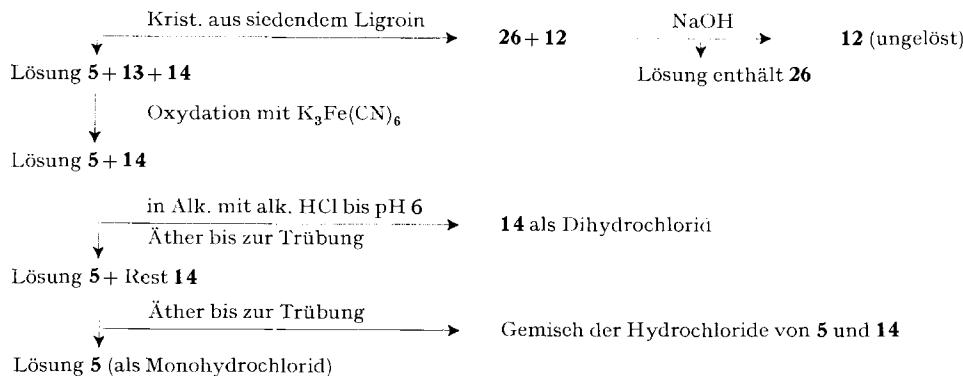


bei 1. hydrolysiert. Die 13,5 g ölige Rohbase enthalten nach Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel: 70 T. Aceton, 20 T. Butanol, 10 T. NH_3 konz.) 5 Hauptkomponenten: Ausgangsmaterial **26** (<5%, Rf-Wert: 0,8), **5** (<10%, Rf-Wert: 0,7), **12** (30%, Rf-Wert: 0,2%), **13** und durch Autoxydation desselben entstandenes **14** (50%, Rf-Werte: 0,4+0,5). (Auf trennung des Reaktionsgemisches s. Schema.)

Reaktionsgemisch enthaltend **26**, **5**, **12**, **13**, **14**



LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. SALZMANN, Dissertation, Bern 1968; F. HOFER, Dissertation, Bern 1968.
- [2] 4. Mitteilung: A. MARXER, F. HOFER & U. SALZMANN, Helv. 52, 1376 (1969).
- [3] 2. Mitteilung: A. MARXER, Helv. 49, 572 (1966).
- [4] H. C. LONGUET-HIGGINS & C. A. COULSON, J. chem. Soc. 1949, 971.
- [5] R. C. ELDERFIELD *et al.*, J. chem. Soc. 1955, 2727.
- [6] A. R. OSBORN, J. chem. Soc. 1956, 4191.
- [7] A. ALBERT *et al.*, J. chem. Soc. 1961, 2689.
- [8] T. HIGASHINO, J. pharmaceut. Soc. Japan 80, 245 (1960) [japanisch].
- [9] T. HIGASHINO, Chem. pharmaceut. Bull. 10, 1043 (1962).

236. Extension de la méthode du «logarithme limite» [1] pour la détermination de la composition et de la constante de stabilité des complexes

par M. Marcantonatos et D. Monnier

Laboratoires de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Genève

Hommage au Professeur W. LEITKNECHT à l'occasion de son 70^e anniversaire

(13 IX 69)

Summary. A study of the conditions of applicability to weak complexes of the relation $\log x = v \log V + \log (\beta_{v,c} C^c) = f(\log V)$, where V and C are variable and constant total concentrations of the constituents of the complexe, shows that for conditions other than $C \gg V$, another function $\varphi(\log V)$ accounts better for the formation equilibrium of the complexe.

From $f(\log V)$ and $\varphi(\log V)$ a relation $t(\log V)$ is derived whose simple analysis permits the determination of the composition and the stability constant of weak complexes.

Applications are given to 1:1, 1:2, 2:2 composition.

