensúlymérésekből számított  $\bar{n} - \lg[I^-]$  képződési görbéje

2. táblázat

Az oldószerszolvátok acetonra vonatkoztatott stabilitási állandói különböző oldószerekben

Oldószerek	Donicitás; $\text{DN}_{\text{SbCl}_5}$	
	kcal/mól	$\lg \beta_{2D}$
Dimetil-szulfoxid	29,8	6,98
Dimetil-formamid	26,6	3,56
Metanol	25,0	2,84
Etanol	21,0	1,36
Víz	18,0	3,36
Acetonitril	14,0	2,14
Etil-acetát	17,1	0,08
Aceton	17,0	0

3. táblázat

A jodidionok  $\text{Co}(\text{dmg})_2^+$  törzskomplexhez történő asszociációjának egyensúlyi állandói különböző oldószerekben

Oldószerek	Donicitás	Dielektromos állandó	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg \beta_2$	$\lg \frac{K_1}{K_2}$
Etil-acetát	17,1	6,0	$K_1 \ll K_2$		8,76	nagyon kicsi
Aceton	17,0	20,7	3,72	5,12	8,84	-1,40
Dimetil-formamid	26,6	36,1	3,34	1,94	5,28	1,40
Acetonitril	14,0	38,0	4,35	2,35	6,70	2,00

ténő helyettesítésénél egy disszociációs egyensúly is szerepet játszik, az oldószerek dielektromos sajátosságainak hatása nagyobbak látszik, mint Gutmann-féle donicitásuk alapján várható lett volna. A jelenség okainak teljesebb megismerése további rendszerek és oldószerek vizsgálatától várható.

Annak eldöntésére, hogy az ilyen összetettebb rendszerben mégis mennyire használható az oldószerek koordinációjának jellemzésére a Gutmann-féle donicitásérték, a 3. táblázatban közel azonos donicitású, de eltérő dielektromos állandójú és közel azonos dielektromos állandójú, de eltérő donicitású oldószerekben végzett mérések eredményeit vetettük össze. E néhány adat is azt mutatja, hogy az oldószerek koordinációjának erősségét még e bonyolultabb rendszerben is a donicitásérték tükrözi helyesebben.

A lépcsőzetes stabilitás állandók viszonyában viszont a dielektromos állandó látszik a döntő tényezőnek, ami előző megfontolásaink alapján érthető is.

**Kísérleti rész**

I. A potenciometriás egyensúlyméréseket 10% etanolt tartalmazó vizes oldatban  $20 \pm 1$  °C hőmérsékleten Radiometer pH M 4 pH-mérővel Pungor-féle<sup>10</sup> jodidszelektív

membránelektroddal és telített kalomelektroddal végeztük. A mérőcellát a viszonyító elektroddal kálium-nitrát-tartalmú agar-agar-híd kötötte össze. Az oldat kobalt- és dimetil-glioxim-koncentrációját állandó értékben tartottuk

4. táblázat

Az oldatok összetétele különböző oldószerekben végzett egyensúlyméréseknél

Oldószer	Kobalt-koncentráció, mól/l	Dimetil-glioxim-koncentráció, mól/l	Jodidion-koncentrációhatárok, mól/l
Etanol	$8,70 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$
Metanol	$8,94 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$
Etil-acetát	$9,54 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$
Aceton	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$
Dimetil-szulfoxid	$9,98 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^0$
Acetonitril	$9,70 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$
	$4,89 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$
Dimetil-formamid	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$
Víz	$9,95 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4}$
Potenciometrián	$9,61 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$

( $C_{Co} = 9,6 \cdot 10^{-4}$  mól/l,  $C_{dmg} = 5 \cdot 10^{-3}$  mól/l) és a jodid-koncentrációt változtattuk ( $10^{-2} - 10^{-5}$  mól/l). A dimetil-glioxim megfelelő feleslege biztosította, hogy az oldatban a két lépcsőzetesen képződő jodid vegyes komplex mellett csak a  $Co(dmg)_2$  törzskomplex lehetett jelen.

