

lefagyasztás során nem változott. Ez a mérési eredmény is alátámasztja azt a korábbi feltevésünket⁷, amely szerint a lefagyasztott oldatok Mössbauer-spektrumai a „valódi” oldatok szerkezetére vonatkozó információkat is tudnak nyújtani.

A szerzők köszönetüket fejezik ki Nagy Dénesnek, a KFKI munkatársának a gépi számolással kapcsolatban nyújtott segítségéért.

Összefoglalás

Vas(II)-klorid és α, α' -dipiridil vizes oldatban végbemenő reakcióját tanulmányoztuk a Mössbauer-effektus segítségével. Megállapítottuk, hogy a komponensek mennyiségi arányaitól függetlenül a vas(II) belső ligandszférájában csak 3 vagy 0 számú α, α' -dipiridil-molekula foglalhat helyet.

A keletkezett $[\text{Fe}^{\text{II}}(\alpha, \alpha'\text{-dipiridil})_3]\text{Cl}_2$ komplex szerkezete az oldat és szilárd fázisban azonos.

Mössbauer study of the reaction of iron(II) chloride with 2,2'-bipyridine in aqueous solution.
A. Vértes, I. Dézsi and M. Suba

The reaction between iron(II) chloride and 2,2'-bipyridine has been studied in aqueous solution by the Mössbauer method. It has been found that, independently of the ratio of the reaction components used, only 3 or 0 molecules of 2,2'-bipyridine can be accommodated in the inner ligand-sphere of iron(II). The structure of the $[\text{Fe}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipyridine})_3]\text{Cl}_2$ complex is the same in aqueous solution and in the solid state.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.
Érkezett: 1969. II. 21.

Nehéz donoratomú komplexek kémiája, III.*

Átmenetifém-ditiokarbamát-komplexek egyensúlyi vizsgálata

PAPPNÉ MOLNÁR ETELKA, VÁSÁRHELYI NAGY HEDVIG és BURGER KÁLMÁN

A nehéz donoratomú ligandumok átmenetifém-komplexei e ligandumok Pearson szerinti „soft” karaktere és viszonylag nagy π -akceptor képessége folytán jelentősen kovalensebbek (nagyobb stabilitásúak), mint a könnyű donoratomú komplexek. A fém központi atom és a donoratomok közötti koordinatív kötés kovalenciájának mértékére elsősorban spektroszkópiai vizsgálatokból, a ligandumok nefelauxetikus hatásából stb. következtettek^{1, 2}. Viszonylag kisebb a száma a közvetlenül stabilitási állandókat szolgáltató egyensúlyi vizsgálatoknak³.

A kén donoratomú komplexképzők közül különös érdeklődésre tarthatnak számot a ditiokarbamát-származékok mint a viszonylag ritka négytagú kelátgyűrűt képező ligandumok. Szilárd állapotban előállított komplexeik összetétele analitikai vizsgálatokból ismert^{4, 5}. Több átmenetifém-komplex röntgenszerkezet-vizsgálatát is elvégez-

ték⁶⁻⁸. Így egyértelműen bizonyítást nyert a négytagú kelátgyűrű létezése. A röntgenvizsgálatok szerint egyes fémek, mint pl. a réz⁷ és a cink⁸ szilárd állapotban binukleáris komplexet képeznek. Molekulasúly-meghatározás⁹ alapján azonban oldatban e komplexek is mononukleárisnak tűnnek. Mágnesszuszeptibilitás-mérések^{10, 11} azt mutatják, hogy a ligandumok több fémmel szemben erős terűek, kis spinszámú komplexeket képeznek.

Miután e komplexek egyensúlyi vizsgálatai eddig elsősorban extrakciós állandók meghatározását célozták, és így a komplexek stabilitását meghatározó tényezők összehasonlító vizsgálatára alkalmas stabilitási állandókkal nem rendelkezünk*, célul tűztük ki e rendszerek egyensúlyi vizsgálatát. E dolgozatban a dietil-ditiokarbamát és a pirrolidin-ditiokarbamát vas(II)-, kobalt(III)-, nikkell(II)- és réz(II)-komplexének vizsgálatáról számolunk be.

* II. közlemény: L. Korecz, K. Burger and C. K. Jörgensen: Helv. Chim. Acta, 51. 211. 1968.

¹ C. K. Jörgensen: Inorganic Complexes. Academic Press, London, New York, 1963.