La détermination de la composition d'un complexe $A_i B_j$ se formant selon:



et de sa constante de stabilité définie par:

$$\beta_{i,j} = x \cdot a^{-i} \cdot b^{-j} \quad (2)$$

avec

$$a = A_t - i x \quad (3)$$

$$b = B_t - j x = B_t - \frac{j}{i} (A_t - a) \quad (4)$$

où a et b concentrations du groupe central et du ligand libres

A_t et B_t concentrations totales du groupe central et du ligand

x concentration du complexe $A_i B_j$

se fait avantageusement par la méthode du «Logarithme limite» [1] dans les cas où, à l'équilibre, on peut confondre les concentrations a et b des constituants avec leurs concentrations totales, c'est-à-dire qu'on peut poser

$$a \simeq A_t \quad \text{et} \quad b \simeq B_t \quad (5)$$

Si ces approximations sont satisfaites, (2) devient:

$$\beta_{i,j} = x \cdot A_t^{-i} \cdot B_t^{-j} \quad (6)$$

$$\log x = i \log A_t + \log (\beta_{i,j} \cdot B_t^j) = f(\log A_t) \quad (7)$$

pour

$$B_t = \text{ct}^e,$$

et

$$\log x = j \log B_t + \log (\beta_{i,j} A_t^i) = f(\log B_t) \quad (8)$$

pour

$$A_t = \text{ct}^e.$$

La détermination de i , de j et de $\beta_{i,j}$ se fait alors par une analyse simple des fonctions $f(\log A_t)$ et $f(\log B_t)$.

Il est évident d'après (5) que les relations (6), (7) et (8) ne peuvent être appliquées qu'aux complexes peu stables. Toutefois, et même dans ce cas, il est facile de montrer que les approximations (5) ne peuvent être pratiquement satisfaites que si pour B_t (ou A_t) = constantes et A_t (ou B_t) = variables:

$$B_t \text{ (ou } A_t \text{)} \gg A_t \text{ (ou } B_t \text{)} \quad \text{et} \quad A_t \longrightarrow 0 \quad (\text{ou } B_t \longrightarrow 0).$$

Pour d'autres conditions, en particulier lorsque la concentration du constituant variable n'est plus en grand défaut ou lorsqu'elle est sensiblement en excès par rapport au constituant à concentration constante, les relations (7) et (8) ne sont plus vérifiées et les fonctions $f(\log A_t)$ et $f(\log B_t)$ deviennent $\varphi(\log A_t)$ et $\varphi(\log B_t)$.

On peut démontrer, en comparant ces dernières avec $f(\log A_t)$ et $f(\log B_t)$, qu'il est possible de déterminer, sans ambiguïté, i , j et $\beta_{i,j}$.

A. Partie théorique. – Partant des relations (2), (3) et (4) on obtient :

$$\beta_{i,j} = x/(A_t - i x)^i \left[B_t - \frac{j}{i} (A_t - a) \right]^j$$

En appliquant le développement que KLAUSEN & LANGMYHR [2a] ont employé pour la méthode de la «ligne droite» [3], nous avons :

$$\begin{aligned} \beta_{i,j} &= x \left/ \left[A_t^i - \binom{i}{1} A_t^{i-1} i x + \binom{i}{2} A_t^{i-2} (i x)^2 - \dots + (-1)^i (i x)^i \right] \right. \\ &\quad \left[B_t - \frac{j}{i} (A_t - a) \right]^j \end{aligned} \quad (9)$$

Si le complexe $A_t B_j$ est très peu stable, on a :

1. Pour $A_t = c t^e$ et $A_t \gg B_t$, $A_t \approx a$ et

$$\beta_{i,j} = x \left/ \left[A_t^i - \binom{i}{1} A_t^{i-1} i x + \binom{i}{2} A_t^{i-2} (i x)^2 \dots + (-1)^i (i x)^i \right] B_t^j \right. . \quad (10)$$

Dans ces conditions, d'autre part, la concentration du complexe est trop faible de sorte que les termes contenant x , dans la parenthèse, sont négligeables par rapport à A_t^i et l'expression (10) devient identique à l'équation (6) qui constitue le principe de la méthode du «logarithme limite».

2. Sous d'autres conditions, notamment lorsque A_t n'est plus en grand excès par rapport à B_t , ou lorsqu'il devient sensiblement inférieur à B_t , l'équation (6) n'est plus vérifiée.