A bemért kobalt- és jodidkoncentrációból és a potenciometrián meghatározott szabad jodidion-koncentrációkból<sup>11</sup> számítottuk ki a vegyes komplex Bjerrum-féle  $\bar{n} - \lg[I]$  képződési görbéjét<sup>12</sup>. Ennek értékelésére Dyrssén és Sillén görbeillesztési módszerét<sup>13, 14</sup> alkalmaztuk. A mérési adatokból szerkesztett pontokat olyan  $(Y - \lg v)_p$  normalizált görbe-családdal illesztettük (6. ábra), ahol

$$Y = \frac{v + 2pv^2}{1 + v + pv^2}$$

$$v = K_1[A]$$

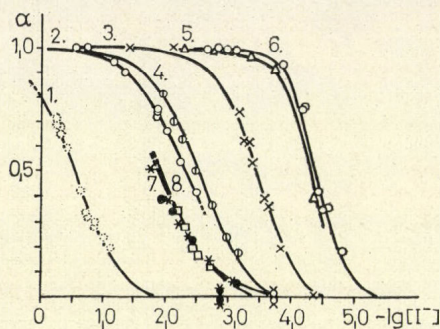
$$p = K_2 \cdot K_1^{-1}$$

A legjobban illeszkedő görbe adataiból nyertük a komplex stabilitási állandóit.

II. A spektrofotometriás egyensúlyméréseket Unicam SP 700 regisztráló spektrofotométeren analitikai tisztaságú, vízmentes oldószerekkel készült oldatokban  $20 \pm 1$  °C hőmérsékleten végeztük. Az oldószerek nedvességtartalmát Fischer-titrálással ellenőriztük.

Az egyensúlyméréseknél az oldatokban a kobalt- és a dimetil-glioxim-koncentrációt állandó értékben tartottuk és a jodidion-koncentrációt növeltük. A különböző oldószerekben végzett méréseknél az oldódási és stabilitási viszonyoktól függően a reagenskoncentrációk különbözőek voltak (4. táblázat). A kobalt- és dimetil-glioxim-koncentrációk arányát úgy szabtuk meg, hogy az oldatban a lépcsőzetesen képződő két jodid vegyes komplex mellett csak a  $Co(dmg)_2$  törzskomplex jelenlétével kelljen számolni. Az oldatok extinkcióját 30000–16000  $cm^{-1}$  színeképtartományban mértük, ahol két abszorpciós maximum\* jelentkezik 22600  $cm^{-1}$  és 29400  $cm^{-1}$ -nél, utóbbinak az extinkciós koefficiense:  $1,26 \cdot 10^4$ . Elég kis komplexkoncentráció esetén ( $< 10^{-3}$  mól/l) az

extinkció a Lambert–Beer-törvényt egyértelműen követi. A vegyes komplex koncentrációját a 22600  $cm^{-1}$ -nél megjelenő maximum helyén mért extinkcióból számítottuk. A kiindulási anyagoknak itt nincs elnyelése, a  $Co(III)$ -dimetil-glioxim pedig viszonylag kicsi, a méréseknél korrekcióba vehető.



7. ábra

A bis(dimetil-glioximato)-dijodo-kobalt(III) vegyes komplex különböző oldószerekkel készült oldatokban végzett spektrofotometriás egyensúlymérésekből számított  $\alpha - \lg[I^-]$  képződési görbéi

A mérések során a jodidion oxidációját ki kellett küszöbölnünk, mivel a  $I_2$  a vegyes komplex abszorpciós maximumainak helyén elnyel. Az  $I_2$  oxidációja ugyanakkor csökkenti a szabad jodidion-koncentrációt és ezzel is meghamisítja az egyensúlymérések eredményeit.