² C. K. Jörgensen: Spectra and Electronic Structure of Complexes with Sulphur Containing Ligands. Inorg. Chim. Acta Reviews, 2. 1968.

³ L. G. Sillén and A. E. Martell: Stability Constants of Metal-ion Complexes. The Chemical Society London, 1964.

⁴ H. Bode: Z. anal. Chem., 143. 182. 1954.; 144. 165. 1955.

⁵ M. Delépine: Bull. soc. chim. France, 5. 1958.

⁶ M. Bonamico, G. Dessy, C. Mariani, A. Vaciano, L. Zambonelli: Acta Cryst., 19. 619. 1965.

⁷ M. Bonamico, G. Dessy, A. Mugudi, A. Vaciano, L. Zambonelli: Acta Cryst., 19. 886. 1965.

⁸ M. Bonamico, G. Mazzone, A. Vaciano, L. Zambonelli: Acta Cryst., 19. 898. 1965.

⁹ G. D. Thorn und R. A. Ludwig: The Dithiocarbamates and Related Compounds. Elsevier Publ., New York, 1962.

¹⁰ L. Cambi und L. Malatesta: Ber. dtsh. chem. Ges., 70. 2067. 1937.

¹¹ L. Cambi und L. Szegő: Ber. dtsh. chem. Ges., 64. 2591. 1931.

¹² M. J. Janssen: Rec. Trav. Chim., 75. 1411. 1956.

* A réz-dietil-ditiokarbamát stabilitási, állandójára Janssen¹² közöl adatot. A segédligandumként 8-hidroxi-kinolint tartalmazó rendszerben kompetíciós módszerrel spektrofotometriásan meghatározott adat azonban aligha tekinthető akárcsak közelítő pontosságúnak is, miután a rendszerben a lépcsőzetesen képződő törzskomplexeken kívül legalább egyféle vegyes komplex is képződik, amint azt éppen Janssen kimutatta. A spektrofotometriás vizsgáló módszer az ilyen sok speciest tartalmazó bonyolult rendszer tanulmányozására nem alkalmas.

1. táblázat

A dietil-karbamát-komplexek az egyensúlymérésekhez használt extinkciós maximumainak helye (cm^{-1}) és extinkciós koefficiensei

	Fe		Co		Ni		Cu	
	ν_{max}	ϵ	ν_{max}	ϵ	ν_{max}	ϵ	ν_{max}	ϵ
Dietil-ditiokarbamát	19500	$2,4 \cdot 10^3$	31000	$3,0 \cdot 10^4$	25800	$7,0 \cdot 10^3$	23000	$1,5 \cdot 10^4$
Pirrolidin-ditiokarbamát	19800	$4,24 \cdot 10^3$	25000	$1,0 \cdot 10^4$	26000	$7,5 \cdot 10^3$	23000	$1,4 \cdot 10^4$

Kísérleti rész

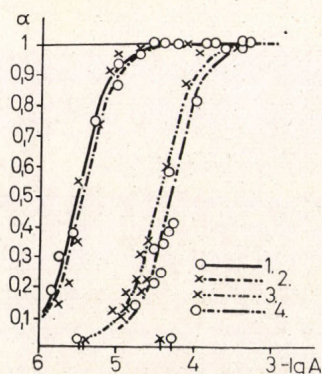
A komplexek stabilitási állandóit spektrofotometriás egyensúlymérésekkel határoztuk meg. Az 1. táblázatban közöljük a komplexek jellemző abszorpciós maximumainak hullámszámát és a megfelelő extinkciós koefficienseket. A komplexek a táblázatban közölt abszorpciós maximumainak helyén sem a ligandumnak, sem az egyes fémionoknak nincs a mérést zavaró fényelnyelése.

A komplexek kis vízben való oldékonysága miatt az egyensúlyméréseket metanol és víz 3 : 1 arányú elegyében 25°C hőmérsékleten végeztük, az oldatok ionerősségét nátrium-perkloráttal $0,3 \text{ mól/l}$ re állítottuk be.