En effet, en écrivant l'expression (10) sous la forme :

$$\begin{aligned} \beta_{i,j} &= 1 \left/ \left[A_t^i \left(\frac{1}{x} + \binom{i}{2} \left(\frac{i}{A_t} \right)^2 x - \binom{i}{3} \left(\frac{i}{A_t} \right)^3 x^2 \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. + \dots + (-1)^i \left(\frac{i}{A_t} \right)^i x^{i-1} \right) - i^2 A_t^{i-1} \right] B_t^j \right. . \end{aligned} \quad (11)$$

On voit, du fait que $x < A_t$, que les termes dans lesquels la fraction i/A_t est à la puissance deux et supérieure peuvent être négligés et que la fraction dominante est $1/x$.

Ainsi,

$$\beta_{i,j} = 1 \left/ \left(\frac{A_t^i}{x} - i^2 A_t^{i-1} \right) B_t^{j-1} \right. ; \quad (12)$$

$$x = B_t^j A_t^i / \beta_{i,j}^{-1} + i^2 A_t^{i-1} B_t^j \quad (13)$$

et

$$\log x = j \log B_t + \log (A_t^i / \beta_{i,j}^{-1} + i^2 A_t^{i-1} B_t^j) = \varphi (\log B_t) . \quad (14)$$

En comparant la relation (8) avec (14), on remarque que le deuxième terme du second membre de l'équation (14) n'est pas une constante. Ainsi pour la condition 2 et pour B_t = variable, la courbe représentative de la fonction φ ($\log B_t$) aura une pente variable et plus petite que celle de f ($\log B_t$).

Le complément que nous proposons d'apporter ici à la méthode du «logarithme limite» consiste à faire usage de l'équation (13) de manière à pouvoir utiliser les valeurs qui ne vérifient plus (8).

¹⁾ Cette expression constitue le principe de la méthode développée de la «ligne droite» [2a].

On peut poser [(6) et (13)]:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{\beta_{i,j} A_t^i B_t^j}{B_t^j A_t^{i-1} / \beta_{i,j}^{-1} + i^2 A_t^{i-1} B_t^j} = \frac{f(B_t)}{\varphi(B_t)}, \quad (15)$$

P est une propriété pouvant être représentée par:

$$P = \varphi_{(A_t B_t)} \cdot l \cdot x, \quad (16)$$

où $\varphi_{(A_t B_t)}$ est un facteur moléculaire d'intensité et l , une constante qui dépend de caractéristiques de l'appareil de mesure (p. ex. dans le cas d'un complexe coloré; $P = D$, $\varphi_{(A_t B_t)} = \epsilon$ et l = épaisseur de la solution).

La relation (15) est transformée en:

$$\frac{P_1 - P_2}{P_2} = i^2 \beta_{i,j} A_t^{i-1} \cdot B_t^j \quad (17)$$

et, d'une manière analogue, pour $B_t = c t^e$ et $A_t = \text{variable}$:

$$\frac{P_1' - P_2'}{P_2'} = \beta_{i,j} B_t^{j-1} \cdot A_t^i. \quad (18)$$

Les équations (17) et (18) peuvent être écrites sous la forme généralisée:

$$Y = \beta_{i,j(c)} \cdot Q_t^q \quad (19)$$

où

$$Y = (P_1 - P_2)/P_2 \quad \text{ou} \quad (P_1' - P_2')/P_2'$$

$$\beta_{i,j(c)} = i^2 \beta_{i,j} A_t^{i-1} \quad \text{ou} \quad j^2 \beta_{i,j} B_t^{j-1}$$

$$Q_t = B_t \quad \text{ou} \quad A_t$$

$$q = j \quad \text{ou} \quad i$$

et

$$\log Y = \log \beta_{i,j(c)} + q \log Q_t. \quad (20)$$

Pour établir la valeur de i , j et $\beta_{i,j}$ il suffit d'analyser la fonction t ($\log Q_t$) respectivement pour $B_t = \text{variable}$ et $A_t = \text{variable}$.