A spektrofotometriás mérési adatokból kiszámítottuk az egyes oldatokban a  $Co(dmg)_2I_2$  vegyes komplex képződési fokát ( $\alpha$ ), és azt a szabad jodidion-koncentráció függvényében ábrázoltuk. Az így kapott pontokat Dyrssén és Sillén<sup>13, 14</sup> szerint olyan  $(Y - \lg v)_p$  normalizált görbe-családdal illesztettük (7. ábra), ahol

$$Y = \frac{v^2}{1 + pv + v^2}$$

$$v = \sqrt{K_1 K_2} [I^-]$$

$$p = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$$

A legjobban illeszkedő görbe adataiból számítottuk a komplexek lépcsőzetes stabilitási állandóit a különböző oldószerekben.

## Összefoglalás

Különböző oldószerekkel (dimetil-szulfoxid, dimetil-formamid, metanol, etanol, víz, acetonitril, etil-acetát, aceton) készült oldatokban egyensúlymérések útján meghatároztuk a jodidionnak kobalt(III)-dimetil-glioximhoz történő koordinációjának stabilitási állandóit.

Az egyensúlyi adatok oldószereffüggése alapján bemutattuk, hogy a négyzetes planáris szimmetriájú kobalt(III)-dimetil-glioxim alkalmas referenciakomplextornak különböző oldószerek molekula donorosságának vizsgálatánál. Kimutattuk a Gutmann-féle donicitás, az oldószerek dielektromos állandója és az általunk mért egyensúlyi adatok közötti összefüggést.

\* Ezek az átmenetek feltehetően a  $Co(III)$  négyzetes bipiramidos szimmetriájú komplexeire jellemző Laporteltöltött  $d-d$  átmenetek és intenzitásuk az erősen torzult szerkezet miatt lehet ilyen nagy.

Investigation of the donicities of solvent molecules by their coordination to the reference acceptor: cobalt(III) dimethylglyoxime. K. Burger, B. Zelei, G. Szántó-Horváth and Tran Thi Binh

The stability constants of the coordination of iodide ions to the cobalt(III) dimethylglyoxime parent complex were determined by means of equilibrium measurements in the following solvents: dimethyl sulphoxide, dimethylformamide, methanol, ethanol, water, acetonitrile, ethylacetate and acetone.

The solvent dependence of the equilibrium data demonstrated that the square planar cobalt (III) dimethylglyoxime is an appropriate reference acceptor for studies on the donicities of different solvent molecules. These equilibrium data, the Gutmann donicity, and the dielectric constants of the solvents were correlated.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.  
Érkezett: 1970. X. 5.

## Nehéz donoratomú komplexek kémiája, V.

### Átmenetifémek ditiioxamidkomplexeinek egyensúlyi vizsgálata

BURGER KÁLMÁN, SZÁNTÓNÉ HORVÁTH GABRIELLA és PAPPNÉ MOLNÁR ETELKA

A két donoratomú ligandumok átmenetifémkomplexeinek stabilitását a ligandum „soft” karaktere, polarizálhatósága,  $\pi$ -akceptor képessége stb. folytán többféle gyakran ellentmondó tényező határozza meg. Vizsgálataink során ezek közül elsősorban a fém  $\rightarrow$  ligandum irányú elektronátadással járó viszontkoordinációval foglalkozunk. Előző munkáinkban<sup>1, 2</sup> a négytagú kelátgyűrűt tartalmazó ditiokarbamát-, ditiofoszfát- és xantátkomplexek egyensúlyi stabilitási állandóit közöltük és utaltunk a stabilitást befolyásoló tényezőkre.

Az öttagú kelátgyűrűket tartalmazó ditiioxamidkomplexek stabilitására az irodalomban nincs adat. A komplexek szilárd állapotban végzett szerkezetvizsgálatával többen is foglalkoztak<sup>3-7</sup>. A kelátgyűrű szerkezetét illetően néhány egymásnak ellentmondó nézet alakult ki. Egyértelműen bizonyítást nyert azonban, hogy a komplexek polinukleáris láncszerkezetűek. A lánc hossza az előállítási körülmények függvénye. A polinukleáris képződmények igen rossz oldhatósága a magyarázata annak, hogy e rendszerek egyensúlyi vizsgálatával előttünk nem foglalkoztak.