Egy-egy mérésorozaton belül az oldat fémion-koncentrációját állandóan tartottuk (10^{-5} és $5 \cdot 10^{-5} \text{ mól/l}$ között), a ligandumkoncentrációt 10^{-5} mól/l -től $5 \cdot 10^{-4} \text{ mól/l}$ -ig fokozatosan növeltük, az oldat kémhatása $6,6$ – $6,8 \text{ pH}$ között volt. Az esetleges polinukleáris komplex képződésének vizsgálata céljából az egyensúlyméréseket különböző fémion-koncentrációjú oldatokban megismételtük. A komplexek oldékonysága és az adott moláris extinkciós koefficiensek miatt a fémion-koncentrációt csak 10^{-5} – $5 \cdot 10^{-5} \text{ mól/l}$ intervallumban változtattuk. Vizsgálataink szerint ebben a koncentrációtartományban a komplexek mononukleárisak.

Az egyensúlymérési adatokból megszerkesztettük a komplexek Bjerrum-féle¹³ $\alpha - \lg[A]$ képződési függvényeit (1. és 2. ábra). Ezekből Dyrssen és Sillén^{14, 15} görbeillesztési módszerével határoztuk meg a komplexek stabilitási állandóit.

A képződési görbéknek a kísérleti adatokból szerkesztett pontjait többféle modell alapján számított normalizált görbesereghez illesztettük. A legjobban illeszkedő görbe adataiból számítottuk az egyensúlyi állandókat.



1. ábra

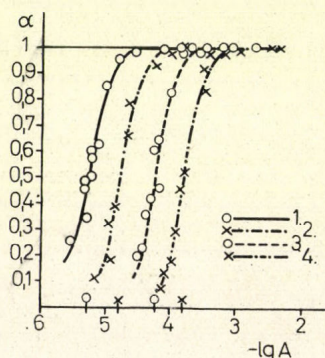
A dietil-ditiokarbamát (ddtc) és a pirrolidin-ditiokarbamát (pdte) nikkel- és rézkomplexeinek $\alpha - \lg[A]$ képződési görbéi. (A kihúzott görbék a mérési pontokhoz legjobban illeszkedő normalizált görbék.) 1. Ni(pdte)₂, 2. Cu(pdte)₂, 3. Cu(ddtc)₂, 4. Ni(ddtc)₂

A nikkel- és rézkomplexek képződési görbéinek pontjai az olyan normalizált görbéhez illeszkedtek, amelynek megszerkesztésénél feltételeztük, hogy a központi atomhoz az adott kísérleti körülmények között maximálisan két ligandum kapcsolódhat és $K_1 \ll K_2$. Ennél az $Y - \lg v$ normalizált görbénél

$$Y = \frac{v^2}{1 + v^2} \quad \text{és}$$

$$v = \beta_2^{1/2} [A], \quad \text{ahol}$$

$$\beta_2 = K_1 K_2$$



2. ábra

A dietil-ditiokarbamát (ddtc) és a pirrolidin-ditiokarbamát (pdte) vas- és kobaltkomplexeinek $\alpha - \lg[A]$ képződési görbéi. (A kihúzott görbék a mérési pontokhoz legjobban illeszkedő normalizált görbék.) 1. Co(pdte)₃, 2. Co(ddtc)₃, 3. Fe(pdte)₃, 4. Fe(ddtc)₃

A kobalt- és vaskomplexek képződési görbéinek adatai az olyan normalizált görbéhez illeszkedtek, amelynek megszerkesztésénél feltételeztük, hogy a központi atomhoz maximálisan három ligandum kapcsolódhat és $K_1 K_2 \ll K_3$. Ennél az $Y - \lg v$ normalizált görbénél

$$Y = \frac{v^3}{1 + v^3}$$

és

$$v = \beta_3^{1/3} [A]$$

ahol

$$\beta_3 = K_1 K_2 K_3$$

A vizsgálatok szerint tehát mindegyik rendszerben egyetlen fajta komplexrészecske dominál. Ezek összetételét Job-módszerrel is ellenőriztük. E vizsgálatok is az előbbi egyensúlymérések adataival összhangban igazolták, hogy a nikkel- és rézkomplexek $M(\text{dte})_2$, míg a kobalt- és vaskomplexek $M(\text{dte})_3$ összetételűek.

A spektrofotometriás méréseket UNICAM SP-700 regisztráló spektrofotométerrel végeztük. Az összes reagensek analitikai tisztaságúak.

Az eredmények és értékelésük

A vizsgált komplexek képződési görbéit az 1. és 2. ábra, az azokból számított stabilitási állandókat a 2. táblázat mutatja be. Mind a képző-

¹³ J. Bjerrum: Metal Amine Formation in Aqueous Solution. Kopenhága, 1941.

¹⁴ D. Dyrssen, L. G. Sillén: Acta Chem. Scand., 7. 663. 1953.