Tableau I. Complexes^{a)} $Fe(SCN)^{+2}$ du Fe^{III} avec le thiocyanate [1] (v. fig. I-1 et I-2)

$[Fe]_t = A_t = 35,82 \cdot 10^{-4} M$, $[SCN^-]_t = Q_t = B_t$, $D_2^b) = P_2$, $D_1 = P_1$, (D = densité optique), $l = 0,0385 \text{ cm}$ (l = épaisseur de la cuve) pH=2,0

$B_t(M)$	$10,90 \cdot 10^{-5}$	$30,52 \cdot 10^{-5}$	$52,32 \cdot 10^{-5}$	$19,62 \cdot 10^{-4}$	$82,84 \cdot 10^{-4}$
D_2	$1,834 \cdot 10^{-3}$	$4,895 \cdot 10^{-3}$	$8,822 \cdot 10^{-3}$	$2,870 \cdot 10^{-2}$	$0,1155$
$B_t(M)$	$27,25 \cdot 10^{-3}$	$3,27 \cdot 10^{-2}$	$8,284 \cdot 10^{-2}$	$32,70 \cdot 10^{-2}$	$63,22 \cdot 10^{-2}$
D_2	0,3094	0,3573	0,5771	0,9689	1,1234
D_1			1,07	4,08	7,95
$\log Y$			-0,069	0,506	0,784
$\log(i^2 \cdot \beta_{i,j} A_t^{i-1})$	$j = 1$		1,013	0,992	0,983
	$j = 2$		2,095	1,478	1,182
	$j = 3$		3,177	1,964	1,381

	<i>trouvé</i>	<i>littér.</i>
j	0,97	0,97
$\log \beta_{i,j}$	1,0	1,48 ^{c)}

^{a)} Données tirées de la littérature.

^{b)} Valeurs de densité optique, rapportées à $l = 0,0385 \text{ cm}$.

^{c)} Valeur obtenue après correction, en tenant compte de l'hydrolyse du Fe.

B. Exemples d'application. - Nous donnons ci-dessous quelques exemples d'application aux complexes de composition j/i : 1/1, 1/2, 2/2.

On détermine la valeur de i , j et $\beta_{i,j}$ graphiquement, soit en exprimant $\log Y = f(\log Q_t)$, soit en établissant les coordonnées des points d'intersection des courbes représentatives de $\log \beta_{i,j(c)} = f(q)$ et $\log (\beta'_{i,j(c)} / \beta''_{i,j(c)}) = g(q)$ [4].

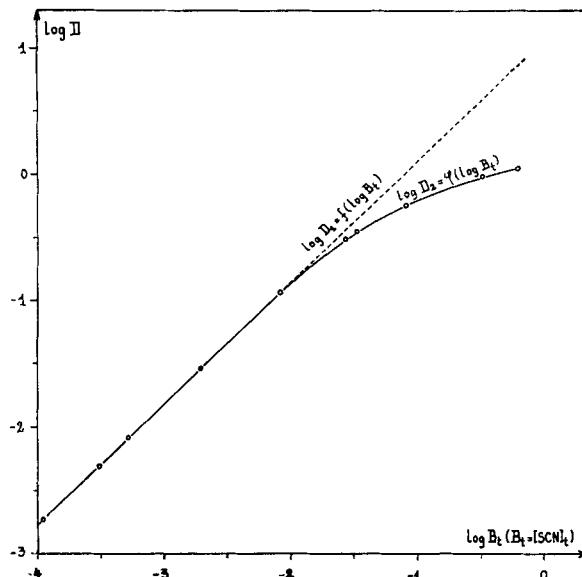


Fig. I-1. Courbes $\log D'_2$ et $\log D'_1$ en fonction du $\log (\text{SCN}^-)_t$
(complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{+2}$)

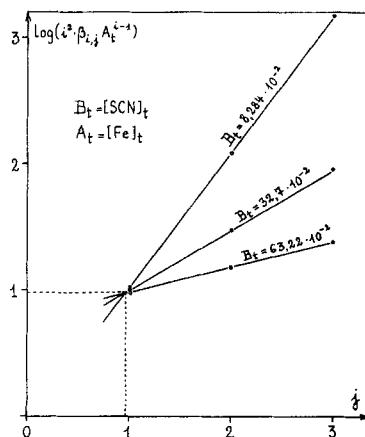


Fig. I-2. Détermination de j et $\beta_{i,j(c)}$ ($= i^2 \beta_{i,j} A_t^{i-1}$) selon [4]
(complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{+2}$)

