

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

František Březina

Vztah mezi rovnovážnými konstantami a strukturou resp. konstitucí koordinačních
sloučenin

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
9 (1968), No. 1, 277--283

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119883>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1968

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to
digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain
these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped
with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics
Library* <http://project.dml.cz>

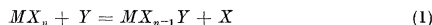
*Katedra anorganické chemie a metodický chemie přírodovědecké fakulty
Vedoucí katedry: Doc. Alois Přidal*

VZTAH MEZI ROVNOVÁŽNÝMI KONSTANTAMI
A STRUKTUROU RESP. KONSTITUCÍ KOORDINAČNÍCH
SLOUČENIN

FRANTIŠEK BŘEZINA

(Předloženo dne 31. května 1967)

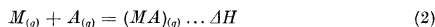
Mimořádný zájem, který byl ještě v poměrně nedávné době věnován stanovování rovnovážných konstant komplexních iontů, pramenil nepochybně z názoru, že konstanta stability je bezprostředním ukazatelem pevnosti vazby kov — ligand. Je však zřejmé, že mezi těmito dvěma veličinami neexistuje jednoduchá korelace. Rovnovážné konstanty jsou totiž stanovovány v roztocích, v nichž ovšem většina reagujících částic vystupuje ve formě solvátokomplexů. Tvorba komplexních částic není proto pouhým adičním procesem, ale substituční reakcí typu



a rovnovážná konstanta charakterizuje vlastně rovnováhu substituční reakce (1). Je tedy očividné, že běžně užívaná konstanta stálosti je veličina zcela relativní, jejíž hodnota je do značné míry ovlivněna pevností solvátokomplexů. Ta je pak určena stupněm polarizovatelnosti rozpustidla, takže lze říci, že čím polárnější bude použité rozpustidlo, tím menší bude v něm zjištěná konstanta stálosti (je konečně obecně známo, že řadu komplexů, v nichž funkci ligandů mají např. alkoholy, ethery apod., se ve vodném prostředí nepodaří vůbec zjistiť).

Nejčastěji používaným rozpustidlem je voda, která jako látka silně polární výrazným způsobem ovlivňuje hodnotu rovnovážných konstant. Její použití se však přesto jeví výhodným, neboť téměř pouze v polárním rozpustidle je možná heterolýza, dovolující nejen provádět rovnovážná měření, ale umožňující vůbec studium komplexů s deprotonizovanými ligandy.

A tak jedině v případě, že by komplexotvorný proces probíhal v plynné fázi



by bylo možno považovat hodnotu rovnovážné konstanty resp. změny volné enthalpie rovnovážného procesu za míru pevnosti vazby kov ligand. Za těchto podmínek však nelze zpravidla hodnotu změny volné enthalpie experimentálně stanovit, v mnoha případech ji však lze spočítat nebo alespoň odhadnout.

Je však zřejmé, že i takto stanovená hodnota změny volné enthalpie může být měrou pevnosti vazby kov — ligand pouze v případě jednoatomových ligandů. Je totiž i ze studia rovnováh v roztocích známo, že hodnota konstanty stálosti je snižována sterickými zábranami a v případě chelátů i deformací atomového skeletu ligandu — a je samozřejmé, že tyto faktory se musí uplatnit i při reakci v plynné fázi. Proto tedy celková změna volné enthalpie zahrnuje v sobě jednak „příspěvky elektronové“, které souvisejí se vznikem vazby kov — ligand, a s adaptací elektronových stavů vazebných partnerů vyvolanou jejich vzájemným ovlivněním a „příspěvky konfiguračně-strukturální“ související s deformací atomového skeletu ligandu resp. elektronové konfigurace ligandů vlivem vzájemného odpuzování souhlasně nabitých partikul.

Znamená to tedy, že pouze změna enthalpie reakce monoatomického ligandu s centrálním atomem v plynné fázi charakterizuje bezprostředně povahu vazby kov — ligand. V takovém případě lze pak užít teorie krystalového pole na řešení vazby, exaktní řešení je však matematicky natolik náročné, že dosud v žádném případě nebylo provedeno.