¹⁵ L. G. Sillén: Acta Chem. Scand., 10. 186. 1956.

2. táblázat

A ditiokarbamátkomplexek komplexszorzatainak logaritmsza

Ligandum	Központi atom			
	Fe	Co	Ni	Cu
Dietil-ditiokarbamát	$\lg \beta_3 = 11,34$	$\lg \beta_3 = 14,40$	$\lg \beta_2 = 8,56$	$\lg \beta_2 = 8,80$
Pirrolidin-ditiokarbamát	$\lg \beta_3 = 12,69$	$\lg \beta_3 = 15,90$	$\lg \beta_2 = 11,00$	$\lg \beta_2 = 10,92$

A komplexszorzatok hibája: $\pm 0,08 \lg \beta$ egység

dési függvények, mind az egyensúlyi adatok e komplexeknek a szokványostól eltérő voltát bizonyítják:

1. Egyetlen fém esetében sem lehetett az 1 : 1 fém : ligandum összetételű komplex létezését kimutatni. Az egyensúlymérések a réz és nikkelt esetében az 1 : 2, a kobalt és a vas esetében az 1 : 3 : fém ligandum összetételű komplex kedvezményezett voltát mutatják.

2. Szokatlan, hogy a nikkelt(II)komplexek stabilitása közelítőleg megegyezik a réz(II)komplexeivel.

3. A kobalt központi atom a komplexképződés során a híg metanolos oldatban még hidrogénatom-szférában is (bár nem teljesen anaerob körülmények között dolgozva) részben háromértékűvé oxidálódik. A vaskomplexek *Gleu* és *Schwab*¹⁶ a szilárd komplexekre vonatkozó megfigyelésével ellentétben oldatban nem oxidálódtak. A vaskomplexek elektrongerjesztési színe kis spinszámú vas(II) központi atom jelenlétét mutatja. (A dietil-ditiokarbamát-komplexnek e metanolos oldatban 19500 cm^{-1} -nél, a pirrolidinszármazék vaskomplexének 19800 cm^{-1} -nél jelentkező sávjai fém \rightarrow ligandum irányú „charge transfer” sávok.)

4. A pirrolidin-ditiokarbamát komplexeinek a stabilitása nagyobb mint a dietil-ditiokarbamátoké. A viszonylagos stabilitásnövekedés a pirrolidin hatására az $\text{M}(\text{dte})_2$ összetételű komplexeknél nagyobb, mint az $\text{M}(\text{dte})_3$ összetételűeknél.

A fenti jelenségek a ligandum jelentős π -akceptor képességétől származó erős ligandumterével értelmezhetők. A nikkelt- és kobaltkomplexek az irodalomban közölt mágneses szuszceptibilitás-adatok¹⁰⁻¹¹ szerint is diamágnesesek. A vaskomplexeknél a harmadik lépcsőzetes stabilitási állandó

kiugró stabilitása és az elektrongerjesztési spektrum utal a kis spinszámú elektronszerkezetre.

A nikkelt-, kobalt- és vaskomplexek kis spinszámú elektronszerkezete magyarázza az anomális stabilitási viszonyokat. A ligandum erős tere az oka a kobalt autooxidációjának is a komplexben.

A pirrolidin szubsztituens a donoratomok bázikusságának megváltoztatásával gyakorol hatást a komplexstabilitásra. Az $\text{M}(\text{dte})_3$ összetételű komplexekben a szubsztituens nagy térigényéből eredő sztérikus gátlás miatt ez a hatás kevésbé érvényesül.

Összefoglalás

A szerzők spektrofotometriás egyensúlymérések segítségével meghatározták a dietil-ditiokarbamát és a pirrolidin-ditiokarbamát vas-, kobalt-, nikkelt- és rézkomplexeinek stabilitási állandóit és értelmezték a stabilitási viszonyokat.

Chemistry of heavy donor atom complexes, III. An equilibrium study of transition metal dithiocarbamate complexes. E. Papp-Molnár, H. Vásárhelyi Nagy and K. Burger

The stability constants of iron, cobalt, nickel and copper complexes of diethyldithiocarbamate and pyrrolidinedithiocarbamate were determined by spectrophotometric equilibrium measurements. The factors determining the stability relations are discussed.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szeretlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1969. III. 1.

¹⁶ K. Gleu, R. Schwab: Angew. Chem., 62. 320. 1950.