Tableau II. *Complexe^{a)} Fe_2Ch_2 du Fe^{3+} avec le chrome azurol S (= Ch) [2 a]
(v. fig. II-1 et II-2)*

$[Ch]_t = B_t = 10^{-5} M$, $[Fe^{3+}]_t = Q_t = A_t$, $D'_2 = P'_2$, $D'_1 = P'_1$, (D = densité optique à 590 nm),
 $l = 5 \text{ cm}$, $\text{pH} = 3,4$

$A_t \times 10^6 \text{ (M)}$	1	1,2	1,5	2,0	2,5	3,3	5
D'_2	0,048	0,065	0,104	0,156	0,228	0,344	0,540
D'_1					0,288	0,507	1,130
$\log Y$					-0,580	-0,324	+0,038
$\log (j^2 \beta_{i,j} B_t^{j-1})$				i = 1	5,02	5,16	5,34
				i = 2	10,62	10,64	10,64
				i = 3	16,23	16,12	15,94

	trouvé	littér.
i	2,05	2
$\log (j^2 \beta_{i,j} B_t^{j-1})$	10,6	
$\log \beta_{i,j}^b)$	15,0	-c)

a) Données tirées de la littérature.

b) Calculé pour $j = 2$.

c) Par potentiométrie, 15,7 [2b].

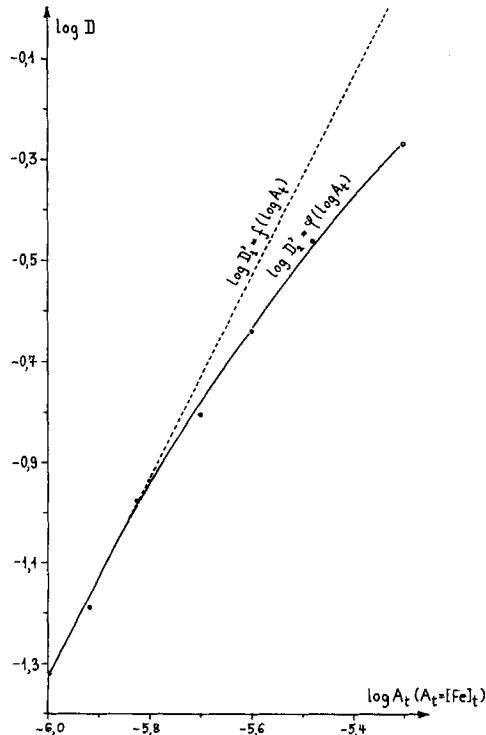


Fig. II-1. *Courbes $\log D'_2$ et $\log D'_1$ en fonction du $\log [Fe^{3+}]_t$
(complexe Fe_2Ch_2)*

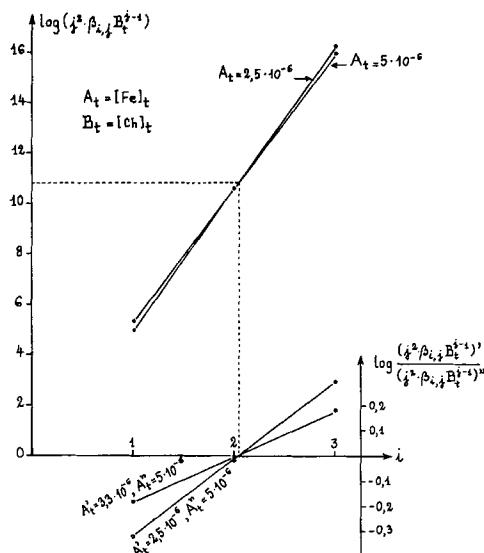


Fig. II-2. Détermination de i et $\beta_{i,j}$ ($= j^2 \beta_{i,j} B_t^{i-1}$) selon [4] (complexe Fe_2Ch)