Pokusem o nalezení korelace mezi rovnovážnými konstantami a strukturou jsou práce Manningovy². Tento autor použil Bjerrumem odvozený vztah³

$$P = R \cdot S \cdot T$$

kde $P = b_1/b_2$ ($b_1, b_2 \dots$ konsektivní stabilitní konstaty), $R =$ zbytkový efekt, jehož hodnotu lze za jistých aproximací stanovit, $E =$ elektrostatický efekt, jehož hodnotu lze vypočítat ze vztahu

$$E = 0,434,3 \frac{\varphi}{k \cdot T}$$

kde

$$\varphi = \frac{e^2}{D \cdot r}$$

($e =$ elektrický náboj uvažovaných partikul, $D =$ dielektrická konstanta, $r =$ vzdálenost mezi elektrickými náboji, $k =$ Boltzmanova konstanta, $T =$ absolutní teplota), S je statistický efekt, jehož hodnota závisí na vaznosti ligandu a struktuře studovaného komplexu. Lze tedy na základě experimentálního stanovení hodnoty konsektivních konstant stálosti vypočítat na základě zjištěné hodnoty R a E efektu statistický efekt, který pak charakterizuje strukturu komplexu. Je očividné, že uvedený postup má řadu nedostatků. Především je zcela nepoužitelný v případě, že stálost komplexu je výrazněji ovlivněna sterickými faktory. I v případech, kdy se tato překážka neobjeví, je nutno získané závěry považovat za pouze informativní. Manningův postup totiž nahlíží na vazbu kov — ligand jako na vazbu převážně iontového typu. (Zbytkový efekt, v němž může být zahrnut kovalentní podíl vazby, je odhadován za použití řady aproximací.) Navíc není bráno ani z hlediska čistě elektrostatického v úvahu vzájemné působení ligandů ani vzájemné ovlivňování se ligandu s centrálním atomem.

V poslední době se objevila řada prací, v nichž se autoři snaží pomocí elektro-negativit zúčastněných prvků řešit strukturální otázky s ohledem na rovnovážné konstanty participujících částic. Frei et al. [4] vycházejí z myšlenky, že heterolytická rovnovážná stálost vzrůstá s růstem rozdílu elektronegativit

vázajících se prvků. Za nejdolnější oproti heterolytickému štěpení je považována ta struktura, která vykazuje na nejnegativnějších atomech, jimiž jsou zpravidla atomy kyslíku, minimální rozptyl hustoty elektronů. Jelikož hustotu elektronů resp. efektivní náboj atomů nelze jednoduchým způsobem zjistit, byla nahrazena prostým součtem elektronegativit vazebných partnerů. Volba nevhodnější struktury zahrnuje též ovšem volbu koordinačních čísel zúčastněných prvků, čímž je ovšem zpětně určována jejich elektronegativita. Nedostatkem tohoto postupu je zřejmě nejistota, panující v hodnotách a vůbec i v definicích elektronegativit. Jelikož se však ukazuje, že z hodnot rovnovážných konstant např. acidobazických procesů lze vypočítat hodnotu elektronegativit prvků (která je v každém případě pouze relativní), lze potom fakto stanovené hodnoty užít ku zjištění nejpravděpodobnější struktury resp. i pro odhad vzájemného zastoupení jednotlivých izomerních forem. Je ovšem přirozené, že z úvah je nutno předem vyloučit ty struktury, které ze sterických příčin jsou nereálné. Zdá se (a dosavadní zkušenosti tomu nasvědčují), že bude možno z hodnot elektronegativit zúčastněných prvků vypočítat hodnotu rovnovážných konstant a tu pak srovnávat s hodnotou získanou experimentálně. Diference by pak byla měrou zpěvnění komplexu vlivem chelatace resp. zeslabení vlivem sterických faktorů.

Rovněž Lodziňská [5] se pokoušela o nalezení souvislostí mezi konstantou stálosti a strukturou koordinační sloučeniny. Ukázala, že v případě halogeno-komplexů řady dvoj a trojmocných prvků existuje lineární závislost mezi hodnotou pK a elektronegativitou ligandu, při čemž považuje komplexy vyhovující této podmínce za izostrukturální.

Z uvedeného je zřejmé, že ačkoliv byla v poslední době věnována vztahu rovnovážných konstant a struktury komplexů zvýšená pozornost, nebylo dosud dosaženo příliš uspokojivých výsledků.

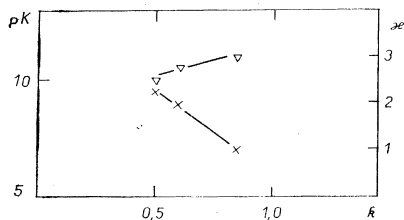
Domníváme se, že jistých dílčích výsledků lze dosáhnout za použití následujících aproximací:

1. Valná většina rovnovážných konstant komplexů byla stanovována ve vodných roztocích. Jelikož měření je prováděno vždy v silně zředěných roztocích, lze považovat koncentraci akvoligandů za konstantní. Rovnovážné konstanty stanovené za takto standardizovaných podmínek vyjadřují relativní pevnost komplexu kov — ligand vzhledem ku stálosti příslušného akvokomplexu.