A szilárd állapotban bizonyítottan polinukleáris komplexek a legtöbb oldószerben rendkívül rosszul oldódnak. Az oldatban a fémion és a ligandum egymásra hatása útján előállított komplexek az oldószerből és koncentrációviszonyoktól függően különböző polinukleáris részecskék formájában képződnek. Ezekben a hídképző ligan-

dumok elektronszerkezetét mindkét hozzájuk kapcsolódó fémion befolyásolja. Ugyanígy hatást gyakorolnak a különbözőképpen kötött ligandumok a fémionok elektrofil jellegére. Végül a különböző összetételű polinukleáris részecskékben a szterikus faktorok is különbözőképpen befolyásolják a komplexstabilitást. Így a polimerizáció mértékétől függően különböző erősségű koordinatív kötések kialakulása várható.

A különböző mérvű polimerizáció az egyensúlymérések értékelését is bizonytalanná teszi. A mérési adatok különböző specicsenek jelenlétét feltételezve értékelhetők, az egyensúlyi állandókat azonban egy akárcsak részben hibás feltételezés alapján számolva hamis — fizikai tartalommal nem rendelkező — stabilitási adatokhoz jutunk.

Összehasonlítható stabilitási adatok nyerése céljából tehát olyan reakciókörülményeket (oldószer, kémhatás, koncentráció) kellett keresnünk, ahol a ditiioxamid a fémionokkal mononukleáris komplexeket képez.

Jelen vizsgálataink célja a  $3d^5-3d^{10}$  átmenetifémek mononukleáris ditiioxamidkomplexei képződési egyensúlyi állandóinak meghatározása és a stabilitási adatok értelmezése volt.

Az optimális oldószerrelegy és különösen a megfelelő koncentrációviszonyok meghatározása és annak folytonos ellenőrzése, hogy a rendszerekben valóban csak mononukleáris képződmények keletkeznek volt vizsgálatsorozatunk kiindulópontja.

### Kísérleti rész

A ligandum gyenge sav, vizsgált fémkomplexeinek stabilitása olyan nagy, hogy viszonylag kis szabadligandumfelesleg esetén is mennyiségileg kialakulnak. Ezért a komplexképződés vizsgálatára a pH-metriás egyensúlymérés látszott a leginkább alkalmasnak. Az oldatok komplexképződést jelző színváltozása egyes rendszereknél [Fe(II)-dto, Cu(II)-dto] azonban már olyan savanyú oldatban jelentkezett, ahol a pH-mérés nagyobb bizonytalansága miatt protonált komplexek képzését sem lehetett kizárni. Ezért a pH-metriás egyensúlymérések mellett a rendszerekben a komplexképződést spektrofotometriás egyensúly-

<sup>1</sup> Burger K., Pappné Molnár E., Vásárhelyi Nagy H. és Korecz L.: Magyar. Kém. Folyóirat, 76. 138. 1970.

<sup>2</sup> Pappné Molnár E., Vásárhelyi Nagy H. és Burger K.: Magyar. Kém. Folyóirat, 76. 135. 1970.

<sup>3</sup> P. Ray: Z. anal. Chem., 79. 95. 1930.

<sup>4</sup> K. A. Jensen: Z. anorg. Chem., 252. 227. 1944.

<sup>5</sup> R. V. G. Ewens and C. S. Gibbison: J. Chem. Soc., 1949. 431.

<sup>6</sup> C. R. Kanekar and A. T. Casey: J. Inorg. Nucl. Chem., 1969. 3104.

<sup>7</sup> R. N. Hurd and L. V. Pfeiffer: J. Amer. Chem. Soc., 82. 4454. 1960.