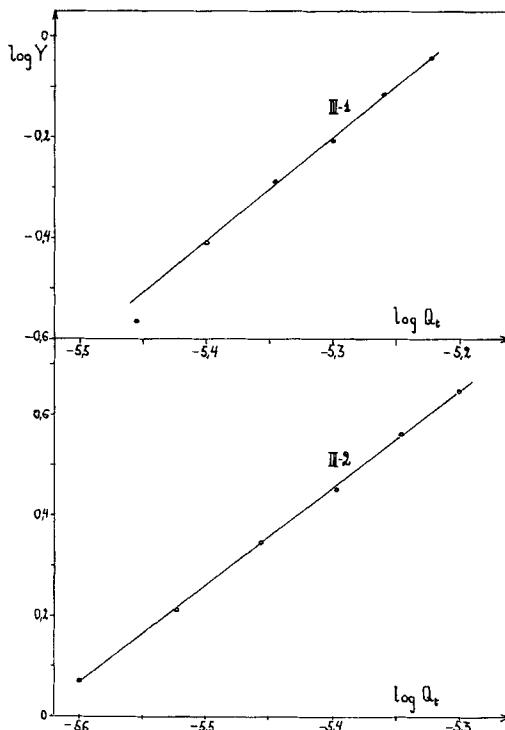


Fig. III. Représentation graphique de $\log Y = t(\log Q_t)$ (v. (20))
III-1. $Q_t = [\text{ER}]_t$, pente 2,04; III-2. $Q_t = [\text{Fe}^{3+}]_t$, pente 1,93

Tableau III-1. *Complexe^{a)} $Fe_2(ER)_2$ du Fe^{3+} avec l'Eriochrome cyanine R (= ER) [3] (v. fig. III-1)*
 $[Fe^{3+}]_t = A_t = 6 \cdot 10^{-6} M$, $[ER]_t = Q_t = B_t$, $D_2 = P_2$, $D_1 = P_1$, (D = densité optique à 560 nm),
 $l = 4$ cm, pH = 4,20

$B_t \times 10^6$ (M)	0,9	1	1,5	2,0	2,5	3
D_2	0,017	0,022	0,052	0,087	0,145	0,182
$B_t \times 10^6$ (M)	3,5	4	4,5	5	5,5	6
D_2	0,220	0,267	0,308	0,365	0,410	0,450
D_1	0,278	0,371	0,468	0,592	0,724	0,861
$\log Y$	-0,574	-0,410	-0,285	-0,207	-0,115	-0,039
$\log (i^2 \beta_{i,j} A^{i-1})$	-	10,39	10,28	10,32	10,40	10,40

trouvé litter.

i 2,04 2
 $\log \beta_{i,j}$ 15,0 15,5

a) Valeurs obtenues par nos mesures.

Tableau III-2. *Complexe^{a)} $Fe_2(ER)_2$ du Fe^{3+} avec l'Eriochrome cyanine R [3] (v. fig. III-2)*
 $[ER]_t = B_t = 8 \cdot 10^{-6} M$, $[Fe^{3+}]_t = Q_t = A_t$, $D'_2 = P'_2$, $D'_1 = P'_1$, (D = densité optique à 560 nm), $l = 4$ cm, pH = 4,20

$A_t \times 10^6$ (M)	0,4	0,6	0,8	1	2,5	3	3,5	4	4,5	5
D'_2	0,007	0,019	0,037	0,062	0,220	0,283	0,325	0,373	0,410	0,460
D'_1					0,479	0,742	1,047	1,446	1,905	2,512
$\log Y$					0,071	0,212	0,346	0,450	0,562	0,649
$\log (j^2 \beta_{i,j} B_i^{i-1})$					11,27	11,26	11,26	11,24	11,25	11,25

trouvé litter.

i 1,93 2
 $\log \beta_{i,j}$ 15,7 15,8

a) Valeurs obtenues par nos mesures.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. E. BENT & C. L. FRENCH, J. Amer. chem. Soc. 63, 568 (1941).
- [2] a) K. S. KLAUSEN & F. J. LANGMYHR, Analyt. chim. Acta 28, 501 (1963); b) *idem.*, *ibid.* 28, 335 (1963).
- [3] F. J. LANGMYHR & T. STUMPE, Analyt. chim. Acta 32, 535 (1965).
- [4] F. D. CHEVTCHENKO, Ukrains. Himitch. Journal 27 [2], 229 (1965).