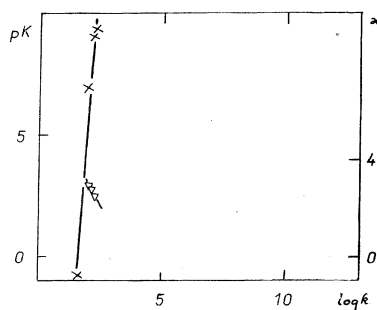
2. Jsou určité meze přesnosti, s níž hodnota rovnovážných konstant může být stanovena. Ty jsou dány především přesností použité experimentální metody a kolísáním aktivitních koeficientů, kterému zřejmě nelze zabránit. Použití indiferentních elektrolytů, které bylo dříve doporučováno, má očividně nevýhodu v tom, že žádný skutečně indiferentní elektrolyt neexistuje, ba ukazuje se, že i kompensující ionty, jejichž použití se alespoň při úpravě pH nevyhneme, se podléhají na komplexotvorných procesech.

3. Uvědomíme-li si svrchu uvedená omezení lze předpokládat, že konstanta stálosti je jistou funkcí pevnosti vazby kov — ligand, která je primárně určena stupněm kovalentnosti vazby, sekundárně pak je ovlivněna pozitivními i negativními faktory. Negativními faktory jsou sterické zábrany a vzájemně souhlasné náboje elektricky nabitých ligandů, v pozitivním smyslu je stabilita komplexu ovlivňována tvorbou chelátu.

Z toho pak plyne, že v těch případech, kdy hodnotu rovnovážné konstanty bude dominujícím způsobem určovat charakter vazby, bude hodnota pK lineární funkcí elektronegativit ligandů pro týž centrální atom, resp. lineární funkcí rozdílu elektronegativit obou partnerů. Odchylky od linearity mohou



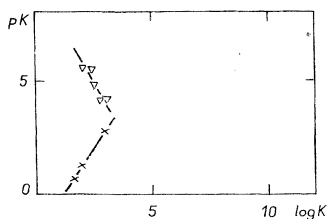
Obr. 1. Závislost k_1 na pK resp. elektronegativitě (χ) halogenoeuropitých komplexů. Hodnoty k_1 pro EuCl^{2+} 0,85, EuBr^{2+} 0,6 a EuJ^{2+} 0,5.



Obr. 2. Závislost $\log K$ na pK resp. χ některých kadmnatých komplexů. $\log K$ pro CdCl^+ 1,96, CdBr^+ 2,19, Cd^+ 2,28 a CdCNS^+ 1,74.

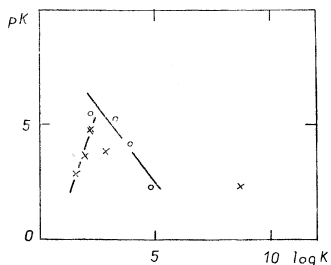
být zapříčiněny změnou struktury, vyvolávající i změnu v hodnotách elektronegativit zúčastněných partnerů. U ligandů tvořených polyatomickými molekulami, považujeme za vhodnější nahradit elektronegativitu jednotlivých prvků, kterou zpravidla nelze v takových případech spolehlivě stanovit, hodnotou acidobasické disociační konstanty ligandu. Jak je patrné z obr. 1. a 2. nevyvolá tato záměna v případě komplexů dvojmocného kadmia resp. trojmocného europia s halogenidy vážnější odchylky od linearity. Lineární závislost $\log K$ na pK_{HA} v případě chloroacetátových komplexů thoría znázorňuje obr. 3., v případě komplexů vápníku s dikarbonovými resp. hydroxydi-

karbonovými kyselinami rovněž obr. 3. Na obr. 4. je znázorněna závislost $\log K$ na pK mědnatých komplexů s deriváty kyseliny octové. Z obrazu je zřejmé, že tvorba chelátů s kyselinou hydroxy resp. aminoacetovou se projeví výrazným odklonem od přímky. Jelikož aminoacetátové ligandy vystupují jako



Obr. 3. Závislost $\log K$ na pK

- a) Thoričitých (\times) komplexů: Hodnota $\log K$ pro monoacetátové komplexy 2,98, dichloracetát 2,01 a trichloracetátové 1,62
 b) vápenatých komplexů: Hodnota $\log K$ pro oxalato ~3, malonato 2,49, succinato 2,00, malato 2,45 a tartarato — komplexy 2,80.

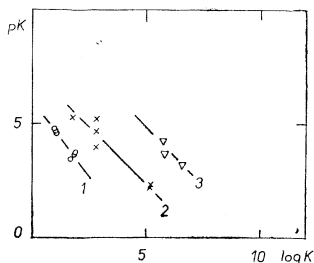


Obr. 4. Závislost $\log K$ na pK

- a) mědnatých komplexů. Hodnota $\log K$ pro chloracetato 1,61, acetato 2,24, propionato 2,22, hydroxyacetato 2,92, aminoacetato 8,69 a formiatokomplexy 1,98 (\times)
 b) kadmennatých komplexů. Hodnota $\log K$ pro oxalato 3,89, aminoacetato 4,80, malonato 3,29 a succinato 2,20. (O).

dvojdonorová činidla, byla porovnávána závislost $\log K$ na pK_{HA} aminoacetátových chelátů kadmia s oxalato, malonato resp. succinatokomplexy kadmennatými. V případě posledně jmenovaných tří komplexů byla uvažována druhá disociační konstanta kyselin, neboť tyto ligandy byly chápány rovněž jako dvojdonorová činidla. Obr. 4. ukazuje, že v tomto případě nebyla linearita porušena, což svědčí o tom že aminoacetátové ligandy jsou u kadmia poutány

analogicky jako oxalato-ligandy. Obdobně v případě succinatu, malonatu a tartaratokomplexů vápenatých vyplývá z obr. 3., že všechny tyto ligandy vystupují v kyselé oblasti pouze jako dvojdonorová činidla což je v souladu s některými našimi jinými pozorováními [6]. Studium v řadě komplexů zinečnatých uvádí obr. 5. Z obrazu je zřejmo, že kyselina octová, propionová, máslí, glykolová, mléčná a glukonová vystupují v kyselé oblasti jako jedno- a dvojdonorové ligandy, kyselina malonová, jantarová, jablečná, vinná, aminooctová a α -aminopropionová jako dvojdonorové zatímco kyselina aminomalonová, aminojantarová a kyanomethyliminodioctová mají funkci trojvazných ligandů.



Obr. 5. Závislost $\log K$ na pK zinečnatých komplexů. Hodnota $\log K$ pro succinatu 1,78, malato 2,80, tartarato 2,68, aminomalonato 6,48, aminoacetato 5,16, malonato 2,78, laktato 1,86, α -aminopropionato 5,16, propionato 1,01, glykolato 1,92, aminosuccinatu 5,84, butyrato 1,00, glukonato 1,70, acetato 1,03 a kyanomethyliminodioctatokomplexu 5,80.

Z uvedeného je zřejmé, že demonstrováný způsob studia závislosti $\log K/pK_{HA}$ může sloužit jako vodítko při zjišťování vaznosti polydonorových ligandů. Odchytky od linearit rovnovážných ligandů bývají poměrně malé, rozkolísání, které lze na některých našich grafech v některých případech nalézt, přičítáme tomu, že údaje, převzaté z [8], byly získány různými autory nezdědky odlišnými metodami, pouze teplota a iontová síla sledovaných roztoků byla zpravidla pro většinu komplexů studovaného typu konstantní.

LITERATURA

- [1] Vlček, A. A.: Struktura a vlastnosti koordinačních sloučenin. Akademia, Praha 1966.
- [2] Manning, P. G.: Can. J. Chem. **43**, 2911, 3258, 3476 (1965).
- [3] Bjerrum, J.: Metal Amine Formation in Aqueous Solution. Copenhagen 1957.
- [4] Frei, V., Strauch, B., Březina, F.: Vztahy rovnovážných konstant reakcí látek a jejich struktur a elektronegativit účastněných prvků. Výzkumná zpráva. Katedra anorganické chemie UK, Praha 1967.
- [5] Lodzińska, A.: Rozčník Chem. **39**, 651, 811, 1357 (1965).
- [6] Březina, F.: Kandidátská disertační práce, Karlova universita, Praha 1967.

- [7] *Bacanov, S. S.*: Elektrootryačitel'nost' elementov i chimičeskaja svjaz. Izd. Sibirsk. Otd. AN SSSR, Novosibirsk 1962.
- [8] *Bjerrum, J., Schwarzenbach G., Sillén, L. G.*: Stability Constants of Metal Ion Complexes, Chemical Society, London. Part I. 1957, Part II. 1958.

Резюме

ОТНОШЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ КОНСТАНТ И СТРУКТУРЫ
ИЛИ ЖЕ КОНСТИТУЦИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

František Březina

Показано, что между pK кислот и логарифмов констант устойчивости комплексов этих кислот существует линейная зависимость. Отклонения от линейной зависимости показывают на изменение структуры комплексов. В случае монокатомных лигандов можно получить линейную зависимость и между величинами $\log K$ и электроотрицательностью анионов.

Summary

RELATION BETWEEN THE EQUILIBRIUM CONSTANTS AND
THE STRUCTURE RESP. CONSTITUTION OF THE
COMPLEX COMPOUNDS

František Březina

It was demonstrated that a relation exists between pK values of acids and $\log K$ (K = stability or instability constant of complex ion, in which deprotonized acid has a function of ligand). In the case, that complexes are isostructural, is $\log K$ a linear function of pK . The difference from linear dependence indicates the change of coordination number of ligand. For monoatomic ligands the dependence of the electronegativity on the logarithm of stability constants of these complexes has been investigated.